

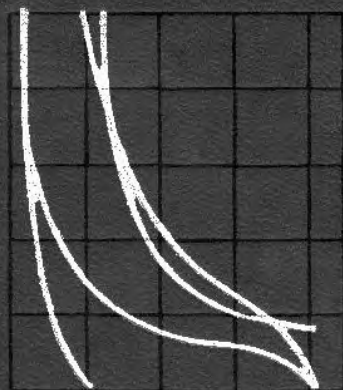
K137672

С. И. МИТРОФАНОВ

Л. А. БАРСКИЙ

В. Д. САМЫГИН

ИССЛЕДОВАНИЕ
ПОЛЕЗНЫХ
ИСКОПАЕМЫХ
НА
ОБОГАТИМОСТЬ



С. И. МИТРОФАНОВ,
Л. А. БАРСКИЙ,
В. Д. САМЫГИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ НА ОБОГАТИМОСТЬ

Допущено Министерством высшего и среднего специального
образования СССР в качестве учебного пособия для студентов
вузов, обучающихся по специальности «Обогащение
полезных ископаемых»



Москва
«Недра»
1974

Митрофанов С. И., Барский Л. А., Самыгин В. Д.
Исследование полезных ископаемых на обогатимость.
М., «Недра», 1974. 352 с.

В книге описаны методы и аппараты, используемые для исследования полезных ископаемых на обогатимость. Изложены основы опробования, вопросы изучения вещественного состава руд и определения физических характеристик минералов. Рассмотрены методы выбора технологических схем обогащения. Приведены методики лабораторных исследований по флотации, гравитационному обогащению, магнитной и электрической сепарации, обезвоживанию и измельчению полезных ископаемых, а также статистические методы планирования экспериментов и обработки результатов лабораторных и промышленных испытаний.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов вузов по специальности «Обогащение полезных ископаемых», а также может быть полезна работникам исследовательских лабораторий обогатительных фабрик, научно-исследовательских и проектных институтов и геологических организаций.

Табл. 44, ил. 150, список лит. — 137 назв.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Непрерывно увеличивающиеся темпы развития горнодобывающей промышленности, рост потребления металлов, угля и других полезных ископаемых обуславливают поиск и освоение новых минеральных ресурсов, разработку новой эффективной технологии переработки полезных ископаемых, освоение новых видов сырья и труднообогатимых руд. Наряду с непрерывным наращиванием производственных мощностей, в горно-металлургической, топливной и химической промышленности осваивают новые технологические процессы.

Исследования направлены не только на подготовку к освоению новых месторождений, определение обогатимости различных руд, но и на теоретическую разработку методов разделения компонентов минерального сырья.

Разнообразие минералов и методов обогащения приводит к более или менее узкой специализации обогатителей по видам сырья и методам обогащения. Таким образом, при исследовании конкретной руды выбор схем для экспериментального анализа зависит от опыта и квалификации исследователя.

В связи с исключительной важностью обоснования этого исходного пункта исследования на обогатимость в первом разделе рассматриваются общие принципы выбора схем обогащения по геолого-минералогической характеристике руды. Приведенные вспомогательные таблицы и шкалы обогатимости минералов облегчат решение этой задачи.

Учитывая, что постановка задачи исследования, применение статистического планирования экспериментов и оптимизация процесса по моделям требуют формулировки параметра оптимизации, в книге уделено внимание расчету технологических показателей обогащения и выбору критериев оптимизации.

В последние годы наметилась тенденция к использованию методов математической статистики для планирования экспериментов и обработки их результатов. В некоторых случаях это дает возможность получать количественные зависимости с оценкой достоверности и компактным представлением данных.

Статистические методы планирования экспериментов позволяют выделить основные (наиболее сильно влияющие на процесс) факторы, оценить эффекты взаимодействия факторов между собой, определить оптимальные условия процесса при наименьшем числе опытов.

По мере накопления опыта в планировании эксперимента при исследовании на обогатимость, возможно, удастся стандартизировать методику такого исследования. Это позволит сопоставлять результаты исследований, выполненных в разных лабораториях, и обобщать информацию по обогатимости различных руд. Кроме того, это значительно сократит объем экспериментов. Результаты спланированных экспериментов можно обработать таким образом, чтобы получилась математическая модель процесса. Поэтому во втором разделе излагаются методы статистической обработки данных и планирования экспериментов, поскольку эти сведения необходимы в дальнейшем на всех стадиях экспериментальной работы.

Предварительным исследованиям пробы руды, включая ее отбор, гранулометрический, фракционный, минералогический анализы и определение физических характеристик частиц, посвящен раздел третий. Благодаря знакомству читателя с вышеизложенными методами математической статистики, в этом разделе появляется возможность использовать теоретико-вероятностный подход, особенно важный для опробования.

В следующих двух разделах (четвертом и пятом) описаны современные методики физико-химических и электрохимических исследований дисперсных фаз и межфазных границ. Здесь впервые в обогатительной литературе собраны и классифицированы методы изучения механизма процессов обогащения, без чего невозможно теоретическое обоснование новых и совершенствование старых традиционных процессов.

В шестом разделе описаны современные лабораторные и полупромышленные установки для оценки обогатимости проб полезных ископаемых.

Ограниченный объем книги не позволил рассмотреть все методы, применяемые в настоящее время в исследованиях обогатимости минералов. Да это и невозможно сделать в пределах одной книги, поскольку весь арсенал физической и коллоидной химии, физики твердого тела, минералогии, петрографии и многих других дисциплин может быть использован для изучения свойств минералов, определяющих обогатимость руд. Тем не менее систематизация методик, изложенная в книге, позволяет получить достаточно полное представление о современном уровне исследований на обогатимость и может служить практическим руководством для такого исследования.

Развитие теории эксперимента в математическом аспекте, прогресс в области физико-химических и технологических исследований позволили уточнить и унифицировать практику исследований на обогатимость. То обстоятельство, что большинство инженеров-обогащителей в своей практической работе сталкиваются с этими

исследованиями, вызывает необходимость в создании учебного пособия, развивающего у студентов определенные навыки исследователя современного уровня, способность методически верно организовать, провести и обработать результаты соответствующих экспериментов.

В отличие от книги С. И. Митрофанова «Исследование полезных ископаемых на обогатимость», здесь отсутствует описание схем обогащения для конкретных типов руд, поскольку этот материал излагается в других курсах для специалистов-обогащителей.

Авторы с благодарностью примут пожелания и замечания, которые позволят в дальнейшем улучшить книгу, и учтут их в последующей работе.

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании на обогатимость разрабатываются технологические схемы, режимы, методы обогащения полезных ископаемых; определяются показатели обогащения; совершенствуются технологические схемы и режимы обогащения на действующих фабриках с целью снижения потерь в процессе обогащения, повышения качества концентратов, снижения их себестоимости; испытывается аппаратура и новые конструкции машин; выясняются механизм действия и влияние отдельных факторов, определяющих процесс обогащения или работу того или иного агрегата, машины и др.

Исследование руд на обогатимость, изыскание методов комплексного использования сырья, разработка эффективной и экономичной схемы обогащения являются сложнейшей задачей со многими неизвестными, требующей внимательного сопоставления многих, часто противоречивых данных и постановки многочисленных экспериментов. Трудность такого исследования связана с тем, что обогащению подвергается комплекс разнородных минералов. Минералы имеют разновидности и различные составы даже в пределах одного месторождения. При этом необходимо учитывать комплексное обогащение с получением нескольких концентратов или получение концентрата различных по свойствам минералов, но содержащих один и тот же ценный элемент.

В процессах обогащения всегда существует определенная вероятность того, что даже при четком различии свойств разделяемых частиц некоторая часть их попадает не в свой продукт, и, следовательно, происходит загрязнение концентрата чужеродными частицами и недоизвлечение ценного минерала.

Обычно, чем выше качество концентрата, тем меньше извлечение ценного минерала, тем ниже производительность и выше стоимость процесса обогащения. Техничко-экономические показатели обогащения связаны между собой сложными зависимостями, выявление которых также входит в задачу исследования обогатимости. В результате исследования на обогатимость получают необходимые технологические и экономические данные для проектирования фабрики.

Исследование обогатимости включает подготовку пробы к исследованиям, изучение вещественного состава пробы (ситовый, химический, спектральный и минералогический анализы), определение крупности прорастания, выбор способов обогащения и испытания по выбранным способам, выбор схемы обогащения и контрольные опыты по схеме, составление и оформление отчета.

Учитывая ограниченные возможности экспериментальной проверки схем обогащения, предварительный выбор способов и схем по минералогическим данным является важной составной частью исследования. Существующие методы обогащения обуславливают большое число вариантов схем, отличающихся операциями и их последовательностью.

В исследованиях на обогатимость едва ли возможен анализ влияния всех факторов на процесс. В подавляющем большинстве случаев известны только качественные характеристики и зависимости, многие из которых имеют экстремальный характер, например в одном диапазоне с увеличением концентрации реагента может увеличиваться флотиремость минерала, а в другом — уменьшаться.

Вместе с тем наличие полиэкстремальных зависимостей в обогатительных процессах — явление достаточно редкое. В связи с этим в исследованиях на обогатимость целесообразно применение статистических методов планирования экспериментов.

При использовании экспериментально-статистических планов следует обращать серьезное внимание на выбор критерия эффективности. Извлечение только в редких случаях может служить таким критерием, например в схемных опытах с получением кондиционных продуктов. Оптимизацию процессов следует производить по коэффициентам селективности или по экономическим критериям.

Серьезное внимание следует обращать на отбор и усреднение пробы для исследования, тщательный контроль плотности суспензий, концентрации растворов реагентов и чистоту аппаратов. Оценка воспроизводимости опытов, дублирование их не только в сомнительных, но и в типичных или оптимальных режимах является обязательной составной частью исследования.

ОБОГАТИМОСТЬ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ЕЕ ОЦЕНКА

ГЛАВА I

МЕТОДЫ ОБОГАЩЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

§ 1. Стадии исследования на обогатимость

Предварительные исследования, включающие минералогический, фракционный, граулометрический анализы, а также некоторые определения физических свойств минералов, позволяют наметить схему исследования на обогатительных аппаратах.

Все исследование на обогатимость можно разбить на ряд последовательных стадий, каждая из которых преследует определенную в какой-то степени самостоятельную цель, хотя и взаимосвязанную с другими стадиями [1, 2].

Целью первой стадии является выделение максимального количества пустой породы при минимальной степени измельчения каким-либо простым и дешевым способом. Эта стадия обусловлена содержанием в добытой горной массе значительного количества породы, практически не содержащей ценных минералов. Особенно большое значение это имеет при использовании высокопроизводительных методов добычи (открытые методы разработки, системы с массовым обрушением), а также при добыче россыпей.

Считается, что отвальные хвосты первой стадии обогащения должны содержать полезного компонента не больше, чем отвальные хвосты в случае отсутствия такого предварительного обогащения. Однако экономически оправданы и более богатые хвосты первой стадии, так как высокая степень концентрации в этой стадии не только удешевляет всю переработку, но и позволяет в последующих стадиях, перерабатывающих обогащенный продукт, достигать более высокого извлечения [3].

На первой стадии чаще всего применяют гравитационные методы обогащения (в тяжелых суспензиях, отсадку и др.), иногда магнитную сепарацию, коллективную флотацию сульфидов, а в последнее время бактериальное выпалачивание.

Целью второй стадии (иногда она бывает первой) является подготовка сырья к последующему обогащению — максимальное раскрытие ценных минералов с учетом возможности применения тех или иных методов обогащения. При этом следует учитывать, с одной стороны, потери с тонкими классами (шламами) при тонком измельчении, с другой — размеры вкраплений ценных минералов. Кроме

измельчения подготовительная стадия может включать магнетизирующий, сульфатизирующий или другой вид обжига, кондиционирование пульпы перед флотацией (аэрация, обдирка, обработка реагентами).

В этой стадии достигается максимальная обогатимость исходного сырья теми методами, которые будут применены в следующей третьей стадии.

Третья стадия исследования включает определение оптимального режима обогащения для получения чернового концентрата. Целью этой стадии является получение максимального извлечения всех ценных компонентов. В соответствии с этой целью определяются параметры работы обогатительных аппаратов, реагентный режим основной флотации и т. п.

В четвертой стадии выясняется возможность получения конечных продуктов заданного качества (кондиционных концентратов), определяется вид и режим доводочных операций, выясняется необходимость и возможность использования химических и металлургических методов переработки промпродуктов.

На пятой стадии исследования отрабатывается схема: выбирается количество перечистных и контрольных операций, определяется целесообразность выделения и способы переработки промежуточных продуктов. Эти исследования не всегда можно осуществить в лабораторных условиях. Иногда их проводят на полупромышленных установках или действующих фабриках.

Последняя (шестая) стадия — технико-экономическое исследование — предусматривает сравнение вариантов по технологическим и экономическим показателям, а иногда и испытание некоторых (комбинированных) вариантов схем [1, 3].

Необходимо заметить, что четких правил выбора технологических схем пока не существует. Правильность выбора зависит от опыта исследователя. Вот почему на последней стадии целесообразно привлечение широкого круга специалистов для консультации, изучение опыта переработки руд аналогичного состава и анализ различных методов переработки минерального сырья.

Специфичность каждого месторождения не позволяет заранее определить схему обогащения любой руды. Кроме того, развитие техники обогащения полезных ископаемых часто позволяет в новом исследовании на обогатимость использовать нетрадиционные подходы к выбору схем и методов концентрации тех или иных минералов [4].

§ 2. Обогатимость минералов гравитационными, магнитными и электрическими методами

Эти методы являются наиболее простыми, экономичными и достаточно эффективными при не очень тонкой вкрапленности извлекаемых минералов. Особенно высокой производительностью обладают гравитационные методы.

Обычно в тяжелых суспензиях обогащается крупная часть сырья (до 6—8 мм), а материал —6 (8) +0,5 мм обогащается отсадкой или в тяжелосредних гидроциклонах.

Обогащение по плотности материала крупностью —2+0,2 мм производится в струе воды на плоскости (концентрационные столы, винтовые сепараторы, шлюзы, конусные сепараторы, желоба и т. д.). Обогащению на винтовых сепараторах подвергаются прибрежные пески, оловянные и редкометальные руды.

Магнитная сепарация применяется при обогащении магнитных и слабомагнитных руд. В настоящее время на большинстве железо-обогажительных фабрик применяются мокрые процессы измельчения и обогащения. Исследования показывают, что сухая магнитная сепарация и электросепарация после сухого бесшарового измельчения в мельницах «Аэрофол» и струйных также весьма эффективны.

Эффективным методом извлечения слабомагнитных минералов при обогащении железных, марганцевых, редкометальных и других руд является полиградиентная сепарация.

Электрические методы обогащения могут использоваться как самостоятельно для непосредственного обогащения, так и в комбинации с магнитным, обитмагнитным и другими методами для подготовки к магнитной сепарации, а также для обеспыливания и классификации после сухого измельчения. Электрическая сепарация, когда ей предшествует сухое измельчение, является наиболее дешевым процессом.

Перспективным методом обогащения является магнитогидродинамическая сепарация — процесс разделения твердых частиц минерального сырья по плотности, магнитной восприимчивости и электропроводности. Разделение осуществляется в результате воздействия поперечных сил, действующих на частицы со стороны разделительных жидкостей. Известны МГД-сепарация (магнитогидродинамическая), осуществляемая за счет поперечной силы электромагнитного происхождения, возникающей в электролите, помещенном в скрещенное магнитное и электрическое поля, и МГС-сепарация (магнитогидростатическая), осуществляемая за счет поперечной силы магнитного происхождения, возникающей в магнитной жидкости, помещенной в неоднородное магнитное поле. Основным преимуществом этих методов является возможность регулирования плотности разделительной среды в диапазоне от 1 до 20 г/см³. По-видимому, эти методы должны найти широкое применение при доводке гравитационных концентраторов редких, благородных металлов и других полезных ископаемых. Недостатком этих методов является сложность конструктивного оформления аппарата, особенно при большой производительности.

Для выбора метода обогащения того или иного минерального комплекса можно воспользоваться шкалами обогатимости [5, 6].

Шкала представляет собой последовательность минералов, расположенных в соответствии с возрастанием признака, определяющего обогатимость данным методом. Плотность, удельная магнитная

восприимчивость и электропроводность являются признаками, определяющими соответственно обогатимость гравитационными, магнитными и электрическими методами. Шкала должна учитывать колебания соответствующих свойств минералов.

В шкале обогащения гравитационными методами (рис. 1.4) для удобства пользования имеются 3 колонки — рудных, полезных нерудных минералов и минералов пустой породы. Разумеется, эти границы условны, так как в различных рудах один и тот же минерал может иметь различную ценность. Разделение минералов гравитационными методами тем эффективнее, чем дальше они отстоят друг от друга по шкале плотности. Количественно это оценивается коэффициентом равнопадаемости

$$e = \frac{\delta_1 - 1}{\delta_2 - 1}.$$

где δ_1 и δ_2 — плотности соответствующих минералов.

Интервал изменения плотности обозначен чертой.

Шкала магнитной обогатимости минералов построена аналогично шкале гравитационного обогащения (рис. 1.2) [5, 6, 7]. По оси ординат отложен логарифм удельной магнитной восприимчивости, выделены сильномагнитные, среднемагнитные, слабомагнитные и немагнитные минералы. При существующих методах магнитного обогащения разделение в сепараторах происходит главным образом по этим группам. Иногда удается разделить между собой слабомагнитные минералы при значительной разнице их магнитной восприимчивости [7].

К сильномагнитным минералам относятся: магнетит, франклинит, пирротин и др.

После прокаливания с угольной мелочью и сажей некоторые железосодержащие минералы, например гематит, становятся сильномагнитными. В результате прокаливания в зернах железосодержащих минералов образуется магнитная закись-окись железа. При длительном прокаливании (углерод весь сгорел, или сажи было недостаточно) образовавшаяся в результате частичного восстановления магнитная закись-окись железа снова переходит в немагнитную окись.

Пирит и другие железосодержащие сульфиды после прокаливания при температуре 300—350° С в течение 20—30 мин также становятся сильномагнитными и могут быть удалены ручным магнитом.

После прокаливания при температуре 700—800° С в течение 2—3 ч магнитная проницаемость ильменита значительно увеличивается. В результате прокаливания с сажей всех содержащих железо силикатов, амфиболов, пироксенов, эпидота, гранатов и других минералов увеличивается их магнитная проницаемость.

Очень многие минералы имеют поремное содержание входящих в их состав химических элементов, в частности железа, поэтому их магнитные свойства значительно колеблются. В некоторых случаях интервалы изменения магнитных проницаемостей отдельных

Минералы	Удельное сопротивление ρ , Ом·см																	
	Проводники						Полупроводники						Непроводники					
	10^0	10^1	10^2	10^3	10^4	10^5	10^0	10^1	10^2	10^3	10^4	10^5	10^0	10^1	10^2	10^3	10^4	10^5
Антимонит																		
Аргентит																		
Аурипигмент																		Непроводник
Ворунит																		
Буллжарит																		
Висмутин																		
Вольфрамит																		
Вюрцит																		
Галенит																		
Гаусманит																		Непроводник
Гематит																		
Графит																		
Джемсонит																		
Кальцит																		
Касситерит																		Непроводник
Кварц																		
Кинобарь																		Непроводник
Кобеллин																		
Кобальтин																		
Куприт																		
Магнетит																		
Марказит																		
Малибденит																		
Никелин																		
Пентландит																		
Пирарезит																		Непроводник
Пирит																		
Пирротин																		
Псиломелан																		
Редальгар																		Непроводник
Рупит																		Непроводник
Сидерит																		
Стибнит																		
Сфалерит																		
Станнин																		
Тенорит																		Непроводник
Тетраэдрит																		
Франклинит																		Непроводник
Халькозин																		
Халькопирит																		
Хромит																		Непроводник
Циркон																		

Рис. 1.3. Шкала обогатимости промышленных минералов электрическими методами

минералов могут перекрывать друг друга. Чистоте разделения мешает также наличие сростков, включений, пленок, образованных продуктами окисления сульфидов железа.

Шкала электрических методов обогащения построена на основании удельной электропроводности минералов. Эта величина у отдельных разностей одного и того же минерала колеблется в значительной большей степени, чем плотность и магнитная восприимчивость.

Соответствующая шкала приведена в книге Н. Ф. Олофинского [8] (рис. 1.3). Удельная электропроводность, приведенная в различных литературных источниках, имеет большие расхождения. Поэтому рекомендуется при исследовании на обогатимость определять удельную электропроводность минералов данной руды и вносить поправку.

Минералы по признаку «обогатимости» разделены на три вида, так как в некоторых случаях она имеет большое значение при электро-сепарации.

Для суждения о возможности разделения данной смеси минералов электростатическим методом можно пользоваться определением электростатической поверхностной пробиваемости и электросопротивления.

Между электропроводностью и поверхностной пробиваемостью имеется много общего. Чем больше разница в значении указанных величин, тем лучше разделяются минералы. Следует, однако, иметь в виду, что электропроводность одного и того же минерала изменяется в значительных пределах. Поэтому оптимальные условия разделения минеральной смеси должны определяться опытным путем.

§ 3. Классификация минералов по флотуемости

Практически для любого минерального комплекса можно подобрать условия флотационного выделения любого минерала. Флотуемость минералов сильно зависит от условий флотации, крупности, присутствия других минералов и т. д. Приближенно можно считать, что наиболее эффективно разделяются минералы, принадлежащие к различным группам по классификации М. А. Эйгелеса [9].

Универсальность флотационного метода, разнообразие реагентов и условий флотации, очевидно, не позволяют создать формальную шкалу флотационного обогащения. Тем не менее возможно построение вспомогательных флотационных шкал. Например, известна последовательность флотуемости минералов некоторыми собирателями при соответствующих значениях pH. Кроме того, как правило, при флотации используется в какой-то степени природная флотуемость минералов. Регуляторы флотации применяются чаще всего для того, чтобы увеличить разницу природной флотуемости, а не изменить ее. Например, аполиарные собиратели, флотирующие природно гидрофобные минералы, извлекают их в концентрат тем успешнее, чем больше краевой угол смачивания на минерале, не обработанном реагентами. По этому признаку минералы можно расположить в следующий ряд убывающей флотуемости аполиарными собирателями: уголь каменный, сера самородная,

так и особенно в направлении флотации шламов. Связь крупности частиц с их адсорбционными свойствами приводит к необходимости изыскания специфических режимов обработки реагентами. Наиболее простым и перспективным методом является раздельная обработка песковой и шламовой фракций реагентами с последующей их совместной флотацией.

Шламы гравитационными методами обогащаются неэффективно, поэтому флотация является основным методом их обогащения. Приемы селективной флотации шламов различны: одни основаны на их агрегировании флокулянтами, эмульсиями, аполиарными реагентами, гидрофобными носителями, другие — на особенностях гидродинамики (для селективной флотации шламов необходима соответствующая крупность пузырьков воздуха). Разрабатываются конструкции специальных флотационных машин, в которых происходит выделение газа из раствора, например эжекторная. Электрофлотация также пригодна для извлечения тонких частиц. Процессом, сочетающим агрегирование частиц и выделение газа из раствора, является аэрофлокулярная флотация [4].

§ 4. Химико-металлургические операции в схемах обогащения руд

Химико-металлургические методы разделения основаны на способности различных минералов выщелачиваться щелочами, кислотами и другими дешевыми растворителями, на методах селективного осаждения ионов из растворов, а также разделения их с помощью ионообменных смол.

Область применения химических и металлургических методов при переработке горнорудного сырья расширяется, так как они позволяют перерабатывать труднообогащаемые руды, которые другими методами не обогащаются. Кроме того, в ряде случаев эти методы позволяют извлекать полезные ископаемые из руд непосредственно в месторождении [4].

Химическим и металлургическим методами может обогащаться как непосредственно исходная руда, так и различные продукты обогащения, а в некоторых случаях и хвосты. Эти методы позволяют решить проблему комплексного использования сырья, а также некоторые существенные задачи, такие, как извлечение ценных компонентов из шахтных вод и очистка сточных вод [4].

К химико-металлургическим методам обогащения относятся различные виды обжига руд (окислительный, восстановительный, хлорирующий, сульфатизирующий, карбонизирующий и др.), различные виды выщелачивания, в том числе бактериальное, извлечение ценных компонентов из растворов с помощью ионообменных смол, экстракции, ионной флотации и т. д.

Цель обжига — увеличить разницу в свойствах полезного и бесполезного компонентов, перевести тот или иной компонент в извлекаемую форму. Например, при обогащении труднообогащаемых

графит, молибденит, реальгар, висмутин, талк, алмаз; остальные промышленные минералы не извлекаются в отсутствие полярных собирателей [9]. При флотации ксантогенатами сульфидные минералы можно расположить в зависимости от верхнего предела рН, при котором еще возможна флотация. Это основано на известном соотношении

$$[X^{-}][H^{+}] = \text{const},$$

из которого следует, что минералы, флотируемые при более высоком значении рН, требуют меньшей концентрации ионов ксантогената в пульпе. Сульфиды по убывающей флотируемости ксантогенатами можно расположить в следующий ряд: энаргит, халькозин, ковеллин, аргентит, халькопирит, сфалерит (активированный медью), марказит, пирит, арсенопирит, прустит, стефанит, пирротин, сфалерит (неактивированный) [10].

К сожалению, при флотации другими собирателями указать подобную последовательность затруднительно.

Управление флотационным процессом, повышение его селективности основано на детальном изучении физико-химического состава и характеристики пульпы, применении различных физических и физико-химических воздействий на пульпу не только в процессе флотации, но и при подготовке к ней.

Ионный состав жидкой фазы пульпы имеет большое значение при флотации, так как он отражает изменения характеристики перерабатываемой руды по содержанию основных компонентов и степени их окисленности, условий подготовки руды к флотации (в частности, измельчения), плотности пульпы и циркуляции продуктов, количества и номенклатуры используемых реагентов.

Все более широкое применение находят различные методы подготовки пульпы и реагентов к флотации путем физических воздействий (фотонное и радиоактивное облучение, ультразвуковые воздействия, а также магнитная, термическая и электрохимическая обработка).

Электрохимические воздействия на пульпу включают предварительную электрохимическую обработку раствора флотационных реагентов для повышения эффективности их действия в процессе флотации и электровосстановление флотационной пульпы для улучшения флотационных свойств частиц минералов. Происходящие при электрохимическом воздействии электрические явления на границе раздела твердой и жидкой фаз позволяют управлять электронными переходами в минералах, содержащих элементы с переменной валентностью, и изменяют окислительно-восстановительный потенциал жидкой фазы пульпы, а следовательно, адсорбционные и химические процессы на поверхности частиц [11].

Другой важной областью исследований флотационной технологии является расширение диапазона крупности частиц, пригодных для флотационного обогащения, как в сторону увеличения крупности,

окисленных медных руд находит применение так называемый сегрегационный процесс, позволяющий перевести медные минералы в металлическую медь, которая затем извлекается флотацией.

Магнетизирующий обжиг применяется при обогащении труднообогатимых железных и марганцевых руд, кальцинирующий обжиг — при обогащении фосфоритовых и редкометалльных руд, хлорирующий и сульфатизирующий — при обогащении труднообогатимых руд редких металлов.

Большую роль в химико-обогащительных (комбинированных) схемах играют различные виды выщелачивания. В частности, при обогащении труднообогатимых медных руд применяется метод выщелачивания меди с последующей ее цементацией и флотацией, при обогащении труднообогатимых медных и урановых руд — выщелачивание химическое и микробактериологическое (бактериальное).

При переработке гидрометаллургическими методами бедных труднообогатимых руд (золотых, окисленных медных, никель-кобальтовых, молибденовых, урановых и др.) наиболее трудоемким и энергоемким процессом является отделение растворов, полученных при выщелачивании, от рудной массы, т. е. операции фильтрования, репульсации, противоточной декантации, а также операции разделения ценного компонента и примесей для получения чистых соединений. Поэтому наиболее эффективными могут быть методы бесфильтрационной сорбции из пульпы, а также сорбции и экстракции из растворов. При разработке технологических схем необходимо использовать сочетание обогащения с пиро- и гидрометаллургией.

Такие комбинированные схемы могут разрабатываться по следующим направлениям:

первичное обогащение с получением отвальных хвостов и дальнейшей химико-металлургической обработкой концентратов и промежуточных продуктов;

получение кондиционных концентратов и гидрометаллургическая переработка хвостов;

бактериальное, подземное, кучное выщелачивание с последующей сорбцией, экстракцией и флотацией металлов из растворов;

предварительная химическая или термическая обработка рудного материала с целью частичного извлечения ценных компонентов или перевода их в состояние, обеспечивающее эффективное применение методов обогащения [4].

ГЛАВА II

КРИТЕРИИ ОПТИМИЗАЦИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ НА ОБОГАТИМОСТЬ

§ 1. Расчет выходов и извлечений по балансу металлов

Баланс металлов составляют по фактической массе (весу) полученных продуктов в каждом опыте и результатам химического анализа этих продуктов.

Обычно в процессе опыта имеют место потери, особенно хвостов. Кроме того, после сушки содержание влаги в продуктах иное, чем в исходной навеске руды, что также вызывает некоторые расхождения в массе. Особенно тщательно нужно собирать и обрабатывать концентраты. Даже незначительная потеря концентратов ведет к расхождению в балансе металлов.

Во всех опытах продукты должны подвергаться сушке в совершенно одинаковых условиях, чтобы влажность их была одинакова. Нельзя взвешивать горячие продукты. Расхождения между массой исходной руды и массой (весом) продуктов, наряду с ошибками при взятии проб для опытов и для анализа, а также ошибками химического анализа, ведут к колебаниям в балансе металлов в отдельных опытах и затрудняют тем самым оценку результатов.

Введем следующие условные обозначения:
 α — содержание ценного компонента в исходном материале; β — то же, в обогащенном продукте (концентрате, штейне, возгоне, экстракте, дистилляте и т. д.); θ — то же, в обедненном продукте (хвостах, отходах, шлаке и т. д.); γ — выход обогащенного продукта; ε — извлечение ценного компонента.

Выход концентрата (или иного продукта)

$$\gamma = \frac{\text{масса обогащенного продукта, г}}{\text{сумма масс всех конечных продуктов, г}} 100\%. \quad (\text{II.1})$$

Извлечение металла ε — отношение массы металла в данном продукте к суммарной массе металла во всех конечных продуктах

$$\varepsilon = \frac{\gamma\beta \cdot 100}{\gamma\beta + (100 - \gamma)\theta} \%. \quad (\text{II.2})$$

Следующие соотношения выводятся из условия баланса ценного компонента в исходном сырье и продуктах разделения:

$$\varepsilon\alpha = \gamma\beta; \quad \varepsilon = \frac{\gamma\beta}{\alpha}; \quad (\text{II.3})$$

$$100\alpha = \gamma\beta + (100 - \gamma)\theta; \quad \gamma = \frac{100(\alpha - \theta)}{\beta - \theta}. \quad (\text{II.4})$$

Для случая выделения n обогащенных продуктов разделения и отходов баланс по одному компоненту

$$100\alpha = \sum_{i=1}^n \gamma_i \beta_i + \left(100 - \sum_{i=1}^n \gamma_i\right) \phi. \quad (\text{II.5})$$

Степень сокращения

$$i = \frac{100}{\gamma} = \frac{\beta}{\varepsilon \alpha}. \quad (\text{II.6})$$

Степень обогащения

$$l = \frac{\beta}{\alpha} = \frac{\varepsilon}{\gamma}. \quad (\text{II.7})$$

Если из исходного материала получают три продукта, например из руды, содержащей два ценных компонента, получают два концентрата и хвосты, причем содержание в руде первого компонента α_1 , второго — α_2 ; содержание в первом концентрате первого компонента β'_1 , второго — β'_2 ; содержание во втором концентрате первого компонента β''_1 , второго — β''_2 ; содержание в хвостах первого компонента ϕ_1 , второго — ϕ_2 ; выход первого концентрата γ_1 , второго — γ_2 ; хвостов — $\gamma_{\text{хв}}$; извлечение первого компонента в первый концентрат ε'_1 , второго компонента во второй — ε'_2 , тогда:

$$\gamma_1 = \frac{(\alpha_1 - \phi_1)(\beta_2 - \phi_2) - (\alpha_2 - \phi_2)(\beta_1 - \phi_1)}{(\beta'_1 - \phi_1)(\beta_2 - \phi_2) - (\beta_2 - \phi_2)(\beta'_1 - \phi_1)}, \quad \%; \quad (\text{II.8})$$

$$\gamma_2 = \frac{(\beta'_1 - \phi_1)(\alpha_2 - \phi_2) - (\beta'_2 - \phi_2)(\alpha_1 - \phi_1)}{(\beta'_1 - \phi_1)(\beta_2 - \phi_2) - (\beta_2 - \phi_2)(\beta'_1 - \phi_1)}, \quad \%; \quad (\text{II.9})$$

$$\gamma_{\text{хв}} = 100 - (\gamma_1 + \gamma_2); \quad (\text{II.10})$$

$$\varepsilon'_1 = \frac{\gamma_1 \beta'_1}{\alpha_1}; \quad \varepsilon'_2 = \frac{\gamma_2 \beta'_2}{\alpha_2}; \quad \varepsilon''_1 = \frac{\gamma_2 \beta''_1}{\alpha_1}; \quad \varepsilon''_2 = \frac{\gamma_1 \beta''_2}{\alpha_2}. \quad (\text{II.11})$$

Перечисленные выше параметры являются примерами простейших технологических критериев. В некоторых случаях извлечение ε или содержание ценного компонента в отходах ϕ при стабильном качестве обогащенного продукта (например, при выдаче фабрикой кондиционного концентрата) характеризуют процесс обогащения данной конкретной руды однозначно.

При низкой стоимости сырья достаточной характеристикой является качество готового продукта β .

Выход концентрата γ или обратная ему величина — степень сокращения [уравнение (II.6)] могут служить характеристикой черновых операций или предварительного обогащения (например, в тяжелых суспензиях), если извлечение в этих операциях достаточно высокое.

§ 2. Оценка эффективности технологических операций

При исследовании на обогатимость часто сталкиваются с необходимостью оценки эффективности отдельной операции, входящей в схему обогащения. В результате операции разделения из исходной

массы иногда не удается получить чистые минералы, а только в той или иной степени обогащенные или обедненные по извлекаемому компоненту продукты. Более того, в результате отдельной операции, как правило, не получается и кондиционных гостированных продуктов, имеющих оптовую цену.

В результате разделительной операции получают, по крайней мере, два продукта (рис. II.4), каждый из которых характеризуется определенным выходом γ и качеством β , ϕ .

Качество концентрата может быть тем выше, чем ниже производительность (или себестоимость переработки) и извлечение. Качество определяет также извлечение в процессах доводки или в последующей переработке концентрата.

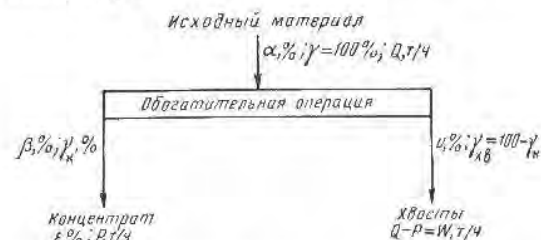


Рис. II.4. Входные и выходные параметры разделительного процесса

С увеличением четкости разделения процесс удорожается, а производительность аппаратов резко снижается. Поэтому на каком-то этапе более выгодно переработать дополнительное количество сырья с целью получения того же выхода готовой продукции, какое может быть получено при большем извлечении из меньшего исходного количества. Извлечение в концентрат ценного компонента (или потери его в отходах) является одной из важнейших характеристик разделительного процесса.

Поскольку извлечение связано с производительностью разделяющей установки, а в конечном счете требуется лишь получение определенного выхода готовой продукции, то производительность P по готовому продукту — третий важнейший критерий разделения. Он экономически связан с первым через себестоимость сырья и готовой продукции. Технологически эти два критерия противоречат друг другу — с ростом производительности падает извлечение и наоборот.

Таким образом, три основные критерия разделительного процесса связаны между собой так, что рост эффективности процесса с точки зрения одного из них в какой-то мере снижает эффективность по двум другим. Это сильно усложняет оценку эффективности процесса разделения.

Дополнительные трудности возникают при оценке разделения многокомпонентных смесей с получением нескольких продуктов, ценность которых различна. При сравнении экспериментов или

оптимизации процесса разделения комплексных продуктов приходится учитывать сразу несколько показателей, находящихся друг с другом в сложных экономических и технологических зависимостях [1].

Поскольку не существует общего универсального критерия разделения, эксперименты следует анализировать по нескольким, хотя и неравнозначным показателям. Рассматривая ряд показателей, исследователь во многих случаях может отдать предпочтение результатам одного эксперимента перед результатами другого.

Более объективную оценку можно получить по кривым обогатимости, т. е. по кривым зависимости между выходом концентрата (ось абсцисс) и извлечением или содержанием металла в концентрате (ось ординат). Кривые обогатимости флотацией строят по результатам опыта с фракционным снятием пены (кривая суммарного содержания в концентратах β и суммарного извлечения ϵ). Результаты других опытов наносят в виде точек, различно обозначенных. Чем выше точка относительно стандартной кривой обогащения, тем лучше результаты, и наоборот, чем ниже точка относительно кривой, тем хуже результаты опыта.

При селективной флотации для оценки результатов можно пользоваться кривой селективности $\epsilon_1 = f(\epsilon_2)$.

Стандартную кривую можно построить по результатам опыта с фракционным снятием пены. По оси ординат откладывают извлечение первого компонента ϵ_1 , а по оси абсцисс — извлечение второго компонента ϵ_2 . Результаты других опытов, нанесенные на диаграмму в виде точек, сравнивают по положению относительно стандартной кривой.

Для численного сравнения кривых обогатимости можно определить содержание металла в концентрате, полученном при данном извлечении, либо извлечение, соответствующее заданному качеству концентрата.

В некоторых случаях удастся сформулировать компромиссный критерий, учитывающий извлечение и качество концентрата. Например, Т. Г. Фоменко из рассмотрения кривых обогатимости угля предложил формулу

$$E = \epsilon \epsilon_n, \quad (II.12)$$

где ϵ_n — извлечение непроизводительного компонента в хвосты.

Этот критерий применим для полезных ископаемых с высоким содержанием ценного компонента и большим выходом концентрата, т. е. когда снижение качества концентрата и уменьшение потерь извлекаемого компонента с хвостами экономически и технологически равнозначны.

Можно показать, что выбор технологических критериев разделения из большого числа предложенных [1, 2] определяется экономическими соображениями, т. е. сопоставлением ценности извлекаемого компонента с себестоимостью процесса обогащения или роста

концентрата с улучшением его качества. Все критерии можно представить так:

$$E = \gamma \varphi(\beta), \quad (II.13)$$

где γ — по существу экономическая характеристика влияния флотации на эффективность.

Эту функцию в простейшем виде можно представить

$$\varphi(\beta) = a\beta^b. \quad (II.14)$$

Показатель степени b тем больше, чем важнее для процесса рост качества. Так например Е. В. Гуляхин [13] показал, что при обогащении оловянных руд в тяжелых средах критерий оптимальности должен включать величину Φ_2 , которой пропорциональна экономическая оценка потерь в легкой фракции такого ценного минерала, как олово. В других случаях рекомендуются формулы:

$$E = \frac{\gamma(\beta - \alpha)}{\alpha(1 - \alpha)} \quad (\text{Хенкок}); \quad (II.15)$$

$$E = \frac{\gamma\beta^2}{\alpha^2} \quad (\text{Хенкор, Маджумдар, Баюла, Волосков}); \quad (II.16)$$

$$E = \frac{\gamma\beta(\beta - \alpha)}{\alpha^2} \quad (\text{Стивенс, Коллинз}); \quad (II.17)$$

$$E = 1 - \frac{\lg \epsilon}{\lg \gamma} \quad (\text{Барский}); \quad (II.18)$$

$$E = \gamma(a\beta^2 + b\beta + c) \quad (\text{Барский}). \quad (II.19)$$

Здесь коэффициенты a , b и c определяются в виде статистической функции стоимости или извлечения по всей схеме как функции качества черпкового концентрата [1, 2, 16].

Наиболее общей технологической оценкой является определение селективности процесса исходя из кинетики перехода разделяемых компонентов в концентрат.

Модель кинетики процесса разделения в общем виде представляют уравнением

$$\frac{d\epsilon}{dt} = K(1 - \epsilon)^n. \quad (II.20)$$

Существенно упрощающим является предположение, что кинетика флотации описывается уравнением первого порядка ($n = 1$). В этом случае получаем уравнение Зуйнги—Белоглазова, в котором величина константы скорости K определяет флотиремость минерала.

Интегрирование этого уравнения дает

$$\lg \frac{1}{1 - \epsilon} = -\lg(1 - \epsilon) = Kt. \quad (II.21)$$

Величина $-\lg(1-\varepsilon)$, по определению К. Ф. Белоглазова, выражает скорость флотации. Таким образом, коэффициент кинетики флотации

$$K_1 = -\frac{1}{t} \lg(1-\varepsilon) \quad (\text{II.22})$$

является параметром оптимизации флотируемости минерала.

При флотации руд оптимизируется относительная скорость флотации, т. е. отношение скорости флотации ценного минерала к скорости флотации неценозных минералов (пустой породы). Коэффициент селективности флотации [2, 10]

$$L_1 = \frac{K_{ц}}{K_{н}} = \frac{\lg(1-\varepsilon_{ц})}{\lg(1-\varepsilon_{н})} \quad (\text{II.23})$$

В некоторых случаях скорость флотации более точно описывается уравнением второго порядка

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = K_2(1-\varepsilon)^2 \quad (\text{II.24})$$

Интегрирование этого уравнения дает

$$K_2 t = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \quad (\text{II.25})$$

Вычисление коэффициента селективности в этом случае приводит к формуле, подобной критерию Годана (без корня квадратного),

$$L_2 = \frac{K_{ц}}{K_{н}} = \frac{\varepsilon(1-\varepsilon_{н})}{\varepsilon_{н}(1-\varepsilon)} \quad (\text{II.26})$$

Для использования кинетического критерия определяют порядок уравнения кинетики и оптимизацию ведут по соответствующему коэффициенту селективности.

§ 3. Оценка эффективности технологических схем

При выборе оптимальных значений параметров каждой обогатительной операции следует иметь в виду необходимость оптимизации всей схемы. Общий принцип оптимизации схем состоит в том, что выбор оптимальных параметров производят последовательно от конечной операции, в которой получается готовый продукт, к началу схемы. Поскольку исследование на обогатимость ведется в обратном порядке (от исходной руды), в процессе исследования определяются технологические зависимости между входными и выходными параметрами в каждой операции, а затем выбирают оптимальные значения параметров от конца схемы. По выбранным параметрам проводят эксперимент от начала до конца схемы, уточняя режим обогащения.

Практически в процессе исследования каждой операции по возможности учитывают взаимосвязь ее результатов с последующей операцией. Иногда предыдущую операцию включают в качестве режимного параметра в последующую.

Так, например, проводя предварительное обогащение в тяжелой среде, получают несколько продуктов различного качества, которые подвергаются последующим испытаниям, т. е. включают качество промежуточного продукта в исследование операции как варьируемый параметр.

При оптимизации параметров измельчения перед флотацией получают продукты с различной степенью измельчения, которые затем флотируют. Таким образом, степень измельчения входит в исследование флотируемости в качестве варьируемого параметра.

К сожалению, варьирование в широких пределах параметров по всей схеме приводит к такому значительному увеличению объема исследования, что становится нерациональным.

Выбор критериев эффективности в каждой операции должен предусматривать последующую оптимизацию всей схемы. В предыдущем параграфе было показано, как выбираются технологические критерии с учетом ценности компонентов обогащаемого сырья и стоимости его концентрации.

В целом технологические схемы сравниваются и оптимизируются по экономическим критериям. Экономическая эффективность является наиболее универсальным показателем. Она определяет компромисс между качеством продукта, степенью извлечения полезного компонента (или компонентов), производительностью установки и затратами на переработку сырья. Необходимо отметить, что экономическая эффективность не всегда эквивалентна технологической.

Некоторые из экономических критериев построены по принципу максимизации прибыли, другие минимизируют себестоимость единицы готовой продукции. В более общих случаях при сравнении проектов предприятий минимизируются приведенные затраты на единицу готовой продукции $(C + EK)$, руб/т, где C — текущие затраты, K — капитальные затраты, E — нормативный коэффициент окупаемости капитальных вложений.

Расчет экономических критериев производится обычным методом по калькуляции себестоимости продукта. Общая прибыль в единицу времени рассчитывается по формуле И. А. Бурового и др. [14]

$$\mathcal{P} = \frac{1}{t} (\sum \gamma_i P_i - \sum S_j C_j - C_A), \quad (\text{II.27})$$

где t — время, к которому относятся расчеты;

γ_i — выход i -го концентрата;

P_i — цена 1 т i -го концентрата;

S_j — расход j -го материала (в том числе руды);

C_j — стоимость j -го материала;

C_A — амортизационные отчисления.

Когда сравниваются схемы, выдающие различные некондиционные конечные продукты, то в расчеты должен быть включен металлургический передел (формула В. З. Козина и А. Е. Тропа [15]):

$$E = \left[\frac{Q(A+B)}{\gamma} + C_k + M(\beta) \right] \varepsilon_m(\beta), \quad (\text{II.28})$$

где Q — количество переработанной руды;
 A — себестоимость добычи 1 т руды;
 B — себестоимость обогащения 1 т руды;
 C_k — стоимость транспортирования 1 т концентрата на завод;
 $M(\beta)$ — себестоимость металлургической переработки 1 т концентрата в зависимости от качества концентрата;
 $\varepsilon_m(\beta)$ — извлечение в металлургическом переделе, зависящее от качества концентрата.

Раздел второй

СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПЛАНИРОВАНИЯ И ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

ГЛАВА III

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ДОСТОВЕРНОСТИ И СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

§ 1. Оценка ошибок измерений

Воспроизводимость лабораторных опытов имеет большое значение при исследованиях на обогатимость, а также при теоретическом изучении процессов обогащения. В соответствии с теорией ошибок [1—3] различают:

грубые ошибки (промахи) — результаты, резко отличающиеся от остальных измерений и являющиеся следствием нарушения условий измерения;

систематические ошибки, связанные с дефектом прибора или метода; величина их одинакова при всех измерениях. Сюда относятся также ошибки, природа которых известна и величину которых можно определить (поправки). Другие систематические ошибки выявляются только другими методами измерения той же величины;

случайные ошибки, зависящие от множества неконтролируемых факторов, которые практически невозможно учесть. Величину последних можно определить повторными измерениями и их статистической обработкой. Величина случайной ошибки характеризует воспроизводимость измерения.

В соответствии с теорией вероятностей случайные ошибки подчиняются нормальному закону распределения (Гаусса), по которому вероятность ошибки

$$P(\Delta x) = \frac{1}{\sigma^2 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\Delta x)^2}{2\sigma^2}}, \quad (\text{III.1})$$

где σ^2 — дисперсия распределения (рис. III.1).

Поскольку истинное значение измеряемой величины a и дисперсия σ^2 неизвестны, пользуются их статистическими оценками $\bar{x}$ и S^2 . Для ряда измерений случайной величины $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$ $\Delta x_i = a - x_i$ [4].

Среднее арифметическое $\bar{x}$ для n значений величины x_i

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (\text{III.2})$$

При обработке очень большого материала вычисления можно упростить, если n наблюдаемых значений $x_1, x_2, \dots, x_n$ сгруппировать в m интервалов со средними $t_1, t_2, \dots, t_m$ при одной и той же длине интервала Δt . Если каждому из этих интервалов соответствуют частоты наблюдений $v_1, v_2, \dots, v_m$, то среднее определяется выражением

$$\bar{x} \approx \bar{t} = \frac{\sum_{j=1}^m t_j v_j}{\sum_{j=1}^m v_j}. \quad (\text{III.3})$$

$\bar{x} \approx \bar{t}$ вследствие округлений при расчете t_j . Разность между $\bar{x}$ и $\bar{t}$ будет небольшой, если число наблюдений велико, а интервалы

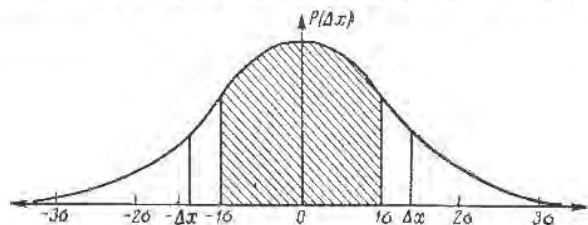


Рис. III.1. Вероятность отклонения от среднего значения на величину σ (заштрихованная площадь)

группирования малы. Каждую из частот (v_1, v_2 и т. д.) можно назвать весом соответствующего значения, а $\bar{x}$ будет средневзвешенным значением.

Выборочная дисперсия

$$S_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}. \quad (\text{III.4})$$

Корень квадратный из дисперсии называется средней квадратичной ошибкой (стандартным отклонением) S .

Относительная квадратичная ошибка, выраженная в процентах от среднего значения случайной величины, называется коэффициентом вариации

$$V_x = \frac{S_x}{\bar{x}} 100, \%. \quad (\text{III.5})$$

Вероятность того, что результат измерений отличается от истинного значения на величину, не большую чем Δx ,

$$P(\bar{x} - \Delta x < X < \bar{x} + \Delta x) = A \quad (\text{III.6})$$

носит название доверительной вероятности, или коэффициента надежности.

Интервал значений от $\bar{x} - \Delta x$ до $\bar{x} + \Delta x$ называется доверительным интервалом, т. е. с вероятностью, равной A , результат измерений не выходит за пределы доверительного интервала от $\bar{x} - \Delta x$ до $\bar{x} + \Delta x$. Разумеется, чем большая надежность требуется, тем больший получается соответствующий доверительный интервал, и наоборот, чем больший доверительный интервал задается, тем вероятнее, что результаты измерений не выйдут за его пределы. Таким образом, для характеристики величины случайной ошибки необходимо задать два числа, а именно: величину самой ошибки (или доверительного интервала) и величину доверительной вероятности.

По закону Гаусса средней квадратичной ошибке σ соответствует доверительная вероятность 0,68, удвоенной средней квадратичной ошибке 2σ — доверительная вероятность 0,95 и утроенной 3σ — 0,997.

По закону сложения случайных ошибок, если измеряемая величина z является суммой или разностью двух случайных величин X и Y , то

$$S_z^2 = S_x^2 + S_y^2 \text{ или } S_z = \sqrt{S_x^2 + S_y^2}. \quad (\text{III.7})$$

Закон сложения дисперсий сохраняется для любого числа слагаемых. Отсюда следует, что средняя квадратичная погрешность среднего арифметического

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}}. \quad (\text{III.8})$$

Доверительный интервал определяется с помощью t -распределения Стьюдента

$$\Delta x = \frac{t_p S_x}{\sqrt{n}}. \quad (\text{III.9})$$

Здесь t зависит от доверительной вероятности P и числа степеней свободы $f = n - 1$ и определяется по таблице приложения 1.

Значения t_p зависят особенно резко от f при малых его значениях. Поэтому увеличение n приводит к сужению доверительного интервала не только вследствие уменьшения множителя $1/\sqrt{n}$, но в еще большей степени вследствие уменьшения t_p . Так, при $P = 95\%$ изменение n с двух опытов до трех уменьшает множитель $t_p/\sqrt{n}$ с $12,71/\sqrt{2} = 9$ до $4,3/\sqrt{3} = 2,5$, т. е. доверительный интервал сужается в 3,6 раза. При больших значениях n увеличение его на единицу сказывается на ширине доверительного интервала гораздо меньше.

Из формулы (III.9) при $\Delta x = \delta$

$$n \geq \frac{t_p^2 S_x^2}{\delta^2}. \quad (\text{III.10})$$

Статистические оценки случайной величины (среднее арифметическое $\bar{x}$ и стандартное отклонение S_x) вычисляются из предположения,

что выборка x_i не содержит грубых ошибок (промахов). Для исключения промахов из большой выборки можно пользоваться правилом 2σ или 3σ . Для промаха x^* вычисляется абсолютное значение разности $|x^* - \bar{x}|$. При доверительной вероятности $P = 0,95$ x^* отбрасывается, если $|x^* - \bar{x}| > 2\sigma$, а при $P = 0,997$, если $|x^* - \bar{x}| > 3\sigma$.

Для небольших выборок, когда S_x существенно отличается от σ , пользуются критерием Стьюдента.

Сравнивают

$$t = \frac{|x^* - \bar{x}|}{S_x} \quad (\text{III.11})$$

с t_p (приложение 1). Если $t > t_p$, то с доверительной вероятностью P можно считать, что измерение x^* является грубой ошибкой. Заметим, что при $t \leq t_p$ говорить об отсутствии грубой ошибки нельзя, а можно говорить лишь о недостаточных основаниях для исключения данного измерения.

После исключения грубой ошибки оценки $\bar{x}$ и S_x необходимо вновь пересчитать и рассмотреть вопрос о промахах в оставшейся выборке.

§ 2. Статистические критерии различия

В процессе исследований, особенно при промышленных испытаниях, собирают значительный экспериментальный материал в виде показателей обогащения, характеристик руды, растворов и т. д., соответствующих одинаковым или различным технологическим режимам, конструкциям аппаратов и типам руд. При этом возникают следующие вопросы [5]:

1. Однородны ли показатели обогащения, получаемые при различных режимах или конструкциях аппаратов, или эти выборки относятся к различным статистическим совокупностям?

2. Одинаково ли стабильны получаемые при различных режимах результаты или в каком-либо случае показатели менее устойчивы и разброс данных больше?

3. Относится ли та или иная проба руды или результат к данной статистической совокупности?

4. Соответствует ли данное эмпирическое распределение тому или иному теоретическому распределению?

5. Адекватна ли выбранная математическая модель экспериментальным данным?

Эти вопросы решаются проверкой статистической гипотезы о принадлежности всех полученных экспериментальных данных к одной генеральной совокупности. Общий подход состоит в проверке нулевой гипотезы H_0 об отсутствии реального различия между экспериментальными результатами, разброс которых объясняется случайными факторами, обуславливающими ошибку воспроизводимости [4, 6].

Справедливость нулевой гипотезы проверяется вычислением вероятности того, что из-за случайности выборки расхождение может достигнуть фактически наблюдаемой величины; если эта вероятность окажется очень малой, то нулевая гипотеза отвергается (т. е. маловероятно, что расхождение вызвано случайными величинами, а не реальным различием). Вероятность P , которую принимают за основу при статистической оценке гипотезы, определяет уровень значимости.

По результатам, полученным для двух выборок, вычисляют значение некоторой контрольной величины λ и определяют область Λ , внутри которой следует ожидать λ с определенной вероятностью P . Если контрольная величина λ лежит вне области Λ , то выбранная гипотеза отбрасывается, разница между полученными величинами называется статистически значимой. Если контрольная величина λ находится внутри области Λ , то проверяемая гипотеза принимается. Однако из этого не следует, что гипотеза безусловно подтвердилась. Можно только сказать, что результаты измерений не противоречат проверяемой гипотезе. В этом случае говорят, что различие оказалось незначимым.

Отбросить или принять статистическую гипотезу решают на основании выборочных измерений, поэтому следует оценить возможность ошибки. Если, например, с вероятностью P отбрасывают гипотезу о том, что два средних значения $\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$ принадлежат одной и той же генеральной совокупности, то из этого можно сделать вывод о различии этих значений. Вероятность того, что оба средних значения все же принадлежат одной и той же генеральной совокупности, будет $\alpha = 1 - P$. Следовательно, при использовании критерия $\lambda > \Lambda$ будет отброшена гипотеза, которая в действительности справедлива, в 100α % случаев; их называют ошибкой первого рода. Напротив, может случиться, что при $\lambda < \Lambda$ проверяемая гипотеза принимается, хотя она не соответствует действительности. Это ошибочное заключение называют ошибкой второго рода.

Выбор доверительной вероятности P определяется конкретными задачами исследования.

В общем случае часто придерживаются следующих трех правил:

1. Проверяемая гипотеза отбрасывается, если ошибка первого рода может появиться в менее чем $100\alpha = 1\%$ всех случаев, т. е. $P \geq 0,99$. Тогда рассматриваемая разница является значимой.

2. Проверяемая гипотеза принимается, если ошибка первого рода возможна в более чем $100\alpha = 5\%$ всех случаев, т. е. $P \leq 0,95$. Тогда рассматриваемая разница является незначимой.

3. Отбрасываемую гипотезу следует дополнительно обсудить, если число возможных ошибок первого рода лежит в интервале между 5 и 1% ($0,95 < P < 0,99$). Необходимо провести дополнительные исследования.

Если разница определяется между параметрами статистического распределения (средними арифметическими или дисперсиями), то применяются параметрические критерии, например Стьюдента (t), Фишера (F) и Пирсона (χ^2).

Однако далеко не все задачи можно решить с помощью этих критериев. F и t критерии применяются только тогда, когда распределение вероятностей в генеральной совокупности не очень отклоняется от нормального. Эти критерии не применяются также к совокупностям, вероятности которых характеризуются условными рангами, а не точными численными значениями. Применимость χ^2 -критерия ограничена совокупностями достаточно большого объема (не менее 20—30 вариантов), причем отдельные разряды должны содержать не меньше 3—4 вариант.

В математической статистике используется несколько непараметрических критериев различия, применяемых как к численно определенным, так и к порядковым (ранговым) совокупностям. Методика их использования описана в специальных руководствах [4, 7, 8].

Сравнение средних значений, t -критерий [4, 6]

При сравнении средних значений по существу рассматривают совместно доверительные интервалы двух статистических совокупностей. Для оценки доверительного интервала используют также t -критерий.

Пусть имеется две статистические выборки: x — с параметрами $\bar{x}$, S_x^2 , полученными при n_x измерений, и y — с параметрами $\bar{y}$, S_y^2 при n_y измерений. Распределения x и y близки к нормальному. Нулевая гипотеза состоит в предположении, что математические ожидания μ_x и μ_y равны, т. е. $\mu_x - \mu_y = 0$.

Если дисперсии S_x^2 и S_y^2 различаются незначимо, вычисляют среднее взвешенное двух дисперсий

$$\bar{S}^2 = \frac{(n_x - 1) S_x^2 + (n_y - 1) S_y^2}{n_x + n_y - 2} \quad (\text{III.12})$$

и величину

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{\bar{S}^2}} \sqrt{\frac{n_x n_y}{n_x + n_y}} \quad (\text{III.13})$$

Число степеней свободы здесь $f = n_x + n_y - 2$. Если $t > t_{0.95}$, различие между $\bar{x}$ и $\bar{y}$ незначимо (приложение 1).

В частном случае, когда $n_x = n_y$, выражение упрощается:

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{\bar{S}^2}} \sqrt{\frac{n}{2}} \quad (\text{III.14})$$

Пример [5]. При опробовании двух блоков были получены следующие результаты по содержанию цинка в руде:

I блок $\bar{x} = 2,8$; $S_x = 0,23$; $n_1 = 5$;
II блок $\bar{y} = 2$; $S_y = 0,4$; $n_2 = 6$.

Средневзвешенное двух дисперсий:

$$\bar{S}^2 = \frac{4 \cdot 0,053 + 5 \cdot 0,16}{5 + 6 - 2} = 0,112;$$

$$t = \frac{2,8 - 2}{0,334} \sqrt{\frac{5 \cdot 6}{5 + 6}} = 3,96;$$

$$f = 9.$$

При $f = 9$ по таблице критерия Стьюдента (приложение 1) находим $t_{0.95} = 2,82$.

Таким образом, полученное значение t оказалось больше табличного и, следовательно, расхождение между содержанием металла в блоках надо считать значимым.

Если различие $\bar{x}$ и $\bar{y}$ значимо, доверительный интервал для разности $\bar{x} - \bar{y}$ определяется $t_p \bar{S}_{x-y}$ при числе степеней свободы $f = n_x + n_y - 2$.

Если из основания считать дисперсии равными, то для сравнения двух статистических выборок при $n_1 = n_2$ можно воспользоваться приближенным t -критерием

$$t = \frac{(\bar{x} - \bar{y}) \sqrt{n}}{\sqrt{S_x^2 + S_y^2}} \quad (\text{III.15})$$

с числом степеней свободы

$$f = \frac{1}{c^2 + (1 - c)^2}, \quad (\text{III.16})$$

где

$$c = \frac{S_x^2}{S_x^2 + S_y^2}. \quad (\text{III.17})$$

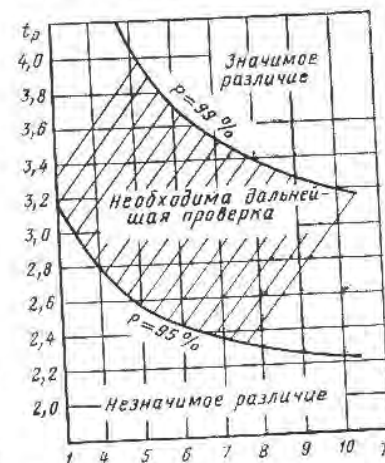


Рис. III.2. Схема использования t -критерия [6]

Схема использования t -распределения показана на рис. III.2.

Эмпирические совокупности (больше двух) сравнивают попарно с помощью t -критерия. Однако более эффективным в этом случае является дисперсионный анализ.

Сравнение сопряженных пар

Работы двух аппаратов или технологических режимов часто приходится сравнивать в сильно варьирующих условиях, например при изменении качества руды, времени года и т. п. Попарное сопоставление в этом случае позволяет исключить вариацию, связанную с влиянием других факторов.

При этом оценивается не расхождение средних $\bar{x} - \bar{y}$, а разность пар наблюдений $\Delta_i = x_i - y_i$. Вариационный ряд Δ рассматривается как самостоятельный со средним $\bar{\Delta}$, дисперсией S_{Δ}^2 и числом степеней свободы $f = n - 1$, где n — число сопряженных пар наблюдений. Тогда

$$t_{\Delta} = \frac{|\bar{\Delta}|}{S_{\Delta}} > t_p; \quad (\text{III.18})$$

$$S_{\Delta}^2 = \frac{\sum (\Delta_i - \bar{\Delta})^2}{n(n-1)}. \quad (\text{III.19})$$

Пример. Сравнивались два режима доводки концентратов флотации медной руды. Для равных по исходному сырью и извлечению в черновой флотации смен были получены результаты (по содержанию меди в готовом продукте), приведенные в табл. III.1.

Таблица III.1

Результаты доводки концентратов флотации медной руды

№ п/п	x_i	y_i	Разность $\Delta_i = x_i - y_i$	Δ_i^2
1	22,9	19,4	3,5	12,25
2	20,2	16,2	4,0	16,00
3	19,5	16,9	2,6	6,76
4	30,5	29,3	1,2	1,44
5	35,6	31,4	4,2	17,64
6	31,9	28,5	3,4	11,56
7	27,7	25,6	2,1	4,41
Сумма	188,3	167,3	21,0	70,06
Среднее	26,9	23,9	3,0	

По данным табл. III.1 имеем:

$$\bar{\Delta} = \frac{21}{7} = 3 = 26,9 - 23,9;$$

$$\sum (\Delta_i - \bar{\Delta})^2 = \sum \Delta_i^2 - \frac{1}{n} (\sum \Delta_i)^2 = 70,06 - \frac{21^2}{7} = 7,00;$$

$$S_{\Delta} = S_{\bar{\Delta}} = \sqrt{\frac{7,00}{7-1}} = 0,41.$$

Таким образом,

$$t_{\Delta} = \frac{3}{0,41} = 7,32.$$

В данном случае $f = n - 1 = 7 - 1 = 6$; так как $t_{99}(6) = 3,71$, то различие следует считать значимым.

Последовательный анализ Вальда

Так как внедрение нового метода в промышленность требует определенных затрат, часто возникает условие повышения эффективности процесса не менее, чем на определенную величину Δ , при которой данное внедрение становится оправданным. Если при этом каждый эксперимент достаточно сложен и трудоемок, возникает задача сведения к минимуму количества таких экспериментов при условии статистического подтверждения гипотезы $\bar{y} \geq \bar{x} + \Delta$ с заданной доверительной вероятностью P .

При использовании метода последовательного анализа математическая обработка результатов производится не после завершения серии опытов, а после каждого опыта. В результате этой обработки выясняется, можно ли принять одну из конкурирующих гипотез (и какую именно) или же следует продолжить испытания. Число требующихся при этом наблюдений оказывается в среднем примерно вдвое меньше, чем при классическом анализе [7, 8]. Вальд показал, что, задав вероятность ошибки первого рода α и ошибки второго рода β , можно получить в координатах $\sum y_i - n_y$ три области, как это показано на рис. III.3.

Уравнения линий имеют вид

$$L_0 = an - b; \quad (\text{III.20})$$

$$L_1 = an + b, \quad (\text{III.21})$$

где

$$a = \frac{\bar{x} + \bar{y}}{2}; \quad b = \frac{S_y^2}{\Delta} \ln \frac{1-\beta}{\alpha}.$$

Пример. Внедрение системы статистической оптимизации процесса на флотационной фабрике требует установки ряда датчиков и вычислительной машины. Затраты окупятся в случае повышения извлечения не менее чем на $\bar{y} - \bar{x} = \Delta = 3\%$. Среднее извлечение на фабрике $\bar{x} = 80,8\%$ при стандартном отклонении для нормально работающих смен $S_x^2 = 2,02\%$. Постановка каждого опыта статистической оптимизации потребовала трудоемкого ручного опробования и расчета на ЭВМ оптимальных параметров для следующей через сутки смены, работающей на той же руде. Было решено применить метод Вальда. S_y рассчитывался, исходя из коэффициента вариации V_x .

$$V_x = \frac{2,02}{80,8} = 0,025 = 2,5\%.$$

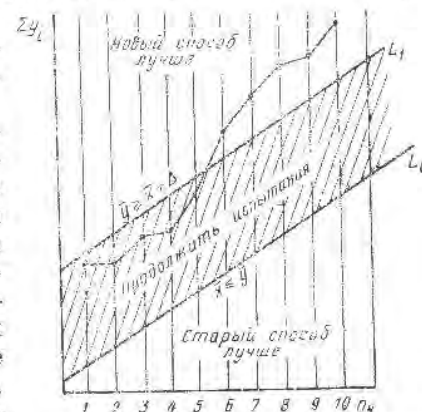


Рис. III.3. Сравнение вариантов при последовательном анализе Вальда

Примем, что во всяком случае $V_y \leq V_x$, тогда при $\bar{y} = 83,8$ $S_y = 83,8 \times 0,025 = 2,07$. Выберем $\alpha = 0,01$, $\beta = 0,01$.

Тогда

$$a = \frac{80,8 + 83,8}{2} = 82,3; \quad b = \frac{2,07^2}{3} \ln \frac{0,99}{0,01} = 6,6.$$

Данные опытов приведены в табл. III.2.

Таблица III.2

Результаты статистической оптимизации процесса

№ опыта	1	2	3	4	5
Y_i	83,0	83,6	84,5	85,5	84,4
$L_1 = an + b$	88,9	171,2	253,5	335,8	418,1
$L_0 = an - b$	75,7	158,0	240,3	322,6	404,9
ΣY_i	83,0	166,6	251,1	336,6	421,0

Результаты показывают, что уже на 4-м опыте система оптимизации показала эффект, а 5-й опыт подтвердил его.

Парное сравнение дисперсий. Критерий Фишера [3, 4, 6]

Две выборочные совокупности, не различаясь значимо по своим средним значениям, могут различаться по стандартным отклонениям (или дисперсиям). Задача сопоставления дисперсий возникает при

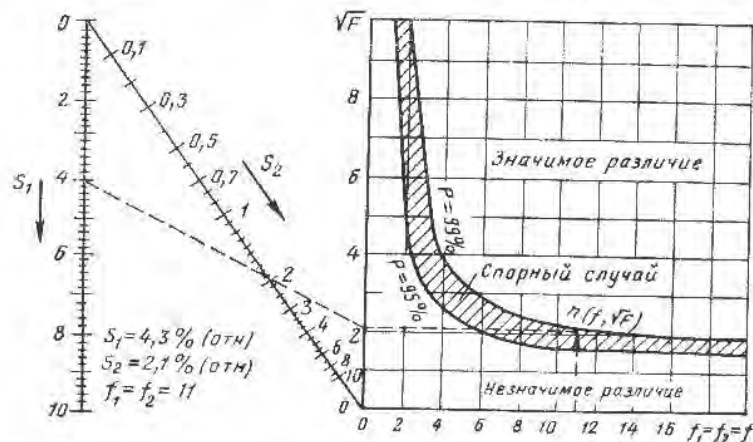


Рис. III.4. Номограмма для проверки гипотезы по F -критерию при равном числе степеней свободы

сравнении точности различных приборов или методов измерения, а также в рассмотренных выше применениях t -критерия, когда приходится предварительно проверять равенство дисперсий.

Если разница между S_1 и S_2 лежит в границах возможных случайных колебаний, то оба распределения относятся к одной и той же генеральной совокупности. Нуль-гипотеза состоит в предположении, что $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma^2$.

Для решения вопроса о случайном или неслучайном расхождении дисперсий рассматривают отношение большей эмпирической дисперсии к меньшей

$$S_1^2/S_2^2 = F > 1. \quad (\text{III.22})$$

Затем задают желаемую надежность вывода $P = 0,95$ или $P = 0,99$ и по таблице (приложение 2) находят критическое значение отношения F , соответствующее данным числам степеней свободы f_1 и f_2 (число степеней свободы f_1 относится к большей эмпирической дисперсии).

Если отношение (III.22), подсчитанное по результатам измерений, оказывается больше критического значения, то расхождение дисперсий считают неслучайным (значимым) с надежностью P .

На рис. III.4. показана схема использования критерия Фишера и дана номограмма для проверки гипотезы о различии дисперсий для случая $f_1 = f_2$.

Пример. Сравним рассеивание результатов флотационных опытов, проведенных на машинах различных объемов. На каждой машине проведено по 18 опытов при постоянном реагентном режиме (табл. III.3).

Таблица III.3

Рассеивание результатов флотационных опытов

Объем камер флотационных машин, см ³	Выборка N	$\bar{x}$, %	S^2	F_p	F_{τ} при числе степеней свободы 17 и 95% доверительной вероятности
1000	18	78,45	40,07	2,52	2,3
400	18	74,53	102,20		

Так как $F_p > F_{\tau}$ с вероятностью 95%, можно утверждать, что гипотеза равенства дисперсий неверна и разброс значений определяется различной работой флотационных машин.

Сравнение нескольких дисперсий. Критерий Кокрена

Если среди нескольких приборов (нескольких серий измерений) обнаружен прибор (серия измерений), эмпирическая дисперсия которого S_1^2 заметно больше остальных, необходимо выяснить, можно ли считать отличие выделенной дисперсии S_1^2 от остальных случайным или это отличие следует считать значимым. Каждым из m испытуемых приборов производят одинаковое число n измерений, подсчитывают эмпирические дисперсии $S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2$ ($S_1^2 > S_i^2$

при $i > 1$) и сравнивают наибольшую дисперсию S_1^2 с суммой всех дисперсий по формуле

$$G = \frac{S_1^2}{S_1^2 + S_2^2 + \dots + S_m^2} \quad (\text{III.23})$$

Если отношение (III.12) будет больше критического значения, приведенного в приложении 3, то отличие первой дисперсии от остальных считается существенным, т. е. первый прибор (первая серия измерений) менее точен, чем остальные. В противном случае для такого утверждения нет достаточных оснований.

Пример [5]. На флотационных машинах разных объемов (100, 200, 400 и 1000 мл) было поставлено по 18 опытов при одних и тех же условиях. Дисперсии для извлечения оказались равными соответственно 102,2; 40,07; 55,28 и 11,70. Можно ли считать, что все машины обеспечивают одинаковую воспроизводимость результатов, т. е. различие между дисперсиями незначимо? По формуле (III.23)

$$G = \frac{102,2}{102,2 + 40,07 + 11,7 + 55,28} = 0,49,$$

в то время как $G_{0,95}(4;17) = 0,43$.

Так как полученное значение критерия Кохрена выше табличного, то можно сделать вывод о худшей воспроизводимости на первой флотационной машине.

Сравнение распределений. Критерий Пирсона χ^2

Если требуется сравнить не только основные параметры, а все распределение, применяют критерий Пирсона χ^2 . Этим критерием, например, можно доказать принадлежность данной выборки к нормальному распределению, доказать, что два эмпирических распределения относятся к одному и тому же виду, определить, значимо ли отличается частота появления какого-либо события от ожидаемого значения во всех интервалах, где эти значения предсказаны на основе теоретических представлений или математической модели.

Нуль-гипотеза состоит в предположении, что между эмпирическими и теоретическим распределениями не существует никакого различия. Выборку из n значений делят на m классов, причем должно быть $m \approx \sqrt{n}$. Для каждого такого класса определяют абсолютную частоту h содержащихся в нем значений измеряемой величины и сопоставляют ее с частотой h_i теоретически ожидаемой в соответствии с моделью

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(h - h_i)^2}{h_i} \quad (\text{III.24})$$

Если теоретически найденное значение h_i для отдельных классов достаточно большое ($h_i > 5$), то найденное значение будет следовать χ^2 -распределению с числом степеней свободы $f = m - k$. При этом k задается числом параметров, необходимых для характеристики выборки. Для нормального распределения $k = 3$.

Если при проверке получается, что $\chi^2 > \chi^2(P, f)$, то проверяемая гипотеза отбрасывается, т. е. между эмпирическими и теоретическими распределениями существует значимая разница. Различие незна-

... $\chi^2 < \chi^2(P, f)$. Значения χ^2 -критерия приведены в при-

[7]. Испытывались четыре типа песковых насадок гидроциклонов. Периодически забивались (табл. III.4). Необходимо установить, зависит ли количество забиваний от типа насадки или забивание является следствием неравномерности питания, плохой работы насоса, повышенной крупности материала и пр.

Если связи между частотой забиваний и типом насадки нет, то частота забиваний гидроциклона в одну смену должна быть одинакова для каждой из четырех типов насадок и равна отношению общего количества случаев забиваний к общему количеству смен, в течение которых велось наблюдение, $32/40 = 0,8$. Ожидаемое количество забиваний по принятой гипотезе для первой насадки составит $m_A = 8 \cdot 0,8 = 6,4$, аналогично для других насадок $m_B = 8,0$; $m_C = 7,2$; $m_D = 10,4$.

По формуле (III.24) находим χ^2 :

$$\chi^2 = \left(\frac{5-6,4}{6,4}\right)^2 + \left(\frac{8-8}{8}\right)^2 + \left(\frac{9-7,2}{7,2}\right)^2 + \left(\frac{13-10,4}{10,4}\right)^2 = 1,406.$$

Для уровня значимости 5% и степени свободы $f = 4 - 1 = 3$ $\chi^2 = 7,82$. Следовательно, подтверждается предположение о том, что частота забивания гидроциклонов не зависит от типа насадки.

Таблица III.4

Данные о работе насадок

Показатели	Тип насадки				Итого
	A	B	C	D	
Число:					
смен работы	8	10	9	13	40
забиваний	5	8	9	10	32
Ожидаемое число забиваний	6,4	8	7,2	10,4	32

Критерий χ^2 применяется также для сопоставления дисперсий. Допустим, что в результате изучения k различных вариантов нового аналитического метода были получены дисперсии $S_1^2, \dots, S_k^2$ с числом степеней свободы $f_1, f_2, \dots, f_k$. Определим средневзвешенную дисперсию

$$\bar{S}^2 = \frac{\sum_{i=1}^k f_i S_i^2}{\sum_{i=1}^k f_i} \quad (\text{III.25})$$

и найдем величину

$$B = \frac{2,303}{c} \left(\sum_{i=1}^k f_i \lg \bar{S}^2 - \sum_{i=1}^k f_i \lg S_i^2 \right), \quad (\text{III.26})$$

где

$$c = 1 + \frac{1}{3(k-1)} \left(\sum_{i=1}^k \frac{1}{f_i} - \frac{1}{\sum_{i=1}^k f_i} \right).$$

Бартлет показал, что величина B распределена приближенно, как χ^2 с $(k - 1)$ степенями свободы, если все $f_i > 2$. Когда найденная величина B превосходит значение χ^2 при выбранном уровне значимости, то гипотезу об однородности дисперсии отбрасываем.

§ 3. Оценка ошибки косвенных измерений и выходных параметров обогащения

В исследованиях на обогатимость выходные параметры и критерии эффективности чаще всего получают не прямыми измерениями, а вычисляются по результатам ряда измерений. Например, для определения извлечения металла определяют содержание металла в исходном продукте и в концентрате, а также массу концентрата и вычисляют извлечение по известному соотношению.

Ошибку косвенных измерений можно вычислить, если известны ошибки прямых измерений, в данном случае ошибки химанализа и взвешивания [2, 4, 5].

Если $Z = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$ — некоторая нелинейная функция n случайных некоррелированных величин $X_1, X_2, \dots, X_n$, слабо изменяющаяся во всей области измерений $(X_1, X_2, \dots, X_n)$, то дисперсию S_Z^2 можно аппроксимировать выражением

$$S_Z^2 \approx \left(\frac{\partial f}{\partial X_1}\right)^2 S_{X_1}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial X_2}\right)^2 S_{X_2}^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial X_n}\right)^2 S_{X_n}^2. \quad (\text{III.27})$$

Это выражение получают разложением $Z = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$ в ряд Тейлора, ограничиваясь членами первого порядка, и суммированием по закону сложения дисперсий.

В случае коррелированных величин формула (III.27) дополняется выражением

$$+ 2 \sum_{i < j} \left(\frac{\partial f}{\partial X_i}\right) \left(\frac{\partial f}{\partial X_j}\right) r_{ij} S_{X_i} S_{X_j} \quad (\text{III.28})$$

где r_{ij} — коэффициент корреляции.

Для промышленных и полупромышленных испытаний оценка эффективности того или иного режима должна определяться с учетом ошибки воспроизводимости опробования. В этом случае можно подсчитать необходимое количество опробований для получения достоверных показателей с заданной доверительной вероятностью.

Все критерии эффективности разделительного процесса строят из параметров, характеризующих выход материала в отдельные фракции и концентрации компонентов в этих фракциях. Эти параметры связаны уравнениями материального баланса по массе материала

$$Q = G + T \quad (\text{III.29})$$

материальных компонентов

$$\left. \begin{aligned} Q\alpha_1 &= G\beta_1 + T\vartheta_1; \\ Q\alpha_2 &= G\beta_2 + T\vartheta_2; \\ &\dots \dots \dots \\ Q\alpha_i &= G\beta_i + T\vartheta_i; \\ &\dots \dots \dots \\ Q\alpha_n &= G\beta_n + T\vartheta_n. \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.30})$$

где Q — масса исходного материала;
 G — масса обогащенного материала (концентрата, штейна);
 T — масса обедненного материала (хвостов, шлака, отходов);
 α_i — содержание i -го компонента в исходном материале;
 β_i — содержание i -го компонента в обогащенном материале;
 ϑ_i — содержание i -го компонента в обедненном материале.
 Фракций разделения может быть больше двух.

Исходя из уравнений материального баланса, извлечение каждого компонента можно определить различными способами, например

$$\varepsilon = \frac{\beta G \cdot 100}{\alpha Q}, \quad \%, \quad (\text{III.31})$$

или

$$\varepsilon = \frac{(\alpha - \vartheta) \beta \cdot 100}{(\beta - \vartheta) \alpha} = 100 - \frac{\left(1 - \frac{G}{Q}\right) \vartheta \cdot 100}{\alpha}, \quad \%. \quad (\text{III.32})$$

Точность определения извлечения зависит от точности измерения параметров: взвешивания продуктов Q, G, T и аналитического определения концентраций α, β, ϑ .

Для вычисления извлечений, принимая во внимание балансовые уравнения (III.29) и (III.30), требуется измерение не всех параметров разделительных процессов, а на $n + 1$ меньше, где n — количество компонентов, по которым можно составить баланс. При этом возникает задача выбора измеряемых параметров и задание допусков на точность их измерения для получения допустимых погрешностей при вычислении критерия эффективности [9, 10].

Ошибка определения товарного извлечения, рассчитываемого по формуле (III.31) *,

$$\begin{aligned} S_{\varepsilon_{\text{тов}}}^2 &= \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha}\right)^2 S_{\alpha}^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta}\right)^2 S_{\beta}^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial Q}\right)^2 S_Q^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial G}\right)^2 S_G^2 + \\ &+ 2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta} S_{\alpha} S_{\beta} r_{\alpha, \beta} + 2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial Q} S_{\alpha} S_Q r_{\alpha, Q} + \dots \end{aligned} \quad (\text{III.33})$$

* Члены с коэффициентами корреляции $r_{\alpha Q}, r_{\alpha G}, r_{\beta Q}, r_{\beta G}$ в формулу не вошли, так как эти коэффициенты статистически незначимы.

Технологическое извлечение определяется без взвешивания продуктов по концентрациям компонентов (III.32).

Ошибка определения его

$$S_{\text{техн}}^2 = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha}\right)^2 S_{\alpha}^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta}\right)^2 S_{\beta}^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}\right)^2 S_{\theta}^2 + 2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta} \cdot S_{\alpha} S_{\beta} r_{\alpha, \beta} + \\ + 2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} S_{\alpha} S_{\theta} r_{\alpha \theta} + 2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} S_{\beta} S_{\theta} r_{\beta \theta}, \quad (\text{III.34})$$

Часто практически измеряют большее число параметров, чем это необходимо для вычисления критерия эффективности. Остающиеся при этом степени свободы можно использовать для определения невязки баланса по уравнениям (III.29) и (III.30), которая характеризует точность контроля и неучтенные потери в процессе.

В этом случае возникает задача нормирования невязки баланса и соответствующей ей точности определения параметров разделительного процесса. Точность определения извлечения соответствует точности расчета баланса.

Разность между левыми и правыми частями балансовых соотношений (III.30), обусловленная имеющимися погрешностями химического анализа и взвешивания, определяет невязку баланса Δ

$$\Delta = \alpha Q - \beta G - \theta T. \quad (\text{III.35})$$

Ее можно было вычислить, пользуясь формулой дисперсии суммы или разности случайных величин, стохастически связанных между собой [4, 9],

$$\Delta^2 = S_{(\alpha Q)}^2 + S_{(\beta G)}^2 + S_{(\theta T)}^2 - 2r_{(\alpha Q), (\beta G)} S_{(\alpha Q)} S_{(\beta G)} + \\ + 2r_{(\beta G), (\theta T)} S_{(\beta G)} S_{(\theta T)} - 2r_{(\alpha Q), (\theta T)} S_{(\alpha Q)} S_{(\theta T)}, \quad (\text{III.36})$$

где (по формуле погрешности косвенных измерений):

$$S_{(\alpha Q)}^2 = Q^2 S_{\alpha}^2 + \alpha^2 S_Q^2; \quad (\text{III.37})$$

$$S_{(\beta G)}^2 = G^2 S_{\beta}^2 + \beta^2 S_G^2; \quad (\text{III.38})$$

$$S_{(\theta T)}^2 = T^2 S_{\theta}^2 + \theta^2 S_T^2. \quad (\text{III.39})$$

Для расчета по формулам (III.33), (III.34) и (III.36) необходимо иметь статистические выборки результатов разделительного процесса по данным промышленной эксплуатации разделительной установки. По выборкам вычисляются средние значения параметров, входящих в уравнения, ошибки определения концентраций по данным параллельных измерений для каждого продукта, а также выборочный коэффициент корреляции r [4]. Ошибку определения параметров взвешивания можно рассчитать по классу точности масс с учетом систематической и случайной составляющих, вклад которых примерно одинаков при однократном взвешивании.

Случайная составляющая берется с учетом количества взвешиваний n отдельных порций материала, при этом случайная составляющая погрешности уменьшится в $\sqrt{n}$ раз.

Поскольку балансовые соотношения являются линейными уравнениями относительно концентраций, минимизация невязки баланса возможна методами линейного программирования [13].

Относительная невязка баланса, приблизительно равная ошибке определения извлечения,

$$\Delta_{\text{отн}} = \frac{\Delta}{\alpha Q} 100, \%. \quad (\text{III.40})$$

В соответствии с формулой (III.40) производится подсчет необходимого числа опробований, позволяющих при существующих средствах контроля обнаружить тот или иной прирост извлечения. Прирост извлечения может быть обнаружен лишь при выполнении следующего условия [7, 9]:

$$\Delta \varepsilon \geq \frac{2t_p S_{\varepsilon}}{\sqrt{n}}. \quad (\text{III.41})$$

Пример. Приведем результаты расчетов для обогатительной фабрики, перерабатывающей медную руду [9, 10].

Для оценки погрешности аналитического определения концентраций проводился статистический анализ результатов текущего опробования при достаточно большой выборке. При этом была оценена близость эмпирических распределений результатов испытаний к погрешностям контроля к нормальному; отбраковывались результаты, статистически несовместимые с данной серией измерений для предотвращения явного искажения оценок воспроизводимости анализа из-за промахов.

Средние содержания меди в руде $\bar{\alpha}$, концентрате $\bar{\beta}$ и хвостах $\bar{\theta}$ составили соответственно 0,651; 12,85 и 0,067%. Средние квадратичные погрешности единичного определения $S_{\alpha} = 0,014$; $S_{\beta} = 0,073$; $S_{\theta} = 0,0081$. Соответствующие относительные ошибки $\theta_{\alpha} = 2,6\%$, $\theta_{\beta} = 0,6\%$, $\theta_{\theta} = 12\%$. Погрешности взвешивания продуктов определялись паспортными данными применяемых весов. Относительная погрешность при взвешивании руды составляет 2% отн., концентрата — 3% отн. Учитывая, что масса хвостов определяется по разности остатков массы руды и концентрата, возможная относительная погрешность массы хвостов (по формуле сложения ошибок) равна 3,6%. Здесь рассматривается лишь случайная составляющая погрешности взвешивания, так как систематическая составляющая должна исключаться особо, например применением контрольных гирь.

Относительная невязка баланса за смену составила 1,2%, за месяц — 0,6%, за год — 0,4%. Уменьшение невязки с увеличением срока объясняется усреднением случайных погрешностей.

Погрешности извлечения, рассчитанные по формулам (III.33) и (III.34), приведены в табл. III.5.

Таблица III.5
Погрешности оценки извлечения меди в концентрат

Извлечение	Смена		Год	
	$S_{\varepsilon}, \%$	$\pm \Delta \varepsilon, \%$ при $P=95\%$	$S_{\varepsilon}, \%$	$\pm \Delta \varepsilon, \%$ при $P=95\%$
Технологическое	1,1	2,2	0,03	0,06
Товарное	1,7	3,4	0,06	0,12

Минимальная разница в извлечении между смесями, определяемая одним опробованием каждой, составляет при 95% доверительной вероятности P по технологическому извлечению 2,4%, по товарному 3,9%, а при $P = 99\%$ соответственно 3,1 и 5%.

Минимальное количество смесей n , выявляющее прирост технологического извлечения Δe при различной доверительной вероятности P

$\Delta e, \%$	0,2	0,5	0,8	1,0	1,5	2,0
$P = 95\%$	420	60	25	15	6	4
$P = 99\%$	700	110	45	25	10	6

При сопоставлении ошибок определения выходных параметров обогащения следует иметь в виду их взаимосвязь. Например, вариация извлечения может быть связана не только с изменением режима обогащения, но и с вариацией выхода и качества концентрата, а также при промышленных экспериментах с вариацией качества исходной руды.

В этих случаях следует пользоваться оценкой селективности или приведенным извлечением, вычисляя ошибку для этих параметров.

Пример. Составим оценки ошибки извлечения при флотации свинцовой руды на Кентауской обогатительной фабрике [11]. Приведение извлечения к e_0 (α, β) осуществлялось по методу регрессионного моделирования. По данным 720 смен работы секции при постоянной технологической схеме без нарушений процесса на ЭЦВМ получена со значимыми коэффициентами зависимость

$$e_0(\alpha, \beta) = 77,92 + 21,52\alpha - 0,4176\beta - 5,76\alpha^2 + 0,086\alpha\beta, \quad (III.42)$$

представляющая собой поверхность обогатимости. Переменные менялись в широких пределах $1,03 \leq \alpha \leq 2,08$; $38,2 \leq \beta \leq 62,1$; $68,3 \leq e \leq 87,7$; извлечение распределено нормально с вероятностью 90% по критерию Пирсона. Коэффициент множественной корреляции $R = 0,824$ значим. Отношение

$$F = \frac{S^2(\bar{y})}{S^2(\hat{y})} = \frac{4,47^2}{2,58^2} = 3,0.$$

Следовательно, полученное уравнение адекватно описывает реально существующую нелинейную связь.

Из (III.42) при значениях $\alpha_0 = 1,36$ и $\beta_0 = 46,5$ соответственно получаем

$$e_0(\alpha) = 58,50 + 25,519\alpha - 5,76\alpha^2; \quad (III.43)$$

$$e_0(\beta) = 96,53 - 0,3006\beta. \quad (III.44)$$

Приведение позволяет уменьшить среднеквадратичную ошибку извлечения с 2,9 до 1,2%, т. е. в 2,4 раза [11].

§ 4. Дисперсионный анализ

Ошибка воспроизводимости экспериментов, оцениваемая с помощью дисперсии, может быть следствием не одной, а нескольких причин или операций. Так, например, при исследовании на обогатимость дисперсия результатов может складываться из ряда компонентов: химического анализа, отбора пробы и обогатительного эксперимента. Зная величину компонентов дисперсии, совершенствуют соответствующие операции, чтобы наиболее эффективно снизить ошибку эксперимента.

При полупромышленных исследованиях больших проб и при промышленных испытаниях вопрос о влиянии полноты усреднения и однородности проб приобретает первостепенное значение. Важность раздельной оценки дисперсий, связанных с вариацией сортности руды, точностью поддержания режима обогащения и ошибкой анализа, определяется необходимостью подбора такого режима обогащения, который паряду с высокими средними показателями обеспечивает стабильность результатов при изменении качества руды.

Решение подобных задач составляет предмет дисперсионного анализа. При помощи дисперсионного анализа определяются дисперсии, обусловленные действием каждого фактора в отдельности и их взаимодействиями, и оценивается статистическая значимость этих величин с учетом ошибки воспроизводимости [4, 8, 14, 15].

Дисперсионный анализ можно производить только при следующих условиях.

1. Серии измерений можно рассматривать как случайные выборки из генеральных совокупностей, подчиняющихся нормальному распределению.

Нет необходимости предъявлять жесткие требования к проверке этого условия, так как F -критерий применим и тогда, когда имеется неслучайное нарушение нормального распределения; важно только, чтобы не было какого-либо распределения, существенно отличающегося от нормального.

2. Дисперсии, обусловленные ошибками воспроизводимости, для серий измерений однородны. Это значит, что, например, ошибка анализа для всех проб одинакова. Если такой уверенности нет, следует проверить однородность дисперсий, пользуясь критериями Бартлетта, Кохрена или F -критерием.

Здесь рассматриваются лишь некоторые из простейших приемов дисперсионного анализа.

Однофакторный дисперсионный анализ

В простейшем случае, когда проверяется действие только одного фактора, задачу можно поставить следующим образом. Пусть наблюдено m независимых нормально распределенных величин $x_1, x_2, \dots, x_m$, предполагая, что все они имеют одно и то же среднее квадратичное отклонение S . Над каждым переменным производится n наблюдений.

Например, при совместном анализе точности группы измерительных приборов (потенциметров) нас интересует вопрос, можно ли считать их систематические ошибки одинаковыми. Пусть число потенциметров будет m и каждый из них измеряет рН одного и того же фильтрата n раз (табл. III.6).

При таком расположении материала рассеяние между строчками будет определяться ошибкой воспроизводимости, а рассеяние между столбцами — систематическими ошибками приборов.

Таблица III.6

Расположение материала при определении дисперсии, обусловленной действием одного фактора

№ измерения	№ прибора			
	1	2	i	m
1	x_{11}	x_{21}	...	x_{m1}
2	x_{12}	x_{22}	...	x_{m2}
...	...	...	...	...
n	x_{1n}	x_{2n}	...	x_{mn}
Сумма	X_1	X_2	X_i	X_m
Среднее	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\bar{x}_i$	$\bar{x}_m$

Чтобы оценить ошибку воспроизводимости, подсчитаем оценку дисперсии по каждому столбцу в отдельности, а затем среднюю дисперсию

$$S_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{m(n-1)} \quad (III.45)$$

Средняя дисперсия генеральной совокупности по отношению к общему среднему $\bar{x}_m$ по всей таблице равна сумме двух дисперсий: дисперсии σ_m^2 , обусловленной различной работой приборов, и дисперсии, обусловленной ошибкой воспроизводимости, деленной на число параллельных определений (число строк в столбце),

$$\frac{\sigma_{\text{восп}}^2}{n} + \sigma_m^2 \approx \frac{\sum_{i=1}^m (\bar{x}_i - \bar{x}_m)^2}{m-1} \quad (III.46)$$

Обычно для упрощения вычислений находят следующие вспомогательные суммы:

сумму квадратов всех значений

$$A = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n x_{ij}^2 \quad (III.47)$$

сумму квадратов итогов по столбцам X , деленную на число данных,

$$B = \frac{\sum_{i=1}^m X_i^2}{mn} \quad (III.48)$$

квадрат общего итога, деленный на общее число данных,

$$C = \frac{\left(\sum_{i=1}^m X_i \right)^2}{mn} \quad (III.49)$$

Результаты расчетов представляются в виде табл. III.7.

Таблица III.7
Результаты дисперсионного анализа

Рассеяние	Сумма квадратов	Число степеней свободы	Дисперсия	Компоненты генеральных дисперсий
Между столбцами	$B - C$	$m - 1$	$S_2^2 = \frac{B - C}{m - 1}$	$n\sigma_m^2 + \sigma_{\text{восп}}^2$
Между строчками	$A - B$	$m(n - 1)$	$S_1^2 = \frac{A - B}{m(n - 1)}$	$\sigma_{\text{восп}}^2$
Сумма	$A - C$	$mn - 1$	—	—

Прежде чем приступить к определению компонентов дисперсий, нужно убедиться в значимости отношения

$$F_1 = \frac{S_2^2}{S_1^2}.$$

С этим отношением связаны два значения числа степеней свободы: для числителя $m - 1$ и для знаменателя $m(n - 1)$. Если $F_1 > F_{95\%}$ при $f_1 = m - 1$ и $f_2 = mn - n$, то с 5%-ным риском можно утверждать, что $\sigma_2^2 > \sigma_1^2$. Это может быть только тогда, когда $\sigma_m^2 > 0$. В этом случае можно определить компоненты дисперсий, пользуясь соотношениями

$$\left. \begin{aligned} S_1^2 &\approx \sigma_{\text{восп}}^2; \\ S_2^2 &\approx n\sigma_m^2 + \sigma_{\text{восп}}^2. \end{aligned} \right\} \quad (III.50)$$

При этом следует иметь в виду, что S_1^2 и S_2^2 являются только приближенными оценками для компонентов дисперсий $\sigma_{\text{восп}}^2$ и σ_m^2 .

Если значение F_1 окажется незначимым, то следует принять нуль-гипотезу ($\sigma_m^2 = 0$). Тогда можно считать, что все m группы наблюдений извлечены из одной и той же генеральной совокупности. В этом случае для дисперсии $\sigma_{\text{восп}}^2$ получим две оценки S_1^2 и S_2^2 , которые можно объединить в дисперсию,

$$\bar{S}^2 = \frac{(m-1)S_2^2 + m(n-1)S_1^2}{(m-1) + m(n-1)} \quad (III.51)$$

при числе степеней свободы $f = mn - 1$.

Двухфакторный дисперсионный анализ

Пример. На опытной флотационной фабрике испытывались три реagentных режима для четырех проб руды. На каждой пробе с каждым режимом было проведено по четыре опробования. В результате был получен прирост извлечения относительно планового (табл. III.8).

Таблица III.8

Дисперсионный анализ с двусторонней классификацией результатов полупромышленных испытаний (прирост извлечения Δe)

№ режима, (фактор А)	№ пробы руды (фактор В)				X_A	X_A^2
	1	2	3	4		
1	2 2 2 2 $X_{11} = 8$	3 2 2 4 $X_{12} = 11$	2 3 —2 2 $X_{13} = 5$	0 4 2 3 $X_{14} = 9$	33	1089
2	0 —1 1 2 $X_{21} = 2$	1 0 —1 0 $X_{22} = 0$	1 0 1 0 $X_{23} = 2$	—1 0 0 —1 $X_{24} = -2$	2	4
3	2 1 1 1 $X_{31} = 5$	3 3 3 4 $X_{32} = 13$	2 —1 —1 —1 $X_{33} = -1$	1 1 1 0 $X_{34} = 3$	20	400
X_B	15	24	6	10	55	1493
X_B^2	225	576	36	100	937	507 171

Расчет производится по формулам, приведенным в табл. III.9.
 X_A — сумма всех значений вариант, относящихся к строке А; X_B — сумма всех значений вариант, относящихся к столбцу В; X — сумма всех значений вариант таблицы; n — число вариант в каждой клетке.

Из табл. III.8 имеем:

$$X = \sum_{a=1}^{n_A} X_A = \sum_{b=1}^{n_B} X_B = 33 + 2 + 20 = 15 + 24 + 6 + 10 = 55;$$

$$\sum_{a=1}^{n_A} X_A^2 = 33^2 + 2^2 + 20^2 = 1089 + 4 + 400 = 1493;$$

$$\sum_{b=1}^{n_B} X_B^2 = 15^2 + 24^2 + 6^2 + 10^2 = 225 + 576 + 36 + 100 = 937;$$

$$\sum_{a=1}^{n_A} \sum_{b=1}^{n_B} \left(\sum_{i=1}^n x_{abi} \right)^2 = 64 + 121 + 25 + \dots + 1 + 9 = 507;$$

Таблица III.9

Сводная таблица двухфакторного дисперсионного анализа

Рассеяние	Сумма квадратов	Число степеней свободы	Дисперсия	Компоненты генеральных дисперсий
Между столбцами А	$\sum_A \frac{X_A^2}{n_B n} - \frac{X^2}{n_A n_B n} = S_A^2$	$f_A = n_A - 1$	S_A^2 / f_A	$\sigma_{\text{восп}}^2 + n_A \sigma_A^2$
Между строками В	$\sum_B \frac{X_B^2}{n_A n} - \frac{X^2}{n_A n_B n} = S_B^2$	$f_B = n_B - 1$	S_B^2 / f_B	$\sigma_{\text{восп}}^2 + n_B \sigma_B^2$
Взаимодействие факторов АВ	$\sum_A \sum_B \sum \frac{X^2}{n} - \frac{X^2}{n_A n_B n} - (S_A^2 + S_B^2)$	$f_{AB} = (n_A - 1)(n_B - 1)$	S_{AB}^2 / f_{AB}	$\sigma_{\text{восп}}^2 + n_A n_B \sigma_{AB}^2$
Воспроизводимость	$S_Z^2 = \sum_A \sum_B \sum \frac{X^2}{n} - \frac{X^2}{n_A n_B n}$	$f_Z = n_A n_B (n - 1)$	S_Z^2 / f_Z	$\sigma_{\text{восп}}^2$
Сумма	$S^2 = \sum_A \sum_B \sum \frac{X^2}{n} - \frac{X^2}{n_A n_B n}$	$f = n_A n_B (n - 1)$	S^2 / f	σ_{Σ}^2

$$\sum_{a=1}^{n_A} \sum_{b=1}^{n_B} \sum_{i=1}^n x_{abi}^2 = 16 + 33 + 21 + \dots + 7 + 3 = 171;$$

$$S_x^2 = \frac{55^2}{3 \cdot 4 \cdot 4} = 63; \quad S_a^2 = \frac{1493}{4 \cdot 4} = 93,33; \quad S_b^2 = \frac{937}{3 \cdot 4} = 78,08$$

$$S_{ab/t}^2 = \frac{507}{4} = 126,75.$$

Затем находим

$$S^2 = 171 - 63 = 108;$$

$$S_A^2 = 93,33 - 63 = 30,33; \quad S_B^2 = 78,08 - 63 = 15,08;$$

$$S_Z^2 = 171 - 126,75 = 44,25;$$

$$S_{AB}^2 = 108 - (30,33 + 15,08 + 44,25) = 18,43.$$

Числа степеней свободы

$$f_A = 3 - 1 = 2; \quad f_B = 4 - 1 = 3; \quad f_{AB} = 2 \cdot 3 = 6;$$

$$f_Z = 3 \cdot 4 (4 - 1) = 36.$$

Поэтому

$$S_A^2/f_A = \frac{30,33}{2} = 15,16; \quad S_B^2/f_B = \frac{15,08}{3} = 5,03;$$

$$S_{AB}^2/f_{AB} = \frac{18,43}{6} = 3,06; \quad S_Z^2/f_Z = \frac{44,25}{36} = 1,23.$$

Значимость факторов A , B и AB проверяется по отношениям

$$F_{A/Z} = \frac{S_A^2}{S_Z^2}; \quad F_{B/Z} = \frac{S_B^2}{S_Z^2}; \quad F_{AB/Z} = \frac{S_{AB}^2}{S_Z^2}. \quad (\text{III.52})$$

Результаты приведены в табл. III.10.

Таблица III.10

Результаты дисперсионного анализа

Разброс	S^2	f	S^2	F	F_T	
					95%	99%
По режимам A	30,33	2	15,16	12,68	3,26	5,25
По пробам B	15,08	3	5,03	4,09	2,86	4,38
По взаимодействию AB	18,43	6	3,06	2,49	2,36	3,35
Случайный Z	44,25	36	1,23			
Полный	108,00					

$F_{AB/Z}$ лишь немного превышает F_{95} , так что взаимодействие AB можно считать незначимым. Разброс по режимам достоверен, так как $F_{AB/Z}$ намного больше F_{99} . Что касается разброса по пробам, то он весьма вероятен, так как $F_{B/Z}$ гораздо ближе к F_{99} , чем к F_{95} .

§ 5. Корреляционный и регрессионный анализы экспериментальных данных

Для управления технологическим процессом необходимо знать закономерности, которые объективно описывают ход процесса и позволяют предсказывать результаты. Закономерности делятся на

две группы. К первой группе относятся статистические закономерности, связывающие установившиеся значения технологических параметров. С помощью статистической математической модели решаются задачи, связанные с изменением технологических режимов для получения оптимальных технико-экономических показателей. Ко второй группе относятся динамические закономерности, связывающие параметры в неустановившемся режиме.

Задачи по изучению зависимостей между величинами можно поставить в рамки математико-статистического исследования, если предположить, что зависимость носит стохастический характер, т. е. имеет смысл говорить о законе распределения рассматриваемых величин, о вероятности, с которой встречаются те или иные комбинации их значений.

Статистические методы позволяют определить уравнения связи, анализировать параметры процесса, построить математическую модель процесса, или, другими словами, установить взаимозависимость между различными факторами и технологическими результатами процесса, характеризующими его как в статике, так и в динамике.

Статистическое исследование промышленного процесса включает:

- определение законов распределения параметров процесса (нормального, логнормального и др.) для выяснения возможности применения тех или иных статистических методов обработки результатов;
- определение тесноты и формы связи между отдельными параметрами процесса;
- получение статистической модели процесса в виде регрессионного уравнения и оценка его адекватности;
- определение динамических характеристик процесса.

При опробовании технологического процесса на обогатительной фабрике необходимо учитывать выбор времени между замерами, количество наблюдений и расчет времени запаздывания между отдельными точками взятия проб [5, 12].

Корреляционный анализ позволяет оценивать тесноту связи различных параметров или факторов, влияющих на процесс. Этот метод широко применяется при исследовании промышленных процессов. Определяя коэффициент корреляции, если он достаточно высок, можно получить информацию, позволяющую выбрать основные регулирующие воздействия на процесс, точки и методы измерения факторов и установить минимально необходимое количество измеряемых параметров. Если коэффициент линейной корреляции по абсолютной величине мал, то это свидетельствует о более сложной зависимости (нелинейной) между измеряемыми параметрами или о существенном влиянии на них других факторов.

В этом случае необходимо вычисление более сложной зависимости в виде нелинейного уравнения.

Получение таких уравнений методом наименьших квадратов составляет основу регрессионного анализа.

Для корреляционного и регрессионного анализов, как правило, используются данные промышленного процесса. Однако при большом количестве лабораторных опытов они также могут быть обработаны статистически.

Для статистической обработки используются:

1. Записи в сменных рабочих журналах режимных параметров процесса и результатов работы смены.

2. Данные специального опробования в течение длительного времени с записью значений параметров процесса не только обычно регистрируемых ОТК, но и ряда дополнительных по выбору исследователя.

3. Показатели, полученные в результате специально спланированных изменений режима технологического процесса.

Получение числового материала (первые два пункта) относится к так называемому пассивному эксперименту (без вмешательства исследователя при нормальной работе объекта), а третий — к активному эксперименту (эволюционное планирование), когда специальным образом «покачивают» процесс для определения оптимальных условий.

Регрессионные модели можно использовать главным образом для анализа влияния отдельных факторов или их взаимодействий. При наборе статистической информации следует учитывать, что записи в сменных журналах часто содержат ошибки и неточности, а иногда это просто записи значений параметров в соответствии с режимной картой, а не фактические данные. Часто случающиеся на фабрике аварийные простои отдельных аппаратов не записываются или не учитываются при подсчете среднесменных значений параметров, а они оказывают существенное влияние на результаты работы смен. В соответствии с графиком ремонтных работ отдельные машины периодически отключаются в такой последовательности, что работающие схемы цепи аппаратов постоянно изменяются, а отдельные продукты направляются в другие точки схемы. Результаты пассивного эксперимента получаются, как правило, в очень узком интервале изменения независимых переменных. Кроме того, часто не рассматриваются важные факторы. Иногда это объясняется неполными сведениями о процессе, но в большинстве случаев не все факторы регистрируются (нет датчиков или трудно количественно оценить фактор).

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что две из предпосылок, на которых базируется регрессионный анализ, часто не выполняются в производственных условиях: независимые переменные измеряются без ошибок или с пренебрежимо малыми ошибками по сравнению с ошибкой зависимой переменной; зависимая переменная имеет одинаковую дисперсию при любых значениях.

Перечисленные причины ограничивают сферу применения регрессионного и корреляционного анализов. Однако в некоторых случаях, при умелом использовании, они оказываются весьма эффективными. Кроме того, на регрессионном анализе основано планирование экстремальных экспериментов.

Метод наименьших квадратов

При экспериментальном изучении функциональной зависимости величины y от другой величины x производят ряд измерений величины y при различных значениях величины x . Например, на флотационной фабрике получены различные извлечения при различных содержаниях металла в исходной руде. Результаты работы отдельных смен, представленные точками в координатах ε — α (рис. III.5), образуют корреляционное поле. Через это поле можно провести кривую и подобрать формулу, описывающую существующую стохастическую зависимость таким образом, чтобы параметры этой кривой оказались наилучшими (из всех других кривых). Наличие случайных ошибок измерения (или, как говорят, наличие «шума» в эксперименте) указывает на целесообразность подбора такой формулы, которая точно описывала бы все опытные значения. Другими словами, график искомой функции не должен проходить через все точки на рис. III.5, а должен по возможности сглаживать «шум».



Рис. III.5. Корреляционная связь между содержанием металла в исходной руде и извлечением при флотации на фабрике

Конечно, сглаживание «шума» будет тем более точным и надежным, чем больше экспериментов, т. е. чем больше информации [3].

Аналитические выражения, обычно выбираемые на основе теоретических представлений или из соображений простоты и удобства, имеют вид:

$$y = b_1 x + b_0; \quad (\text{III.53})$$

$$y = b_2 x^2 + b_1 x + b_0; \quad (\text{III.54})$$

$$y = b_1 e^{b_2 x} + b_0; \quad (\text{III.55})$$

$$y = \frac{1}{b_0 + b_1 x} \quad (\text{III.56})$$

и т. д.

В общем виде

$$y = f(x, b_0, b_1, \dots, b_n). \quad (\text{III.57})$$

Оценки параметров $b_0, b_1, \dots, b_n$ определяются из условия, чтобы сумма квадратов отклонений измеренных значений y_k от расчетных $f(x_k, a_0, a_1, \dots, a_n)$, т. е. величина

$$S^2 = \sum_{k=1}^N [y_k - f(x_k, b_0, b_1, \dots, b_n)]^2, \quad (\text{III.58})$$

принимала бы наименьшее значение.

Величина S^2 называется остаточной дисперсией и представляет собой сумму квадратов расстояний от каждой точки корреляционного поля до линии регрессии по вертикали.

Отыскание значений параметров $b_0, b_1, \dots, b_n$, при которых получается наименьшее значение функции

$$S^2 = S^2(b_0, b_1, \dots, b_n) \rightarrow \min, \quad (\text{III.59})$$

состоит в решении системы уравнений

$$\frac{\partial S^2}{\partial b_0} = 0; \quad \frac{\partial S^2}{\partial b_1} = 0; \quad \dots; \quad \frac{\partial S^2}{\partial b_n} = 0. \quad (\text{III.60})$$

Система уравнений (III.60) решается в зависимости от вида функций (III.53)–(III.57) на вычислительных машинах по стандартным программам. Более удачным считается тот аналитический вид формулы, для которого минимальная остаточная дисперсия $S_{\text{ад}}^2$ (дисперсия адекватности) оказалась меньше.

Аналогично подбираются уравнения множественной регрессии от нескольких аргументов

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (\text{III.61})$$

Например, линейное уравнение для двух факторов (плоскость регрессии) имеет вид

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2. \quad (\text{III.62})$$

Полином второй степени для двух факторов

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2. \quad (\text{III.63})$$

Точность аппроксимации оценивается исходя из соображения, что остаточная дисперсия $S_{\text{ад}}^2$ целиком определяется ошибкой измерения величины y при каждом значении x и, следовательно, не должна значительно отличаться от дисперсии воспроизводимости y $S_{\text{восп}}^2$. Сравнение по критерию Фишера

$$F = S_{\text{ад}}^2 / S_{\text{восп}}^2 \leq F_{P, f_1, f_2} \quad (\text{III.64})$$

указывает на адекватность регрессионной модели.

В качестве меры оценки информативности уравнения регрессии принято отношение дисперсий

$$F = S_{(y)}^2 / S_{\text{ад}}^2, \quad (\text{III.65})$$

$S_{(y)}^2$ — рассеяние относительно среднеарифметического;

$\frac{1}{n} \sum_j (y_j - \bar{y})^2$ — средний квадрат отклонений (по ординате) точек корреляционного поля от линии $\bar{y} = C$;

$\frac{1}{n} \sum_j (y_j - f(x_j))^2$ — средний квадрат отклонений точек корреляционного поля от эмпирической линии регрессии.

При оценке практической ценности уравнения регрессии важен столько статистический уровень значимости, т. е. превышение F , сколько числовое значение F .

Вряд ли имеет смысл пользоваться уравнением регрессии, для которого $F = 1,4$, даже если оно формально значимо. В самом деле, если квадратичная ошибка, определяющая рассеяние результатов наблюдений относительно уравнения регрессии, меньше, чем ошибка, характеризующая рассеяние результатов относительно среднего, всего в $\sqrt{1,4} \approx 1,2$ раза, то ясно, что преимущества уравнения регрессии по сравнению с уравнением $y = \bar{y}$ несущественны [16].

Другой оценкой информативности является корреляционное отношение η :

$$\eta^2 = S_f^2 / S^2, \quad (\text{III.66})$$

где $S_f^2 = \frac{1}{n} \sum (\bar{y} - y_i)^2$ — средний квадрат отклонения эмпирической линии регрессии от линии $\bar{y} = C$.

Корреляционное отношение показывает, какая часть полной колеблемости Y обусловлена изменчивостью аргумента X .

Регрессионные модели технологических процессов, полученные как в результате активного эксперимента, так и в результате пассивной обработки данных, могут служить для расчета оптимальных значений параметров. Математические методы оптимизации моделей рассмотрены в работах [5, 7, 12, 17, 18]. Модели содержат также существенную информацию о влиянии отдельных факторов и эффектов взаимодействия факторов.

Оценка эффекта взаимодействия часто содержит ценные сведения о физико-химическом механизме процесса, так как наличие эффектов взаимодействия указывает на существование определенного взаимного влияния факторов друг на друга и их комбинированного влияния на параметр оптимизации, отличного от воздействия каждого из этих факторов в отдельности. Отметим, что эта информация не может быть получена при классическом методе постановки экспериментов, так как классический план чаще всего не содержит опытов, в которых два или несколько параметров изменялись одновременно.

Хотя при статистическом анализе под механизмом процесса понимается совокупность причин, вызывающих изменение параметра оптимизации, наличие количественной информации, достоверность которой известна, позволяет во многих случаях делать более обоснованные выводы о химических реакциях и физических причинах явлений, имеющих место в процессе.

Существенную информацию дает знак, который указывает направление изменения параметра оптимизации (его уменьшение или увеличение) при увеличении значения фактора для линейного уравнения. Знак при эффектах взаимодействия показывает согласованность данных факторов: при изменении факторов в одном направлении (в сторону увеличения или уменьшения) эффективность процесса будет увеличиваться, если коэффициент при эффектах взаимодействия имеет знак плюс, и уменьшаться в обратном случае. Величина коэффициентов оценивает степень влияния данного параметра (у линейных членов) или их взаимодействия (при парных членах) [15, 19, 20].

Корреляция

О наличии или отсутствии связи между двумя случайными величинами в первом приближении судят по корреляционному полю.

Для характеристики тесноты связи между величинами X и Y пользуются безразмерной величиной, называемой коэффициентом корреляции r_{xy} .

Коэффициент корреляции изменяется в пределах $-1 < r_{xy} < 1$.

Положительная корреляция между случайными величинами характеризует такую вероятностную зависимость между ними, при которой, когда возрастает одна из них, другая в среднем будет возрастать. Отрицательная корреляция характеризует такую зависимость, при которой, когда возрастает одна случайная величина, другая в среднем будет убывать. Величина коэффициента корреляции определяет тесноту связи между случайными величинами: чем ближе значение r_{xy} к единице, тем теснее статистическая связь. Близкое нулю значение коэффициента корреляции свидетельствует об отсутствии линейной связи.

Коэффициент парной корреляции определяется по формуле

$$r_{xy} = \frac{\text{cov}(xy)}{S_x S_y} = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \sum_i (y_i - \bar{y})^2}} \quad (\text{III.67})$$

Не всякое значение коэффициента корреляции является достаточным для статистически обоснованных выводов о наличии корреляционной связи между исследуемыми переменными. Надежность статистических характеристик ослабевает с уменьшением объема выборки, а поэтому принципиально возможны случаи, когда отклонение от нуля полученной величины выборочного коэффициента корреляции оказывается статистически незначимым.

Связь можно считать достоверной, если

$$|r| \geq t S_r \quad (\text{III.68})$$

r — абсолютное значение коэффициента корреляции;

t — коэффициент, соответствующий определенному уровню значимости (t -критерий);

S_r — среднеквадратичная ошибка коэффициента корреляции.

Средняя квадратичная ошибка коэффициента корреляции определяется по формуле

$$S_r = \frac{1-r^2}{\sqrt{n}}, \quad (\text{III.69})$$

n — число замеров.

Критерий надежности коэффициента корреляции $\mu = |r|/S_r$. Если $\mu > 2,6$, связь между переменными считается значимой.

Коэффициент парной корреляции имеет четкий математический смысл только в случае двумерного нормального распределения параметров, т. е. когда для каждого значения x существует совокупность нормального распределения y , и наоборот. Кроме того, наблюдения x и y должны быть стохастически независимыми, а дисперсия зависимой переменной y остается постоянной при изменении значений аргумента [3].

Практически во всех случаях статистического исследования реального процесса коэффициент корреляции является довольно грубой оценкой тесноты связи, имеющей смысл лишь при линейной зависимости между параметрами. Даже при высоком коэффициенте корреляции нельзя сделать достоверных выводов о наличии статистической связи, поскольку одновременное регулирование параметров приводит к их искусственной (ложной) коррелируемости. Точно также малый коэффициент корреляции не всегда является следствием отсутствия связи между параметрами, а может быть результатом нелинейного характера связи.

ГЛАВА IV

СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

§ 1. Традиционный и статистический методы планирования экспериментов

В настоящее время существуют два метода планирования эксперимента: классический (метод Зайделя—Гаусса) и статистический.

При классическом методе поочередно изменяется каждый фактор до определения частного максимума при постоянном значении всех прочих факторов.

Число опытов, необходимое для отыскания оптимальных условий процесса, зависит от числа факторов, взаимного влияния факторов друг на друга и числа вариаций каждого из них. Минимальное число опытов будет соответствовать предположению, что взаимодействие факторов отсутствует. Максимальное число опытов будет соответствовать предположению, что оптимальное значение любого фактора

будет существенно изменяться в зависимости от сочетания всех остальных. При четырех факторах и пяти вариациях минимально необходимое число опытов будет равно $4 \times 5 = 20$, максимуму $5^4 = 625$. Очевидно, действительно необходимое количество опытов занимает промежуточное положение между минимумом и максимумом.

При исследовании сложных руд обращаются к выборочной постановке отдельных серий опытов, основываясь на интуиции исследователя. При этом в большинстве случаев удается подобрать не оптимальный режим обогащения, а лишь некоторое приближение к нему. Постановка же полного эксперимента для учета взаимодействия факторов, если и возможна, то мало полезна, так как ко времени окончания экспериментов результаты первых опытов окажутся несопоставимы с результатами последних опытов в силу происходящих неконтролируемых изменений исходных материалов, оборудования и т. д.

Кроме того, большинство результатов, полученных от таких громоздких экспериментов, не представляет интереса для исследователя, так как нет необходимости знать зависимость параметра оптимизации от варьируемых факторов в области, находящейся далеко от оптимальных условий изучаемого процесса [19, 20, 21].

Область применения классического метода ограничивается нахождением частных зависимостей между двумя-тремя параметрами. Эти зависимости интересны, главным образом, для теоретической интерпретации, особенно в случае наличия двух или нескольких экстремумов. В этом случае необходимо получить экспериментальные точки во всем диапазоне изменения параметра, например рН среды.

Если целью исследования является нахождение оптимальных условий процесса, классический метод оказывается неэффективным. Кроме того, сложные системы, например флотационные, часто вообще не допускают изменения одного фактора вследствие их динамической внутренней взаимосвязи. Изменение одного фактора может служить причиной изменения других, часто очень многих факторов [22]. Так, например, изменение расхода серпистого натрия может служить причиной изменения не только концентрации сульфид-ионов, но и рН, концентрации ионов тяжелых металлов, кислорода, окислительно-восстановительного потенциала пульпы и т. д. [5].

Методы статистического планирования экспериментов основаны на одновременном изменении многих факторов, причем планы экспериментов допускают такую последующую статистическую обработку данных, которая позволяет выделить влияние каждого отдельного фактора и их совокупности на изменение выходных параметров процесса.

Метод статистического планирования можно применять при следующих ограничивающих условиях:

1. Существует выходной параметр (функция цели) процесса, количественно и однозначно определяющий его эффективность

можно при ограничениях, накладываемых на другие выходные параметры).

2. Функция отклика непрерывна, т. е. при изменении значений факторов функция цели изменяется непрерывно.

3. Функция отклика одноэкстремальна, т. е. существует одно оптимальное соотношение факторов, при котором функция цели имеет максимальное (минимальное) значение.

4. Известны все факторы, существенно влияющие на процесс, планируемые в эксперименте факторы управляемы, т. е. можно изменять их значение по заранее составленному плану.

5. Результаты опытов воспроизводимы. Ошибка воспроизводимости существенно меньше изменения выходного параметра под влиянием заданного изменения значений факторов, учитывая и ошибку, достигаемую с высокой точностью поддержания факторов на заданном уровне [19].

Экспериментально-статистические методы позволяют получить, даже при низком уровне теоретических знаний о механизме процесса, его математическую модель, включающую все существенные факторы независимо от их физического смысла.

Эти методы позволяют при значительном сокращении количества опытов получить большую информацию, чем при классическом методе. Существенно, что эта информация представлена в более компактном виде — в виде уравнения регрессии, которое может быть не только интерпретировано геометрически, но и подвергнуто различным математическим преобразованиям, математическому анализу и сравнению с другим аналогичным выражением [19—21].

Статистика позволяет оценить надежность полученных данных, вычислить доверительные интервалы отдельных опытов, экстремальных точек и коэффициентов уравнений. Все это не только способствует повышению общей культуры исследований, достоверности полученных результатов, эффективности экспериментальной работы, но и совершенно по-новому ставит вопрос о переходе к изучению не качественных, а количественных закономерностей процессов обогащения полезных ископаемых.

Представим себе, что на процесс влияет только один фактор. Изменение параметра оптимизации y в зависимости от фактора x геометрически можно представить в виде кривой ab (рис. IV.1), а аналитически в виде уравнения

$$Y = \varphi(X).$$

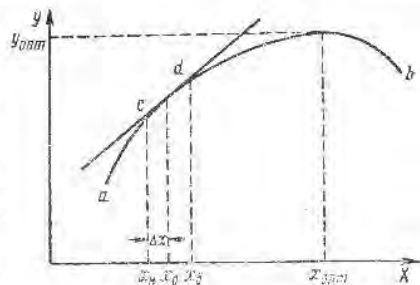


Рис. IV.1. Одномерная функция отклика

Такая функция называется функцией отклика, экстремуму которой соответствуют координаты $y_{\text{опт}}$ и $x_{\text{опт}}$. При планировании первой серии опытов уровень фактора x_0 называется нулевым уровнем. Δx — интервал варьирования, уровень x_n — нижний, кодируется (—), уровень x_b — верхний, кодируется (+). В результате первых двух опытов можно сделать вывод, что значение x нужно увеличивать.

При двух факторах функция отклика геометрически может быть представлена как поверхность в трехмерном пространстве или в виде уравнения

$$Y = \varphi(X_1, X_2).$$

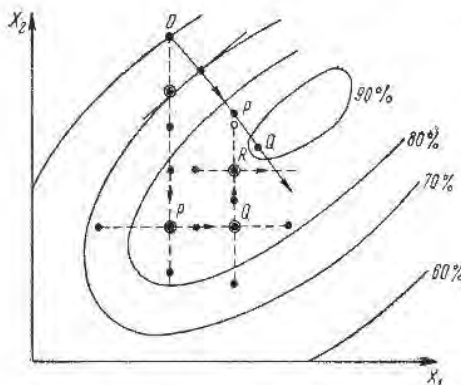


Рис. IV.2. Движение к максимуму по поверхности отклика методами однофакторного эксперимента и круглого восхождения

На рис. IV.2 нанесены кривые равного значения параметра оптимизации для двух переменных X_1 и X_2 . При классическом методе вначале исследователь фиксирует переменную X_1 и двигается из точки O в направлении переменной X_2 , определяя точку P , соответствующую экстремальному значению параметра оптимизации. В точке P фиксируется переменная X_2 и начинается движение в направлении оси X_1 , что позволяет найти точку Q ; снова фиксируется X_1 и продолжается движение по X_2 и т. д. до достижения оптимума. Очевидно, что более эффективным является план, по которому первоначально определяется направление Q , а более подробное изучение поверхности отклика производится уже в оптимальной области.

В случае большого числа факторов геометрическое представление функции невозможно, а аналитическое выражение

$$Y = \varphi(X_1, X_2, \dots, X_n).$$

Эффективность планирования тем выше, чем больше факторов влияет на процесс. Из числа моделей, применимых в процессе обогащения, наиболее приемлемы в планировании экспериментов модели типа (III.62) и (III.63).

Опыты должны быть рандомизированы, т. е. проводиться в последовательности, которая устанавливается с помощью таблицы случайных чисел или любой процедуры, обеспечивающей случайный порядок проведения опытов. Рандомизация позволяет нивелировать систематические (например, периодические) воздействия неконтролируемых факторов.

2. Факторный эксперимент и дробные реплики

Факторный анализ позволяет оценивать линейные эффекты и эффекты взаимодействия при большом числе независимых переменных. В методе полного факторного эксперимента для каждого фактора выбирается определенное число уровней и затем осуществляются все возможные комбинации уровней. В факторных экспериментах варьируют одновременно всеми переменными. При этом резко повышается эффективность эксперимента. В отличие от дисперсионного, в факторном анализе оценивается вклад фактора не в дисперсию, а в математическое ожидание параметра оптимизации.

Недостатком полного факторного эксперимента является необходимость одновременной постановки большого числа опытов, так как с ростом числа факторов число опытов растет по показательной функции. Число опытов

$$N = k^n, \quad (IV.4)$$

где n — число факторов;

k — количество уровней каждого фактора.

При варьировании каждого фактора на двух уровнях (+1) (—1) число возможных комбинаций (опытов)

$$N = 2^n.$$

Матрица факторного плана составляется по правилу: частота смены знака (уровня) каждого последующего фактора вдвое меньше предыдущего. Например, для $n = 3$ план серии опытов приведен в табл. IV.4.

Таблица IV.4

Полный факторный эксперимент для трех независимых переменных (планирование типа 2³)

№ опыта	Фактор			Параметр оптимизации
	X_1	X_2	X_3	
1	—1	—1	—1	y_1
2	—1	—1	+1	y_2
3	—1	+1	—1	y_3
4	+1	+1	—1	y_4
5	—1	—1	+1	y_5
6	+1	—1	+1	y_6
7	—1	+1	+1	y_7
8	+1	+1	+1	y_8

Полный факторный эксперимент для трех факторов позволяет оценить отдельно основные эффекты A , B и C , эффекты взаимодействия первого порядка AB , BC и AC и взаимодействие второго порядка ABC .

Коэффициенты регрессии вычисляются по формулам:

$$b_0 = \frac{\sum_{u=1}^N y_u}{N},$$

$$b_i = \frac{\sum_{u=1}^N a_{iu} y_u}{\sum_{u=1}^N a_{iu}^2},$$

Взаимодействие первого порядка

$$b_{ij} = \frac{\sum_{u=1}^N a_{iu} a_{ju} y_u}{\sum_{u=1}^N a_{iu}^2 a_{ju}^2}.$$

Здесь a_{iu} — элементы матрицы планирования (+1 или -1), в которой ij — номер фактора, а u — номер опыта.

После определения коэффициентов уравнения регрессии проводится статистический анализ уравнения. Прежде всего определяется ошибка эксперимента S_y^2 , если она неизвестна.

Дисперсии коэффициентов регрессии равны и вычисляются по формуле

$$S_b^2 = \frac{S_y^2}{N}, \quad (IV.5)$$

где S_y^2 — дисперсия воспроизводимости эксперимента.

Значимость коэффициентов регрессии проверяется с помощью t -критерия Стьюдента. Коэффициент значим, если

$$b_i \geq t S_{b_i}. \quad (IV.6)$$

Возможны следующие причины незначимости коэффициента регрессии:

1. Интервал варьирования для фактора близок к оптимуму.
2. Узок интервал варьирования, так как чем меньше интервал варьирования, тем более вероятно, что даже сильно влияющий фактор не проявит себя как существенный.
3. Параметр оптимизации процесса не зависит от варьирования фактора.

Если имеет место первая или третья причина, значение фактора стабилизируется на определенном уровне; во втором случае увеличивают интервал варьирования. Адекватность уравнения проверяется по критерию Фишера.

Удобство и простота расчетов, возможность усреднения данных и уменьшения влияния ошибки воспроизводимости являются след-

ствием ортогональности матрицы планирования. Ортогональной матрицей называется матрица, для которой скалярное произведение всех столбцов равно нулю:

$$\left. \begin{aligned} (IV.2) \quad \sum_{u=1}^N a_{iu} a_{ju} &= 0 \text{ при } i \neq j; i, j = 0, 1, \dots, k; \\ (IV.3) \quad \sum_{u=1}^N a_{iu}^2 &= N; \\ \sum_{u=1}^N a_{iu} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (IV.7)$$

При этих условиях каждому набору значений одного фактора на любом уровне соответствует равное количество +1 и -1 из каждого столбца матрицы. Поэтому средний уровень влияния прочих факторов равен нулю, отсутствует корреляция между факторами и коэффициенты регрессии определяются независимо друг от друга.

Кроме того, дисперсии значений параметра оптимизации равны для всех точек, расположенных на одинаковых расстояниях от центра планирования; дисперсии для всех коэффициентов регрессии равны и минимальны.

Для оценки дисперсии воспроизводимости обычно ставят несколько параллельных опытов в центре эксперимента при $x_i = 0$. Тогда целесообразно также дублировать всю матрицу планирования, определяя средневзвешенную дисперсию воспроизводимости.

Выбор нулевой точки (центра эксперимента) соответствует оптимальным значениям факторов на основе априорной информации, опыта экспериментатора и результатов обогащения аналогичных руд. Для качественных факторов возможны случаи, когда нулевая точка не имеет физического смысла. Например, для фактора X_1 (активация биотатора) выбраны два уровня: +1 — предварительное омыление, -1 — отсутствие предварительной обработки. В этом случае для оценки воспроизводимости опытов выбирается один из уровней или такая оценка проводится на обоих уровнях.

При выборе интервала варьирования $\Delta x = 1$ руководствуются следующими:

1. Все значения факторов в матрице должны быть реализуемыми, т.е. должны находиться в области существования данных факторов. Например, значение pH не должно быть таким, при котором биотатор разлагается, расход реагентов должен быть разумным и его концентрация не должна превышать его растворимость.
2. Величина интервала от +1 до -1 должна существенно превышать ошибку фиксирования данного фактора. Если pH измеряется с точностью $\pm 0,2$, то ΔpH не должно быть меньше 0,5.
3. Интервал варьирования данного фактора должен обеспечивать влияние на выходные параметры процесса.

Если какие-либо эффекты взаимодействия отсутствуют или заведомо малы, факторный план может быть уменьшен в кратное двум количество раз без нарушения ортогональности. Матрица дробного факторного эксперимента представляет собой $1/2$; $1/4$; $1/8$ и т. д. реплику, в которой столбец одного из эффектов получается перемножением столбцов других эффектов (табл. IV.2). Это произведение, взятое со знаком «+» или «-», называется определяющим контрастом. В приведенном примере определяющий контраст $1 = X_1 X_2 X_3$.

Таблица IV.2

Дробный факторный эксперимент для трех независимых переменных (планирование типа 2^{3-1})

№ опыта	Фактор			Параметр оптимизации	№ опыта	Фактор			Параметр оптимизации
	X_1	X_2	X_3			X_1	X_2	X_3	
1	-1	-1	-1	y_1	3	-1	+1	-1	y_3
2	+1	-1	-1	y_2	4	+1	+1	+1	y_4

Пример. Рассмотрим применение дробных реплик на примере флотации молибденовой руды.

Исследовалось влияние пяти факторов (X_1 — время измельчения, мин; X_2 — расход олеата натрия, г/т; X_3 — расход алкилсульфата, г/т; X_4 — расход соды, г/т; X_5 — расход керосина, г/т) на извлечение молибдена Y_2 и содержание его в концентрате Y_1 .

Для планирования экспериментов была использована полуреплика полного факторного эксперимента 2^{5-1} , позволяющая разделить оценить все линейные эффекты и все взаимодействия первого порядка (табл. IV.3):

$$Y_1 = 2,08 - 0,097X_1 - 0,0110X_2 - 0,111X_3 - 0,086X_4 - 0,20X_5 - 0,092X_1X_2 - 0,156X_1X_3 + 0,015X_1X_4 + 0,197X_1X_5 + 0,007X_2X_3 + 0,136X_2X_4 - 0,128X_2X_5 - 0,035X_3X_5 + 0,072X_4X_5;$$

$$Y_2 = 88,77 + 1,41X_1 + 1,28X_2 + 0,99X_3 - 0,054X_4 + 1,12X_5 + 0,53X_1X_2 - 0,29X_1X_3 - 0,27X_1X_4 + 0,28X_1X_5 - 1,1X_2X_3 - 1,14X_2X_4 + 0,60X_2X_5 - 0,19X_3X_4 - 0,59X_3X_5 - 0,25X_4X_5.$$

Для Y_1 : $S_y^2 = 0,44$; $S_{b_i} = \pm 0,085$; $S_{ад}^2 = 1,05$; $F_p = 2,4$. Для Y_2 : $S_y^2 = 5,34$; $S_{b_i} = \pm 0,35$; $S_{ад}^2 = 8,05$; $F_p = 1,6$.

Для числа степеней свободы в числителе $f_1 = 10$, в знаменателе $f_2 = 16$ и 95%-ной доверительной вероятности критерий Фишера $F = 2,6$. Оба уравнения адекватно описывают область экспериментирования.

Матрица планирования и результаты экспериментов

	Фактор					Параметр оптимизации*	
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	Y_1	Y_2
исходный уровень $x_i = 0$	27	120	10	300	335	—	—
интервал варьирования Δx	5	30	10	150	50	—	—
верхний уровень ($x_i = +1$)	32	150	20	450	385	—	—
нижний уровень ($x_i = -1$)	22	90	0	150	285	—	—
опыты:							
1	—	—	—	—	—	1,63	81,34
2	+	+	—	—	—	1,97	89,13
3	+	—	+	+	—	1,67	86,71
4	—	+	+	+	+	1,72	89,71
5	+	+	+	—	—	1,79	88,55
6	—	+	+	—	—	2,65	86,77
7	—	—	—	+	+	1,58	87,09
8	+	+	—	+	+	1,80	90,78
9	+	—	—	—	+	2,50	86,90
10	—	+	—	—	+	1,16	89,11
11	—	—	+	+	—	1,85	86,73
12	+	—	+	+	—	1,45	90,83
13	+	+	—	+	—	2,46	87,25
14	—	+	—	+	—	2,46	82,67
15	—	—	+	—	+	1,92	87,14
16	+	+	+	—	+	1,24	93,40

* Каждый результат — среднее из двух параллельных опытов, рандомизированных во времени.

Факторный эксперимент позволяет оценить влияние факторов и их взаимодействие на процесс, выбрать значимо влияющие факторы и направление их изменения при движении к оптимальной области.

§ 3. Насыщенные и сверхнасыщенные планы для отсеивания незначимых факторов

Включение в план исследования всех существенно влияющих факторов очень важно, так как эксперименты для отыскания оптимальных условий могут потерять смысл, если одна или несколько существенных переменных не учтены. Включение же в программу исследования всех возможных факторов делает задачу очень громоздкой.

Если предположить, что все или почти все эффекты взаимодействия влияют существенно меньше, чем факторы, то можно использовать реплики высокой дробности или на первых порах ограничиться линейной моделью процесса.

Насыщенные планы предполагают наличие только линейных эффектов. При отсеивании линейных эффектов используют все

степени свободы ($N - 1$) для оценки коэффициентов регрессии при линейных членах [20]. Эти планы имеют число опытов, кратное четырем.

Невысокая точность оценки эффектов компенсируется возможностью включения в план большого количества факторов и выделения основных для последующего исследования.

Метод случайного баланса

Метод основан на предположении, что среди большого числа подозреваемых эффектов, включая эффекты взаимодействия, имеется лишь несколько действительно существенных, а остальные могут быть отнесены к шумовому полю, так как их влияние сопоставимо с ошибкой эксперимента. На этом основании строится сверхнасыщенный план, в котором число опытов (степеней свободы) меньше числа эффектов (включая взаимодействия), в расчете на то, что значимые эффекты обнаружатся на общем фоне.

Для построения плана эксперимента используется случайное смешивание дробных реплик факторного эксперимента. Результаты экспериментов с числом факторов k и ошибкой a можно представить в виде произвольно расщепленной линейной модели

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \dots + b_{k-l} X_{k-l} + c_1 Z_1 + \dots + c_l Z_l + \Delta \varepsilon = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \dots + b_{k-l} X_{k-l} + a, \quad (\text{IV.8})$$

где y — параметр оптимизации;
 b_i и c_i — коэффициенты регрессии;
 X_i — существенные факторы;
 Z_i — несущественные факторы.

Из k факторов выделяется $k - l$ значимых факторов, а l относится к шумовому полю.

Обработка результатов наблюдений производится по диаграммам рассеяния (рис. IV.3). По каждому фактору на диаграмму наносят точки, соответствующие результатам эксперимента. Эти точки разбиты на две группы: одна из них соответствует опытам, в которых фактор находится на верхнем уровне, другая — опытам, в которых фактор находится на нижнем уровне. Далее для каждого ряда точек строится медиана.

Наиболее сильно влияющие факторы выделяются визуально по разности медиан и числу выделившихся точек. Выделившимися называют такие точки, которые принадлежат какому-либо уровню фактора и находятся выше самой верхней (самой нижней) точки другого уровня [20]. Причем выделившиеся точки — более важный отборочный признак, чем различие между медианами.

Для количественной оценки выделенных визуально факторов используются дисперсионный анализ — таблицы с n входами. В клетках таблицы записаны результаты экспериментов, распределенные по различным комбинациям уровней факторов. Для оценки

эффекта усредняются все средние для уровня $+1$ и из полученного вычитается аналогичное среднее для уровня -1 . Значимость линейных эффектов проверяется по критерию Стьюдента.

Для выяснения, существенны ли остальные факторы, необходимо исключить эффекты, обусловленные выделенными факторами. После корректировки результатов получают новый набор значений параметра оптимизации, строят новую диаграмму рассеяния и повторяют весь цикл расчетов. Таким же образом определяется значимость эффектов взаимодействия. Показателем окончания отбора значимых эффектов является проверка по критерию Фишера.

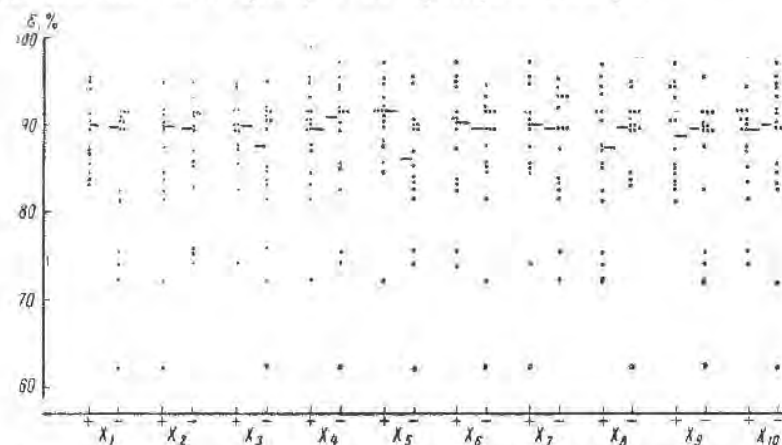


Рис. IV.3. Диаграмма рассеяния для выделения факторов по методу случайного баланса

Метод тем более эффективен, чем меньше существенных параметров, так как в противном случае растет вклад в общую ошибку за счет параметров, отнесенных к шумовому полю.

Дисперсия шумового поля

$$S^2(a) = c_1^2 S^2(z_1) + c_2^2 S^2(z_2) + \dots + c_l^2 S^2(z_l) + S^2(y), \quad (\text{IV.9})$$

где $S(y)$ — дисперсия воспроизводимости опыта.

Применение вычислительных машин позволяет значительно улучшить результаты обработки.

Идея машинного алгоритма заключается в просчитывании на вычислительной машине всех вариантов, которые возникают на каждом этапе, и выбора такого из них, который минимизирует остаточную дисперсию. В работе [24] предложен алгоритм ветвящейся стратегии, заключающийся в поиске группы значимых эффектов, обеспечивающих минимум остаточной дисперсии. Сочетание логических и вычислительных операций обеспечивает объективный выбор эффектов при минимальной затрате машинного времени.

Во многих случаях достаточным оказывается первый этап обработки данных — выделение значимых эффектов по диаграммам

рассеяния. Если требуется найти наилучшую комбинацию значений факторов, можно использовать метод «пик победителя», т. е. выбрать из матрицы случайного баланса лучший опыт, и, если уровни факторов подтверждаются другими опытами, провести исследование в окрестностях выделившейся точки.

Пример. Предполагается, что на процесс флотации могут оказать влияние десять факторов (табл. IV.4). Факторный план для исследования такого количества параметров включает $2^{10} = 1024$ опыта, поэтому необходимо выделить основные влияющие на процесс факторы путем проведения ранжирования.

Факторы и их уровни

Таблица IV.4

Фактор	Код	Размерность	Основной уровень	Интервал варьирования	Верхний уровень (+1)	Нижний уровень (-1)
Расход:						
бутилового ксантогената	x_1	г/т	60	30	90	30
медного купороса	x_2	»	100	40	140	60
бутилового аэрофлота	x_3	»	25	15	40	10
Время:						
предварительной аэрации	x_4	мин	20	10	30	10
флотации	x_5	»	12	4	16	8
перемешивания с медным купоросом	x_6	»	5	3	8	2
Ж : Т	x_7	—	3 : 1	1	4 : 1	2 : 1
Расход соды	x_8	г/т	65	30	95	35
Время измельчения	x_9	мин	3	3	6	0
РН пульпы	x_{10}	—	8,65	1,35	10	7,3

Опыты проводились по плану, приведенному в табл. IV.5. Матрица планирования была получена смешиванием двух реплик полного факторного эксперимента типа 2^{10} . Смешивание реплик производилось случайным образом: по таблице случайных чисел из одной реплики была составлена вторая со случайным порядком строк; строки обеих реплик объединялись вместе, образуя одну строку с десятью элементами. Верхние и нижние уровни факторов выбирались так, чтобы интервалы варьирования были достаточно широкими и охватывали всю интересующую нас область.

Для визуального выделения значимых факторов применяли диаграммы рассеяния (см. рис. IV.3), а затем производили количественную оценку выделенных эффектов по таблицам с несколькими входами.

На первом этапе исследования существенными были признаны факторы X_3 , X_5 и X_9 .

Анализ первой диаграммы рассеяния по выделившимся точкам позволяет предполагать наличие эффектов взаимодействия. Знаки эффектов взаимодействия первого порядка для каждого опыта определяются перемножением граф соответствующих факторов. Поэтому, если оба фактора имеют выделившиеся точки на одном и том же уровне, то их взаимодействие будет иметь эти точки на верхнем уровне; если же у факторов выделившиеся точки находятся на уровнях с разными знаками, то взаимодействие будет иметь эти точки на нижнем уровне. Следовательно, при визуальном отборе пар факторов, для которых ожидаются значимые взаимодействия, необходимо учитывать число точек, выделившихся как на одинаковых, так и на разных уровнях [5].

Таблица IV.5

Матрица планирования и результаты экспериментов

	Фактор										Параметр оптимизации, %	
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8	X_9	X_{10}	β	ϵ
1	+	+	+	+	+	—	+	+	—	+	25,53	87,51
2	+	+	+	—	+	—	—	+	+	—	25,29	91,73
3	+	+	+	—	+	—	+	+	+	+	9,14	87,35
4	+	+	+	—	+	—	+	+	+	+	27,31	84,56
5	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	15,83	91,36
6	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	23,74	72,02
7	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	23,62	90,90
8	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	27,88	94,78
9	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	26,72	94,24
10	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	33,94	90,37
11	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	27,30	87,03
12	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	29,77	89,46
13	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	18,81	73,82
14	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	38,81	61,94
15	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	31,30	89,26
16	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	36,21	84,93
17	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	22,18	95,51
18	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	32,03	83,60
19	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	37,46	89,25
20	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	39,70	82,37
21	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	13,84	89,78
22	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	34,56	81,24
23	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	41,35	75,53
24	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	37,46	87,02
25	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	12,17	97,10
26	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	26,45	84,43
27	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	22,79	93,05
28	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	27,90	89,39
29	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	24,49	91,59
30	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	27,85	91,40
31	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	25,37	90,48
32	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—	23,59	91,46

§ 4. Метод крутого восхождения

Выбор преобладающих факторов и оценка их значимости по коэффициентам регрессии линейной модели позволяет спланировать последующие эксперименты для достижения оптимальной области кратчайшим способом [21].

Кратчайшее расстояние к максимуму (минимуму) непрерывной однозначной функции отклика из любой точки определяется градиентом — прямой, перпендикулярной изолиниям параметра оптимизации (см. рис. IV.2).

$$\Delta f = \frac{\partial f}{\partial X_1} \vec{i} + \frac{\partial f}{\partial X_2} \vec{j} + \dots + \frac{\partial f}{\partial X_m} \vec{m}, \quad (IV.10)$$

где $\partial f / \partial X_i$ — частная производная функции отклика по i -му фактору;

$\vec{i}, \vec{j}, \vec{m}$ — единичные векторы в направлении координатных осей факторного пространства.

Оценками частных производных $\partial f / \partial X_i$ являются коэффициенты линейной регрессии b_i , и, следовательно, для движения по градиенту необходимо изменять факторы пропорционально их коэффициенту регрессии и в ту сторону, в которую указывает знак коэффициента. Для этого вычисляется произведение коэффициентов на интервале варьирования $b_i \Delta x_i$, и фактор с максимальным произведением принимается за базовый $b_{i\delta}$. Для него выбирают шаг варьирования $\Delta x_{i\delta}$. Пропорционально базовому определяются шаги по другим факторам

$$\Delta x_i = \frac{\Delta x_{i\delta}}{b_{i\delta}} b_i, \quad (IV.11)$$

где Δx_i — новый шаг варьирования для i -го фактора.

Шаговый процесс движения по поверхности отклика продолжается до тех пор, пока исследователь не попадет в «почти стационарную область», где линейное приближение оказывается уже недостаточным. При переходе через оптимум (по другую сторону холма) значение параметра оптимизации вновь должно ухудшаться. Таким образом, определяется оптимальная область.

Базовый шаг варьирования определяется на основе тех же соображений, что и первоначальный интервал варьирования. Для облегчения расчетов шаги обычно округляют.

На расчет градиента не оказывает влияния b_0 . Для качественных факторов на двух уровнях либо фиксируется лучший уровень, либо градиент реализуется дважды для каждого уровня в отдельности. Незначимые факторы стабилизируются на любом уровне в интервале ± 1 . Если нет специальных соображений, то выбирают нулевой уровень. Если же по экономическим соображениям, например, выгодно поддерживать нижний уровень, то выбирают его. В движении по градиенту эти факторы не участвуют.

Движение к оптимуму по градиенту возможно и в случае получения неадекватной модели. В эксперимент могут быть включены и некоторые факторы, коэффициенты при которых оказались незначимыми, но которые важны по технологическим соображениям, так как причины незначимости коэффициентов регрессии могут зависеть от неверного выбора интервалов варьирования.

Если значимость некоторых эффектов взаимодействия оказалась выше, чем соответствующих линейных эффектов, возможна переформулировка факторов. Например, при флотации взаимодействие факторов (плотность пульпы $\times$ расход реагента) оказалось выше, чем каждого из этих факторов. Ясно, что решающим фактором является остаточная концентрация реагента в жидкой фазе пульпы, которая и должна планироваться и регулироваться в последующих экспериментах.

Пример. Рассмотрим задачу по определению оптимальных условий процесса флотации цинковой руды [5].

Выбор факторов, нулевой точки интервалов варьирования проводился на основании фабричного режима. Изучалось влияние шести факторов (X_1 — время перемешивания с медным купоросом, мин; X_2 — расход бутилового реагента, г/т; X_3 — расход медного купороса, г/т; X_4 — время аэрации, мин; X_5 — время флотации, мин; X_6 — расход аэрофлота, г/т).

Параметр оптимизации — коэффициент селективности

$$Y = \sqrt{\frac{\varepsilon(1-\varepsilon_n)}{\varepsilon_n(1-\varepsilon)}}, \quad (IV.12)$$

где ε_n — извлечение бесполезной части в концентрат, доли единицы.

Значения нулевой точки и интервалов варьирования факторов приведены в табл. IV.6.

Таблица IV.6

Нулевой уровень и интервалы варьирования факторов

	Фактор					
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
Основной уровень ($x_i = 0$)	3	15	50	7,5	8	10
Интервал варьирования Δx	2	10	15	7,5	2	6
Верхний уровень ($x_i = +1$)	5	25	65	15	10	16
Нижний уровень ($x_i = -1$)	1	5	35	0	6	4

Матрица планирования и полученные результаты приведены в табл. IV.7. Каждый результат является средним из двух параллельных определений. Чтобы избежать возможных систематических ошибок, все опыты рандомизировались во времени при помощи таблицы случайных чисел. Использованы 1/4 реплики от полного факторного эксперимента типа 2^{6-2} .

Таблица IV.7

Матрица планирования и результаты первой серии опытов

№ опыта	Фактор						Параметр оптимизации Y
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	
1	—	—	—	—	—	—	14,42
2	+	+	+	+	—	—	13,57
3	+	+	—	—	+	—	13,07
4	—	—	+	+	+	+	11,19
5	+	—	+	—	—	+	11,84
6	—	+	—	+	+	—	11,76
7	—	—	—	—	+	—	15,75
8	+	—	—	+	+	+	12,01
9	+	+	—	—	+	+	14,98
10	—	—	—	—	+	+	12,24
11	—	—	+	+	—	—	7,68
12	+	+	—	—	+	—	9,72
13	—	—	—	—	+	—	10,59
14	—	—	+	+	—	+	7,94
15	+	—	—	+	—	+	11,82
16	—	+	+	—	—	+	11,39

По данным результатов эксперимента получены оценки коэффициентов регрессии:

$$Y = 11,9 + 0,03X_1 + 0,768X_2 - 0,196X_3 - 0,197X_4 + 0,31X_5 + 0,44X_6.$$

Анализ уравнения регрессии

Дисперсия:

воспроизводимости S_y^2 3,3

коэффициентов регрессии $S_{b_i}^2$ 0,143

Доверительный интервал $t_{0,5}S_{b_i}$ 0,188

Дисперсия адекватности $S_{ад}^2$ 6,74

Критерий Фишера (расчетный) 2,05

Критерий Фишера $F_T = 2,55$ для числа степеней свободы в числителе $f_1 = 9$, в знаменателе $f_2 = 16$ и 95%-ной доверительной вероятности. Уравнение адекватно; возможно движение по градиенту.

Значение коэффициента при X_1 незначимо при расчете Y . Поэтому было решено время перемешивания с медным купоросом стабилизировать на нижнем уровне (табл. IV.8).

Таблица IV.8

Движение по градиенту для Y

	Фактор					Y	β	ε
	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
Коэффициенты регрессии:								
b_i	0,768	-0,196	-0,198	0,31	0,438	—	—	—
$b_i \times \Delta X_i$	7,68	-2,94	-1,485	0,620	2,628	—	—	—
Шаг, соответствующий изменению x_2 в 1,3 раза . .	10	-3,8	-1,931	0,806	3,416	—	—	—
Округление	10	-4,0	-1,0	1,0	3,5	—	—	—
Исходный уровень № опыта:	15	50	7,5	8,0	10,0	—	—	—
1	25	46	6,5	9,0	13,5	Не реализован		
2	35	42	5,5	10,0	17,0	14,86	35,63	87,61
3	45	38	4,5	11,0	21,5	16,43	34,80	90,0
4	55	34	3,5	12,0	25,0	17,65	30,58	93,16
5	65	30	2,5	13,0	28,5	15,83	39,91	91,57
6	75	26	1,5	14,0	32,0	14,36	37,42	86,36

Наилучший результат получился в четвертом опыте крутого восхождения $y = 17,65$ ($\varepsilon = 93,16\%$; $\beta = 30,58$).

Таким образом, методом крутого восхождения были определены оптимальные условия процесса флотации цинковой руды: расход ксантогената 55 г/т, расход медного купороса 38 г/т, время аэрации 4,5 мин, время флотации 11 мин, расход аэрофлота 21,5 г/т, время перемешивания с медным купоросом 5 мин. Эксперимент с шестью факторами закончился после постановки 22 опытов.

Планирование экспериментов в области оптимума

Плохая моделируемость промышленного процесса в лабораторных условиях делает бессмысленным точное определение оптимума, поэтому в обогащательных исследованиях часто довольствуются опре-

делением оптимальной области методом крутого восхождения. Иногда, однако, оказывается целесообразным построение математической модели в виде квадратичного уравнения, так как только в этом случае можно рассчитать экстремум [18].

Для построения нелинейной модели факторный план с варьированием на двух уровнях оказывается недостаточным. В этом случае необходимо использовать план варьирования на 3—5 уровнях. При этом число степеней свободы ($f = N - 1$) должно быть не меньше, чем коэффициентов в уравнении регрессии.

Факторный план достраивается нулевой точкой (центр факторного пространства) и звездными точками на осях факторного пространства (рис. IV.4). Планы для исследования почти стационарной области описаны в работах [5, 7, 19, 20].

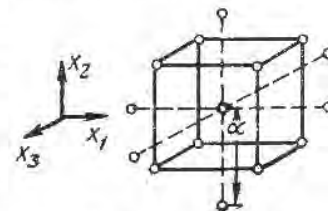


Рис. IV.4. Центральное композиционное планирование в трехмерном факторном пространстве

§ 5. Комбинаторные многоуровневые планы

Если эффекты взаимодействия малы, то вклад факторов в выходной параметр можно считать аддитивным:

$$Y = f_1(X_1) + f_2(X_2) + \dots + \Delta y_{\text{восп}} \quad (\text{IV.13})$$

В этом случае обработка результатов экспериментов по методу дисперсного анализа позволяет рассчитать вклад каждого фактора в дисперсию S_y^2 . Вычисление вклада факторов в дисперсию или в среднее значение выходного параметра будет наиболее достоверным, когда изменение факторов рандомизировано, т. е. для каждого уровня какого-либо фактора уровни остальных факторов в среднем равны нулю. Это обеспечивается для больших выборок случайным распределением уровней, а для малых — подбором плана эксперимента, как например ортогональные факторные планы.

Для многоуровневых изменений значения факторов полностью рандомизированные планы получают с помощью латинских и греко-латинских квадратов.

Латинским квадратом называется расположение $n \times n$ элементов в строки и столбцы, в которых каждый элемент встречается один раз. Например, латинский квадрат 3×3 :

$$\left. \begin{matrix} ABC \\ BCA \\ CAB \end{matrix} \right\} \quad (\text{IV.14})$$

Число латинских квадратов k зависит от n , и, следовательно, можно составить полностью рандомизированный экспериментальный

план на $N = n^2$ опытов для k факторов, каждый из которых должен изменяться на n уровнях.

Единственным ограничением, накладываемым на план, является равенство числа уровней для всех факторов. Возможны также неполноблочные планы (квадраты Юдена и др.), для которых это условие не обязательно. Уровни могут быть количественными или качественными.

Пример. Исследовалась флотированность четырех разновидностей кальцита при различных расходах собирателя (OIH), жидкого стекла, а также в зависи-

Таблица IV.9

Факторы и уровни их изменения в плане экспериментов

Расход OIH X_1		Расход Na_2SiO_3 X_2		Порядок проведения опыта X_3		Разновидности кальцита X_4	
код	г/т	код	г/т	код	очередность операций	код	№ образца
1	0	A	0	α	Na_2SiO_3 , OIH, флотация	I	4
2	100	B	500	β	Na_2SiO_3 , отмывка водой 30° С, OIH, флотация	II	3
3	200	C	2500	γ	Na_2SiO_3 , отмывка водой 90° С, OIH, флотация	III	2
4	400	D	5000	δ	Na_2SiO_3 , OIH, отмывка водой 30° С, флотация	IV	5

Результаты обработки экспери

Расход OIH, г/т, X_1	Σe (по цифрам)	Σe^2	Расход Na_2SiO_3 , г/т, X_2	Σe (по латинским буквам)	Σe^2	Σe (по латинским цифрам)	Σe^2
0	45,8	11,45	0	70,5	17,63	4790,25	
100	64,8	16,15	500	68,8	17,45	4872,04	
200	66,9	16,73	2500	68,0	17,0	4624,04	
400	76,8	19,20	5000	45,8	11,45	2097,64	

мости от последовательности подачи реагентов и отмывки. План, результаты экспериментов и обработка их методом дисперсионного анализа приведены в табл. IV.9—IV.12. Влияние каждого фактора при различных уровнях оценивается по средним значениям извлечений (табл. IV.11), а значимость каждого фактора — по его вкладу в дисперсию (табл. IV.12).

Таблица IV.10

Дисперсионный анализ латинского квадрата 4×4 для кальцитов 2, 3, 4, 5

Источник изменчивости	Число степеней свободы	Сумма квадратов	Средний квадрат	Критерий Фишера	Компоненты дисперсии
Расход OIH, г/т, X_1	3	125,73	41,58	3,71	$n\sigma_{X_1}^2 + \sigma_{\text{воспр}}^2$
Расход Na_2SiO_3 , г/т, X_2	3	115,55	38,52	3,43	$n\sigma_{X_2}^2 + \sigma_{\text{воспр}}^2$
Порядок проведения опыта X_3	3	242,30	80,77	7,20	$n\sigma_{X_3}^2 + \sigma_{\text{воспр}}^2$
Разновидности кальцитов X_4	3	76,03	25,34	2,25	$n\sigma_{X_4}^2 + \sigma_{\text{воспр}}^2$
Ошибка	6	67,29	11,22	—	$\sigma_{\text{воспр}}^2$
Итого	18	626,90	—	—	—

Таблица IV.11

ментов для кальцитов 2, 3, 4, 5

Порядок проведения опыта X_3	Σe (по греческим буквам)	Σe^2	Разновидности CaCO_3 X_4	Σe (по латинским цифрам)	Σe^2
Na_2SiO_3 , OIH, флотация	81,9	20,48	IV	59,8	14,95
Na_2SiO_3 , отмывка водой 30° С, OIH, флотация	66,9	16,73	III	64,6	16,15
Na_2SiO_3 , отмывка водой 90° С, OIH, флотация	66,5	16,63	II	52,9	13,23
Na_2SiO_3 , OIH, отмывка водой 30° С, флотация	38,8	9,70	V	76,8	19,20

Матрицы планирования и результаты экспериментов

№ опыта	Уровень фактора	Извлечение	№ опыта	Уровень фактора	Извлечение
1	1A α I	14,3	9	3D β III	12,0
2	2B β II	20,6	10	4C α IV	29,3
3	3C γ III	20,7	11	1B δ I	11,3
4	4D δ IV	9,0	12	2A γ II	21,4
5	2C δ II	7,7	13	4B γ IV	14,5
6	1D γ III	9,9	14	3A δ I	10,8
7	4A β IV	24,0	15	2D α II	14,9
8	3B α I	23,4	16	1C β III	10,3

§ 6. Оптимизирующие эксперименты на промышленных и полупромышленных установках

При переходе от лабораторных к промышленным условиям существенно изменяется масштаб обогатительных аппаратов и, следовательно, гидродинамика процессов, появляются циркулирующие промежуточные продукты, переформулируются критерии эффективности в связи с необходимостью получения кондиционных концентратов [12].

Поэтому исследование обогатимости и нахождение оптимальных значений факторов при работе на непрерывных промышленных и полупромышленных установках превращается в самостоятельную задачу.

Специфика промышленных экспериментов состоит:

в большем влиянии неучитываемых факторов, в первую очередь, в связи с худшим усреднением пробы руды, подвергаемой обогащению, т. е. с плохой воспроизводимостью экспериментов;

в изменении оптимальных условий при длительном экспериментировании вследствие изменения не только состава руды, но и износа и ремонта оборудования, качества реагентов и т. д.;

в необходимости выдавать кондиционную продукцию, не допускающая брака при экспериментировании, что заставляет сужать интервалы варьирования факторов;

в промышленных условиях опробуется большая масса материала, что уменьшает ошибку воспроизводимости. Кроме того, опыт может быть многократно повторен, если он отвечает условиям нормального промышленного процесса. Это отличие в какой-то степени статистически компенсирует первые три.

Описанные выше экспериментальные планы в принципе все могут быть использованы в промышленных условиях, если эксперимент подготовлен соответствующим образом [11]. Вся руда, подготовленная для исследования оптимальных условий, должна быть усреднена, значения факторов (расход реагентов, pH, плотность пульпы и т. д.) должны регулироваться автоматически с помощью надежных при-

боров. Условия для этого на некоторых фабриках имеются, и рандомизация опытов с дублированием позволяет находить оптимальные условия процесса.

В руководствах [15, 20] описываются планы, разбиваемые на фазы, позволяющие учитывать неоднородность руды. Принцип такого разбивания основан на дисперсионном анализе.

Однако более эффективны в промышленных условиях методы адапционной оптимизации, как например эволюционное и симплексное планирование.

Эволюционное планирование

Программа эволюционного планирования представляет собой систему последовательных экспериментов, поставленных по схеме факторного планирования.

Для этого план разбивают на отдельные фазы, состоящие из нескольких повторяющихся циклов. Каждый опыт в матрице планирования используется несколько раз для одного и того же набора уровней независимых переменных. Эти опыты образуют полный факторный эксперимент или дробную реплику от него. Число циклов n выбирают так, чтобы можно было выделить слабые сигналы на фоне шума; здесь используется обычный статистический метод, основанный на том, что ошибка среднего n независимых наблюдений в $\sqrt{n}$ раз меньше ошибки единичного измерения.

В каждой точке факторного плана находят средние значения параметра оптимизации. Для оценки рассеяния определяют среднеквадратичную ошибку параметров оптимизации и доверительные границы коэффициентов регрессии.

Поиск оптимума состоит в обеспечении движения системы к точке экстремума, руководствуясь величинами рассчитанных коэффициентов регрессии.

На основе изучения результатов, с учетом требований, которые желательно удовлетворить, и сведений о других факторах, влияющих на планирование, после завершения любого цикла можно прийти к альтернативным решениям:

изменить нулевую точку и, следовательно, сместить весь эксперимент;

изменить интервал варьирования переменных;

изменить независимые переменные, прежние оставить на выбранном оптимальном уровне и варьировать новые переменные.

Для того чтобы изучить более трех факторов, сначала выбирают две-три наиболее важные (по мнению исследователей) переменные. После того как на базе анализа их коэффициентов были сделаны все возможные улучшения процесса, переходят к другой группе переменных, включая новые, пока не исчерпается все множество интересующих переменных. При изучении переменных по группам теряется возможность обнаружить эффекты взаимодействия между переменными разных групп. Поэтому надо исследовать в одной группе

переменные, которые предположительно могут взаимодействовать. Кроме того, переменные, линейные коэффициенты которых, найденные в разных фазах планирования, значительны, периодически должны быть исследованы вместе.

Симплекс-планирование

Правильный симплекс — это множество $n + 1$ равноудаленных друг от друга точек в n -мерном пространстве. Для $n = 2$ это равносторонний треугольник, для $n = 3$ — тетраэдр и т. д. Правильный симплекс с центром в начале координат задается следующей матрицей в n -мерном пространстве:

$$\begin{vmatrix} k_1 & k_2 & \dots & k_{n-1} & k_n \\ -R_1 & k_2 & \dots & k_{n-1} & k_n \\ 0 & -R_2 & \dots & k_{n-1} & k_n \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & k_{n-1} & k_n \\ 0 & 0 & \dots & -R_{n-1} & k_n \\ 0 & 0 & \dots & 0 & -R_n \end{vmatrix} \quad (IV.15)$$

где

$$R_i = \sqrt{\frac{i}{2(i+1)}};$$

$$k_i = \frac{1}{i+1} \sqrt{\frac{i+1}{2i}};$$

$$i = 1, 2, \dots, n.$$

В матрице каждая строка соответствует одному из опытов серии. В столбцах указаны соответствующие значения факторов.

После построения исходного симплекса и проведения опытов анализируются результаты и выбирается вершина симплекса, в которой получено наименьшее значение параметра оптимизации. Для движения к оптимуму необходимо поставить опыт в точке, являющейся зеркальным отражением точки с минимальным результатом относительно противоположной грани симплекса. На рис. IV.5 показано геометрическое изображение траектории движения к оптимуму при применении симплексного метода. После проведения опытов № 1, 2 и 3 худшим оказался опыт № 3. Следующий опыт ставится в точке 4, которая образует с точками 1 и 2 новый правильный симплекс. Далее сопоставляют результаты опытов № 1, 2 и 4, наихудший результат получен в точке 1, она заменяется зеркальным отражением (точка 5) и т. д., пока не будет достигнута почти стационарная об-

ласть. Для определения условий проведения опыта в отраженной точке используют формулу

$$x_{ij}^{n+2} = \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij} - x_{ij}^*, \quad (IV.16)$$

где x_{ij}^{n+2} — координата новой точки;
 x_{ij}^* — координата наихудшей точки;

$\frac{2}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij}$ — средняя из координат всех точек симплекса, кроме плохой.

При применении симплексного планирования возможно положение, когда система симплексов начнет вращаться вокруг некоторого наиболее высокого значения параметра оптимизации, обусловленного ошибкой эксперимента, или в результате отражения наихудшей точки получена новая точка, которая в новом симплексе также является наихудшей.

В первом случае необходимо повторить опыт, дающий наибольшие результаты. Если значение параметра оптимизации подтвердится, то можно предположить, что точка находится в оптимальной области. Во втором случае нужно вернуться к исходному симплексу и строить зеркальное отражение точки со вторым наименьшим значением параметра оптимизации и т. д.

Симплексный метод позволяет на любом этапе исследования включать в экспериментирование еще один фактор, добавив всего одну точку к точкам, образующим исходный симплекс.

Существенно, что сравнение опытов можно производить не по одному параметру оптимизации, а по нескольким, эвристически ранжируя опыты по простой шкале: хорошо—средне—плохо и т. д.

Пример. Исследовалось влияние на извлечение цинка расхода бутилового саваногената и медного купороса (табл. IV.13).

При реализации опытов в трех вершинах треугольника худшим оказался опыт в вершине А.

Строим зеркальное отражение точки А:

$$A^* \begin{cases} x_1 = \frac{2(0,86+0)}{2} - 0 = 0,86; \\ x_2 = \frac{2(0,5+1)}{2} - 0 = 1,5. \end{cases}$$

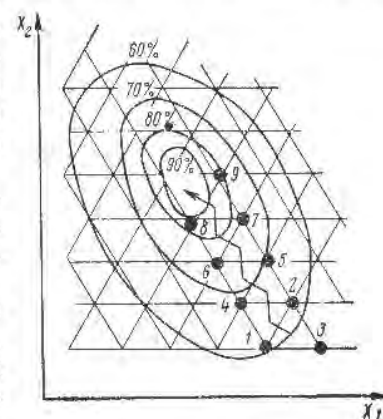


Рис. IV.5. Схема движения к оптимальной области симплексным методом

В новом симплексе $A*BC$ наименьшее значение получено в точке C . Строим зеркальное отражение этой точки.

В результате восьми опытов лучшие показатели получены в вершине A^{**} .

Таблица IV.13

Симплексное планирование для двух факторов

№ опы- тов	Исходный симплекс	Вершина симплекса, в которой ставится опыт	X_1		X_2		$\beta_{Zn},$ %	$\varepsilon_{Zn},$ %
			код	г/т	код	г/т		
1	ABC	A	0	30	0	50	29,2	80,1
2	ABC	B	0,86	39	0,5	60	34,5	83,3
3	ABC	C	0	30	1,0	70	36,2	82,7
4	ABC	A^*	0,86	39	1,5	80	36,9	86,5
5	$A*BC$	C^*	1,72	47	1,0	70	35,8	89,2
6	$A*BC^*$	B^*	1,72	47	2,0	80	37,0	90,8
7	$A*B^*C^*$	A^{**}	2,58	56	1,5	80	36,2	92,7
8	$A^{**}B^*C^*$	Центр симплекса	2,01	50	1,5	80	37,0	91,6

Раздел третий

ОТБОР ПРОБЫ И ЕЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

ГЛАВА V

ОТБОР ПРОБЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

§ 1. Виды проб полезного ископаемого

Большинство месторождений полезных ископаемых неоднородно и содержит руды различных типов, иногда требующие применения различных технологических схем или режимов обогащения. Например, руды окисленные и сульфидные, сплошные сульфидные и вкрапленные требуют различных степеней измельчения, условий флотации и т. д. Поэтому каждый из основных типов полезного ископаемого данного месторождения должен быть представлен отдельной пробой.

Взятие проб на месторождении обычно производится с участием геолога и обогатителя. Обоганитель должен непосредственно ознакомиться с характером залегания и условиями добычи руд и заранее учесть влияние этих условий на процесс обогащения, определить сортность руд с технологической точки зрения и установить необходимое количество типов проб.

Пробой называется взятая из общей массы порция материала, в которой сохраняются все определяемые качества всего материала, например содержание компонентов, гранулометрический состав, физические свойства, обогатимость. В зависимости от назначения выделяются пробы:

химические, предназначенные для определения содержания химических элементов в материале;

минералогические, предназначенные для определения вещественного состава, структурных особенностей руды, текстуры, характера ассоциаций минералов, их взаимного прорастания, крупности кристаллов, распределения и вкраплений ценных минералов;

гранулометрические — для ситового и седиментационного анализов, устанавливающих распределение частиц минерала по крупности;

технологические — для исследования на обогатимость.

На основании химического и минералогического анализов определяется необходимость выделения на месторождении отдельных технологических проб или составляется смешанная (средняя) технологическая проба из ряда частичных проб. Смешанная

проба составляется пропорционально замеченной одновременной добыче различных сортов руды и разубоживающей пустой породы.

Признаками, которые служат основанием для выделения типовых проб, являются:

1. Химический состав, в частности содержание основных или сопутствующих ценных компонентов. Руды богатые и бедные должны быть представлены отдельными пробами. Полезно взять отдельно пробу так называемых забалансовых руд, т. е. с содержанием металла ниже промышленного. Содержание вредных примесей (например фосфора, мышьяка и других в железных рудах) также сказывается на обогатимости.

2. Минералогический и в особенности рациональный, или фазовый, состав. Если имеются руды, содержащие окисленные и сульфидные минералы цветных металлов, то они должны быть представлены отдельными пробами.

3. Вмещающие породы, если они различны. Например, свинцовые руды, залегающие в одних участках с известняками или с преобладанием известняков, а в других связанные с силикатами, баритом и другими минералами, могут требовать различных способов и условий для их обогащения.

4. Физическая характеристика проб, в частности по крупности. Пробы руд из горизонтов, подвергшихся процессам окисления с образованием значительного количества глин, охр и т. п., должны быть взяты отдельно от руд массивных, твердых. Чаще всего глинистые руды наряду с массивными встречаются в железных, марганцевых, медных и фосфоритных месторождениях.

5. Текстура, т. е. пространственная связь рудных минералов и их агрегатов в рудной массе, а также структура руд в тех случаях, когда она определяет крупность включений минералов.

К особым типам руд, отличающимся по вышеуказанным признакам, нужно относить только такие, которые при принятой или запроектированной для рудника системе горных работ могут быть выданы при массовой добыче обособленно, с тем чтобы в случае необходимости можно было бы применить к ним иную схему или иной режим обогащения.

§ 2. Способы опробования месторождений

В зависимости от массы пробы для данного участка и поверхности обнажения рудного тела, доступной для взятия пробы, применяют различные способы взятия проб [1—4, 6].

При луночном (точечном) способе опробуемая поверхность выработки покрывается сеткой, узлы которой являются точками взятия проб. Сетка может быть ромбическая (рис. V.1, а) квадратная (рис. V.1, б) и прямоугольная (рис. V.1, в). Число точек взятия проб зависит от равномерности оруденения и величины опробуемой поверхности. Чем больше точек опробования, тем меньше ошибка пробоотбирания.

Сетка должна охватить и ту часть пустой породы или непромышленной (забалансовой) руды, которая при принятой системе горных работ попадет в руду. Если разубоживания почему-либо избежать, то необходимо отдельно взять пробу пород лежащего всякого бока. В некоторых случаях такую пробу пустой породы можно использовать в лаборатории для разубоживания руды, если рудная проба по содержанию металла окажется значительно богаче, чем руда в месторождении.

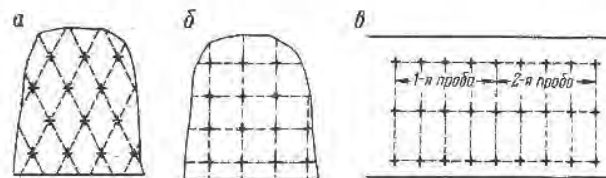


Рис. V.1. Луночный (точечный) способ взятия проб. Сетка расположения точек опробования:

а — ромбическая; б — квадратная; в — прямоугольная

При малой площади обнажения рудного тела, например в забое по простираанию маломощной жилы, и достаточном числе точек лунки практически должны соединяться в борозды. В этом случае нужно пользоваться бороздовым способом. Как и при всяком

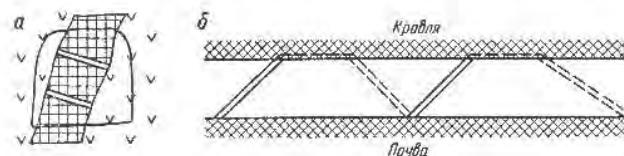


Рис. V.2. Бороздовый способ взятия проб. Расположение борозд:

а — прямолинейно-поперечное, б — спиральное

методе взятия проб, при опробовании бороздой в пробу должны попасть все компоненты в том же соотношении, в каком они представлены во всей массе рудного тела. Поэтому направление борозд должно совпадать с направлением наибольшей изменчивости по составу. Борозды проводят так, чтобы расстояния между ними были равны, а сечения борозд одинаковы.

В зависимости от характера месторождения борозды могут быть проведены различно.

Борозды проводят: прямолинейно-поперечные (рис. V.2, а), продольные (см. рис. V.1, в, если точки заменить бороздами), круговые или кольцевые, когда борозда проводится по стенкам, кровле и почве забоя, проходящего всем сечением в мощном рудном теле; спиральные (рис. V.2, б) — в горизонтальной или вертикальной выработке при

неравномерном распределении составляющих по длине выработки. Шаг спирали должен быть тем меньше, чем неравномернее распределены рудные компоненты.

Существуют механизированные устройства для отбора бороздовых проб. Например, пневматический пробоотборник УП-1М отбирает пробу при проходке горно-разведочных выработок. Ширина борозды при этом составляет 50 мм, глубина 30 мм, производительность 2—3,2 м/ч.

Спиральное или кольцевое бороздовое опробование при значительной длине выработки целесообразнее заменить луночным с расположением лунок по кольцам или по спирали с сохранением равных расстояний между лунками при равном объеме лунок.

Почва забоя обычно не опробуется; если же нужно взять пробу из почвы, то последняя должна быть очищена задиркой, а вода отведена. Если подлежащая отбору из данной выработки проба по массе велика, а площадь взятия пробы мала, то проба берется задиркой сплошным слоем по всей поверхности обнажения рудного тела. Если глубина снимаемого слоя больше 20 см, то задирка переходит в валовое взятие пробы, при котором толщина (глубина) вынимаемого слоя руды может достигать больше 1 м, а масса пробы — нескольких тонн.

Размер лунки при точечном опробовании, поперечное сечение борозды и глубина заделки определяются не только массой пробы, но и крупностью материала пробы, необходимого для исследования. Крупность же материала для исследования зависит от крупности кристаллов ценных компонентов.

Для большинства проб массой не меньше 100 кг крупность кусков в пробе должна быть 25 мм. Поэтому для крупнокристаллических полезных ископаемых с неравномерно распределенной вкрапленностью глубина лунки или борозды должна быть не меньше 25 мм, лучше всего, если она будет находиться в пределах 50—100 мм. Для тонковкрапленных руд глубина лунки может быть от 10 до 25 мм. Ширина борозды обычно больше глубины и составляет около 100 мм.

При отбойке проб настиляется брезент по почве выработки с таким расчетом, чтобы вся отбиваемая руда падала на брезент и вошла в пробу. Если проба берется в старых выработках, то перед взятием пробы поверхность рудного тела должна быть очищена от налетов и продуктов окисления.

Отбойка проб производится при мягких рудах кайлом, при твердых — киркой или зубилом и молотом. На рис. V.3 показана последовательность работы при взятии проб бороздой. При луночном опробовании или при опробовании задиркой возможна отбойка проб взрыванием коротких шпуров, обеспечивающих разрыхление руды в точке взятия пробы. Можно отбойку пробы производить также пневматическим молотком.

Когда месторождение разведывают дробовым или алмазным бурением, материалом для испытаний могут служить керны. Так как для опробования обычно используют только половину керна, то другую

его половину можно использовать для исследования на обогатимость. Для этого достаточно взять те керны (не смешивая их), которые характеризуют отдельные типы руд данного месторождения, отличающиеся рациональным составом, содержанием ценных или вредных компонентов или вмещающей породой.

Взятые для исследования керны должны быть снабжены паспортом. Когда вещественный состав кернов недостаточно изучен, то в виде отдельных проб нужно взять керны, представляющие участки месторождения как по простиранию, так и по падению. После предварительного анализа их можно объединить соответствующим образом в меньшее число проб для исследования на обогатимость.

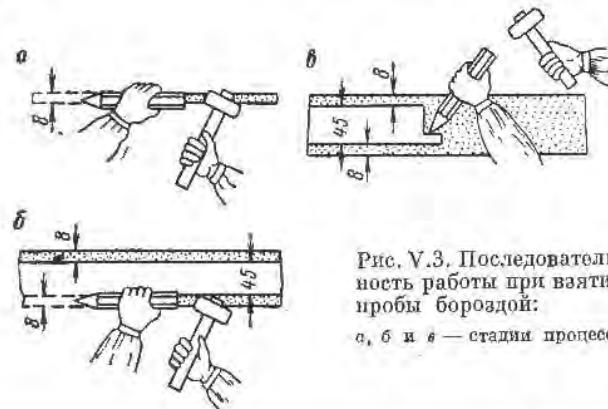


Рис. V.3. Последовательность работы при взятии пробы бороздой:

а, б и в — стадии процесса

Масса керновой пробы для простых руд может быть около 10—20 кг, для более сложных — несколько больше.

Современные буровые установки для геолого-разведочных работ снабжены специальными устройствами для сохранения и подъема керна на поверхность, например эжекторным колонковым снарядом КС-112М, колонковым снарядом КС-132К. Для извлечения проб из обводненных скважин, особенно россыпных месторождений, применяется механический пробоотборник МП-5.

Способ взятия пробы из отвала зависит от его размеров, формы, характера материала и ценности полезного ископаемого.

Простым и дешевым способом отбора проб из отвалов является способ поверхностного вычерпывания, который обеспечивает достаточную для проведения исследовательских работ (но не для определения действительного содержания ценного компонента) точность опробования. При этом способе по всей поверхности отвала проводят ряд параллельных основанию отвала линий на расстоянии 0,5 м одна от другой (самая нижняя на расстоянии 0,25 м от основания отвала) и на эти линии в шахматном порядке наносят точки на расстоянии, например, 2 м друг от друга. В намеченных точках перпендикулярно поверхности отвала (или штабеля) выкапывают

лопатовой лямки глубиной около 0,5 м и со дна ямок берут в пробу число лопат материала, пропорциональное расстоянию по вертикали до основания отвала.

Если отвал представляет собой долго лежавшие сульфидные руды и на основании исследования отвальной руды нужно будет дать схему обогащения подлежащих добыче свежих сульфидных руд

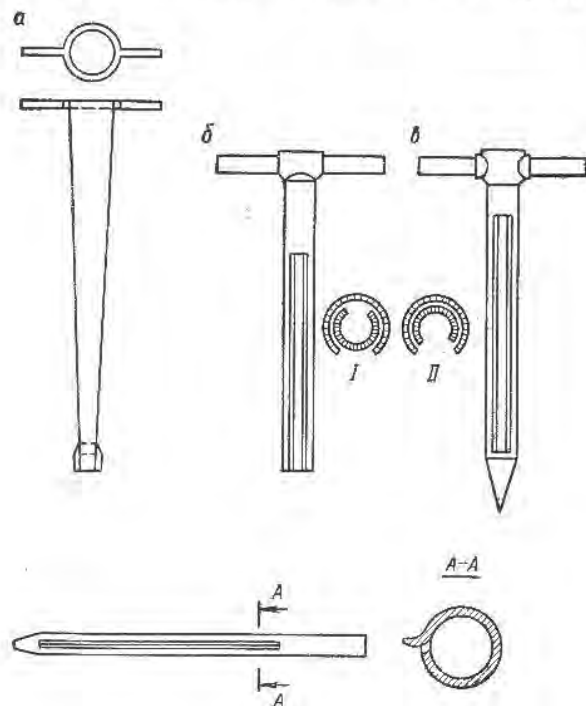


Рис. V.4. Трубчатые пробоотбиратели:

а — конический; б — цилиндрический глухой; в — цилиндрический с запорной трубой; г — с заборной лопастью

этого же месторождения, то в пробу нужно отобрать наиболее крупные куски руды, не подвергшиеся окислению, а мелочь взять отдельной пробой. Если отвал представляет собой тонкоизмельченный материал, например хвосты от обогащения прежних лет, то пробу берут на всю глубину отвала шупом. На поверхность отвала наносят сетку с расстоянием между линиями сетки 1—2 м или больше, и пробы берут в узлах сетки.

Опробовательные шупы в простейшем виде (рис. V.4, а) представляют собой отрезок конической трубы с ручкой на верхнем конце; длина трубы должна быть достаточной для захвата пробы на всю глубину отвала. Труба постепенно вдавливается по вертикали в отвал, причем вырезаемый ее нижним острым концом столбик мате-

риал входит в трубу и заполняет ее. После погружения трубы на заданную глубину она извлекается и материал из нее выгружается. Если материал не сыпуч (влажен и липок), то при палиции некоторой жесткости трубы благодаря силе трения при ее извлечении он не выталкивается, и в пробу войдет столб материала, равный глубине забоя. Если же материал сыпуч и при извлечении трубы высыпается, применяют шуп другой формы (рис. V.4, б, в, г).

На работающем руднике проба рядовой руды того или иного забоя для исследования может быть отобрана из отбитой и лежащей в забое руды, из вагонетки и из железнодорожного вагона. В первом случае на поверхности лежащей в забое руды намечается несколько точек, из которых отбираются куски (типичные) руды. Число кусков из одной точки определяется массой частной точечной пробы; это может быть один или несколько более мелких кусков. Масса частной пробы, умноженной на число точек взятия пробы, определит общую массу пробы из данного забоя. При нескольких работающих забоях из каждого забоя в общую пробу должны быть взяты пробы пропорционально запасу руд, представляемых каждым забоем.

Проба из вагонеток отбирается рукой, совком или лопатой. Из отдельных вагонеточных проб составляют общую пробу. При взятии пробы из железнодорожных вагонов на поверхность руды в вагоне наносится сетка с прямоугольными ячейками. Отбор проб производят в узлах сетки вычерпыванием. При перевозке в вагоне происходит сортировка руды, и мелочь, отличающаяся от крупнозернистой части по содержанию ценных компонентов и количеству растворимых солей, просеивается между крупными кусками на дно вагона; поэтому при вычерпывании нужно обеспечить правильное соотношение между мелочью и кусковым материалом.

Число узлов сетки зависит от размера вагона, числа вагонов, необходимой массы пробы и может быть равно 4—12 и больше. Если в точке взятия пробы оказываются крупные куски, от них отломком отбивается такой кусок, который по массе примерно соответствует требуемой массе пробы из одной точки.

При исследовании руд текущей добычи на действующей обогатительной фабрике пробы для исследования целесообразно отбирать после последней стадии дробления. Пробу следует брать в течение нескольких смен, т. е. от возможно большего тоннажа.

Проба отбирается отсеканием потока материала в течение короткого промежутка времени, например при разгрузке руды с ленточного конвейера. Отсекание производится специально приспособленным сосудом в плоскости, перпендикулярной потоку, с равномерной скоростью по всему сечению потока.

Масса одной отсечки должна быть возможно меньше, а число отсечек (общее) возможно больше. Обычно представительные пробы отбираются отсечками через каждые полчаса в течение 5—10 смен.

Пробы руд текущей добычи на руднике и на фабрике можно отбирать для исследования только в том случае, если после окончания исследования руды данного качества не будут выработаны.

В противном случае для исследования нужно брать пробы из горно-подготовительных выработок, с участков, которые подлежат выдаче к концу исследований.

Если проба подлежит пересылке на далекое расстояние, она должна быть упакована в металлические запаянные банки или в плотные деревянные ящики, сделанные из досок толщиной 20—25 мм и вмещающие 50 кг руды. Ящики должны обвязываться проволокой или обиваться полосовым железом. При отправке пробы навалом в вагонах полы и стенки последних должны быть плотными, а пол чисто выметанным. Во избежание потерь мелочи, обычно имеющей повышенное содержание металлов, пол вагонов должен быть застлан.

Каждая проба должна иметь паспорт, содержащий описание места и методы взятия, а также метода подготовки пробы. Во избежание отправки пробы случайного (нетипичного) состава рекомендуется сделать предварительный химический анализ дубликата пробы для определения содержания основных компонентов, характерных для данного типа руды, и результаты анализа внести в паспорт пробы.

§ 3. Масса представительной пробы

Различают массу пробы достаточную и необходимую. Первое условие должно обеспечить количество материала, достаточное для проведения исследования. Обычно проба берется с запасом, т. е. вдвое больше. Достаточная масса пробы зависит от содержания ценных компонентов, цели исследования и крупности материала, необходимой для процесса обогащения. Для предварительного исследования на обогатимость методом флотации достаточно 25—50 кг, для законченного лабораторного исследования руд цветных металлов 200—500 кг, для бедных молибденовых, вольфрамовых, руд редких металлов 500—1000 кг. Для испытаний на укрупненной лабораторной установке необходимо 2—5 т руды.

Полупромышленные испытания с пробами более крупного тоннажа целесообразнее всего производить на самом месторождении с рядовой рудой текущей добычи и местной водой.

Материал, поступающий на лабораторное исследование, должен иметь размеры частиц не крупнее 50 мм для сульфидных руд и руд, обогащающихся гравитационными методами; для остальных руд материал может быть и более мелким.

Необходимая или минимальная масса пробы должна обеспечить ее представительность, т. е. качественное и количественное соответствие всей массе руды данного типа.

Представительность проб определяется не только массой пробы, но и числом точек взятия проб. Поэтому нельзя брать пробу в одной точке обнаженной поверхности рудного тела в данной выработке; пробы должны быть взяты по всей поверхности обнажения рудного тела, доступной для отбора проб. Проба, взятая на той или иной

выработке, должна войти в общую пробу частью, пропорциональной массе руды, представляемым данной выработкой. При составлении проб взятия проб следует исходить из запасов руд по отдельным участкам и наметить необходимую массу пробы с каждого участка.

Минимальная масса пробы зависит от следующих факторов: крупности и формы кусков, плотности минералов, равномерности распределения зерен извлекаемых компонентов в опробуемом материале, содержания этих зерен, требуемой точности опробования.

Массу проб определяют по эмпирической формуле

$$q = ka^d, \text{ кг}, \quad (V.1)$$

d — диаметр максимальной частицы, мм;

k и a — эмпирические коэффициенты (табл. V.1).

k и a в уравнении (V.1) для данной руды можно определить экспериментально. Для этого из пробы крупностью — d , мм, т. е. отсеянной через сито с отверстиями d , выделяют n одинаковых кусков массой q , готовят из них пробу для химического анализа и определяют содержание элемента в каждой пробе: $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$.

Таблица V.1

Значения k и a по данным К. Л. Пожарицкого, Н. В. Барышева, П. Л. Каллистова [1—3] и др.

Выраженность	Тип руды	k	a
Равномерная	Медные порфировые, колчеданские, полиметаллические, мышьяковые, редкометалльные	0,06	1,8
Равномерная, но со склонностью к переизмельчению извлекаемого минерала	Руды тяжелых цветных металлов	0,06	1,8
Содержание извлекаемого компонента сопоставимо с содержанием породы	Бокситы, железные руды	0,06	1,8
Равномерная	Молибденовые, ртутные, медные, порфировые, сурьмяные, свинцово-цинковые	0,1	2,0
Равномерная, со склонностью к переизмельчению извлекаемого минерала	Руды редких металлов	0,1	2,0
Крупная неравномерная	Молибденитовые, шесзитовые, вольфрамитовые, ртутные, касситеритовые	0,18	2,25
Равномерная	Ртутные	0,15	2,0
Неравномерная	Бериллиевые, тантало-ниобиевые	0,05	2,0
Мелкая равномерная	То же	0,1	2,0
Средняя равномерная	Золотые	0,2	2,0
Средняя неравномерная	То же	0,4	2,0
Крупная и средняя неравномерная	» »	0,8—1,0	2,0

Рассчитывают $\bar{\alpha}$ и S_{α}^2 по формулам (III.2) и (III.4), а затем оценивают вероятную ошибку опробования по (III.9). Считая, что $\Delta\alpha$ не должно превышать ошибки химанализа m , полагают $\Delta\alpha = m$ и определяют минимальное число проб n по формуле (III.10).

Общая масса пробы

$$Q_1 = q_1 n_1 = k d_1^3. \quad (V.2)$$

Аналогично определяют Q для материала крупностью d_2 :

$$Q_2 = q_2 n_2 = k d_2^3. \quad (V.3)$$

Решая совместно уравнения (V.2) и (V.3), находят k и a .

К. Л. Пожариком составлены также таблицы и номограммы для определения минимальной массы проб (табл. V.2).

Таблица V.2

Масса отбираемой пробы (кг) в зависимости от наибольшего диаметра частиц в пробе и равномерности крапленности руд (по К. Л. Пожарикому [3])

Диаметр частиц, мм	Вкрапленность			Диаметр частиц, мм	Вкрапленность		
	равномерная	нравномерная	весьма неравномерная крупная		равномерная	нравномерная	весьма неравномерная крупная
20	15,0	40,0	160,0	3	0,45	0,9	2,5
10	4,0	10,0	35,0	2	0,2	0,4	0,9
8	2,5	6,0	20,0	1	0,06	0,1	0,18
5	1,2	2,5	7,0				

Теоретически обоснованная формула минимальной массы пробы выводится на основе выборочного метода математической статистики [4, 8].

В зависимости от неоднородности пробы дисперсия S^2 , очевидно, будет увеличиваться с уменьшением порций. Д. А. Краснов показал [5], что максимального значения S^2 достигнет тогда, когда порции состоят из отдельных зерен. В этом случае

$$S^2 = \frac{\alpha(1-\alpha)}{n}. \quad (V.4)$$

Масса пробы для химического анализа

$$q = n d_{cp}^3 = 10^4 d_{cp}^3 \frac{t^2(1-\alpha)}{m^2 \alpha}, \text{ кг}, \quad (V.5)$$

где d_{cp} — средний диаметр частиц, мм;

n и t — определяются по уравнению (III.10);

$m = \frac{\Delta}{\alpha} 100$ — относительная погрешность химанализа, %.

Обычно m известно и зависит от метода анализа, вида определяемого элемента и его содержания.

минералогического анализа

$$q = 10^4 d_{cp}^3 \delta \frac{t^2(1-\alpha_V)}{m^2 \alpha_V}, \quad (V.6)$$

δ — средняя плотность материала;

α_V — объемная доля определяемого минерала в выборке;

m — относительная погрешность минералогического определения.

Из тех же соображений выведены формулы для подсчета массы пробы при наличии сростков, с учетом степени неравномерности крапленности и гранулометрической характеристики материала [5].

Практические расчеты по формулам Д. А. Краснова показывают, что минимальная масса пробы оказывается, как правило, завышенной. Это происходит потому, что величина дисперсии S^2 взята максимально возможной, соответствующей крайней степени неравномерности крапленности, а не фактическая.

Для определения минимальной массы пробы с использованием статической дисперсии и оценки неравномерности материала можно воспользоваться методом, описанным на стр. 90. Оценка неравномерности для проб различного объема проведена Г. П. Сальниковым [9]. Пусть порции массой q_1 , отличающиеся по своему составу, нормально распределены с дисперсией S_1^2 . Составим из этих порций n равных, больших в n раз порций $q_2 = q_1 n$. Содержание компонентов в этих порциях оценивается одним и тем же средним значением и, согласно с теорией вероятности, также нормально распределено с дисперсией $S_2^2 = \frac{S_1^2}{n}$. Тогда

$$n = \frac{q_1}{q_2} = \frac{S_2^2}{S_1^2} \text{ или } \frac{q_1 S_1^2}{\alpha} = \frac{q_2 S_2^2}{\alpha} = N = \text{const.} \quad (V.7)$$

Экспериментально определенная величина N при любых значениях q для данного материала, содержащего в среднем α , % компонента, будет стабильной характеристикой его неоднородности. Масса представительной пробы определяется по формуле

$$q = \frac{N t^2}{\Delta^2}. \quad (V.8)$$

Если дисперсия $S_{\text{восп}}^2$, обусловленная ошибкой химанализа, сопоставима по величине с дисперсией распределения S_p^2 , то экспериментально определяемая дисперсия S_1^2 является суммой двух составляющих. Тогда дисперсия распределения определится как разность

$$S_p^2 = S_1^2 - S_{\text{восп}}^2. \quad (V.9)$$

Для химического и пробирного анализов необходима проба массой около 0,5 кг (с дубликатом) крупностью — 100 мкм. Для того же исходную пробу методически сокращают с соблюдением зависимости между массой отбираемой пробы и диаметром наибольших частиц.

§ 4. Подготовка пробы к исследованию

Перед исследованием пробы на обогатимость из нее выделяют материал для химического, ситового и минералогического анализа, а также для определения некоторых физических свойств (плотность, объемная масса, относительная твердость и др.).

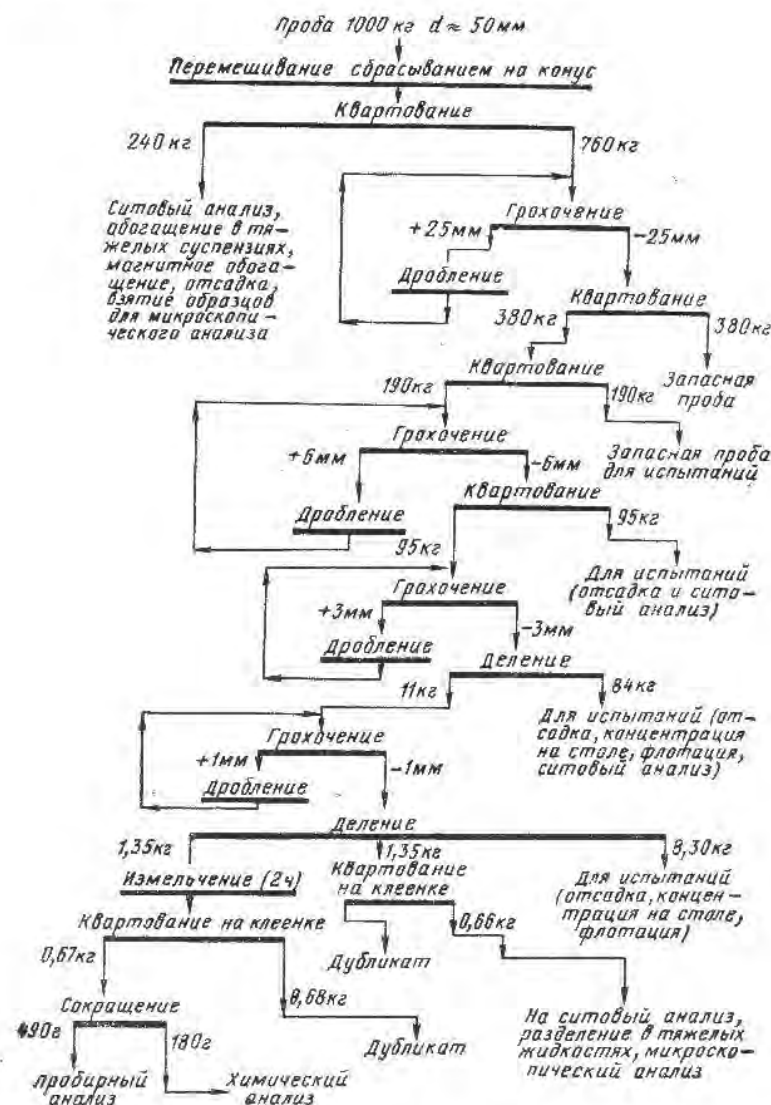


Рис. V.5. Примерная схема сокращения пробы

При выделении пробы для химического анализа попутно отбирают пробу для ситового анализа исходной руды. Процесс сокращения по существу является отбором пробы от пробы и производится с соблюдением правил опробования и расчета минимальной массы пробы.

В последнее время появились автоматизированные установки для разделки проб. Например, установка для обработки геологических проб УОГП Феодосийского механического завода разделяет пробы массой до 20 кг с выдачей представительных химических проб массой 50—150 г. Производительность УОГП по измельчению до 200 кг/ч, расход воды на одну пробу 15 л.

При составлении схемы сокращения пробы учитывается также необходимая крупность материала для исследований на обогатимость. При исследовании на обогатимость гравитационными методами (обогащение в тяжелых суспензиях, отсадка) начальная крупность материала может быть около 50—25 мм, а методом флотации — около 3 мм. В первом случае дробить нужно только минимально необходимую часть пробы путем увеличения числа стадий дробления между операциями сокращения; во втором случае можно большую часть или весь материал (если проба мала) сразу раздробить до 3 мм.

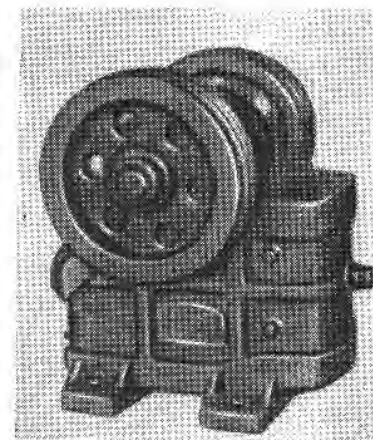


Рис. V.6. Лабораторная щековая дробилка

Примерная схема сокращения пробы со вспомогательными операциями показана на рис. V.5. Отбор пробы включает перемешивание, сокращение и дробление в замкнутом цикле с грохочением.

Дробление до 10 мм обычно производят в лабораторной щековой дробилке размером 100×150 или 100×60 мм (рис. V.6), а от 10 до 3 мм или даже до 1 мм — на валках размером 125×150 мм или 200×75 мм (рис. V.7).

Измельчение пробы с частицами крупностью 1 или 3 мм, отобранной для химического или пробирного анализа (обычно массой не больше 2,5 кг), можно производить в лабораторной шаровой мельнице до получения материала с частицами крупностью — 10 мкм. В некоторых случаях после предварительного измельчения в дисковом истирателе (рис. V.8) от измельченного материала без дополнительного перемешивания отбирают пробу для анализа, которую целесообразнее всего доизмельчать в вибрационном истирателе Механобра (рис. V.9).

Перемешивание производят только перед сокращением методом квартования или вычерпывания. В первом случае перемешивание

производится сбрасыванием на конус, а во втором — перекачиванием на клеенке.

Сбрасывание на конус состоит в том, что материал лопатой (или совком) высыпается на вершину кучи, принимающую форму конуса,

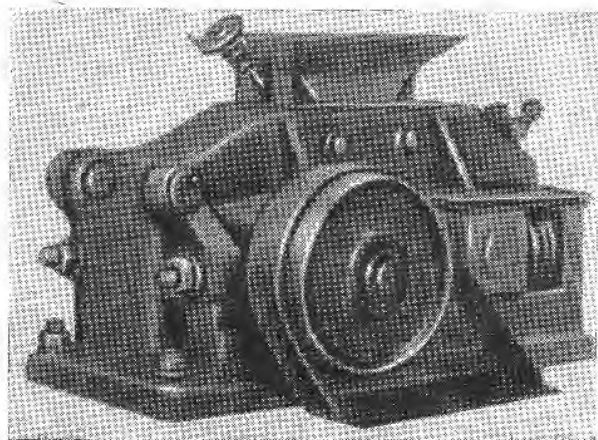


Рис. V.7. Лабораторная валковая дробилка с гладкими валками

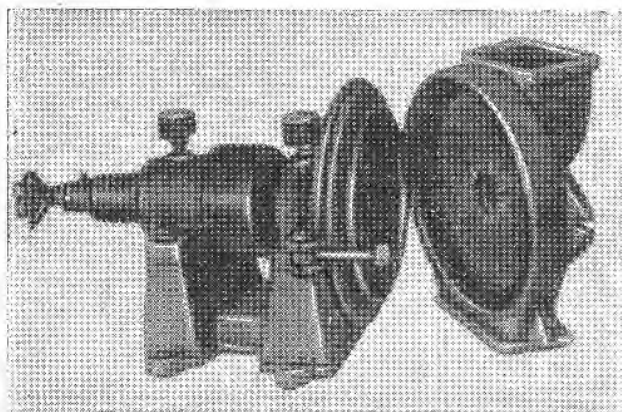


Рис. V.8. Дисковый истритель (диаметр диска 175 мм)

и равномерно распределяется во все стороны. Оставшуюся на месте мелочь тщательно заметают и сбрасывают также на вершину конуса. После этого узкую деревянную доску (для малых порций линейку) кладут на вершину конуса (параллельно основанию конуса) и вдавливают ее в материал примерно на ширину доски. Затем, сохраняя

положение доски параллельным первоначальному и, следовательно, параллельным основанию, двигают доску в одну сторону. При этом зажимаемый доской материал будет распределяться по боковой поверхности половины конуса. Затем доску в том же положении двигают в противоположном направлении и сдвигают вторую половину материала с вершины конуса на боковую поверхность другой половины усеченного конуса. После этого положение доски изменяется на 90°. Операцию разравнивания повторяют до тех пор, пока не получат удобный для квартования слой руды, который должен быть не больше 100—150 мм и не меньше диаметра наибольших частиц материала.

Разравнивать конус можно лопатой, постепенно передвигая материал от оси конуса по радиусам к периферии.

Квартование производят после разравнивания кучи: ребром той же доски на слое материала вдавливают две взаимно перпендикулярные борозды, пересекающиеся в проекции вершины конуса; этим вся куча делится на четыре части. Затем две противоположные четверти соединяют вместе; они составляют половину пробы. Одна половина пробы отбрасывается, а с другой половиной операции сбрасывания на конус и квартования повторяются до тех пор, пока не получится проба массой, соответствующей диаметру наиболее крупных частиц материала по табл. V.2. Наблюдающаяся при сбрасывании на конус сегрегация материала, вызванная неравномерным скатыванием более крупных и мелких частиц, не оказывает существенного влияния, если сбрасывание материала лопатой на вершину конуса производится со всех сторон, а разравнивание материала — описанным выше способом.

Небольшие пробы с частицами крупностью меньше 10 мм сокращают рифленным делителем (рис. V.10). Лаборатория должна иметь набор рифленных делителей разного размера.

Для небольших проб (до 5 кг) тонкого материала применяют перемешивание на клеенке с последующим его сокращением вычерпыванием. При этом материал высыпает на середину клеенки кучкой, затем поднимают клеенку за один угол и пересыпают материал в направлении к противоположному углу; после этого клеенку поднимают за другой соседний угол и материал снова перекачивают и т. д.

Для хорошего перемешивания нужно сделать около 100 перекачиваний. В конце перемешивания материал перекачивают к центру клеенки и получившуюся кучку разравнивают на клеенке тем же

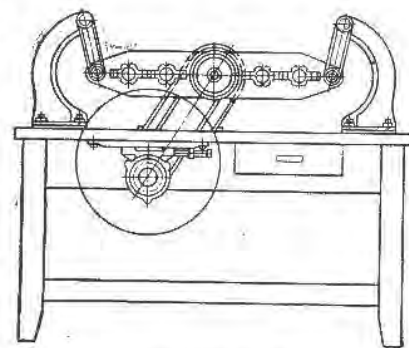


Рис. V.9. Вибрационный истритель Мехалобра

способом, каким производится разравнивание конуса. Полученный тонкий слой материала делят на квадраты и необходимую пробу набирают вычерпыванием материала из вершин квадратов или из их середины. Вычерпывание производят до два шпателем или совочком.

Перемешивание проб можно осуществлять также путем двух-трехкратного просеивания через сито с отверстиями размером, в 2—3 раза больше максимального диаметра частиц.

Механическое перемешивание также осуществляется в барабанах лабораторных шаровых мельниц или специальных смесителях.

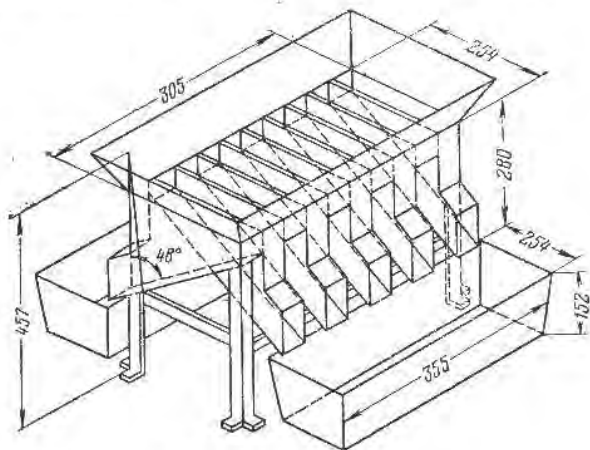


Рис. V.10. Рифленый делитель

Рифленый делитель также можно использовать для перемешивания, если после деления пробы вновь соединить и пропустить через делитель.

Из проб, содержащих ковкие включения, например самородное золото, выделяют шлихи и обрабатывают их отдельно [7].

Пробы маркируются с указанием в паспорте пробы наименования продукта, места отбора, даты отбора, массы и других необходимых сведений.

ГЛАВА VI

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Минералогический анализ, необходимый для исследования на обогатимость, должен проводить инженер-обоганитель. Только в специфических случаях прибегают к помощи минералога-специалиста. В процессе минералогического изучения обоганитель получает представление о руде как об объекте обогащения, диагностирует слагаю-

щие руду минералы, определяет их количество, форму и размер зерен. Существенным также является изучение характера сростаний минералов, т. е. морфологические особенности, наблюдаемые макро(структура) и микроскопически (текстура).

Для идентификации минералов применяют ряд инструментальных методов, позволяющих определить их физические и химические свойства, такие как отражательная способность, цвет в отраженном свете, явления поляризации, внутренние рефлексы, твердость, магнитность и электропроводность. Существенное значение при диагностике некоторых минералов имеют также растворимость химическими реактивами и установление химического состава определяемого минерала с помощью микрохимических реакций [10].

§ 1. Микроскопический анализ

Микроскопический анализ позволяет выяснить состав рудных компонентов и определить их взаимное прорастание. Для простых монометаллических руд можно ограничиться просмотром под бинокулярной лупой руды, рассеянной по классам, при увеличении от $\times 10$ до $\times 40$.

Минералогическое количественное изучение классов ситового анализа дает возможность определить крупность прорастания и количество сростков в каждом классе.

Макроскопический анализ кусочков руды, предварительно обмытых водой, если они замазаны шламами, производится невооруженным глазом или с помощью карманной лупы.

Анализ простых монометаллических руд можно производить с порошковыми препаратами. Имеется несколько способов количественного минералогического анализа порошков. Наиболее простым и в то же время чрезвычайно трудоемким является подсчет зерен каждого минерала свободных и в сростках, с указанием примерного объема минерала в последних, например $1/2$ зерна, $1/4$, $1/8$ и т. д. Для такого определения тщательно отобранную небольшую пробу данного класса насыпают на стекло, на котором нанесена сетка с квадратными делениями, и разравнивают в виде монослоя. Стекло перепосят на столик бинокулярной лупы. В каждом квадрате сетки подсчитывают зерна. Если в результате подсчета получилось n зерен данного минерала и n_1 зерен пустой породы, то общее число зерен $N = n + n_1$, а объемное содержание данного минерала

$$V = \frac{n}{N} 100, \% \quad (VI.1)$$

Для перевода в массовые проценты нужно знать плотность минерала δ и плотность руды δ_p . Весовое содержание минерала

$$M = \frac{V\delta}{\delta_p} \quad (VI.2)$$

Предпочтительнее способы, при использовании которых не считают не все зерна, а только зерна определяемого минерала. К таким способам относятся точечный способ и способ стандартного препарата.

При точечном способе порошок (не тоньше 50 мкм) насыпают на стекло и разравнивают вторым стеклом, положенным сверху. В результате получается ровная, параллельная нижнему стеклу поверхность порошка. Препарат ставят на столик микроскопа и в окуляр микроскопа вставляют сетку, имеющую известное число узлов (точек пересечения линий), равное u . На занятой сеткой, просматривают один за другим все узлы. Отмечают только узлы, занятые определяемым минералом, причем отдельно отмечают свободные зерна и сrostки, с указанием объема определяемого минерала в сrostках. Когда все поле просмотрено, стол с препаратом передвигают и просматривают следующие поля. Чем больше просмотрено полей, тем точнее будут результаты [14].

После подсчета зерна всех полей суммируются. Пусть численность их n , а просмотрено всего m полей, число узлов сетки u ; тогда общее число узлов или просмотренных точек $um = N$.

Объемное содержание минерала V и весовое M определяют по формулам (VI.1) и (VI.2).

Способ стандартного препарата основан на том, что число зерен на 1 см^2 поверхности порошка величина постоянная при постоянной крупности материала и одинаково плотной упаковке зерен. Если знать общее число зерен на определенной поверхности порошка, например в квадрате $10 \times 10 \text{ мм}$, то для определения содержания данного минерала достаточно сосчитать только число его зерен на этой поверхности [11].

Пользуясь величинами средних диаметров, можно подсчитать количество зерен на 1 см^2 для разных классов ситового анализа по формуле

$$N = \left(\frac{10}{d_{cp}} \right)^2. \quad (\text{VI.3})$$

При низком содержании минерала приходится просматривать большую поверхность и готовить несколько препаратов со стандартной поверхностью.

Для приготовления препарата с постоянной поверхностью можно вырезать 1 см^2 из миллиметровой бумаги и наклеить его на одну сторону предметного стекла. Затем поверхность чистой стороны стекла, соответствующую заклеенной, смазать глицерином. На другое стекло насыпать тщательно отобранную пробу материала, придать ей ровную поверхность стеклом и затем наложить на эту поверхность стекло, смазанное глицерином. Смазанная поверхность покроется слоем порошка толщиной в одно зерно. Приготовленный таким образом препарат просматривают под микроскопом или биноклем и подсчитывают зерна определяемого минерала.

Для крупных классов приходится просматривать десятки препаратов, для тонких классов — достаточно одного-двух.

Эти методы определения минерала в порошках применимы и к простым рудам, в которых ценный минерал отличается по цвету от остальных.

В полиметаллических рудах определять минералы в порошковом материале под биноклем более трудно. Поэтому микроскопический анализ полиметаллических руд целесообразнее проводить со шлифами в отраженном свете. Для подготовки рудных шлифов из общей пробы отбирают наиболее характерные образцы размером $2 \times 2,5 \text{ см}$. Образец обтачивают на горизонтальном чугунном круге с влажным карборундом крупностью $-0,2 + 0,1 \text{ мм}$.

После того как получилась ровная площадка, обтачивают край шлифа под углом примерно 60° к поверхности шлифа и образец тщательно промывают. Затем образец шлифуют на другом круге более тонким карборундом крупностью $-0,1 + 0,05 \text{ мм}$ и продолжают шлифовать на 1 мип, снова тщательно промывают и шлифуют около 30 с карборундом крупностью $-0,05 + 0,01 \text{ мм}$.

Гладкую поверхность шлифа полируют на круге (горизонтальном или вертикальном), обтянутом бильярдным сукном, муслином или бархатом. Сначала полируют окисью алюминия с зернами крупностью $0,02 \text{ мм}$. При окончательном полировании нужно пользоваться порошком крупностью $0,001 \text{ мм}$. Для этого применяют магнетит — окись магния (храпнуть в плотно закрытой стеклянной банке водой), если минералы мягче, чем магнетит. При твердых минералах для полирования используют окись хрома (крокус).

Для очень мягких минералов, как халькозин, свинцовый блеск, применяют черный магнитный крокус — окись железа ($98\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$).

Для приготовления шлифов из порошков, а также из рыхлых материалов необходимы цементирующие вещества. В качестве таких применяются бакелит, канадский бальзам, смесь, состоящая из 20 г шеллака, 90 г смолы и 45 мл скипидара, и белый зубной цемент [14, 15].

С целью изучения рудных минералов в отраженном свете применяются поляризационный микроскоп и рефлектор для получения вертикально падающего света, называемый опак-иллюминатором [10], который ввинчивают между тубусом микроскопа и объективом.

Опак-иллюминаторы ОИ-8 и ОИ-9 с поляридом можно использовать в комбинации со штативом любого поляризационного микроскопа (рис. VI.1).

Существуют специальные минералогические микроскопы. Стойки этих микроскопов могут перемещаться в вертикальном направлении, что позволяет изучать не только шлифы, но и штучные минералы.

Для работы с большими увеличениями, и особенно при изучении микроструктуры руд и сплавов, применяются горизонтальные и вертикальные микроскопы.

Большие горизонтальные металлографические микроскопы МИМ-3, МИМ-8 и вертикальные микроскопы МИМ-7 дают максимальное увеличение до $\times 1350$. С помощью этих микроскопов можно изучать

полированные шлифы как в светлом и темном поле, так и в отраженном поляризованном свете. Микрофотографирование можно проводить на пластинках размером 13×18 , 9×12 и 6×9 см.

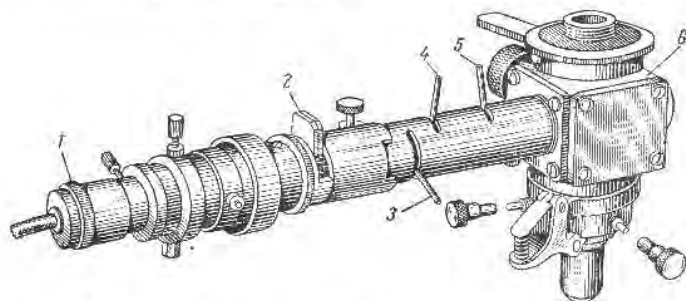


Рис. VI.1. Опак-иллюминатор ОИ-8:

1 — осветительное устройство (лампочка); 2 — светофильтр; 3 — поляризатор (поляроид); 4 — полевая линза; 5 — присовая диафрагма; 6 — opak-иллюминатор с призмой и стеклянной пластиной

Микроскопы МИН-6 (рис. VI.2) и МИН-8 позволяют проводить исследования как в отраженном, так и в проходящем поляризованном свете.

Более совершенна модель микроскопа МИН-9 (рис. VI.3). Этот микроскоп удобен тем, что столик при работе всегда находится в горизонтальном положении.

Объектом для исследования руд в отраженном свете служат полированные шлифы (апилифы). При изучении прозрачных и полупрозрачных минералов иногда применяют прозрачно-полированные шлифы, которые одновременно можно изучать в проходящем свете.

Полированные шлифы пластилином или воском прикрепляют к толстому покровному стеклу или металлической пластинке. Параллельность верхней полированной плоскости шлифа и плоскости пластинки достигается с помощью ручного пресса (рис. VI.4).

Физические характеристики идентифицируемых минералов определяют сопо-

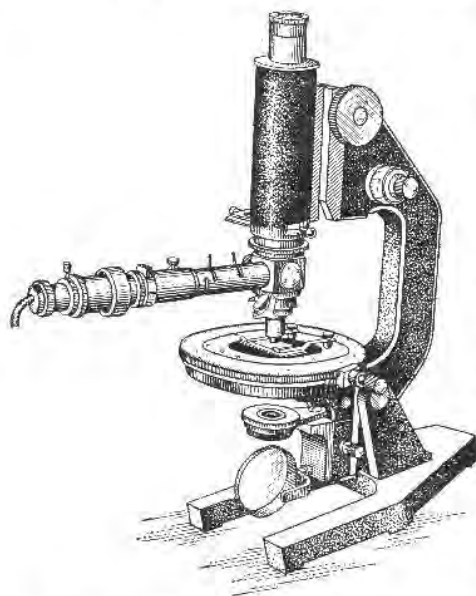


Рис. VI.2. Минераграфический микроскоп МИН-6 с ОИ-8

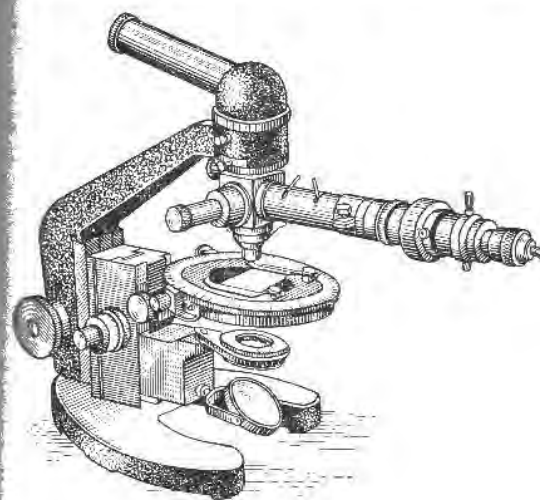


Рис. VI.3. Минераграфический микроскоп МИН-9 с ОИ-8

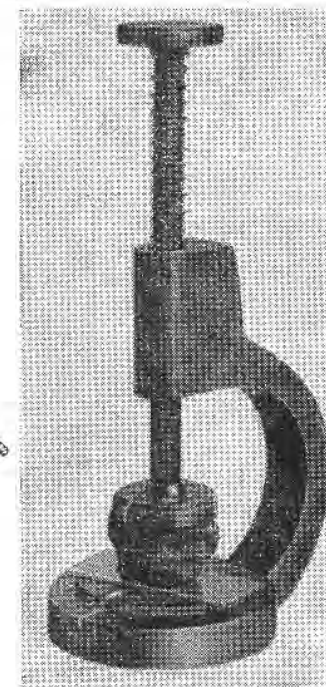


Рис. VI.4. Ручной пресс для монтировки шлифов

в отраженном свете облегчается применением красного, желтого и зеленого светофильтров.

Для наблюдения поляризации у минералов в отраженном свете применяют обычные поляризационные микроскопы, снабженные opak-иллюминаторами с поляризатором.

Поляризованный отраженный свет применяется для определения, является ли изучаемый минерал изотропным или анизотропным. Внутри диагностических групп определяется также и степень поляризации — анизотропные, сильно анизотропные и слабо анизотропные.

Изучая в отраженном свете прозрачные и полупрозрачные минералы (в полированных шлифах), можно часто наблюдать внутренние рефлексии — отражения света от внутренних частей минерала.

При изучении прозрачных и полупрозрачных минералов в отраженном свете при скрещенных николях одновременно улавливаются лучи, отраженные от полированной поверхности минерала, и лучи, отразившиеся изнутри минерала. Характер этих типов лучей легко установить, если постепенно поворачивать анализатор от 0 до 90°. Свет, отраженный от полированной поверхности, постепенно гасится анализатором, в то время как лучи света, отразившиеся изнутри минерала, не гасятся. При этом отчетливо выявляется их окраска.

Твердость минералов в полированных шлифах под микроскопом в отраженном свете определяют следующими методами:

путем царапания полированной поверхности минералов иглами определенной твердости;

по характеру рельефа минералов в полированных шлифах;

по качеству полировки минералов в шлифе.

§ 2. Люминесцентный анализ

Применение люминесценции в минералогическом анализе основано на способности многих минералов светиться под действием ультрафиолетовых лучей или потока электронов (катодная люминесценция) [12]. Индивидуальность спектров люминесценции и высокая чувствительность метода позволяют обнаружить и диагностировать мельчайшие включения минералов, а также присутствие на их поверхности некоторых реагентных покрытий. Известно около 150 люминесцирующих минералов, многие из которых светятся одинаковым цветом. Кроме того, образцы одного и того же минерала могут светиться различными цветами или даже отдельные образцы одного и того же минерала могут в зависимости от месторождения и генезиса светиться или не светиться.

Люминесцирующими минералами являются апатит, барит, берилл, гипс, доломит, кальцит, касситерит, кварц, киповарь, полевые шпаты, рутил, сподумен, сфалерит, флюорит, шеелит, циркон и др.

Люминесценция кристаллов характеризуется положением в спектре полос излучения и полос возбуждения. Возбуждаемость люминесценции является характеристикой, определяющей оптимальную длину волны света, при поглощении которого осуществляется максимальный выход люминесценции. Обычно полосы возбуждения располагаются в ультрафиолетовой, а иногда и в видимой области спектра. Положение полос возбуждения нередко совпадает с полосами поглощения, если процессы поглощения света и возбуждения люминесценции происходят на одних и тех же типах центров. В отличие от поглощения спектры возбуждения являются более тонкой характеристикой, чувствительной к низким содержаниям примесей — активаторов люминесценции. Положение в спектре полос излучения соответствует энергии излучения, являющейся разностью между поглощенной энергией и энергетическими потерями. Центрами излучения являются обычно такие элементы-примеси, точечные дефекты или их группы, которые служат центрами погло-

щения. Однако нередко центры поглощения и излучения пространственно разобщены. Интенсивность излучения позволяет определять точно малые концентрации центров излучения. По совокупности спектров возбуждения люминесценции и спектров излучения можно судить о структуре центра свечения, количестве типов центров свечения и их относительном содержании.

Катодная люминесценция осуществляется в стеклянной или бонитовой трубке, из которой отсасывается воздух до 10^{-2} — 10^{-3} мм рт. ст. Высокое напряжение подается на алюминиевый диск, который является катодом трубки. Внутри трубки на подставке устанавливается образец, свечение которого наблюдают непосредственно или через бинокляр.

Источником ультрафиолетового излучения являются ртутно-кварцевые лампы.

Для измерения спектров излучения люминесценции и спектров возбуждения люминесценции применяется спектрофотометрическая установка МГУ, блок-схема которой приведена на рис. VI.5. Источником возбуждающего люминесценцию света служит ксеноновая

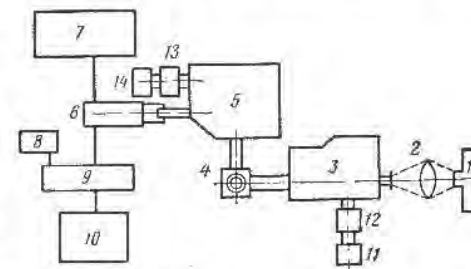


Рис. VI.5. Схема спектрофотометрической установки

лампа ДКСШ-500 1 сверхвысокого давления постоянного тока, обладающая интенсивным непрерывным излучением в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной области света. Через конденсорную линзу 2, фокусирующую свет лампы на входную щель двойного кварцевого монохроматора ДМР-4 3, обеспечивающего монохроматичность возбуждения, монохроматичный пучок света направляется на образец, расположенный в виде порошка или кристаллов в специальной кювете 4 у выходной щели. Люминесцентное свечение образца направляется на входную щель универсального монохроматора УМ-2 5. Приемником люминесцентного свечения после его разложения призмой УМ-2 служит фотоэлектронный умножитель ФЭУ-39 6, питание которого обеспечивается высоковольтным стабилизированным выпрямителем ВС-22 7. Фототок после усиления 9 и стабилизации 8 регистрируется самопишущим потенциометром ЭПП-09 10. Изменение угла поворота призм монохроматоров с заданной скоростью производят вращением барабанов 12 и 13 моторами 11 и 14.

При измерении спектров возбуждения люминесценции съемка обеспечивается вращением барабана монохроматора ДМР-4, а барабан монохроматора УМ-2 устанавливается на длину волны, соответствующей максимумам полос излучения. Для измерения спектров излучения люминесценции барабан ДМР-4 последовательно устанавливается в положение, отвечающее длине волны максимумов той

или иной полосы возбуждения, а барабан монохроматора УМ-5 приводится в движение.

Идентификация спектров проводится по положению максимумов узких полос путем сопоставления с литературными данными по спектрам люминесценции [12].

§ 3. Химические методы диагностики минералов

При диагностике минералов в отраженном свете применяют травление и реакции кристаллохимического и капельного анализа на отдельные элементы. При определении карбонатных минералов большое значение приобрели реакции пленочного анализа, а при диагностике минералов в окисленных рудах — фазовый анализ, который проводят с помощью отпечатков и капельного анализа [10].

Распознавание зерен отдельных минералов при просмотре под лупой или микроскопом может быть затруднено вследствие очень небольшого различия в их окраске; кроме того, некоторые минеральные зерна могут иметь несвойственную им окраску вследствие образования поверхностных пленок, например гидроокислов железа и др. В этих случаях для усиления разницы в окраске минералов можно прибегнуть к поверхностным пленочным реакциям, создающим специфическую окраску поверхностей минералов.

При полировке шлифов образуется тонкая (толщиной в тысячные доли миллиметра) аморфная пленка из минералов, составляющих шлиф. Таким материалом заполняются тонкие трещинки в минералах. При воздействии на шлиф растворителя вначале растворяется аморфная пленка и обнаруживается структура минералов агрегата. Дальнейшее действие растворителя выражается в различном разъедании поверхности минерала, уничтожающего выявленную вначале структуру. Кроме того, вслед за растворением могут образоваться осадки различного цвета (призрающие пленки) [10].

Наиболее часто применяются следующие реактивы: HNO_3 , HCl , HCN , FeCl_3 , HgCl_2 , KCl , KOH (NaOH). Первые два применяются в виде концентрированных, а остальные — 20%-ных растворов. Раствор наносится в виде капли на поверхность шлифа тонкоотжиганной пипеткой непосредственно под микроскопом при увеличении до $\times 80$.

Результаты пленочных реакций описаны в специальной литературе (определителях) [10].

Большое значение имеет фазовый минералогический анализ, основанный на избирательном растворении определенных минералов. Необходимо заметить, что один и тот же минерал может обладать существенно различной растворимостью, зависящей от степени кристаллическости зерен, их размера, а также присутствия изоморфных примесей.

В табл. VI.1 приведены области применения микрохимических реакций.

Таблица VI.1

Области применения микрохимических реакций фазового анализа

Химическое исследование шлифов, образцов, и прилифовок	Диагностика минералов в полированных шлифах	Изучение микровключений	Документация закономерностей площадного распределения минералов, содержащих определенные химические элементы в шлифе, зерне и прилифовке
Реакции			
Капельного анализа на фильровальной бумаге	1. Диагностическое травление	1. Микропленочного анализа на коллоидной пленке и целлофане	1. Отпечатков на фотобумаге
Пленочного анализа (окрашивания) на поверхности минералов, шлифов, образцов, зерен и прилифовок	2. Микрокапельного анализа на фильровальной бумаге	2. Микропленочного анализа на фильровальной бумаге	2. Пленочного анализа (окрашивания) на поверхности шлифа, прилифовки, зерна и шлифового образца
Отпечатков на фотобумаге	3. Электрографического анализа в капилляре	3. Отпечатков на фотобумаге	
	4. Микропленочного анализа (окрашивания) на поверхности минералов		
	5. На коллоидной и целлофановой пленках		
	6. Отпечатков на фотобумаге		
	7. Кристаллохимического анализа		

§ 4. Измерение размеров минеральных включений

Размер вкрапленности определяется с помощью окулярного микрометра (рис. VI.6, а), цена делений которого определяется по объективному микрометру (рис. VI.6, б). Цена деления объективного микрометра 0,01 мм.

На приготовление брикетов для количественного анализа по шлифам из порошков идет материал, который по составу близок к средней пробе. Поэтому шлифами из порошкового материала можно пользоваться и для ориентировочного количественного анализа с помощью следующих методов.

Точечный метод. На шлифе намечают линию, например, одной из питей окуляра, совпадающей с направлением движения

столика микроскопа. По этой линии при движении шлифа в одном направлении через равные промежутки берут точки (отрезки линии примерно равны среднему диаметру зерен) и отмечают, на какой минерал эти точки падают. Подсчет проводят по нескольким линиям. Одинаковые отрезки намечают с помощью окулярного микрометра или делений окулярной сетки. Число точек для каждого минерала пропорционально объемному содержанию минерала. Для перевода в весовые отношения нужно ввести поправку на плотность. Если

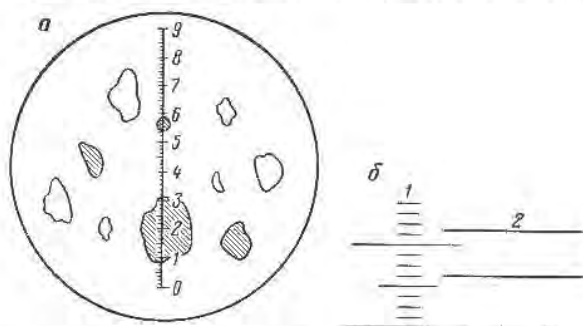


Рис. VI.6. Измерение и подсчет зерен на шлифе с помощью линейного окуляра микроскопа:

а — вид в окуляторе; б — сравнение делений объективного 1 и окулярного 2 микрометров

числа точек соответствующих минералов n_i , а их плотность δ_i , то весовые количества

$$M = \frac{n_i \delta_i \cdot 100}{\sum_i n_i \delta_i}, \%,$$

где δ_p — плотность исходного порошка [41].

Л и н е й н ы й м е т о д. Шлиф передвигают и по определенной линии на шлифе замеряют длину минеральных зерен, пересекаемых данной линией. Измерение производится с помощью окулярной сетки или окулярного микрометра в любых единицах длины. Очень удобен для этой цели интегральный столик ИСА. Для каждого минерала отводится отдельный винт. С помощью этих винтов столик передвигается на длину отрезка, приходящегося на данное минеральное зерно; счетчики регистрируют общую длину отрезков для каждого минерала.

М е т о д с т а н д а р т н о г о п р е п а р а т а. Количественное содержание минералов в шлифе устанавливается визуальным сравнением с заранее приготовленными эталонными кружками, на черном фоне которых имеется определенное количество белых фигур. Относительное количественное содержание минерала в шлифе устанавливается по данным сравнения, проводимым по всему шлифу (9—12 полей).

Микроскопические методы оценки размеров (включая обычную и электронную микроскопию) являются наиболее универсальными и даже арбитражными. Нижняя граница зерен, которые могут еще быть измерены микроскопом, определяется его предельной разрешающей способностью, равной $\lambda/2n \sin \alpha$, где λ — длина их волны, n — показатель преломления среды между объективом и покровным стеклом, α — половина угла входящего конуса лучей. С увеличением n при применении иммерсионных жидкостей разрешающая способность оптического микроскопа в видимом свете улучшается с 0,28 до 0,18 мкм. Электронную микроскопию применяют для частиц размером 0,001—10 мкм.

Число частиц, которое должно быть промерено, определяется задаваемой точностью анализа. Если суммарное число сосчитанных частиц равно N , то относительная вероятная ошибка в анализе равна $\pm \sqrt{N}/N$ при $\sqrt{N}/N = 0,05$, $N = 400$ частиц.

Необходимо отметить, что наиболее точно нужно подсчитывать относительную долю крупных частиц, так как при переходе от числа частиц к весовой функции распределения вклад крупных частиц самый большой и пропорционален кубу размеров. Поэтому ошибка измерения содержания крупных частиц определяет точность градулометрического анализа в целом.

Для получения статистически правильных результатов при анализе под микроскопом частиц минералов, имеющих неправильную форму, для которых трудно дать точное и простое выражение размеров, применяют следующие способы.

Размер частицы измеряют в одном направлении независимо от ее положения в поле зрения. Существуют горизонтальная, вертикальная и диагональная разбивка на «строки». За размер частиц принимают: случайный диаметр; наибольшую протяженность частицы; среднее арифметическое или среднее геометрическое из результатов замеров частицы в двух направлениях; находят по программам диаметр равновеликого круга. Последний способ предпочтительнее, так как его результаты сопоставимы с результатами седиментационного анализа, в котором также определяется эквивалентный (стоксовский) диаметр.

Когда измерение производится методом сравнения площади поперечного сечения каждой частицы в поле микроскопа с одним из нумерованных кругов (рис. VI.7), то записывается количество частиц, наиболее соответствующее определенному кругу. Затем поле частиц меняют и повторяют процесс измерения до тех пор, пока не будет получено достаточное количество частиц в определенном диапазоне размеров. Метод сравнения является более точным и быстрым, и результаты его более близки к результатам измерений, полученных при седиментации. Для пересчета частичных концентраций в весовые (массу) чаще всего пользуются простым соотношением, в котором массу фракции принимают равной массе среднего по размеру зерна, умноженной на число частиц в этой фракции. Однако такой расчет не является точным для фракций с широким интервалом размеров

частиц, и нужно пользоваться для получения весового распределения формулой

$$P_k = \frac{n_k \frac{X_{k+1}^4 - X_k^4}{X_{k+1} - X_k}}{\sum_{i=0}^l n_i \frac{X_{i+1}^4 - X_i^4}{X_{i+1} - X_i}},$$

где l — число интервалов;
 n_i и n_k — число частиц, сосчитанных в i -ом и k -ом интервалах;
 X_{k+1} или X_{i+1} — диаметр наибольших частиц в интервале;
 X_k или X_i — диаметр наименьших частиц в интервале.

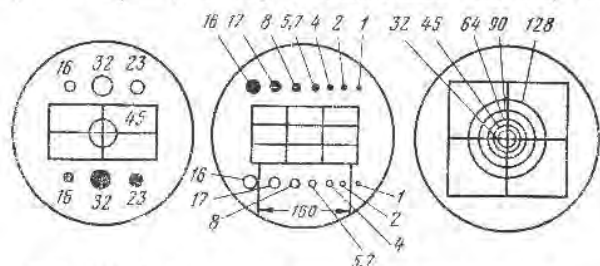


Рис. VI. 7. Различный тип сеток для подсчета размера частиц (диаметр кругов, мкм)

В последнее время получили распространение методы, облегчающие технику счета частиц.

Полуавтоматические установки [20] освобождают наблюдателя от счетной работы (рис. VI.8). Оператор видит изображение образца, спроектированного с негатива. С помощью микрометрического винта он передвигает визир от одного края частицы к другому. Сидящий на оси винта барабан с зубцами при вращении винта посылает импульсы, количество которых пропорционально величине частицы.

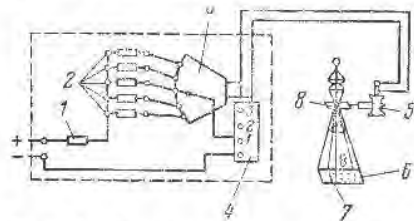


Рис. VI.8. Схема полуавтоматического прибора:

1 — общий счетчик; 2 — счетчики; 3 — источник; 4 — микрометрическое управление; 5 — импульсная группа; 6 — экран; 7 — визир; 8 — негатив

дующий образец разбивается на 17 классов телефонным искателем ШИ-17. С помощью этой установки один человек может измерить до 1000 частиц в 1 ч [20].

Фирмой «Казелла» в Англии выпускается прибор для автоматического подсчета функции распределения частиц по разме-

рам (рис. VI.9). Предел измерения установки 1—200 мкм. Принцип работы прибора следующий. Стандартное предметное стекло с диспергированным образцом расположено на платформе, которая совершает возвратно-поступательное движение под объективом микроскопа по синусоиде, проходя 5 мм на 100 качаний. Частица, проходя под объективом, изменяет освещенность щели, а следовательно, и фотокатода, вызывая в цепи импульс напряжения, величина которого пропорциональна величине частицы. Число импульсов и их величина регистрируются счетчиком и амплитудным дискриминатором. Последовательно увеличивая порог дискриминации, подсчитывают число частиц, начиная с самых мелких и кончая самыми крупными. По сравнению с визуальным подсчетом размер частиц занижается на 5—6%. Время, затрачиваемое на просчитывание образца прибором, составляет 4—6 мин.

В настоящее время разрабатывается несколько вариантов приборов для автоматического подсчета, основанных на принципе развертки бегающим лучом. Однако широкого внедрения эти приборы еще не нашли.

Данные минералогического количественного анализа сопоставляются с результатами химического определения содержания элементов. Содержание минералов в пробе можно вычислить по стехиометрическим соотношениям элементов в формулах минералов. Затруднения возникают тогда, когда один элемент входит в несколько минералов. Если при этом невозможно составить определенную систему балансовых уравнений по нескольким элементам, приходится прибегать к фазовому химическому анализу.

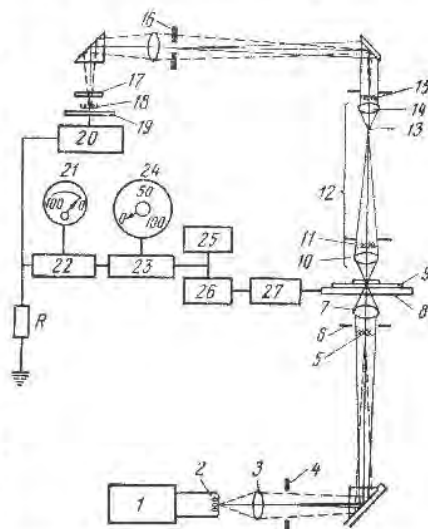


Рис. VI.9. Принципиальная схема автоматического прибора фирмы «Casella»:

1 — стабилизатор питания лампы; 2 — нить лампы; 3 — конденсатор; 4 — диафрагма; 5 — изображение нити лампы; 6 — подплатформенная диафрагма; 7 — конденсатор; 8 — платформа; 9 — предметное стекло; 10 — объектив; 11 — изображение нити лампы; 12 — увеличение; 13 — первичное изображение объекта; 14 — окуляр; 15 — изображение нити лампы; 16 — щель U-образной формы и плоскость изображения; 17 — фильтр средней плотности; 18 — изображение нити лампы; 19 — фотокатод; 20 — электронный умножитель; 21 — счетчик; 22 — усилитель; 23 — дискриминатор; 24 — регулировка дискриминатора; 25 — счетный прибор на декадных; 26 — контроль засветки; 27 — контроль движения платформы

§ 5. Специальные виды анализа

Термический анализ. Метод фазового анализа для водных и карбонатных минералов основан на измерении объема газов, выделяющихся при нагревании минералов. Поскольку температура диссоциации минералов различна, непрерывное взвешивание навески минерального порошка в процессе нагревания и определение убыли массы в зависимости от температуры позволяет получить характерную термограмму.

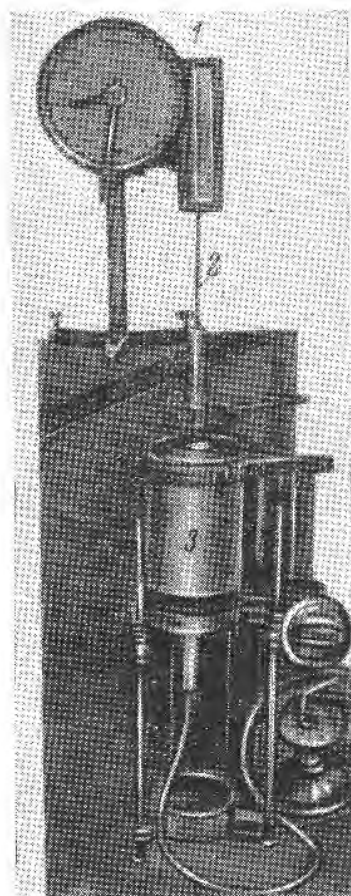


Рис. VI.10. Установка для динамического взвешивания при термическом анализе

массу и, вычитая массу проволоки с тиглем, определяют массу пробы. Затем через кварцевую трубу, в которой помещается тигель и которая проходит через печь, снизу начинают пропускать углекислый газ, а через 10—15 мин, когда воздух из печи вытеснен, включают электрический ток в обмотку печи. Показания весов запи-

сывают через 1 мин до окончания опыта. Закончив опыт, рассчитывают массу пробы за каждый интервал времени и потерю массы в процентах от начальной массы пробы. График строят, откладывая по оси ординат суммарные потери массы, а по оси абсцисс — время нагревания (рис. VI.11).

Для более полного представления о характере происходящих в процессе нагревания реакций необходимо иметь так называемые дифференциальные кривые нагревания.

Суть дифференциального метода заключается в том, что поведение образца при нагревании сравнивается с поведением эталона, не испытывающего при нагревании никаких превращений. Сравнение производится с помощью дифференциальной термопары, которая

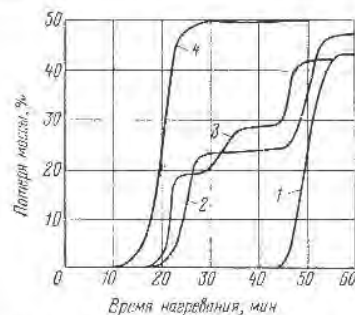


Рис. VI.11. Кривые потери массы карбонатов при нагревании в атмосфере углекислого газа:

1 — анкерит; 2 — доломит; 3 — кальцит; 4 — магнезит

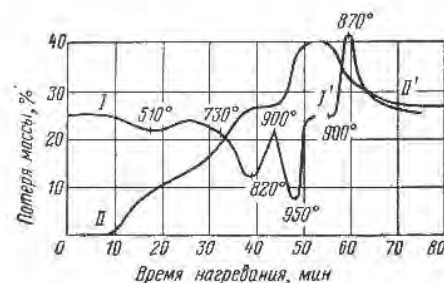


Рис. VI.12. Дифференциальные кривые нагревания I и охлаждения I' и кривые изменения массы II и II' для синтетической смеси FeCO_3 , CaCO_3

представляет собой две термопары с горячими спаями в образце и эталоне, включенные навстречу одна другой. Если температура образца и эталона изменяется одинаково, то термоэлектродвижущие силы взаимно компенсируются. В случае же различия в температурах эталона и образца гальванометр покажет ток, величина и направление которого зависят от отставания или опережения в нагреве образца. Измеряя ток, получаем количественную характеристику разности температур, которую можно представить в виде кривой, отложив по оси абсцисс время нагревания, а по оси ординат — разность температур, т. е. показания дифференциальной термопары (рис. VI.12).

Одновременно на той же диаграмме можно дать и кривую температура — время, чтобы определить, какой температуре соответствуют изменения дифференциальной кривой. По характеру изменений можно судить о характере реакций, происходящих в процессе нагревания вещества: понижение температуры свидетельствует об эндотермической реакции (поглощение тепла), повышение — об экзотермической (выделение тепла). Расшифровка кривых производится по эталонным кривым для различных минералов.

В качестве самопишущего прибора можно использовать пирометр Курнакова; однако более удобными являются электронные потенциометры и другие, менее чувствительные к вибрациям и не требующие такой тщательности в установке приборы. В качестве датчика кривой потери массы используются автоматические весы [13].

Термический анализ необходим при изучении полезных ископаемых, содержащих глины, водные силикаты, карбонаты, бораты, сульфаты и гидроокислы тяжелых металлов. Потеря минералами различных видов воды происходит при разной температуре: гигроскопическая влага удаляется при 100°C ; охры теряют воду при $150\text{--}250^{\circ}\text{C}$; различные карбонаты диссоциируют также при разной температуре; экзо- и эндозффекты реакций диссоциации, окисления и восстановления, превращения и другие различны, и сравнение тепловых площадей пик на термограммах исследуемого вещества и эталонов позволяет определить характер реакции.

Радиография. Макрорадиография применяется для диагностики изучения текстурно-структурных особенностей радиоактивных минералов и руд.

Для получения радиографий в полной темноте лист рентгеновской пленки (чувствительностью «XX» или «X») кладут на гладкую поверхность; на нее накладывают шлифы так, чтобы их полированные стороны плотно прилегали к пленке. После того как все объекты уложены на лист рентгеновской пленки, отмечают номера шлифов. Контур шлифов лучше всего сделать методом засвечивания: на небольшое время на расстоянии 0,5 м от стола, на котором лежит материал, включается слабый источник света. При этом вся поверхность пленки, не прикрытая плотно прилегающими полированными поверхностями шлифов, засвечивается; в результате контуры шлифов могут быть точно совмещены с радиографией.

Затем пленку с наложенными шлифами убирают в светонепроницаемый ящик для экспозиции. Время экспозиции зависит от радиоактивности минералов. Оно колеблется от нескольких часов до нескольких суток. По истечении этого срока шлифы снимают с пленки, затем (в полной темноте) проявляют и фиксируют.

Для определения текстуры минеральных зерен и распределения компонентов в гетерогенном объекте небольшой образец шлифуют до тоненькой пластинки — прозрачного шлифа. При прохождении рентгеновских лучей через шлиф получается довольно резкое тепловое изображение зерен различных компонентов вследствие их различной способности к поглощению лучей. Сила излучения подбирается таким образом, чтобы обеспечить наиболее сильное поглощение одним из компонентов и тем самым создать наиболее контрастное изображение на фотопластинке, эмульсия которой находится в непосредственном контакте с образцом.

При подготовке шлифов хрупкие образцы должны быть предварительно пропитаны цементирующим веществом, например бакелитом или канадским бальзамом. Образец сечением $2,5 \times 2,5 \text{ см}^2$ срезают алмазным диском или пилой, придают ему плоскую форму, затем

осторожно сушат на плите без перегрева, чтобы избежать разрушения гидратированных минералов. Горячий образец погружают в ксилол, через 5 мин снова помещают на плиту. На плоскую поверхность шпателем насыпают порошок канадского бальзама, прессуют его на поверхности образца при добавлении растворителя; раствор бальзама проникает в порошок на глубину 1,5—3 мм. После охлаждения от образца можно отрезать пластинку толщиной 1,5 мм без разрушения минералов. Одну сторону пластинки шлифуют и устанавливают образец на тонкое покровное стекло, которое прикрепляют

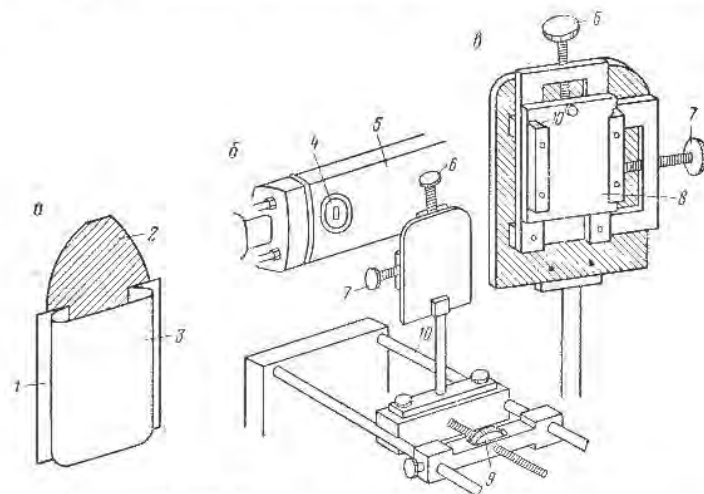


Рис. VI.13. Установка для радиографии:

1 — желоб для вставки контейнера в держатель; 2 — черная бумага для защиты фотопленки от света; 3 — латунная стенка контейнера; 4 — окно рентгеновской трубки; 5 — рентгеновская трубка; 6 и 7 — направляющие винты для передвигания держателя; 8 — держатель контейнера; 9 — гайка и винт для передвигания держателя по направляющим к окну трубки; 10 — направляющие для передвигания держателя контейнера.

к обычному предметному стеклу канадским бальзамом. Прикрепление образца и стекол производится одновременно путем подогревания бальзама на каждом стекле.

Для экспонирования шлиф осторожно прижимают к эмульсии пластинки или пленки и вставляют в плоский контейнер (рис. VI.13, а), который затем помещают в держатель (рис. VI.13, б), смонтированный на направляющих (рис. VI.13, б), дающих возможность передвигать держатель и устанавливать его в нужном положении перед окном рентгеновской трубки. Шлиф можно прикреплять к пластинке по углам пластилином или воском.

Лучи применяют монохроматические, в частности с антикатодом из никеля или меди, обеспечивающие большее различие в поглощении железом и другими элементами. Для защиты от других излучений полезно ставить между шлифом и источником рентгеновских лучей покровное стекло.

Рентгеноструктурный и электропографический анализы, а также электронный микроскоп находят все более широкое применение в исследованиях по обогащению полезных ископаемых. Для работы с этими приборами требуются специальные знания и оборудование.

Для исследований в области обогащения может быть применен упрощенный электростатический электронный микроскоп МЭСМ-45 с разрешающей способностью до 50 Å, на котором можно наблюдать препараты в проходящем свете и дифракцию электронов.

Фотометрический метод предложен А. А. Глаголевым и П. В. Кулькиным для определения рудных минералов в кварцевых породах с использованием универсального фотометра УФК-1 с фильтром М-57. Испытуемый порошок помещают на одну из площадок фотометра, и его «белизну» сравнивают по количеству отраженного света с «белизной» баритовой пластинки, помещенной на другой площадке. Величина, полученная делением 100 на величину «белизны» названа «чернотой». Последняя прямо пропорциональна содержанию темновесных минералов: пирита, лимонита, магнетита и др. Предварительно по различным смесям порошков данного минерала с кварцем строят градуировочную кривую.

Если один из минералов может окрашиваться, то для фотометрического метода производится предварительное окрашивание.

ГЛАВА VII

АНАЛИЗ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

§ 1. Основные понятия. Общие правила проведения анализов

Понятие размера частицы, которая обычно имеет неправильную форму, является очень важным. Размер частицы строго определяется одной величиной — диаметром, если она имеет форму шара, или стороной куба, если это куб. Во всех остальных случаях размер частицы характеризуется средней, или эквивалентной, величиной. За размер частицы принимают: среднее из трех измерений — длины, ширины и толщины d_1 ; длину стороны эквивалентного по объему куба d_2 ; эквивалентный диаметр шара, объем которого равен объему частицы d_3 ; диаметр сферической частицы, рассчитанный, исходя из скорости осаждения исследуемой частицы d_4 (так называемый стоксовский диаметр); диаметр сферы, поверхность которой равна поверхности исследуемой частицы d_5 ; диаметр круга, площадь которого равна площади проекции частицы на плоскость в положении ее наибольшей устойчивости d_6 ; сторона квадрата или диаметр круга отверстия сита, площадь которых равна площади частицы, соответствующей двум меньшим линейным размерам ее d_7 .

Применяя тот или иной метод гранулометрического (дисперсионного) анализа руд, определяют различные величины, характеризующие размер частицы. Например, при ситовом анализе — d_7 , при осадимостном — d_4 ; при микроскопическом — d_6 и реже d_1 , d_2 и d_3 , при измерении поверхности — d_5 . Поэтому результаты гранулометрических анализов, полученных различными методами, часто бывают несопоставимыми, а некоторые методы гранулометрического анализа оказываются пригодными только для частиц относительно правильной формы. Целесообразно до выбора метода анализа просматривать частицы под микроскопом.

Характеристика руды распределением частиц по размерам, обычно недостаточна. Необходимо также определить содержание ценных компонентов в различных классах крупности. Поэтому наиболее приемлемыми являются такие методы, при которых выделяются различные фракции руды в количествах, достаточных для определения содержания ценных минералов.

Дисперсионная среда оказывает влияние на результаты анализа. Одни минералы могут растворяться в воде или другой жидкости, другие, напротив, коагулировать или флокулировать. Концентрация дисперсной фазы не должна превышать 0,05—0,1%, чтобы уменьшить вероятность столкновения частиц между собой в ходе анализа. Для разрушения агрегатов частиц рекомендуется применять диспергаторы суспензии — неорганические соли, кислоты или основания или поверхностно-активные вещества. В каждом конкретном случае диспергатор подбирается индивидуально. При правильно подобранном диспергаторе выход тонкого класса максимален. В ряде случаев, когда нужно знать дисперсионный состав, анализ проводят в среде, состав которой максимально приближается к практической. Плотность среды должна быть меньше плотности минералов или руды.

§ 2. Ситовый анализ

Ситовый анализ заключается в просеивании пробы через стандартный набор сит и в определении процентного содержания остатка на каждом из них по отношению к массе исходной пробы. Возможные наборы стандартных сит приведены в табл. VII.1. Чаще всего пользуются стандартом, разработанным Тейлором, в котором размер ячеек предыдущей сетки отличается от размера последующей сетки в $\sqrt{2}$ раз.

Для облегчения просеивания применяют автоматические приборы, в которых закрепленный набор сит совершает вращательное движение с одновременным встряхиванием. Стандартизация вибраций имеет большое значение для воспроизводимости данных ситового анализа. Время просеивания пробы подбирают эмпирически применительно к исследуемому образцу. Просеивание считается законченным, когда привес остатка на самом тонком из сит за удвоенное время просеивания составляет не более 5%.

Таблица VII.1

Наборы наиболее часто встречающихся сит

Размер отверстия (по ГОСТ 3584—53)	Шкала с модулем $\sqrt{2}$, основание шкалы 0,074 мм (200 меш *)			Шкала с модулем $\sqrt[4]{2}$, основание шкалы 1 мм 18 (меш)	
	число отверстий на длине 26,67 мм (меш)	диаметр отверстия, мм	средний диаметр класса на сите, мм	число отверстий на длине 26,67 мм (меш)	диаметр отверстия, мм
—	1	26,67	—	—	—
—	—	18,85	22,76	—	—
—	—	13,33	16,09	—	—
—	—	9,42	11,37	—	—
—	3	6,68	8,05	—	—
—	4	4,69	5,69	—	—
1000	6	3,33	4,01	7	2,83
900	8	2,36	2,84	8	2,30
800	10	1,65	2,01	10	2,00
700	—	—	—	12	1,68
630	14	1,17	1,42	14	1,41
560	—	—	—	16	1,19
500	—	—	—	18	1,00
450	20	0,83	1,0	20	0,84
400	28	0,59	0,71	25	0,71
355	—	—	—	30	0,59
315	35	0,42	0,50	35	0,50
280	—	—	—	40	0,42
250	—	—	—	45	0,35
224	48	0,30	0,35	50	0,30
200	65	0,21	0,25	60	0,25
180	—	—	—	70	0,217
160	—	—	—	80	0,177
140	100	0,15	0,178	100	0,15
125	—	—	—	120	0,125
112	150	0,10	0,125	140	0,105
100	—	—	—	170	0,088
90	200	0,074	0,087	200	0,074
80	—	—	—	230	0,062
71	250	0,061	0,067	270	0,053
63	325	0,043	0,052	325	0,044

* Сито 200 меш считается нулевым; если сито крупнее 200 меш, то размер n -го сита равен $0,074 (\sqrt{2})^n$; если сито мельче 200 меш, то $\frac{0,074}{(\sqrt{2})^n}$. Сита 250 и 325 меш являются не основными, а промежуточными; для них модуль равен $\sqrt[4]{2}$. Между каждой парой основных сит может быть промежуточное сито с модулем $\sqrt[4]{2}$. Пользуясь модулем, можно определить размер сит крупнее 26,67 мм и тоньше 0,043 мм.

Для сокращения времени просеивания и для получения однородной фракции в последнее время применяют воздушный поток. На рис. VII.1 приведена схема прибора, работающего на этом принципе [20, 21]. В кожухе 4 помещен мотор для вращения щелевидного диска 6, из которого поступает атмосферный воздух, отсасываемый через штуцер 8. Вращение сопла обеспечивает периодическую проветровку слоя порошка по всей площади сита. Сито 2 вставляется в кожух на уплотняющую прокладку 3 и закрывается флексигласовой крышкой 1. Разрежение под ситом в диапазоне 100—200 мм вод. ст. создается обычным пылесосом и контролируется манометром, который подсоединяется к штуцеру 7. Примерные траектории просеиваемых частиц показаны на рисунке стрелками. Просеянный материал собирается в тарелке 5 и на матерчатом фильтре, помещаемом между пылесосом и ситовым устройством. Гранулометрический состав определяют, пропуская идентичные пробы руды поочередно либо одну из проб последовательно через сита с размерами ячеек, начиная с самого тонкого. Фирмой «Альпинс» выпускается прибор для одновременного просеивания на нескольких ситах в воздушном потоке.

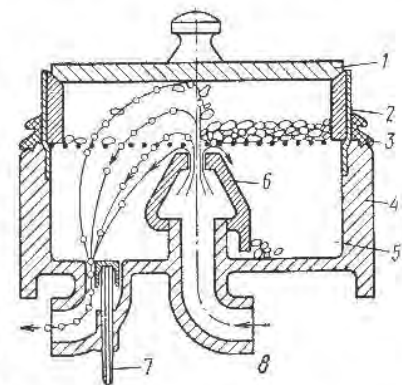


Рис. VII.1. Принципиальная схема аэроситового прибора

В процессе просеивания некоторые минералы заметно агрегируют и тем самым искажают результаты анализа. Уменьшает агрегацию тщательное высушивание пробы перед анализом.

Часто при сухом просеивании, особенно через сита 74 и 44 мкм, не удается избежать агрегирования и практически полного забивания сит. В этом случае рассеивают в водной среде.

Известно, что изготовление тканых из металлической проволоки сеток с отверстиями ячеек размером менее 44 мкм технически трудно. В последнее время микросита изготавливают обработкой металлических пластин (матриц), травлением или электродуговым способом [20]. Сита, изготовленные травлением, получили название «микромеш», а электродуговым способом — «микроплат».

Сита «микромеш», выпускаемые в США компанией «Бакбел Меера», имеют следующие размеры: 90, 75, 60, 45, 30, 20, 10 и 5 мкм, а сита «микроплат» имеют только три размера: 15, 30 и 40 мкм. В отличие от сит «микромеш», сита «микроплат» имеют круглые отверстия. Они обладают повышенной прочностью в сравнении с ситами «микромеш», но уступают последним в величине открытой поверхности, в связи с чем интенсивность рассева на них ниже. Точность изготовления отверстий как на ситах «микромеш», так и на ситах

«микроплат» составляет 2 мкм. Как известно, точность изготовления плетеных сит ниже. Например, для сита с номинальным размером 74 мкм среднее стандартное отклонение составляет 12,4 мкм, а для сита 43 мкм — 5,1 мкм.

Порядок проведения анализа на ситах «микромеш» или «микроплат» следующий. На предварительно высушенное и взвешенное сито помещают навеску материала 1—3 г. Затем сито помещают в таз с водой и вертикальными возвратно-поступательными движениями отмывают частицы. По окончании промывки сито сушат и взвешивают. Для анализа частиц крупнее 20 мкм можно применять прибор фирмы «Альпине». В некоторых случаях для материалов, которые не сильно забивают отверстия сит, можно применять обычные встряхивающие аппараты.

§ 3. Седиментационные методы

Методы седиментационного анализа применяются только для тонких материалов, максимальный размер частиц в которых не превышает 40 мкм. Скорость осаждения таких частиц v в разбавленной суспензии, содержащей не более 1% твердого, подчиняется закону Стокса:

$$v = \frac{2g \Delta \rho r^2}{9\eta}, \quad (\text{VII.1})$$

где g — ускорение силы тяжести, равное 981 см/с²;
 $\Delta \rho = \rho - \rho_0$ — разность плотности соответственно минеральных частиц и жидкости;
 η — вязкость жидкости;
 r — стоксовский, или седиментометрический, радиус частицы.

Необходимо отметить, что область применения закона Стокса ограничена значением чисел Рейнольдса $Re < 0,2$:

$$Re = \frac{2cr\rho}{\eta}. \quad (\text{VII.2})$$

Для частиц менее 40 мкм число Рейнольдса практически всегда менее 0,2.

При исследованиях на обогатимость гранулометрическому анализу подвергают не только полидисперсные, но и полимиперальные продукты, определенные фракции крупности которых необходимо подвергать различного рода исследованиям, например фракционному, мипералогическому, химическому и другим видам анализа. Поэтому наиболее приемлемыми считаются те методы, в результате которых выделяют из исходного продукта фракции различной крупности в количествах, достаточных для проведения дальнейших исследований.

Часто в седиментометрических методах гранулометрический состав определяют расчетным путем на основании измерения зависимости

осаждения концентрации суспензии в заданной точке во времени или изменению массы осадка во времени. Различные фракции продукта по крупности в этих случаях или совсем не выделяют, или выделяют в очень малых количествах. Поэтому эти методы редко используются при исследованиях на обогатимость. Необходимо отметить, что результаты гранулометрического анализа на пипеточном приборе в различных лабораториях практически совпадают [22], хотя этот метод не позволяет выделить фракции в достаточных количествах.

К сожалению, практика применения более современных, например автоматизированных весовых приборов, или фотоседиментометров, показала, что они менее универсальны, и результаты анализов, полученные на этих приборах, желательно сопоставлять с результатами, полученными на пипеточном приборе. Поэтому метод весовых проб, осуществляемый на пипеточном приборе, является эталонным и по нему желательно проверять достоверность данных анализа, получаемых другими методами.

Метод отбора весовых проб. Сущность метода весовых проб заключается в последовательном отборе их на известной глубине суспензии в фиксированные моменты времени и определении массы твердой фазы в отобранной пробе после выпаривания. Масса отобранной и высушенной пробы, выраженная в процентах от массы исходной пробы, характеризует процент частиц, размер которых меньше диаметра частиц, осевших с высоты H к моменту отбора пробы.

Наиболее удобный прибор с подъемной пипеткой конструкции ЛИОТ состоит из стандартного стеклянного цилиндра 1, пипетки с капиллярной трубкой 2 и штатива 3 (рис. VII.2). Высота цилиндра 280—320 мм, диаметр 50—60 мм. Верхний край цилиндра ровный, оплавленный по всему периметру. Для этого его перед оплавкой шлифуют в оправке на плоском камне. Цилиндр закрывается сверху пробкой 4 с бортниками, плотно охватывающими его спаружи. В центре пробки имеется отверстие диаметром 8 мм, через которое проходит трубка пипетки. Во время перемешивания жидкости это отверстие закрывают резиновой пробкой. Пипетка в нижней части представляет собой толстостенную стеклянную трубку. Нижний конец

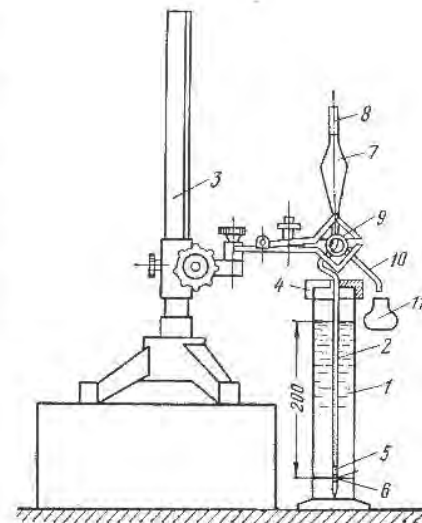


Рис. VII.2. Схема прибора с подъемной пипеткой конструкции ЛИОТ

трубки сделан из дюралюминия и имеет четыре радиальных заборных отверстия 6 диаметром 0,8—1 мм, расположенных под углом 90° друг к другу. Дюралевый наконечник 5 приклеен к отшлифованному конусу стеклянной трубки эпоксидной смолой. Для уменьшения возмущений суспензии при подъеме трубки паз наконечника имеет форму конуса с углом при вершине 12°.

Верхняя часть пипетки представляет собой калиброванный мерный сосуд 7 емкостью 10 см³, заканчивающийся трубкой 8, на которую надевают резиновый шланг для отсоса суспензии. Трубка и мерный сосуд присоединены к трехходовому крану 9, позволяющему поочередно соединять трубку пипетки с ее мерным сосудом и мерный сосуд через трубку 10 с бюксом 11, в который сливается отобранная проба. На рис. VII.3 приведены размеры стеклянной пипетки.

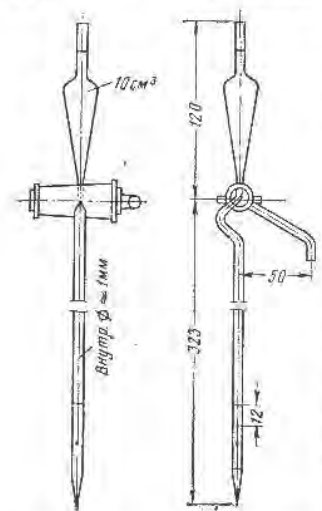


Рис. VII.3. Стеклянная пипетка прибора ЛНОТ

Проведение анализа. До начала опыта следует установить среднее понижение высоты зеркала суспензии при отборе проб пипеткой. Для этого цилиндр заполняют до верхней отметки (20 см) водой и несколько раз отсасывают пипеткой по 10 см³. При этом уровень суспензии опустится на 2—3 см. Это снижение, измеренное с точностью до 1 мм, делят на число отобранных проб и получают понижение высоты зеркала воды при отборе одной пробы.

После этого устанавливают время отбора проб соответственно продолжительности осаждения частиц, имеющих определенные седиментационные диаметры. Рекомендуется выделять следующие классы: 1—1, 6—2, 5—4—6, 3—10—16—25—40 мкм.

При отборе первой пробы, в которой должны находиться частицы только крупнее 40 мкм, всасывающие отверстия рекомендуется устанавливать на расстоянии не менее 20 см от зеркала жидкости. Для уменьшения продолжительности анализа при отборе пробы суспензии с частицами 6,3 мкм пипетка устанавливается на глубине $H = 3$ см, при отборе частиц 1 мкм — $H = 2$ см.

Время отбора фракций для плана опыта рассчитывается по закону Стокса для рекомендуемых размеров частиц и высот, на которых отбираются пробы.

При отборе последующих проб без подъема пипетки необходимо учитывать уменьшение высоты суспензии при отборе предыдущих проб. Пробы отсасываются через резиновую трубку с зажимом, надетую на верхний конец трубки пипетки. Продолжительность отсоса пробы объемом 10 см³ рекомендуется 30 с, причем начинать

отсос следует за 15 с до момента взятия пробы согласно плану проведения анализа. Исходная концентрация частиц в суспензии не должна превышать 1% по массе. Навеску вакуумируют и тщательно перемешивают.

Взятые пробы сливаются в бюксы, причем резервуар пипетки после каждой пробы промывается жидкостью, применяемой в качестве дисперсионной среды. После высушивания проб бюксы охлаждают в эксикаторе и затем с закрытыми притертыми крышками взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,1 мг.

Как правило, следует проводить анализ одного и того же продукта дважды, и если полученные результаты существенно расходятся между собой, необходимо выполнить третий анализ. В табл. VII. 2 приведены результаты анализа кварцевого порошка плотностью 2,5 г/см³. Время собственно анализа составляет 6 ч 40 мин без учета подготовительных и последующих операций.

Седиментационный анализ в поле тяжести протекает очень долго для частиц менее 5 мкм, а для частиц менее 1 мкм он практически не применим вследствие броуновского движения. Поэтому для дисперсионного анализа частиц менее 5—10 мкм производительнее и точнее методы седиментации в центробежном поле.

Наиболее простым и удобным является метод с отбором пробы из осветленной части суспензии без остановки центрифуги [23].

Установка состоит из пробирочной центрифуги ЦЗ-3, приспособления для отбора проб осветленной части суспензии (рис. VII.4) и вакуум-насоса. В центре вращающегося диска центрифуги неподвижно укреплен небольшой стальной цилиндр 6 емкостью 5 мл. В боковые стенки его впаивают четыре тонкие металлические трубки 8 диаметром 2 мм. Внутренние поверхности трубок и цилиндра луженые. На концы трубок надеты гибкие пластмассовые шланги 9 диаметром 1,2 мм. Каждый из них входит в стеклянную пробирку 7 на расстоянии H , которым определяется положение отсчетной черты или уровень отбора пробы. Цилиндр закрывают навинчивающейся крышкой 4 с отверстием диаметром 3 мм для входа иглы шприца 3. Отверстие закрыто резиновой прокладкой 5. Для отбора проб используется медицинский шприц 2 емкостью 20 мл, из которого удален поршень. Шприц герметически соединен через вакуумный шланг 1 с вакуумным насосом. На шланге устанавливают кран для регулирования величины вакуума, следовательно, и времени отбора пробы.

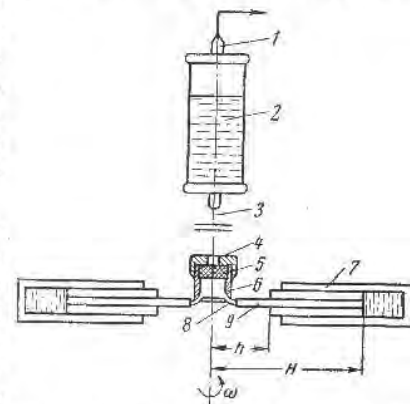


Рис. VII.4. Приспособление к центрифуге

Результаты седиментационного анализа кварцевого порошка
(выполнен при помощи поъемной пипетки)

Седиментационный диаметр, мм	Высота деления частиц H , см	Время отбора пробы		Масса бекса, мг		Масса пыли в пробах Q_i , г/10 см ³	Доля массы частиц, размер которых меньше седиментационного диаметра (процент) $D(\delta) = \frac{Q_0}{Q_1} \cdot 100, \%$	Граничные размеры частиц фракций $\delta_{i+1} - \delta_i$, мк	Весовое содержание фракций $\Delta D, \%$
		ч	мин	с	с навеской B	пустого T			
—	—	0	0	0	—	—	100,0	>40	8,7
40	20,0	0	2	14	17792,1	17692,9	91,3	40—25	5,4
25	19,5	0	5	38	21527,7	21434,1	85,9	25—16	11,3
16	19,0	0	13	21	18206,3	18124,2	74,6	16—10	15,6
10	18,5	0	23	48	17977,8	17914,7	59,1	10—6,3	15,8
6,3	10,0	0	46	10	18704,8	18654,8	44,3	6,3—4	13,3
4,0	9,5	1	49	43	18827,1	18790,3	30,0	4,4—2,5	12,3
2,5	5,0	2	28	0	20877,3	20858,2	17,7	2,5—1,6	6,9
1,6	3,0	3	36	30	18702,5	18685,9	0,011	1,6—1,0	4,7
1,0	2,0	6	10	0	21534,8	21523,0	0,0063	<1,0	6,1

Примечание:

$Q = B - (T - Q_{CT})$, где Q_{CT} — средняя масса стабилизатора в объеме мерного сосуда пипетки; в данном примере $Q_{CT} = 5,5$ мг.

Масса Q_{CT} вычисляется по формуле $Q_{CT} = \frac{Q}{V}$, где Q — масса стабилизатора, введенного в седиментационный цилиндр, V — объем сосуда пипетки в цилиндре, см³.

Размер частиц в отобранной фракции рассчитывают по формуле

$$r^2 = \frac{9\eta 30^3}{2 \Delta \rho \pi^2 n^2 l} \ln \frac{H}{h} = \frac{K}{t}, \quad (VII.3)$$

η — вязкость среды;

$\pi n/30$ — угловая скорость;

n — частота вращения центрифуги;

H и h — расстояния от центра вращения центрифуги соответственно до отсчетной черты и до поверхности жидкости, см.

Концентрацию частиц в пробе можно определить на фотоэлектропориметре ФЭК-56, показания которого заранее отградуированы. Количество выпавшего материала в осадок вычисляют как разность между исходной массой и массой частиц в пробе. Для построения кривой осаждения необходимо получить данные о количестве осадка не менее чем при 6—7 опытах с различным временем центрифугирования.

Рассмотрим теперь метод гранулометрического анализа, в ходе которого выделяются фракции материала различной крупности в количестве, достаточном для дальнейших исследований. Он основан на гидравлической классификации.

Гидравлическая классификация производится в приборе, показанном на рис. VII.5. Классификатор может быть изготовлен из плексигласа или бронзы. Он состоит из конической части (с наклоном стенок около 60°) и цилиндрической. В верхней, цилиндрической части имеется кольцевой желоб для слива. Внутри цилиндра, немного выше конуса, устанавливают успокоительную решетку из пержающего материала. В центре конуса проходит пустотелый вал с перфорированными лопастями. При производстве гранулометрического анализа вал медленно вращается через приводной шкив.

Для классификации берут навеску материала 50—100 г, высыпая в стакан с водой и перемешивают стеклянной палочкой с резиновым наконечником до тех пор, пока все частицы хорошо смочатся водой, на поверхности воды не останется минеральных частиц и не будут выделяться пузырьки воздуха. Затем включают электродвигатель, приводящий в движение вал с мешалкой. Выпускное отверстие

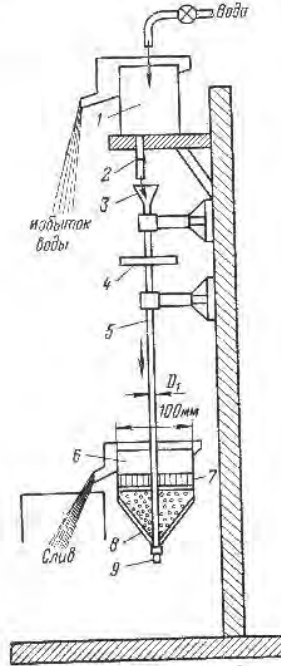


Рис. VII.5. Установка классификатора для гранулометрического анализа:

1 — напорный бак; 2 — кран; 3 — воронка; 4 — приводной шкив; 5 — пустотелый вал; 6 — классификатор; 7 — решетка; 8 — лопасти мешалки; 9 — пробка

конуса закрывают пробкой, пульпу из стакана с пробкой переливают в классификатор и оставшиеся в стакане частицы смывают водой. Затем в пустотелый вал направляют предварительно отрегулированную струю воды. Количество поступающей через вал воды должно

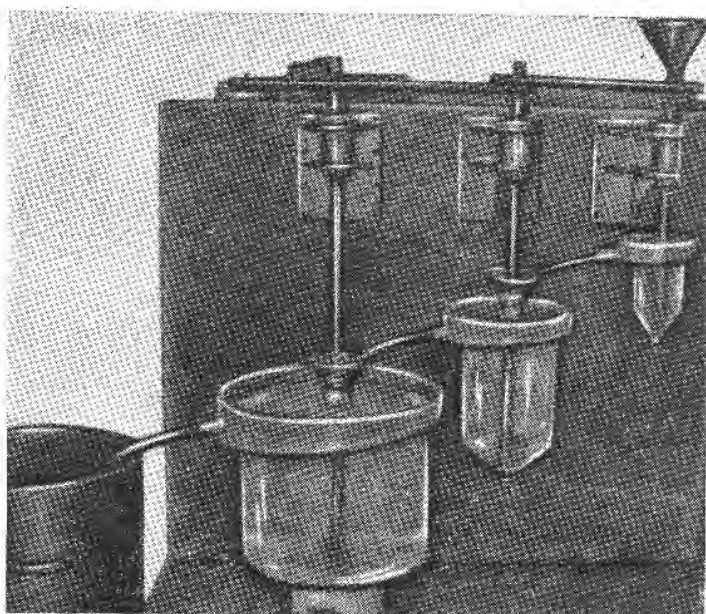


Рис. VII.6. Установка Гинцвотюта для дисперсионного анализа (диаметры цилиндров 100, 200 и 400 мм)

быть таким, чтобы создать скорость восходящей струи, равную скорости падения отмываемых зерен:

$$B = vF, \quad (\text{VII.4})$$

где B — расход воды, мл/с;

v — скорость осаждения частиц граничного размера, см/с (рассчитывают по закону Стокса);

F — площадь сечения восходящей струи.

Вычислив B , краном регулируют необходимый расход воды, измеряя его мерным цилиндром и секундомером. Отрегулировав струю, направляют ее в воронку. В особый сосуд собирают слив до тех пор, пока он не будет чистым. После этого краном регулируют новый расход воды B_1 , необходимый для отмывки следующего класса с частицами большего диаметра.

Если при размешивании навески материала в стакане наблюдается быстрое осаждение мути вследствие коагуляции, то необходимо добавить пептизатор, например жидкое стекло (0,01—0,2 %-ный раствор). Иногда пептизация (например, для сульфидов) поступает в процессе промывания водой и без добавления пептизатора. Поэтому

работе без пептизатора чистый слив в начале операции еще служит показателем окончания отмывки.

Получение десяти фракций материала размером 2,3—52 мкм в данном классификаторе требует около 60 ч, а разделение на четыре фракции материала размером 10—52 мкм — около 18 ч.

Если три описанных классификатора при отношении диаметров 1 : 2 : 4 расположить каскадно (рис. VII.6), т. е. так, чтобы слив первого классификатора поступал в воронку второго, а слив второго — в воронку третьего, то одновременно будет выделено четыре класса.

§ 4. Импульсный гранулометрический анализ

При прохождении частиц через пучок света, направленный перпендикулярно их движению или в узком зазоре между двумя электродами, а также между плоскопараллельными электродами,

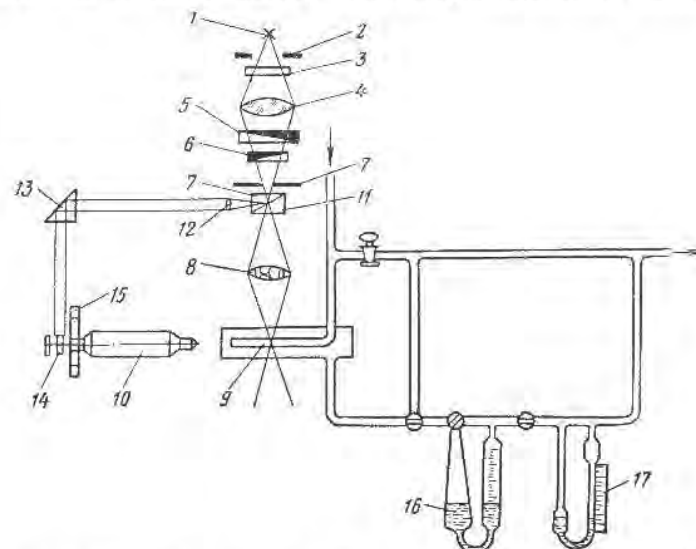


Рис. VII.7. Схема поточного ультрамикроскопа ВДК для измерения счетной концентрации аэрозолей

заряженными до высокого потенциала порядка нескольких киловольт, образуются световые или электрические импульсы, пропорциональные размерам частиц. Количество импульсов по их величине подсчитывается специальным прибором (амплитудным анализатором) и соответствуют распределению частиц по размерам. Впервые световые импульсы для анализа дисперсионного состава коллоидных частиц применили Б. В. Дерягин и Г. Я. Власенко [24]. Они сконструировали поточный ультрамикроскоп, показанный на рис. VII.7, который позволяет наблюдать частицы в потоке аэрозоля, причем движение потока направлено навстречу глазу наблюдателя по

трубке 9, соосной с микроскопом 10. Световой пучок от источника 1 через тепловой фильтр 3 направлен перпендикулярно оси микроскопа.

Исследуемый аэрозоль из трубки поступает в кольцевое пространство между трубкой и стенками кюветы, торец которой имеет прозрачное окошко для наблюдений. Кювета и трубка изготавливаются из стекла. Внутренние стенки трубки зачернены, за исключением окошек для освещения и наблюдения.

В осветитель вмонтированы диафрагмы 2 и 7, передвижной оптический клин 5 с подклином 6 и система линз 4 и 8. Для исключения ошибок, вызываемых неустойчивостью источника света или чувствительности глаза наблюдателя, в фокальной плоскости окуляра имеется звезда сравнения. Эта светящаяся точка образуется вследствие освещения торца пластинки 14, имеющей небольшой изъём на поверхности. Пластика освещается световым пучком от полупрозрачного делителя 11 через линзу 12 и отражающую призму 13.

Расход аэрозоля, проходящего через кювету, определяется реометром 17. Общий объем аэрозоля, прошедшего через кювету за время счета вспышек, определяется по изменению уровня в резервуаре 16. Вспышки наблюдаются в поле зрения в момент прохождения частиц через освещенную зону трубки. Поле зрения можно регулировать диафрагмой 15.

Концентрацию частиц Z_n вычисляют по формуле

$$Z_n = \frac{D}{d^2 \left(2 - \frac{d^2}{D^2}\right)} \cdot \frac{n}{V}, \quad (\text{VII.5})$$

где D — диаметр внутреннего канала кюветы;

d — диаметр счетного поля;

n — общее число вспышек;

V — объем аэрозоля, протекшего через канал кюветы.

Минимальный размер видимых частиц в приборе определяется интенсивностью падающего на них света. Поэтому, если установить зависимость между делениями шкалы клина и размером частиц, то можно, ступенчато уменьшая или увеличивая интенсивность освещенности, определить долю частиц больше заданного размера, т. е. получить данные для построения кривой распределения.

Описанную схему в несколько измененном варианте (рис. VII.8) можно применить и для исследования гидрозолей. В бюретку B

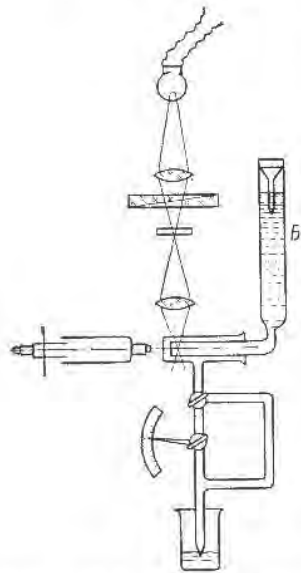


Рис. VII.8. Прибор для исследования гидрозолей и аэрозолей

наливают исследуемый раствор, микрокраном устанавливают скорость. Протекающий объем во время подсчета вспышек определяют по разности уровней в бюретке.

При индивидуальном подсчете рекомендуется скорость счета порядка 50—100 вспышек в 1 с. Скорость счета можно менять, регулируя объемную скорость или сужая и увеличивая поле зрения микроскопа.

Метод Мездрякова заключается в том, что частица (проводник или полупроводник) приходит в непрерывное колебательное движение между плоскопараллельными электродами, заряженными до потенциала E , равного нескольким киловольтам. Движение частиц между электродами обусловлено тем, что сила электрического притяжения, равная произведению заряда частицы на потенциал электрода, для частиц с определенной массой больше силы тяжести. Колебляющаяся между электродами частица перезаряжается на электродах, что приводит к возникновению импульса, который пропорционален квадрату диаметра частицы. Распределение частиц по размерам определяется амплитудным анализатором.

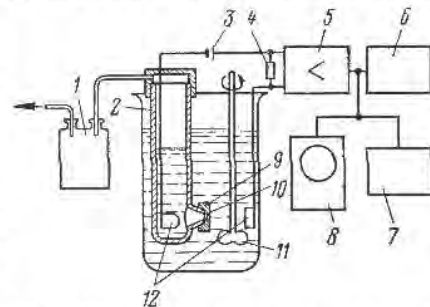


Рис. VII.9. Блок-схема установки для гранулометрического анализа

Метод Коултера основан на изменении электрического сопротивления узкого канала, заполненного электролитом, при прохождении через него частицы, проводимость которой отлична от проводимости электролита. Частицы минералов, проходя канал, вызывают электрические импульсы, амплитуда которых прямо пропорциональна объему частиц, а число импульсов является мерой числа частиц. Аппаратурное оформление метода [25] показано на рис. VII.9. Измерительная ячейка 2 представляет собой пробирку из полиметилметакрилата. Диафрагмы 10, изготовленные из стеклянных капилляров различного диаметра или часовых камней, имеют форму шайб и крепятся на пробирке накидной гайкой 9. Суспензия взмучивается мешалкой 11 и просасывается через измерительную ячейку и буферную емкость 1 благодаря разрежению, создаваемому вакуумным насосом. Электроды 12 располагаются по обеим сторонам диафрагмы и питаются постоянным током от батареи 3. Электрические импульсы, возникающие на нагрузочном сопротивлении 4 (4300 Ом), поступают на усилитель 5 типа ДМ, а их число подсчитывается пересчетным устройством 6 ИС-20. Контроль скорости счета осуществляется радиометром 7 типа ТИСС. Визуальное наблюдение импульсов производится на экране электронного осциллографа ЭО-7 8. Усилитель ДМ имеет дискриминатор амплитуд импульсов, регулируемых в интервале 0—100 В. Дискриминатор пропускает на выход

только те импульсы, амплитуды которых превосходят порог дискриминации. Раздельно подсчитывая импульсы при различных порогах дискриминации, получают спектры размеров частиц из предварительно построенного градуировочного графика на напряжение дискриминации — объем частиц, который имеет вид прямой линии.

Допустимый предел размеров частиц составляет примерно 0,4—0,02 диаметра отверстия. Поэтому для анализа подситовой фракции менее 44 мкм обычно применяют две диафрагмы с диаметром соответственно 150 и 65—70 мкм. Диафрагма 65—70 мкм позволяет подсчитать частицы от 1,0—1,5 мкм. Чтобы подсчитать частицы до 0,2—0,5 мкм, необходимо наиболее крупные частицы из подситовой фракции осадить или выделить другим путем, а оставшуюся часть суспензии пропустить через диафрагму диаметром 40—50 мкм. Во всех случаях рекомендуемая толщина диафрагмы равна 1,5—3 ее диаметрам.

Чтобы избежать одновременного попадания в диафрагму двух и более частиц, суспензия разбавляется так, чтобы на 20 объемов диафрагмы приходилось не более одной частицы. Рекомендуется также ставить две диафрагмы, причем первая диафрагма производит предварительное фокусирование частиц суспензии. Скорость пропускания суспензии можно поддерживать в широком диапазоне — от 4 до 30 м/с.

Электролит с удельным сопротивлением от 1 до 1000 Ом/см необходимо предварительно очистить от пыли, пропустив его через фильтры Шотта № 3 или 4.

Отечественной промышленностью выпускается прибор СФЭК-62, использующий этот же принцип. Этот прибор можно применять для определения размеров капелек эмульсий. Ячейка прибора пригодна для работы с материалами плотностью менее единицы.

§ 5. Методы измерения поверхности

Величина поверхности порошка характеризует его грапулометрический состав. Протекание процессов адсорбции при кондиционировании с реагентами в большей степени определяется величиной поверхности, чем распределением частиц по размерам, так как молекулы реагентов закрепляются не только на внешней, но и на внутренней поверхности минералов.

Под внешней поверхностью подразумевают геометрическую поверхность, а внутренняя поверхность включает еще поверхность микротрещин и микропор, а также дефектов. Полная поверхность равна сумме внешней и внутренней.

Внешнюю поверхность определяют обычно методами фильтрации газа через слой спрессованного порошка, а полную — адсорбционными методами или методом теплот смачивания.

Определение удельной поверхности минералов методом воздухопроницаемости. Методы определения удельной поверхности по воздухопроницаемости

применяются в научных исследованиях и особенно для контроля производственных процессов вследствие простоты аппаратного оформления и быстроты измерений. Известны два варианта метода. В одном измерение производят при атмосферном давлении, а другом — при разрежении. В первом случае осуществляется вязкий режим течения газа, а во втором — молекулярный, или режим течения. При вязком режиме число соударений молекул газа между собой намного больше, чем со стенками пор, а при молекулярном течения наоборот. Вязкий режим течения наблюдается, как правило, в порошках с частицами размером более 1 мкм. В более мелких дисперсиях даже при атмосферном давлении вклад молекулярного потока становится большим, и его необходимо учитывать. Одним из недостатков методов определения удельной поверхности по воздухопроницаемости является зависимость в ряде случаев вычисленной поверхности от степени уплотнения порошка.

Для определения удельной поверхности методом Козени — Кармана, т. е. в вязком режиме течения газа, создано много приборов [20, 21, 22]. Наиболее удобным, не требующим предварительных опытов по выбору навески минерала является прибор Сонимского и Ходакова [26]. У этого прибора кювета приспособлена для непосредственного измерения высоты слоя испытуемого материала (рис. VII.10).

Прибор состоит из кюветы 1, плунжера 2, манометра 3, крана 5, резиновой груши 4 и соединительных трубок. Кювета представляет собой цилиндрическую камеру, перегороденную на определенной высоте перфорированным диском. На внешней поверхности кюветы нанесена миллиметровая шкала. Материал уплотняется плунжером, который подогнан к кювете с просветом 0,15 мм. К плунжеру прикреплена плашка с нониусом, которая вместе со шкалой на внешней поверхности кюветы позволяет измерять толщину слоя. Разрежение под слоем создается резиновой грушей с клапанами. Воздухопроницаемость определяют по скорости уменьшения разрежения под слоем с помощью манометра и секундомера.

Удельную поверхность определяют следующим образом. Навеску, предварительно высушенную при температуре 105—100° С материала массой $g = \frac{10}{3} \gamma$, высыплют на кружок фильтровальной бумаги, вырезанной по внутреннему диаметру кюветы. Слой выравнивают, покрывают сверху вторым кружком фильтровальной бумаги и уплотняют плунжером, который после измерения высоты слоя выводят из

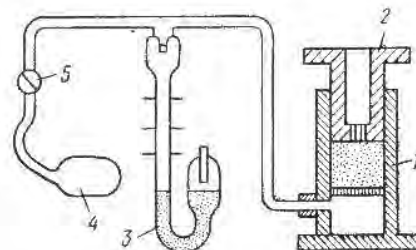


Рис. VII.10. Прибор для определения удельной поверхности порошков по воздухопроницаемости при атмосферном давлении

кюветы. Открывают кран, и грушей создают разрежение. Затем кран закрывают и измеряют время t (в с) опускания жидкости между двумя рисками (при быстром оседании — между верхней и нижней, при медленном — между верхней и средней).

Удельная поверхность вычисляется по формуле

$$S = K \frac{M \sqrt{t}}{g}, \text{ см}^2/\text{г}, \quad (\text{VII.6})$$

где K — постоянная прибора;

$$M = \frac{14}{h} \left(h\sigma - \frac{g}{\eta} \right)^{2/3} \sqrt{\frac{1}{\eta}};$$

h и g — соответственно высота слоя минерала и его масса;

σ — площадь поперечного сечения кюветы;

η — вязкость воздуха.

Для облегчения вычислений величины M и $\sqrt{t}$ определяют по таблицам.

Постоянную прибора определяют градуировкой по порошку с известной удельной поверхностью. Для средней и нижней рисок постоянная прибора различна. После градуировки нельзя изменять длину резиновых трубок или заменять их на трубки другого диаметра. Другие детали прибора также заменять не рекомендуется. В противном случае необходимо снова отградуировать прибор.

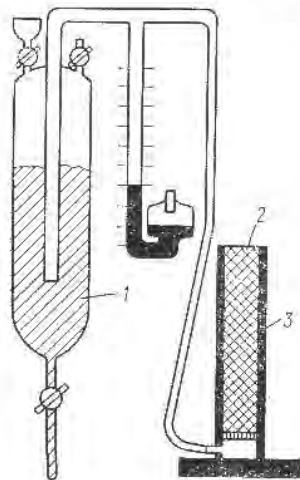


Рис VII.11. Прибор для определения удельной поверхности грубодисперсных материалов:

1 — аспиратор; 2 — порошок; 3 — кювета

создается аспиратором (сосудом) Мариотта. Кюветы у этих приборов более высокие, так как требуются большие навески минералов.

Воздухопроницаемость определяют по скорости вытекания жидкости из аспиратора и измерении разрежения под слоем по манометру. Приборы, основанные на фильтрации газа, необходимо периодически

$$S = 1,73K \frac{M \sqrt{t}}{g_{10}}. \quad (\text{VII.7})$$

Для измерения удельной поверхности менее $500 \text{ см}^2/\text{г}$ применяются приборы (рис. VII.11), у которых разрежение

проверяют на герметичность. Для этого в кювету вставляют пробку и создают разрежение грушей или аспиратором. При хорошей герметизации приборов разрежение остается постоянным длительное время.

Б. В. Дерягин, М. Фриндланд и В. И. Крылова сконструировали прибор для более точного определения поверхности порошков. Прибор Б. В. Дерягина, показан на рис. VII.12.

Он состоит из стеклянного цилиндра 9 с фильтром. Верхняя часть цилиндра соединена через трубку 4 и реометром 18, через который во время опыта воздух поступает в цилиндр. С другой стороны к трубке 4 присоединены через трехходовый кран 3 дифференциальные манометры: масляный 17 и ртутный 16, а через трехходовые краны 13 и 7 — вакуумметры 15 и 14. Пространство под фильтром в нижней части цилиндра с одной стороны через трубку также соединяется с вакуумметром и дифференциальными манометрами, а с другой — через краны 11 и 12 с форвакуумным насосом РВН-20 или другим аналогичным по мощности.

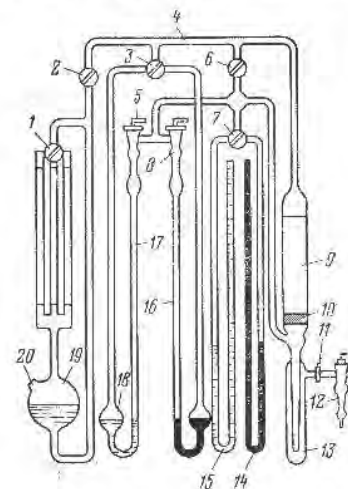


Рис. VII.12. Прибор Дерягина для определения удельной поверхности порошкообразных материалов:

1 — четырехходовой кран; 2 и 11 — микрокраны; 3 и 7 — трехходовые краны; 4 — соединительная трубка; 5 и 6 — двухходовые краны; 8 — двухходовой кран ртутного манометра; 9 — цилиндр; 10 — фильтр; 12 — вакуумный тройной кран; 13 — ловушка; 14 — ртутный вакуумметр; 15 — масляный вакуумметр; 16 — дифференциальный ртутный манометр; 17 — дифференциальный масляный манометр; 18 и 19 — реометры; 20 — штуцер

Удельная поверхность определяется следующим образом. Высушенную пробу порошка загружают в цилиндр на фильтр 10 на высоту от 1,5 до 10 см в зависимости от крупности порошка (чем зернистее порошок, тем больше навеска) и слегка уплотняют. Затем закрывают кран 7, отключив реометр, открывают все остальные краны, кроме кранов 11 и 12, пускают вакуум-насос и открывают кран 12, а затем микрокран 11 и удаляют из системы воздух, измеряя давление вакуумметрами 14, а затем 15. После откачки воздуха закрывают краны 5 и 13, краном 3 включают манометр 16, отключив манометр 17, а краном 7 включают вакуумметр 14, отключив вакуумметр 15, и микрокраном 11 осторожно впускают воздух до определенной скорости по реометру. Если перепад давления в ртутном манометре мал, включают масляный.

Все наблюдения записываются в таблицу.

Открыв микрокран 11, измеряют разрежение h_1 под фильтром, снова наблюдают перепад давления h_0 по дифференциальному

манометру, показывающему потерю давления в образце. При правильном режиме h_0 не изменяется при изменении h_1 . Перед определением поверхности порошка и после него таким же образом надо определить потери давления в фильтре и системе h_ϕ . После опытов фильтр надо промыть спиртом.

Поверхность испытуемого порошка S определяется по формуле

$$S = ab \frac{h_n}{h_\phi}, \text{ см}^2/\text{г}, \quad (\text{VII.8})$$

где a — постоянная прибора, $a = 0,18 \frac{Ed\sqrt{T}}{b_0}$;

E — сечение цилиндра, см^2 ;

d — плотность жидкости манометра, $\text{г}/\text{см}^3$;

T — абсолютная температура, К ;

b_0 — постоянная реометра, $\text{л}/(\text{см} \cdot \text{с})$;

b — постоянная во время опыта, $b = \frac{\delta^2}{p l \rho_2}$;

δ — коэффициент пористости, $\delta = \frac{V_1 - V_2}{V_1} = 1 - \frac{G}{\delta_1 V_1}$;

p — атмосферное давление во время опыта, см. рт. ст. ;

l — высота слоя порошка, см ;

ρ_2 — объемная масса образца в цилиндре, $\rho = \frac{G}{V_1}$;

δ_1 — плотность порошка, $\text{г}/\text{см}^3$;

G — навеска порошка, г ;

V_1 — объем порошка в цилиндре, см^3 , $V_1 = El$;

$$h_n = h_0 - h_p; \quad (\text{VII.9})$$

h_0 — перепад давления по манометру во время опыта;

h_p — перепад давления на том же манометре в опыте без порошка, т. е. потеря давления на фильтре и системе.

В некоторых случаях на описанной установке не удается создать необходимые условия для определения поверхности, так как h_0 изменяется с изменением h_p , т. е. меняется скорость фильтрации. И. Н. Плаксин и другие усовершенствовали прибор Дерягина, заменив вакуумметр 14 (см. рис. VII.12) двумя манометрами Мак-Леода: один контролирует разрежение h_p в пределах до 0,236, а другой — до 1,8 мм рт. ст. Кроме того, для более точного определения масляный манометр 17 заменен наклонным манометром с углом наклона α , для которого $\sin \alpha = 0,11$. Это позволяет повысить точность отсчета в 10 раз. Капилляры реометра 3 имеют меньший диаметр, что уменьшает скорость течения воздуха в приборе.

Полная поверхность минералов измеряется адсорбционными методами. Они основаны на определении количества адсорбированного вещества в монослое. Зная размер посадочной площади адсорбирующегося вещества и его количество, вычисляется поверхность. Количество адсорбирующихся газов или паров Γ обычно определяют объемным методом, а коли-

чество газа, адсорбирующееся монослоем на поверхности, Γ_m рассчитывают по полуэмпирическому уравнению Бренауэра, Эммета и Теллера (БЭТ), описывающему полислойную физическую адсорбцию:

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{\Gamma \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{\Gamma_m c} + \frac{c-1}{\Gamma_m c} \cdot \frac{p}{p_s}, \quad (\text{VII.10})$$

где p и p_s — давление соответственно равновесное и насыщенных паров или газа при температуре опыта;

c — постоянная.

В координатах $\frac{p}{p_s} / \Gamma \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)$ и $\frac{p}{p_s}$ уравнение имеет вид прямой линии. По тангенсу угла наклона и отрезку, отсекаемому на оси ординат, определяют Γ_m , а удельную поверхность S рассчитывают по формуле

$$S = \Gamma_m \cdot 6,023 \cdot 10^{23} S_a \cdot 10^{-16}, \quad (\text{VII.11})$$

где $S_a \cdot 10^{-16}$ — размер посадочной площади адсорбирующихся молекул, см^2 .

Снятие изотерм БЭТ требует много времени, так как измерения проводятся при высоком вакууме порядка 10^{-5} мм рт. ст., для получения которого требуется не менее 2—3 ч, а одно определение поверхности занимает 6—7 ч. Подробно метод адсорбции криптона описан в работе [22]. В настоящее время разработаны упрощенные методы, позволяющие производить серийные измерения поверхности.

Сорбтометр «Перкин Елнер» (США) [20] измеряет удельную поверхность одного образца за 15 мин в диапазоне 0,1—1000 $\text{м}^2/\text{г}$. Прибор работает по принципу динамической адсорбции (газовой хроматографии) (рис. VII.13). Для определения рекомендуется такая навеска, при которой общая площадь поверхности порошка в приборе составляла бы 25—30 м^2 . Поток гелиево-азотной смеси заданного состава непрерывно подается в U-образную трубку с образцом, которая помещена в сосуд Дьюара с жидким азотом. Объемная скорость газа поддерживается от 20 до 100 $\text{см}^3/\text{мин}$. На образце адсорбируется определенное количество азота, пропорциональное поверхности. Затем производят десорбцию азота с поверхности минерала нагреванием

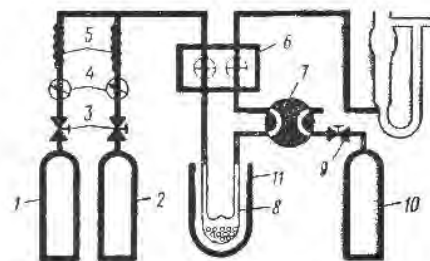


Рис. VII.13. Сорбтометр «Перкин Елнер» (США):

1 — баллон с гелием; 2 — баллон с азотом; 3 — регуляторы давления; 4 — манометры; 5 — капиллярные сужения; 6 — детектор; 7 — инжекторный клапан; 8 — трубка с образцом; 9 — регулятор давления; 10 — баллон с калибровочным газом; 11 — сосуд Дьюара

образца до комнатной температуры при удалении U-образной трубки из сосуда Дьюара.

Концентрацию десорбируемого азота определяют измерением теплопроводности потока. Измерение концентрации азота записывается автоматически. По площади пика десорбции рассчитываются количество адсорбированного азота и удельная поверхность минерала. Для расчета поверхности не требуется снимать полную изотерму и применять изотерму БЭТ. Поверхность рассчитывается из количества газа, адсорбируемого в среднем единицей поверхности адсорбента, при заданном равновесном давлении по формуле

$$S = \frac{V}{gV_0}, \text{ где } V — \text{измеренное количество адсорбируемого газа; } V_0 — \text{количество газа, адсорбируемое единицей поверхности адсорбента, определяемое экспериментально; } g — \text{масса адсорбента.}$$

Многочисленные исследования показали, что при давлении $p/p_s = 0,05$ абсолютные значения адсорбции близки между собой и соответствуют заполнению первого монослоя на поверхности твердого тела. При сорбции азота давлению $p/p_s = 0,05$ соответствует 5%-ное содержание азота в гелиевой или водородной смеси.

Бетограф фирмы «Атлас верке» (ФРГ) [20] производит одно измерение удельной поверхности образца в диапазоне $0,1–2000 \text{ м}^2/\text{г}$ с точностью $\pm 2\%$ за $25–300$ мин. Прибор основан на дифференциальном методе измерения адсорбции аргона (рис. VII.14). Аргон одновременно поступает по двум капиллярам в две одинаковые колбы, которые предварительно вакуумируются. Одна из них содержит минерал, а другая — стеклянные шарики равного объема. Обе колбы погружены в жидкий азот, уровень которого поддерживается постоянным. Так как объем систем одинаковый, то вследствие адсорбции аргона на поверхности минерала в измерительной колбе по сравнению с контрольной давление понижается. Возникающая разница давлений служит мерой адсорбированного количества газа. При комбинации постепенного подъема давления с методом компенсации можно снять всю изотерму адсорбции. Перепад давлений фиксируется мембранными микроманометрами и записывается автоматически.

Рис. VII.14. Принципиальная схема измерительной части бетографа:

1 — стеклянные шарики; 2 — контрольная колба; 3 — мембранный дифференциальный микроманометр; 4 — микроманометр; 5 — измерительная колба; 6 — образец; 7 — баня с жидким азотом

Определение удельной поверхности методом сорбции из растворов применяется для полуколичественных измерений, так как изотермы в жидкостях имеют сложный характер и по ним трудно рассчитать количество адсорбируемого вещества, соответствующее полному покрытию поверхности монослоем. Однако

при применении раствора стеариновой кислоты в бензине вид изотерм адсорбции на поверхности твердых тел приближается к лэнгмюровской и расчеты значительно упрощаются. Количество адсорбированной кислоты измеряют по разности концентрации в растворе до и после сорбции. Концентрация может измеряться кондуктометрическим и потенциометрическим методами и с помощью радиоактивных изотопов. Для определения поверхности достаточно пойти две-три точки на участке изотермы, близком к монослою.

Для вычисления истинной величины удельной поверхности надо знать ориентацию адсорбированных молекул на поверхности и площадь их поперечного сечения. Для жирных кислот посадочную площадку принимают равной $20 \text{ \AA}^2$, хотя в зависимости от условий опыта она может изменяться от 17 до $25 \text{ \AA}^2$. Иногда вместо жирных кислот в качестве адсорбирующегося вещества применяют красители, концентрацию которых в растворе легко определить спектрофотометрически. Однако молекулы красителей асимметричны и поэтому величина их посадочной площадки неопределенна.

Сорбция из растворов чувствительна к значению pH, которое во время опытов необходимо поддерживать постоянным.

Определение удельной поверхности по теплотам смачивания применимо для непористых материалов, у которых отсутствует капиллярная конденсация в зазорах между частицами. Этот метод называют абсолютным, так как при расчете поверхности не нужно знать величину посадочной площадки адсорбирующегося вещества. Это происходит потому, что поверхность твердого тела смачивают после установления адсорбционного равновесия с парами жидкости. Следовательно, измеренная теплота смачивания не зависит от адсорбционных свойств минералов.

Поверхность минерала при полном смачивании его жидкостью рассчитывается по формуле $S = \frac{H}{H_0}$, где H — измеренная теплота смачивания минерала, покрытого адсорбционной пленкой, равновесной с насыщенным паром той же жидкости, а H_0 — полная удельная теплота смачивания поверхности жидкости (находится по таблицам).

Теплоты смачивания определяют в калориметрах высокой точности. Перед погружением в жидкость порошок долго выдерживают в калориметре для достижения одинаковой температуры и равновесного состояния. Работа с калориметрами требует кропотливого и длительного труда. Методика ее описана в специальной литературе [21].

Определение удельной поверхности по скорости растворения основано на сравнении скоростей растворения испытуемого порошка и эталона, площадь поверхности которого известна. Особенность метода состоит в том, что он позволяет охарактеризовать химическую активность минерала, которая зависит от степени измельчения. Химическая активность, не связанная непосредственно с увеличением дисперсности, повышается

при измельчении металлов, кварцевого песка, углеродных материалов, каолина и других твердых тел. Например, было установлено, что после 1000 ч помола каолина, когда был уже достигнут предел измельчаемости, последний растворялся на 58% в 0,75 н. растворе соляной кислоты, тогда как немолотый каолин в тех же условиях растворялся незначительно. Как показывают исследования, механико-химический эффект является следствием аккумуляции энергии в твердых телах при нарушении их структуры.

§ 6. Оформление результатов гранулометрического анализа

Результаты гранулометрического анализа можно представить в виде таблицы, графика или аналитического выражения [21, 22]. В обогащении полезных ископаемых наиболее распространен графический метод оформления результатов. Графики строят в следующих координатах: 1) $(P - x)$ суммарный выход — размер частиц; 2) $(P - \ln x)$ суммарный выход — логарифм размера частиц; 3) $(\ln P - \ln x)$ логарифм суммарного выхода — логарифм размера частиц; 4) в двойном логарифмическом масштабе $\ln \ln 1/P - \ln x$; 5) в вероятностно-логарифмических координатах в случае дифференциальной кривой по оси абсцисс откладывают логарифм размера $(\ln x)$, а по оси ординат — значение функции Гаусса; для интегральной кривой абсцисса $\ln x$, а ордината — интеграл вероятности.

Координаты 1 типа обычно применяют тогда, когда исследуется диапазон размеров частиц не более одного-двух порядков. В широком диапазоне размеров применяют координаты типов 2, 3, 4 или 5. Координаты типа 4 или 5 удобны тем, что в случае получения прямой линии результаты анализа можно представить в виде аналитического выражения — логарифмически-нормального распределения

$$F(x) = Ax^{-1} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln \frac{x}{\xi}}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (\text{VII.12})$$

или степенного выражения

$$F_i(x) = A_i \exp(-\alpha x P),$$

где $F(x)$ — весовая функция распределения;

A — постоянная нормировки;

ξ — медиана;

σ — дисперсия распределения.

Если $F(x)$ выражено в долях единицы, то A равна 1. В этом случае пользуются табличными значениями $F(x)$. По определению медиана равна такому размеру частиц, для которого $F(x) = 0,5$, т. е. половина всего количества частиц имеет размер больше ξ , половина — меньше ξ . Поэтому медиану определяют непосредственно из графика. Дисперсия σ в вероятностно-логарифмических координатах равна тангенсу угла наклона прямой линии.

Для степенного выражения, называемого уравнением Розина—Раммлера, $P(x)$ представляет интегральную весовую функцию распределения. Если она выражена в долях единицы, то A равно 1. P — параметры распределения. В двойном логарифмическом масштабе степенное выражение

$$\ln \ln \frac{1}{P} = \ln \alpha + P \ln x, \quad (\text{VII.13})$$

имеет вид прямой линии в координатах $\ln x$ (абсцисса) — $\ln \ln 1/P$ (ордината). Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\ln \alpha$; тангенс угла наклона этой прямой равен P . Следовательно, параметры распределения также можно рассчитать.

Применение уравнения Розина—Раммлера находит широкое распространение, так как расчеты по нему наиболее просты.

§ 7. Исследование агрегативной устойчивости минеральных суспензий и пульп

Эффективность протекания многих обогатительных процессов зависит от агрегативного состояния пульп. Как известно, агрегирование, т. е. укрупнение частиц за счет их слипания (адгезии) при соударении, происходит по трем механизмам: коагуляционному, флокуляционному и мостиково-флокуляционному.

Коагуляция электролитами обуславливается нейтрализацией заряда частиц и сжатием двойного электрического слоя, окружающего их. При нейтрализации заряда частиц адсорбированными ионами электролита уменьшаются электростатические силы отталкивания, а в случае сжатия двойного электрического слоя при введении инертного (неадсорбирующегося) электролита уменьшается радиус действия электростатических сил. В обоих случаях гидратный слой воды вокруг частиц не разрушается, и образующиеся агрегаты гидрофильны (если исходный материал не был объемно гидрофобным).

Флокуляцией называют агрегирование частиц, происходящее при разрушении гидратного слоя адсорбирующимися гидрофобизирующими молекулами реагентов, обычно типа флотационных собирателей. Образующиеся агрегаты (иногда их называют флокулами) гидрофобны и прочны.

Мостиковая флокуляция происходит при введении в пульпу полимерных макромолекул (флокулянтов), которые могут одновременно закрепляться своими активными частями на нескольких частицах. В последнее время установлено, что наиболее эффективно действие флокулянтов тогда, когда они образуют пространственно сетчатую структуру [27].

Процесс разрушения агрегатов частиц обычно называют пептизацией или дезагрегацией. При этом получают агрегативно устойчивые, т. е. долго не расслаивающиеся, тонкодисперсные суспензии. Изменение агрегативного состояния промышленных полидисперсных и полиминеральных суспензий и пульп (агрегация или пептизация)

характеризуется следующими параметрами: уменьшением (агрегация) или увеличением (диспергация) концентрации частиц; скоростью расслоения на осадок и слив (размер агрегатов); индексом селективности (состоят ли агрегаты из одного минерала или нескольких) и прочностью образующихся агрегатов или флюкул. В ряде случаев необходимо бывает знать степень налипания мелких частиц на крупные.

Применяемые в настоящее время методы изучения агрегации суспензий можно условно разделить на три типа: седиментационные, поточные и адгезионные.

Наиболее простыми и универсальными являются седиментационные методы. При этом в мерный цилиндр заливается исследуемая пульпа или суспензия с заданной концентрацией частиц. В пульпу вводятся изучаемые реагенты. Затем содержимое цилиндра равномерно перемешивается. Для стандартизации условий опытов пульпу перемешивают многократным опрокидыванием цилиндров или мешалкой с перфорированным диском, которым совершают возвратно-поступательное движение вверх и вниз заданное число раз. Опыты одновременно можно проводить в нескольких цилиндрах. Суспензиям, подготовленным таким образом, дают отстояться. В зависимости от свойств суспензии при отстаивании может как наблюдаться, так и не наблюдаться четкая граница осадения. Последняя обычно имеется в концентрированных суспензиях, не содержащих большого количества мелких частиц менее 1—5 мкм. В ходе опыта измеряют концентрацию частиц в верхней зоне, скорость расслоения, если есть четкая граница, и конечный объем осадка, значение которого измеряется обычно после отстаивания в течение суток. Для определения концентрации частиц в полиминеральных пульпах, отбирают пробы слива через определенные промежутки времени, а для мономинеральных суспензий применимы все ранее описанные методы.

Этим методом можно определять селективность процесса агрегации. Для этого исходная концентрация суспензии должна быть менее 5% твердого (лучше около 1%), чтобы избежать соосаждения мелких нефлокулированных частиц одного минерала с агрегатами, состоящими из частиц сфлуккулированного минерала. Эффект селективности будет ярче выражен, если исходная полиминеральная суспензия не будет содержать частиц более 10 мкм. Индекс селективности рассчитывается по результатам химического анализа проб, взятых из слива и осадка.

Основной недостаток этого метода состоит в том, что гидродинамические условия, при которых происходит расслоение пульпы, не моделируют реальных условий, имеющих место в промышленных аппаратах. Лучше всего опыты по отстаиванию в цилиндрах моделируют процесс сгущения пульпы в сгустителях и чаще всего применяются для его характеристики.

В поточных методах изменение концентрации и размера частиц, происходящее в результате действия того или иного реагента, измеряется во время движения суспензии. Аппарат [28],

позволяющий производить измерения концентрации частиц, движущихся в турбулентном потоке, показан на рис. VII.15. Камера прибора служит для взмучивания минерала и подачи его под действием центробежной силы, создаваемой вращающимся импеллером, в гидродиклоп, где происходит разделение суспензии по крупности. Из гидродиклона крупные частицы по трубке возвращаются в камеру, а мелкие частицы поступают в кювету, где измеряется их концентрация по светопоглощению. Затем мелкие частицы также возвращаются в камеру для перемешивания.

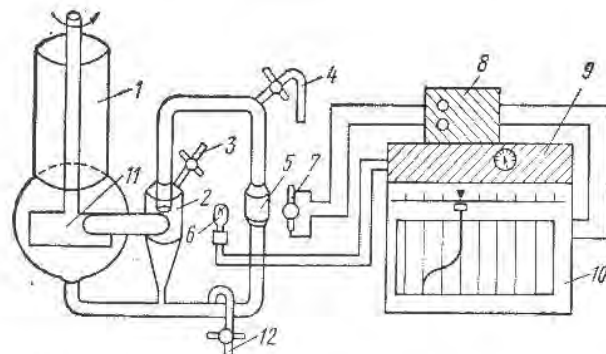


Рис. VII.15. Блок-схема установки для изучения агрегативной устойчивости минеральных суспензий в динамических условиях:

1 — камера для перемешивания минеральной суспензии; 2 — гидродиклоп; 3 — кран для выпуска воздуха; 4 — кран для отбора проб частиц мелкой фракции; 5 — кювета для измерения концентрации частиц мелкой фракции; 6 — источник света (лампа); 7 — фотоэлемент; 8 — катодный повторитель; 9 — источник стабилизированного постоянного напряжения; 10 — самопишущий прибор; 11 — импеллер; 12 — кран для разгрузки.

Таким образом производится непрерывная циркуляция суспензии минерала с одновременным выделением мелкой фракции в гидродиклоп и измерением ее концентрации.

Интенсивность перемешивания подбирается так, чтобы исключить засос воздуха в суспензию через водяной затвор камеры.

Концентрация частиц мелкой фракции определяется непрерывно по светопоглощению в проходящем свете. Свет от лампы, пройдя кювету, попадает на фотоэлемент СЦВ-3, где световой сигнал преобразуется в электрический, который после усиления записывается на диаграмме самописца. Прибор градуируется для каждого минерала в отдельности двумя способами, так как поглощение света определяется не только изменением концентрации частиц, но и их размерами по закону Ламберта—Бера

$$E_C = E_0 e^{-kC} = E_0 e^{-n \cdot r}, \quad (\text{VII.14})$$

где E_0 и E_C — световой поток соответственно в дистиллированной воде и в суспензии при концентрации частиц мелкой фракции C , г/л;

n — число частиц мелкой фракции со средним радиусом r .

Коэффициент пропорциональности k в формуле (VII.14) необходимо определять двумя способами: при изменении концентрации частиц в суспензии добавлением в нее различных навесок исходного материала и за счет флокуляции или пептизации суспензии различными реагентами. В первом случае можно считать, что изменяется только весовая концентрация частиц за счет числа частиц n , а средний радиус частиц $\bar{r}$ мелкой фракции остается постоянным. При флокуляции или пептизации в сливе гидроциклона может измениться не только n , но и $\bar{r}$ по сравнению с исходным материалом. При хорошо подобранном режиме работы гидроциклона гранулометрический состав слива одинаков, а изменение светопоглощения отвечает изменению концентрации частиц, независимо от способа ее изменения. Формула (VII.14) применима примерно до концентрации минерала, равной 4 г/л, а ошибка, связанная с изменением $\bar{r}$ в сливе при флокуляции, может достигать 15%.

Однако при расчете степени флокуляции по формуле

$$\Phi = \frac{C_n - C_p}{C_n} = \lg \frac{E_p}{E_n} / \lg \frac{E_0}{E_n} \quad (\text{VII.15})$$

где C_n и C_p — соответственно начальная и равновесная концентрация частиц мелкой фракции;

E_n и E_p — соответствующие показания прибора, коэффициент k сокращается и поэтому воспроизводимость значений степени флокуляции становится лучшей.

Порядок проведения опыта. В чистую камеру заливают дистиллированную воду так, чтобы во всей системе не было воздуха, и включают перемешиватель. Затем засыпают навеску (среднюю пробу) минерала. При этом светопоглощение постепенно увеличивается и через 1—2 мин устанавливается на определенном значении E_n , которое определяет исходную концентрацию частиц мелкой фракции C_n . Для измерений рекомендуется брать минералы крупностью — 44 мкм.

После установления постоянного значения светопоглощения E_n в камеру прибора заливают исследуемый реагент, действие которого записывается на диаграмме в виде кривой E в зависимости от времени. Опыт обычно заканчивается после установления постоянного значения E , равного равновесному E_p .

По формуле (VII.15) рассчитывают степень флокуляции как разность начальной и равновесной концентраций частиц, деленной на их начальную концентрацию.

Необходимо отметить, что источником ошибок при работе на приборе может служить образование нерастворимых продуктов реакции между ионами, выделяющимися из суспензии минерала, и ионами флотационных реагентов или применение реагентов, которые окрашивают раствор. В данном случае вычисленные значения степени флокуляции будут заниженными. Однако в большинстве случаев, когда применяются небольшие количества реагентов,

ошибки не превышают 5—10%. Оценить их можно, если измерить светопоглощение раствора, отфильтрованного или отдекантированного от суспензии после опыта, или измерить изменение светопоглощения раствора, состоящего из фильтрата и исследуемых флотационных реагентов.

Прибор можно усовершенствовать, если в качестве датчика концентрации и размера частиц применить поточный ультрамикроскоп, счетчик Култера или использовать другие импульсные методы.

Недостатком поточных приборов такого рода является то, что они предназначены только для мономинеральных суспензий.

Для изучения селективности процесса флокуляции смеси тонкодисперсных частиц различных минералов (менее 10 мкм) или рудных

шламов предлагается прибор [29], показанный на рис. VII.16. Полиминеральная суспензия минералов крупностью менее 10 мкм из камеры для перемешивания 1 поступает под действием центробежной силы, создаваемой вращающимся импеллером, в разделительный элемент 7. В разделительном элементе флоккулы отделяются от мелких частиц первоначальной крупности, которые по трубке 8 возвращаются в камеру для перемешивания. Сфлокулированные частицы сползают по нижней внутренней стенке разделительного элемента, наклоненного к горизонту под углом 60°, в пробирку, где собираются в осадок, который по окончании опыта выгружается, сушится и взвешивается. Остальная часть суспензии (камерный продукт) также собирается в отдельный приемник. По результатам химических анализов осадка и камерного продукта рассчитывают селективность процесса флокуляции.

Разделительный элемент представляет собой капал прямоугольного сечения (высота 5 мм, ширина 20 мм и длина 350 мм), в начальной части которого установлена перегородка 6 для разделения поступающей суспензии и сползающего в пробирку 9 по нижней стенке канала сфлокулированного осадка. При установке разделительных элементов под углом 60° обеспечивается наилучшая эффективность разделения [30].

Скорость пропускания суспензии через разделительный элемент регулируется зажимным устройством 4, установленным на вакуумном шланге 5. Степень пережатия сечения шланга фиксируется с большей точностью благодаря отсчету числа оборотов и угла поворота пережимного винта. Зажимное устройство градуируется следующим образом. Из трубки 2 грушей через открытый кран 3 быстро

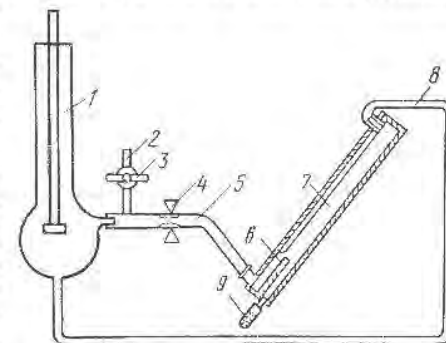


Рис. VII.16. Прибор для изучения селективности процесса флокуляции

выдавливается порция чернил так, чтобы в систему не попадал воздух, и кран быстро закрывается. Время прохождения окрашенного фронта по каналу разделительного элемента измеряется секундомером. Проверка работы зажимного устройства повторяется периодически. Пережимное устройство позволяет регулировать скорость протекания жидкости от 0 до 11 см/с.

Порядок проведения опыта. В прибор заливается вода так, чтобы полностью вытеснить из него воздух. Затем, при полностью закрытом пережимном устройстве и при включенном перемешивателе, засыпается павеска смеси минералов и подаются исследуемые реагенты. После того как закончится обработка суспензии реагентами, устанавливается необходимая скорость протекания суспензии через разделительный элемент. По прошествии заданного времени эксперимента раздельно разгружают осадок из пробирки и камерный продукт, которые высушивают, взвешивают и анализируют.

С помощью адгезионных методов изучается прочность прилипания частиц к поверхностям. Первые измерения такого рода были выполнены Бузагом, который измерял силу отрыва частиц от поверхности в зависимости от угла наклона α поверхности

$$F_{\text{отр}} = V(\rho_1 - \rho_2) g \sin \alpha, \quad (\text{VII.16})$$

где V — объем частицы;
 ρ_1 и ρ_2 — плотность соответственно частицы и жидкости.

Эту методику применяют тогда, когда сила взаимодействия с поверхностью меньше веса частиц. Для лучшей воспроизводимости экспериментов необходимо применять узкоклассифицированные частицы, в противном случае более крупные частицы начнут двигаться по наклонной плоскости при меньшем угле наклона, чем более мелкие.

Сила прилипания частиц диаметром менее 10 мкм к поверхности превышает силу веса их в 40 раз и более. Поэтому для изучения силы отрыва таких частиц применяют центробежный метод.

Пластинку с частицами помещают во вращающийся цилиндр или в центрифугу. После плавного доведения скорости вращения до необходимой величины (для создания заданной центробежной силы) пластинку выдерживают при данной скорости вращения в течение 1 мин. Затем центрифугу останавливают и просматривают, сколько

осталось. При центрифугировании необходимо принять меры против вибрации корпуса и биения оси центрифуги, так как эти явления могут исказить результаты измерения величины сил отрыва. Величину отрывающей силы определяют по формуле

$$\vec{F}_{\text{отр}} = V(\rho_1 - \rho_2)(\vec{j} + \vec{g}), \quad (\text{VII.17})$$

$$j = \omega^2 x \text{ и } \omega = \frac{2\pi n}{60},$$

где $\vec{j}$ и $\vec{g}$ — векторы соответственно ускорения центробежного и ускорения силы тяжести;

ω — угловая скорость вращения поверхности с частицами;

x — расстояние поверхности от оси вращения;

n — частота вращения запыленной поверхности в 1 минуту.

Для определения величины отрывающей силы, действующей на частицу, необходимо сложить векторы центробежного ускорения и ускорения силы тяжести. Этот метод наиболее широко применяется для изучения адгезии частиц к поверхностям.

Для изучения адгезии частиц друг к другу был предложен метод, основанный на измерении времени разрушения столбика осадка зерен, заключенного в тонкую пробирку [31]. Впоследствии метод был усовершенствован и создан специальный прибор ВЛШ-1 [32], состоящий из станины с смонтированными в нее механизмами вибрации и поворота трубки на 180°, пульта управления и двух устройств для перемещения суспензии и реагентов в трубке. Трубка представляет собой (рис. VII.17) баллон, который переходит в капилляр. Перед измерением трубку заполняют суспензией и откачивают из нее воздух через специальное устройство. После откачки вводят испытуемые реагенты и трубку устанавливают в держатель, который совершает в заданное время возвратно-поступательное движение в вертикальной плоскости с частотой и амплитудой, устанавливаемой по шкале прибора. Вибрационное устройство позволяет в короткий срок подготовить осадок для измерений. После того как осадок уплотнен, трубку переворачивают на 180°. Для этого нажимают кнопку и отсчитывают время разрушения осадка. При уменьшении сил прилипания осадок разрушается быстрее.

ГЛАВА VIII

ФРАКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ РУД И УГЛЕЙ

Задачей фракционного анализа является количественная оценка распределения свободных минеральных зерен и сростков по фракциям различной плотности и крупности, а для магнитных минералов также и по фракциям различной магнитной восприимчивости. Такое распределение характеризует возможность разделения исходного

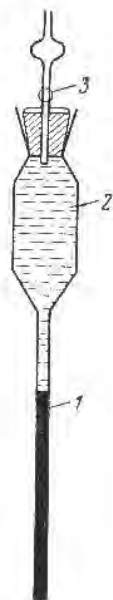


Рис. VII.17. Трубка для определения времени разрушения столбика осадка зерен:

1 — капиллярная трубка; 2 — баллон; 3 — устройство для откачки воздуха

материала на обогащенный и обедненный продукты, качества и выход которых определяются количеством сродков с различным соотношением в них разделяемых минералов.

Предельно возможная точность разделения, не зависящая от эффективности работы обогатительной установки, называется обогатимостью. При различном соотношении выходов продуктов обогащения получают продукты различного качества, описываемые кривыми обогатимости.

§ 1. Исследование распределения сродков по классам крупности

Технически и экономически целесообразно выделить, если это возможно, значительную часть пустой породы без тонкого измельчения. Для вольфрамовых, оловянных и редкометалльных руд желательно выделять также в возможно более крупном виде все ценные компоненты, избегая их опламования при измельчении и связанных с этим повышенных потерь металлов в хвосты.

Предварительное исследование производится на крупных классах методом ручной рудоразборки. Этот метод может быть использован только для руд, обогащающихся в основном гравитационными методами.

Разборку можно начать с класса $-25+18$ мм и закончить классом $-6+3$ мм. Квартованием отбирают от каждого класса пробы с таким расчетом, чтобы в каждом из них было примерно 500 частиц. Частицы отмывают водой для удаления шламов и повышения интенсивности окраски и затем сортируют на три группы: пустую породу, сродки и штуфные образцы тяжелых минералов. Затем каждую группу взвешивают, измельчают и подвергают химическому анализу, начиная с того класса крупности, при разборке которого выход пустой породы составил не менее 30% пробы. Если микроскопическое и дальнейшее микроскопическое исследование показывают возможность выделения чистой породы, целесообразно провести испытания по классам ситового анализа исходной пробы.

Для крупных классов ситового анализа, например $-25+18$ и $-18+10$ мм, можно использовать метод взвешивания. От каждого класса квартованием отбирают пробу, содержащую примерно 200 кусочков. Пробу обмоывают водой и сушат на воздухе. Затем определяют плотность (объемную массу) каждого кусочка с точностью до 0,01—0,02. Все куски разбивают на фракции по плотности, например плотностью меньше 2,65; 2,65—2,70; 2,70—2,80 и т. д. Каждую фракцию взвешивают, измельчают и анализируют на ценные металлы. По результатам анализа определяют содержание и извлечение металла в каждую фракцию.

Разделению в тяжелых жидкостях обычно подвергают классы тоньше 3 мм, чтобы сократить объем используемой тяжелой жидкости. Разделению лучше всего подвергать классы не тоньше 20 мкм. Разделение же материала тоньше 20 мкм весьма затруднительно и неточно, и в этом нет необходимости, так как сродки в таком

материале не играют существенной роли (кроме золотосодержащих руд).

Разделение по фракциям различной плотности в тяжелых жидкостях является обязательной операцией при исследовании угля. Так как плотность угля 1,17—1,35, а масса углесодержащего сланца 1,85, то для разделения угля в качестве тяжелой жидкости применяют раствор хлористого цинка, максимальная плотность которого 1,8. Разделение начинают с раствора плотностью 1,3, затем тяжелую фракцию разделяют в растворах с увеличением плотности примерно на 0,1 и заканчивают разделением в растворе плотностью 1,6—1,65.

Разделение в хлористом цинке в цветной металлургии можно использовать при исследовании руд, содержащих уголь.

Для исследования руд металлов необходимы тяжелые жидкости большей плотности. Наиболее доступной является жидкость Туле, представляющая собой водный раствор двуокисной ртути (HgI_2) и йодистого калия (KI). Эта жидкость продается в готовом виде, но ее нетрудно и приготовить. Для этого берется навеска йодистого калия и двуокисной ртути в отношении 1 : 1,24. Йодистый калий тонко истирают и растворяют смесь при энергичном перемешивании в холодной воде, взятой из расчета 160 мл на 1 кг смеси. Наибольшая плотность раствора двуокисной ртути, используемая в работе, 3,17—3,19. Для получения жидкости меньшей плотности добавляют необходимое количество воды или более слабого раствора. Более крепкие растворы из слабых получают выпариванием. Если жидкость Туле насытить йодом, то плотность ее можно довести до 3,27.

Раствор двуокисной ртути желто-зеленоватого цвета прозрачен, невязок, легко отмывается от минералов водой и регенерируется выпариванием промытых растворов. Работать с ним нужно в резиновых перчатках, так как он сильно раздражает кожу. Раствор легко поглощает влагу, поэтому его следует хранить в сосудах с притертой пробкой.

Жидкость Туле темнеет вследствие выделения свободного йода. В этом случае добавлением металлической ртути и упариванием на водяной бане ее приводят в нормальное состояние. Недостатком этой жидкости, кроме ядовитости, является способность йодистой ртути реагировать с сульфидами.

В процессе эксперимента плотность раствора может изменяться. При длительном эксперименте плотность жидкости проверяется и добавлением раствора большей плотности поддерживается постоянной.

Жидкость Сушипа — Рорбаха. Для приготовления жидкости на 100 частей BaI_2 добавляют 130 частей HgI_2 , перемешивают, добавляют 20 частей дистиллированной воды, переносят на нагретую водяную баню, перемешивают до полного растворения солей, а затем выпаривают до тех пор, пока положенное в жидкость зерно эпидота не всплывет. Плотность такой жидкости составляет

3,4—3,45. Если раствор затем выпаривать до появления на поверхности жидкости твердой корочки и, продолжая нагревание, при постоянном перемешивании стеклянной палочкой добавлять йод из расчета 1 часть на 10 частей раствора, то плотность жидкости поднимается до 3,6—3,65.

Как и жидкость Туле, жидкость Сушина—Рорбаха нельзя применять для сульфидсодержащих материалов. Сульфиды надо предварительно удалить тем или иным способом, например растворением азотной кислотой с последующим фильтрованием и промывкой.

Для разделения минералов применяется также б р о м о ф о р м (CHBr_3) — бесцветная с небольшой вязкостью жидкость плотностью 2,9. Плотность повышается добавлением органических растворителей (бензола, толуола, амилового спирта и др.). Бромформ легко отмывается от минералов спиртом и регенерируется. Для этого слабые растворы бромформа в спирте смешиваются с водой в большой делительной воронке. При этом спирт растворяется в воде, бромформ оседает на дно воронки и выпускается через кран. Эту операцию осуществляют несколько раз. Обезвоживают бромформ хлористым кальцием.

Тетрабромэтан $\text{CHBr}_3 \cdot \text{CHBr}_3$ плотностью 2,95—3 — подвижная жидкость, хорошо фильтруемая и слаболетуча. Для уменьшения плотности тетрабромэтан растворяют в четыреххлористом углероде, бензоле или метиловом спирте. Очищают тетрабромэтан отгонкой четыреххлористого углерода первоначально при температуре 77° С и затем под вакуумом. Метиловый спирт отделяют разбавлением водой, как и бромформ.

Для отмывки тетрабромэтана от минеральных порошков можно пользоваться метиловым спиртом. Лучшим разбавителем для тетрабромэтана, а также для бромформа и йодистого метилена является ди-*n*-бутилфталат. Он бесцветен. Разделяют тяжелую жидкость и ди-*n*-бутилфталат дистилляцией в вакууме без нагревания.

Из других солей можно применять м у р а в ь и н о к и с л ы й т а л л и й TlCOOH (плотность 4,95, температура плавления 94° С, растворяется в воде), х л о р и с т ы й в и с м у т BiCl_3 (плотность 4,75, температура плавления 232,5° С, растворяется в соляной кислоте). Тяжелая жидкость, представляющая собой водный раствор двойной соли муравьинокислого и малоновокислого таллия плотностью до 4,25, более удобна для разделения материала, содержащего сульфиды, так как она не реагирует с ними. Однако эта жидкость ядовита и требует осторожного обращения. Кроме того, ее следует предохранять от воздействия паров соляной кислоты, так как хлористый таллий выпадет в осадок.

Растворы пужной плотности получают смешением более тяжелого и более легкого растворов. Объем разбавителя вычисляется по формуле

$$V_c = V_k \frac{\delta_k - \delta}{\delta - \delta_c} \quad (\text{VIII.1})$$

V_c — объем слабого раствора;
 V_k — объем крепкого раствора;
 δ_k — плотность крепкого раствора;
 δ — необходимая плотность;
 δ_c — плотность слабого раствора.

Плотность жидкости, приготовленной по расчету, проверяется пикнометром.

Разделение производят в нескольких жидкостях различной плотности, обычно начиная с более тяжелой жидкости.

Простейшим прибором для разделения в тяжелой жидкости является обычная стеклянная воронка (75 мм) с резиновым наконечником и зажимом. Операцию разделения производят следующим образом. Берут определенную, достаточную для последующих химических или микроскопического анализа навеску сухого материала. Затем небольшую порцию материала тонким слоем в одно-два зерна наносят на поверхность тяжелой жидкости и перемешивают несколько раз стеклянной палочкой, пока не прекратится выпадение зерен из плавающего слоя. После этого оставшиеся плавающие зерна снимают сетчатой ложечкой и переносят на фильтр, а на поверхность жидкости наносят новую порцию материала. Тяжелую фракцию (потонувший продукт) выпускают по мере накопления в фарфоровую чашку (стаканчик) или непосредственно на фильтр. После отделения жидкости твердый материал на фильтре промывают соответствующей жидкостью (водой или спиртом). Высушенные продукты просматривают под микроскопом, затем измельчают и анализируют.

На рис. VIII.1 показан делительный стаканчик Петелина, более удобный, чем простая воронка. В штативе можно установить ряд стаканчиков и вести разделение нескольких порций одновременно. Легкая фракция удаляется потоком тяжелой жидкости, наливаемой после окончания разделения в воронку, соединенную капилляром 2 с делительным стаканчиком. Диаметр капилляра не должен превышать 1 мм. Стаканчик наливают до половины тяжелой жидкостью, засыпают 1 мм. Стаканчик заливают до половины тяжелой жидкостью, засыпают в него навеску порошка (3—4 г) и тщательно размешивают стеклянной палочкой. После этого стаканчик доливают жидкостью так, чтобы она не доходила до его краев на 1—2 мм, и снова перемешивают. Если зерна пристали к палочке, их каплями тяжелой жидкости смывают в стаканчик. Если зерна попали в капилляр, их также несколькими каплями, добавленными в воронку 3,

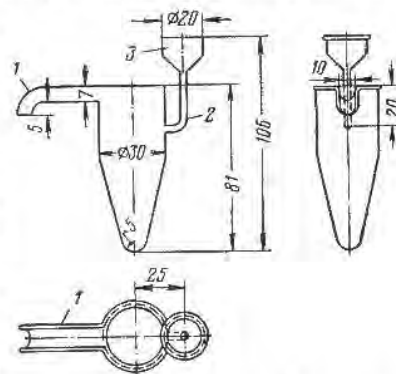


Рис. VIII.1. Делительный стаканчик Петелина для разделения в тяжелых жидкостях.

смыывают в стаканчик. После отстаивания содержимое стаканчика осторожно еще раз перемешивают, чтобы запутавшиеся тяжелые зерна в легкой фракции могли опуститься вниз, а легкие из осевшей внизу тяжелой фракции могли подняться вверх. После этого, когда разделение закончится, под сливной желобок 1 подставляют воронку Бюхнера диаметром 77 мм с бумажным фильтром, вставленную в соединенную с водоструйным вакуум-насосом колбу Бунзена. В воронку стаканчика медленно подливают тяжелую жидкость. Уровень жидкости в стаканчике поднимется, и легкая фракция потоком жидкости по сливному желобу переносится на фильтр. Включив водоструйный насос, жидкость отсасывают. Затем фильтр с легкой фракцией переносят осторожно на другую воронку Бюхнера и промывают соответствующей жидкостью.

После промывки фильтр с порошком сушат.

Жидкость из стаканчика с тяжелой фракцией удаляют без взмучивания осадка, примерно до одной трети высоты от дна, и переносят на бумажный фильтр, вставленный в первую воронку Бюхнера с тяжелой фракцией, затем продолжают те же операции, что и с легкой. После окончания операций с первым стаканчиком производят отделение жидкого от твердого во втором, третьем и других стаканчиках.

В воронке можно легко провести разделение материала крупнее 0,4 мм. Более тонкий материал лучше разделять с использованием центрифуги. При разделении на центрифуге одинаковое количество жидкости наливают в специальные пробирки одинаковой массы примерно на $\frac{2}{3}$ их высоты и не выше, чем на 15 мм от краев пробирки.

Пробирки наполняют пипеткой. Для большей точности, особенно если пробирки не уравновешены, наполнение производят на технических весах. На одну чашку ставят стакан или подвешивают одну пробирку, наполняют тяжелой жидкостью и в жидкость высыпаят навеску; на другую чашку подвешивают вторую (противоположную) пробирку и наполняют ее до равновесия с первой.

Для подвешивания пробирок на весах устраивают особые проволочные (уравновешенные) держатели или пользуются уравновешенными стаканами, в которые ставят пробирки.

Для более удобного разделения легкой и тяжелой фракций после центрифугирования можно пользоваться двойными пробирками. Внутренняя пробирка сужена на конус и имеет отверстия на обоих концах. Тяжелая фракция проходит на дно наружной пробирки. Закрывая верхний конец внутренней пробирки пробкой или пальцем, можно вынуть ее с жидкостью и легкой фракцией.

Пробирки вставляются в гильзы центрифуги, которая приводится во вращение. Частота вращения увеличивается постепенно до 2000—6000 об/мин.

Через 10—12 мин центрифугу останавливают, плавающие зерна снимают сетчатой ложечкой и загружают новую порцию материала. Для мелкого материала полезно провести контрольное разделение,

т. е. легкую фракцию еще раз разделить в жидкости той же плотности. Противоположная пара гильз с вставленными в них пробирками должна быть строго уравновешена, в противном случае центрифуга будет бить, что легко определяется по шуму.

Комковатый материал тонких классов (тоньше 20 мкм) перед центрифугированием необходимо растереть с жидкостью резиновой пробкой в фарфоровой чашечке. Иногда при высушивании тонкого глинистого материала получаются очень прочные комочки, которые плохо растираются. Если материал высушивать после промывки органической жидкостью (ацетон или бензол), а не водой, то такие комочки не получатся.

Подготовка пробы к исследованию производится следующим образом. Среднюю пробу 25—30 кг крупностью —50 или —25 мм промывают на сите с отверстиями 3 мм и рассиивают на классы, например —50+25, —25+18, —18+10, —10+6 и —6+3 мм. Затем каждый класс взвешивают и исследуют отдельно. Класс —3 мм взвешивают и производят химический анализ.

От средней пробы отбирают навески по 5—6 кг. Одну навеску крупностью —50 или —25 мм промывают на сите с отверстиями 3 мм. Класс —3 мм взвешивают и производят химический анализ. Класс +3 мм исследуют на обогатимость. Вторую навеску просеивают на сите 25 или 18 мм, плюсовой продукт дробят в дробилке в замкнутом цикле с грохочением. После этого всю навеску промывают на сите 3 мм. Класс —3 мм отстаивают, сушат, взвешивают и после соответствующего сокращения анализируют. Класс +3 мм подвергают обогащению.

Если исследования данных классов дали недостаточно удовлетворительные результаты, то третью навеску дробят до —10 мм в замкнутом цикле с грохочением, промывают на сите 3 мм и исследуют класс —10+3 мм.

Разделение на фракции различной плотности может быть произведено следующими методами: в тяжелых жидкостях; в тяжелых суспензиях на лабораторном конусе; определением плотности отдельных кусков; по внешнему виду кусков.

Фракции, общая масса которых мала, присоединяют к смежным фракциям; достаточно получить четыре-пять фракций. Каждую из них взвешивают, измельчают и анализируют. Если при испытании класса —18+10 мм не получается отваловых фракций, т. е. в легких фракциях будет относительно высокое содержание металлов, то испытание более крупного класса производить не следует, а нужно перейти к классу —10+6 мм. Наоборот, если при испытании класса —18+10 мм получились хорошие результаты, то не нужно испытывать тонкие классы, а следует перейти к испытанию более крупного класса —25+18 мм. Хорошие показатели, полученные при испытании крупных классов, можно распространить и на тонкие классы без испытания.

§ 2. Построение кривых обогатимости

В результате испытания получают выход фракций различной плотности с различным содержанием в них металлов или различной зольностью угля, которые вносятся в таблицу (табл. VIII.1).

Таблица VIII.1

Выход фракций различной плотности и распределение металла по фракциям

Класс, мм	Выход класса γ_k , %	Плот- ность фракции, г/см ³	Выход фракции			Содер- жание металла α_f , %	Распределение металла (содер- жания), %	
			г	%			в классе $\varepsilon_{ф.к}$	в руде $\varepsilon_{ф.р}$
				от клас- са $\gamma_{ф.к}$	от руды $\gamma_{ф.р}$			
—25 +18	17,9	2,7	703	32,7	5,9	0,20	1,9	0,5
		2,8	300,7	14,0	2,5	0,55	2,2	0,6
		2,9	292	13,6	2,4	1,11	4,3	1,1
		3,0	129	6,0	1,1	1,50	2,6	0,6
		3,0	728	33,7	6,0	9,23	89,0	22,9
Исходный		—	2152,7	100,0	17,9	3,50	100,0	25,7
—18 +10	13,6	2,7	393,3	37,3	5,1	0,18	3,7	0,4
		2,8	190,9	18,1	2,5	0,55	5,4	0,5
		2,9	74,5	7,0	0,9	0,80	3,0	0,3
		3,0	52,2	5,0	0,7	1,23	3,3	0,3
		3,0	343,3	32,6	4,4	4,75	84,6	8,6
Исходный		—	1054,2	100	13,6	1,84	100	10,1
—10 +6	27,9	2,7	136,9	34,0	9,5	0,22	3,5	0,8
		2,8	83,4	20,7	5,8	0,72	6,9	1,7
		2,9	45,2	11,2	3,1	1,00	5,2	1,3
		3,0	26,7	6,7	1,9	2,25	6,9	1,7
		3,0	110,3	27,4	7,6	6,15	77,5	18,7
Исходный		—	402,5	100	27,9	2,15	100	24,2
—6 +3	15,9	2,7	10,2	15,3	2,4	0,20	1,5	0,2
		2,8	10,6	15,9	2,5	0,55	4,0	0,5
		2,9	8,1	12,1	1,9	0,50	2,8	0,4
		3,0	28,5	42,6	6,8	4,38	87,0	12,0
		3,0	9,4	14,1	2,3	0,72	4,7	0,7
Исходный		—	66,8	100	15,9	2,15	100	13,8

Выход класса, содержание и извлечение металла вычисляют по данным ситового и химического анализов:

выход класса крупности в процентах от руды

$$\gamma_k = \frac{\text{масса класса}}{\text{масса руды}} 100;$$

выход фракций в процентах от массы класса

$$\gamma_{ф.к} = \frac{\text{масса фракции}}{\text{масса класса}} 100;$$

выход фракции в процентах от массы руды

$$\gamma_f = \frac{\gamma_{ф.р} \gamma_k}{100}; \quad (\text{VIII.2})$$

содержание металла в классе

$$\alpha_k = \frac{\sum \alpha_f \gamma_{ф.к}}{100}, \quad (\text{VIII.3})$$

α_f — содержание металла в каждой фракции по данным химического анализа, %;

извлечение металла во фракцию в процентах от содержания в классе

$$\varepsilon_{ф.к} = \frac{\alpha_f \gamma_{ф.к}}{\alpha_k}; \quad (\text{VIII.4})$$

извлечение металла в данную фракцию в процентах от содержания в руде

$$\varepsilon_{ф.р} = \frac{\alpha_f \gamma_{ф.р}}{\alpha}, \quad (\text{VIII.5})$$

где α — содержание металла в исходной руде, %.

По суммарному выходу фракций данной плотности вычисляется содержание металла в сумме фракций

$$\alpha_{ф.р} = \frac{\sum \alpha_f \gamma_{ф.р}}{\gamma_{ф.р}}, \quad (\text{VIII.6})$$

Суммарное извлечение в объединенные фракции равно сумме извлечений в отдельные фракции.

Построение кривых обогатимости производится в прямоугольной системе координат: на оси ординат откладывают выход фракций, на оси абсцисс — зольность соответствующих фракций угля или содержание металла в процентах.

По данным фракционного анализа строят кривые:

λ — зольности элементарных фракций в зависимости от плотности разделения или содержания металла во фракциях;

δ — плотности, показывающей зависимость между выходом отдельных фракций и их плотностью;

β — средней зольности концентрата, показывающей зависимость между выходом всплывших фракций (концентрата) и их зольностью (для угля) или среднего содержания металла в концентратах;

θ — средней зольности хвостов, показывающей зависимость между выходом потонувших фракций и их зольностью (для угля) или среднего содержания металла в хвостах.

Построение кривых обогатимости особенно применяется при исследовании углей. Рассмотрим результаты фракционного анализа пробы угля (табл. VIII.2) [16].

Распределение фракций в виде кривой плотности представлено на рис. VIII.2. По оси абсцисс нанесена плотность δ , по оси ординат — выход γ всплывшего материала (колонка 7 в табл. VIII.2.) Величина выходов последовательных фракций (от I до IX) нанесена сверху вниз. Фракция I обозначается отрезком кривой от точки 0 до точки 1, равным 40,2%, по оси абсцисс — верхний предел плотности фракции 1,3. Фракция II представлена отрезком кривой от

точки 1 до точки 2, причем выход этой фракции выражается разностью ординат 40,2 и 57,5%, а область плотности 1,3 и 1,4 соответственно определяется точками 1 и 2 и т. д.

Разделение исходного угля на два продукта (уголь и породу) между фракциями VI и VII показано линией выхода * BGB' . Значение абсциссы, соответствующее точке Г, показывает плотность разделения 2,0; ордината AB — выход всплывших фракций (76,1% — выход обогащенного угля).

Изображенная на рис. VIII.3 основная кривая λ имеет форму,

идентичную форме кривой δ . По оси ординат нанесен выход сверху вниз (см. табл. VIII.2, колонка 7), по оси абсцисс — средняя зольность отдельных фракций (колонка 4). Фракция I соответствует площади прямоугольника, расположенного между точками ординат 0 и 40,2 и абсциссой; зольность фракции I равна 3,2.

Фракция II представлена площадью прямоугольника, расположенного ниже величины ординаты 40,2 до 57,5, абсцисса этого прямоугольника — зольность фракции II — составляет 9 и т. д. Таким образом, получаемая ступенчатая диаграмма со ступенями 1—2—3 до 18, в которой высота ступени равна выходу (колонка 3), а ширина ступени — зольности отдельных фракций от I до IX (колонка 4). Площадь каждой ступени представляет собой содержание зольных единиц (весовое содержание золы) отдельных фракций (колонка 5). Преобразование ступенчатой диаграммы от 1—2—3 до 18 в непрерывную кривую производится таким образом, чтобы отсекаемые площади треугольников (показаны заштрихованными) были равновелики.

* Эта линия называется также линией разделения. Выражение «линия выхода» взято здесь для того, чтобы не смешивать с понятием «кривая разделения», которая будет объяснена ниже.

Данные для построения кривых обогатимости

Плотность фракций	Масса, г	Исходный уголь			Всплывшая фракция			Потонувшая фракция		
		выход, %	зольность A_c , %	количество зольных единиц	количество зольных единиц	выход $\Sigma \gamma$, %	зольность A_c , %	количество зольных единиц	выход $\Sigma \gamma$, %	зольность A_c , %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
< 1,3	1407,0	40,2	3,2	128,6	128,6	40,2	3,2	2905,1	100,0	29,1
1,3—1,4	605,5	17,3	9,0	155,7	284,3	57,5	4,3	2776,5	59,8	46,4
1,4—1,5	213,5	6,1	20,3	127,5	411,8	63,6	6,5	2620,8	42,5	61,7
1,5—1,65	161,0	4,6	36,2	166,5	578,3	68,2	8,5	2493,3	36,4	68,5
1,65—1,8	129,5	3,7	47,1	174,3	752,6	71,9	10,5	2326,8	31,8	73,2
1,8—2,0	147,0	4,2	58,0	243,6	996,2	76,1	13,1	2152,5	28,1	76,5
2,0—2,2	164,5	4,7	67,7	318,2	1314,4	80,8	16,3	1908,9	23,9	79,9
2,2—2,5	248,5	7,1	76,8	545,3	1859,7	87,9	21,2	1590,7	19,2	82,8
> 2,5	423,5	12,1	86,4	1045,4	2905,1	100,0	29,1	1045,4	12,1	86,4
—	3500,0	100,0	28,95	2095,1	—	—	—	—	—	—

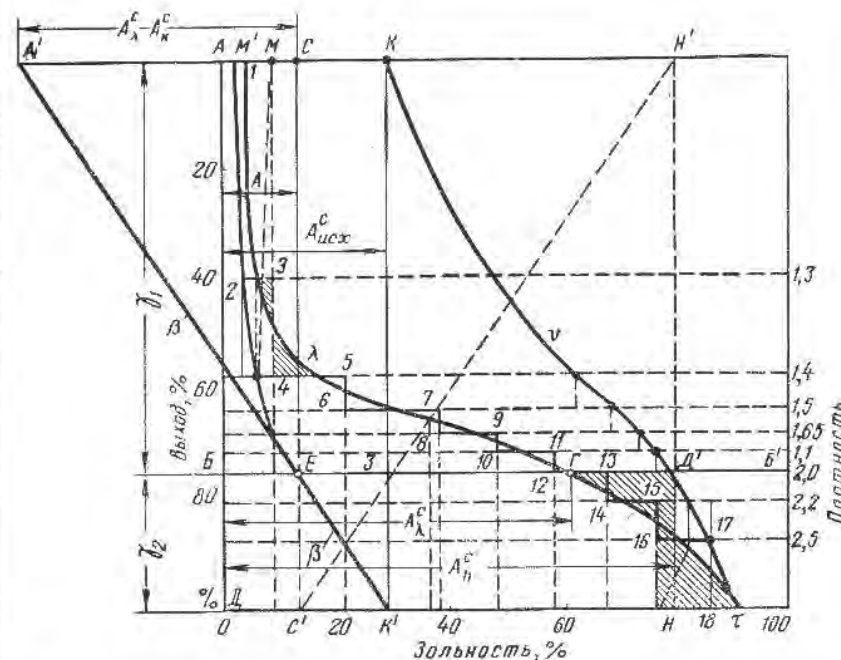


Рис. VIII.3. Кривые обогатимости Анри—Рейнгардта

Разделительная линия BGB' называется демаркационной, а плотность разделения — демаркационной плотностью.

Значение абсциссы, равное $BГ$, характеризует зольность наиболее зольного слоя концентрата и самого малозольного слоя выделенной породы, т. е. зольность демаркационной точки ($A^c = 63\%$). Площадь $AM'GB$, заключенная в пределах элементарной кривой λ до линии BGB' , характеризует количество зольных единиц в чистом угле (колонка 6, строка шестая = 996,2). Площадь $BГГД$, расположенная ниже линии BGB' , характеризует количество зольных единиц в выделенной породе (колонка 9, строка седьмая = 1908,9). Если каждая из указанных площадей будет преобразована в равнобедренный прямоугольник, то получится два прямоугольника $АСЕВ$ и $ВД'НД$. Ширина (абсцисса) верхнего прямоугольника $АСЕВ$ равнозначна средней зольности концентрата A_n^c (колонка 8, строка шестая = 13,1%) и ширина нижнего прямоугольника $ВД'НД$ соответствует средней зольности породы A_n^c (колонка 11, строка седьмая = 79,9). Графическое суммирование обоих прямоугольников в общий прямоугольник $KK'DA$ осуществляется при помощи диагонали $C'3H$, показанной пунктиром, причем точка 3 находится на линии BGB' . Площадь прямоугольника $KK'DA$ соответствует количеству зольных единиц в рядовом угле (колонка 6, строка девятая = колонке 9, строка первая = 2905,1%), а его ширина $ДК$ — среднюю зольность рядового угля A_y^c (колонка 8, строка девятая = колонке 11, строка первая = 29,1%).

Уравнения баланса в этом случае будет

$$\gamma_1 + \gamma_2 = 100; \quad (VIII.7)$$

$$\gamma_1 A_n^c + \gamma_2 A_n^c = 100 A_y^c. \quad (VIII.8)$$

Выход концентрата или выделенной породы [из подобия треугольников $HH'C'$, $Д'Н'З$ и $ЗС'K'$ (см. рис. VIII.3)]

$$\gamma_1 = \gamma_k = \frac{A_n^c - A_y^c}{A_n^c - A_k^c} 100; \quad (VIII.9)$$

$$\gamma_2 = \gamma_n = \frac{A_y^c - A_k^c}{A_n^c - A_k^c} 100. \quad (VIII.10)$$

Пользуясь изложенным способом, на рис. VIII.3 можно просуммировать (пунктирные диагонали фракций I и II) далее VIII и IX.

Так же можно определить зольность: концентрата — точка E на кривой β , называемой суммарной кривой всплывших фракций, и породы — точка $Д$ на кривой ϕ , называемой суммарной кривой потонувших фракций. Кривые β и ϕ можно построить графически — последовательным присоединением отдельных фракций или по данным, приведенным в колонках 6—8 и 9—11 табл. VIII.2, полученным расчетным путем.

При весовом выходе $\gamma_k = 100\%$ зольность всплывшего материала, а при выходе $\gamma_k = 0\%$ зольность потонувшего материала

соответствуют зольности и рядового угля A_y^c , кривая β заканчивается в точке K' , а кривая ϕ начинается в точке K . Положение точек K' и K определяется абсциссой, равной A_y^c .

Касательная к кривой β в точке E определяет точку A' на верхней оси абсцисс. Длина абсциссы CA' , равная величине $EG = A_n^c - A_k^c$, характеризует разность между зольностью элементарных фракций и зольностью концентрата. Для кривой ϕ точка, к которой должна быть проведена касательная, находится на нижней оси абсцисс и определяется величиной $A_n^c - A_k^c = ГД'$, таким образом определяется точка $Д'$ [1].

Увеличение обогатимости сырья благодаря раскрытию сростков осуществляется путем дробления. Дробленый материал, имея то же среднее содержание извлекаемого компонента, обладает большей обогатимостью, что отражается на характере кривых λ .

При разделении исходного сырья на три продукта на диаграмму наносят две линии разделения. Кривые обогатимости сначала строят по разделению на концентрат + промпродукт (порода и концентрат) промпродукт + порода, а затем может быть построена кривая промпродукта.

Обратная разделению задача состоит в построении кривой λ по кривым β и ϕ , т. е. нахождении характеристики продукта, получаемого при смешении двух других. При таком построении можно оценить эффективность работы обогатительного аппарата, так как фактическая кривая λ отличается от идеальной, построенной по данным фракционного анализа исходного сырья. Это отличие связано с погрешностью разделения на реальной обогатительной установке, в которой часть зерен, попавших в концентрат, принадлежит хвостам и наоборот.

Для того чтобы иметь возможность сравнить указанные кривые с основной кривой обогатимости рядового угля, необходимо эти кривые построить в весовом соотношении, т. е. для основной кривой обогащенного угля принять ординату γ_1 , а для основной кривой породы — ординату $\gamma_2 = 100 - \gamma_1$ (рис. VIII.4) [16].

Отклонения прежде всего сказываются на результатах расслоения при низких плотностях. При этом основная кривая обогащенного угля до точки C полностью соответствует рассчитанной кривой рядового угля. По указанной причине получается, что фракции с малой плотностью не переходят в породу и полностью попадают в концентрат. Начиная от точки C до точки O_1 основная кривая концентрата все более удаляется от основной кривой рядового угля, так как в породу уходит все больший процент фракций повышенной плотности. Отрезок O_1O характеризует общее количество потерь чистого угля при сравнительной плотности в концентрате (чистом угле). Количество потерь чистого угля γ_{ϕ} (%) заменено частью чистой породой, как это видно по характеру основной кривой концентрата от точки O_1 до точки B_1 .

Характер основной кривой породы подобен основной кривой концентрата; в пределах $C_2 - O_2$ до точки B и далее совпадает с основной

кривой рядового угля. Участок кривой C_2O_2 характеризует состав потерь чистого угля в породе. Количество потерь чистого угля характеризуется ординатой $OO_2 = \gamma_{кз}$ (на рис. VIII.4 с 7,5%). Разность ординат ветвей кривых O_2B основной кривой породы и OB основной кривой рядового угля характеризует породу, попавшую в концентрат.

Площадь, заключенная между линией VU , основной кривой рядового угля и основной кривой концентрата, обозначает треугольник погрешности обогащенного угля. Площадь F_1 характеризует на диаграмме увеличение количества зольных единиц в обогащенном

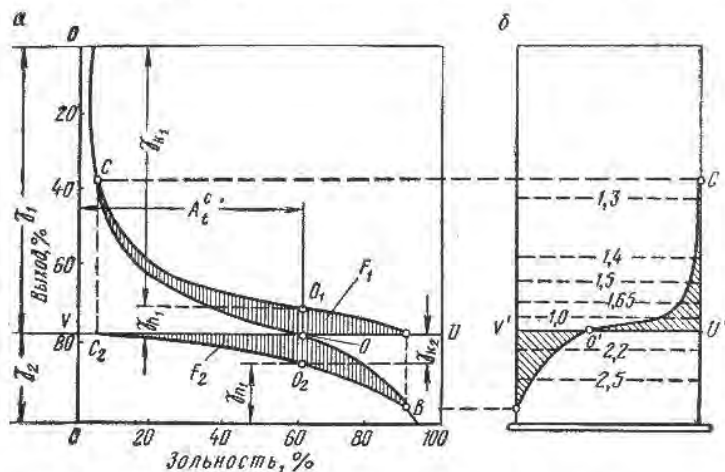


Рис. VIII.4. Построение треугольников погрешности

угле по сравнению с количеством зольных единиц в чистом угле. Треугольник погрешности F_2 характеризует уменьшение количества зольных единиц в породе после обогащения с количеством зольных единиц в «чистой» породе, полученной в результате фракционного анализа [16].

Существуют методы графического и аналитического расчета площадей треугольников погрешностей, в частности на вычислительных машинах.

§ 3. Распределение фракций по продуктам обогащения и кривые разделения

Разделение минеральных зерен в процессе обогащения происходит тем эффективнее, чем больше различие в свойстве, на котором основан процесс. В частности, при гравитационном расслоении по фракциям вероятность P_i попадания зерен определенной плотности δ_i в свою фракцию тем больше, чем больше разность $\delta_i - \delta_p$, где δ_p — плотность разделения. В то же время вероятность q_i оши-

точного попадания посторонних зерен в чужую фракцию пропорциональна относительному количеству зерен плотностью δ_i в исходном материале. Таким образом, извлечение каждой фракции в концентрат $\varepsilon_i = P_i$, а извлечение ее в хвосты $100 - \varepsilon_i = q_i$

$$P_i + q_i = 100\% \quad (\text{VIII.11})$$

Величину P_i , характеризующую эффективность работы обогащающего аппарата вне зависимости от исходного материала, К.И.Тромп назвал разделительным числом.

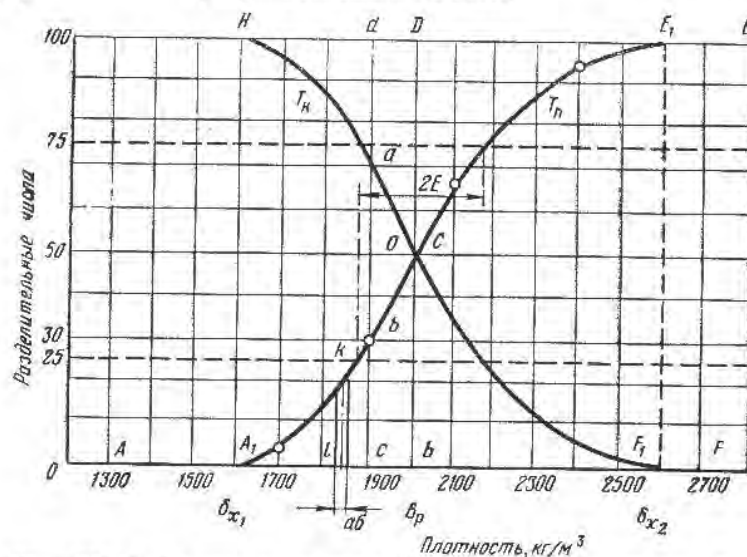


Рис. VIII.5. Кривые разделения Тромпа для концентратов T_k и для породы T_n

Если на оси абсцисс отложить в масштабе среднее значение плотностей фракций, а по оси ординат — разделительные числа, то получим так называемые кривые разделения — одну для концентрата T_k , другую для породы T_n (рис. VIII.5) [17, 18].

Так как $ca + cb = 100$ и $ca + ad = 100$, то $cb = ad$ или $ob = oa$, т. е. кривые симметричны и, следовательно, пересекутся на средней ординате, равной 50%. Абсцисса точки пересечения соответствует плотности разделения, при которой соответствующая ей бесконечно малая фракция в практических условиях обогащения распределяется равными количествами между двумя продуктами обогащения.

Площадь A_1BC показывает, какая часть суммарной фракции от δ_{x1} до δ_p , выражаемая в процентах от этой фракции, попала в породу, а площадь CDE_1 — какая часть суммарной фракции от δ_p до δ_{x2} в процентах от этой фракции потеряна породой (попала в концентрат). Чем меньше эти площади, т. е. чем круче кривая, тем точнее разделение на обогатительной машине.

При идеальных условиях обогащения кривая разделения приняла вид ломаной линии $ABCDE$ с вертикальной линией AB проходящей через точку, соответствующую плотности разделения.

Для построения кривых разделения, как и для построения кривых обогатимости, исходный уголь и продукты обогащения разлагают на фракции по плотности.

При одинаковых условиях обогащения (при одинаковой кривой разделения и при одной и той же плотности разделения) кривая разделения всегда имеет одни и те же формы и положение в системе координат независимо от фракционного состава (т. е. от качества) исходного сырья, поступающего на эту машину.

На основании этого Тромп сделал вывод, что разделительные числа каждой фракции, определяющие ординаты, а следовательно и форму кривой, есть величины постоянные для данной обогатительной машины. В действительности это утверждение нельзя считать достаточно строгим [17]. Однако в первом приближении кривая разделения может служить показателем точности работы обогатительной машины. Изучая зависимость между разделительными числами различных фракций и соответствующими значениями плотности фракций, Тромп и Терра установили опытным путем, что кривая имеет форму и подобна по свойствам кривым распределения ошибок, рассматриваемым в теории вероятностей, и, следовательно, распределение фракций различных плотностей исходного угля в продуктах обогащения подобно распределению вероятностей нормальному закону.

Уравнение кривой нормального распределения применительно к распределению отдельных фракций по продуктам обогащения имеет вид

$$\frac{dn_i}{d\delta} = \frac{\sum n_i}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\delta_i - \delta_{cp})^2}{2\sigma^2} \right], \quad (\text{VIII.11})$$

где n_i — показатель распределения;

$\sum n_i = 100\%$;

δ_{cp} — среднее арифметическое значение плотностей фракций

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum n_i (\delta_i - \delta_{cp})^2}{n}}. \quad (\text{VIII.12})$$

Проводя аналогию между кривой T_n и математической кривой нормального распределения, следует отметить [17]:

1. Посторонние или ошибочные фракции в продуктах обогащения аналогичны случайным ошибкам измерения, выраженным абсциссами интегральной кривой. Плотность разделения δ_{cp} — среднее значение случайной величины.

2. Абсциссы точек на кривой, расположенные слева от плотности разделения, выражают плотности элементарных фракций, меньше δ_{cp} ошибочно попавших в породу, а абсциссы, с другой стороны, — плот-

ности фракций, большие δ_{cp} , ошибочно утерянных породой и попавших в концентрат. Ординаты кривой выражают вероятность получения той или иной фракции в пределах данной элементарной фракции в процентах содержания этой фракции в исходном угле.

Чем ближе плотность посторонних фракций к плотности разделения, т. е. чем меньше ошибка, тем чаще они попадают в породу. Это соответствует первому положению нормального закона Гаусса: чем меньше ошибка, тем больше ее вероятность.

Если кривая разделения симметрична по отношению к ординате плотности разделения, то каждой посторонней фракции $\delta_p - \Delta$ соответствует фракция $\delta_p + \Delta$, ординаты которых равно удалены от ординаты, соответствующей δ_{cp} . Это соответствует второму положению закона Гаусса: положительные и отрицательные ошибки равновероятны.

5. Кривая разделения показывает пределы плотностей фракций, попавших ошибочно в продукты обогащения.

Многочисленными исследованиями установлено, что нормальное распределение имеет место тогда, когда обогащение (разделение) осуществляется в обогатительном аппарате, плотность среды которого равна требуемой плотности разделения, т. е. в аппаратах с тяжелой средой. При обогащении в водной или воздушной среде разделение зависит от относительных значений плотностей зерен породы или воздуха, а не от абсолютных значений плотностей в воздухе, т. е. не от δ , а от $\delta - \delta_0$, где δ — плотность зерна, δ_0 — плотность среды.

Таким образом, кривая разделения симметрична интегральной кривой и характеризует свойства нормального распределения: для машин с тяжелой средой — при нанесении на абсциссе значений δ ; для машин с водной средой — значений $\lg (\delta - 1)$; для машин с воздушной средой — значений $\lg \delta$ [17].

Р. Ф. Афанасьева установила, что при обогащении отсадкой распределение подчиняется логарифмически-нормальному закону распределения вероятностей Гаусса. При таком распределении вместо значений δ , δ_{cp} , δ_0 в уравнение (VIII.12) должны войти их логарифмические выражения и тогда

$$\frac{dn_i}{d \lg \delta'} = \frac{100}{\sigma_D \sqrt{2\pi} \lg \sigma_D} \exp \left[-\frac{(\lg \delta'_i - \lg \delta'_D)^2}{2 \lg^2 \sigma_D} \right], \quad (\text{VIII.14})$$

δ' — плотность фракций минус единица;

$$\lg \delta'_D = \frac{\sum n_i \lg \delta'_i}{n}; \quad (\text{VIII.15})$$

$$\lg \sigma_D = \sqrt{\frac{\sum n_i (\lg \delta'_i - \lg \delta'_D)^2}{n}}. \quad (\text{VIII.16})$$

Показатели распределения фракций различной плотности продуктам обогащения можно вычислить следующим образом:

$$n_{\delta} = \frac{100}{\sqrt{2\pi} \lg \sigma_D} \int_{-\infty}^{\lg \delta'} \exp \left[-\frac{(\lg \delta' - \lg \delta'_D)^2}{2 \lg^2 \sigma_D} \right] d(\lg \delta'). \quad (\text{VIII.17})$$

Примем

$$t = \frac{\lg \delta' - \lg \delta'_D}{\lg \sigma_D}, \quad (\text{VIII.18})$$

тогда

$$\lg \delta' = t \lg \sigma_D + \lg \delta'_D \text{ и } d(\lg \delta) = \lg \sigma_D dt. \quad (\text{VIII.19})$$

Подставляя в формулу (VIII.17) значения t и $d(\lg \delta')$, получим

$$n_{\delta} = \frac{100}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^t \exp -\frac{t^2}{2} dt. \quad (\text{VIII.20})$$

В расчетах по обогащению чаще пользуются не среднеквадратичным отклонением σ , а средневероятным

$$E = 0,6745\sigma.$$

Оно находится из условия равновероятности получения отклонений от среднего значения, большего или меньшего E ,

$$P \{-E < x - \bar{x} \leq +E\} = \frac{1}{2}. \quad (\text{VIII.21})$$

В применении к кривой Тромпа величина E определяется как длина отрезка на оси абсцисс, для которой вероятность получения материала плотностью $\delta_p \pm E$ равна вероятности получения материала вне этого участка (см. рис. VIII.5).

Функция $F(x)$ имеет значения от 0,003 до 0,997 при x , изменяющемся от $-4E$ до $+4E$.

Вероятность получения ошибки меньше $-E$ определяется ординатой, равной 25%, и ошибки меньше $+E$ — ординатой, равной 75% всех ошибок, т. е. вероятность получения ошибок от $-E$ до $+E$, или ошибок меньше E по абсолютной величине равна 50% всех ошибок, что вытекает из самого определения вероятного отклонения.

Таким образом, интервал абсциссы от $-E$ до $+E$, равный по абсолютной величине $2E$, ограничен ординатами 25 и 75, и если абсциссы, соответствующие этим ординатам, обозначить через x_{25} и x_{75} , то при отсчете x от $-\infty$ до $+\infty$

$$x_{75} - x_{25} = 2E$$

и

$$E = \frac{x_{75} - x_{25}}{2}. \quad (\text{VIII.22})$$

Так как интегральная кривая Гаусса всегда симметрична, то $-x_{50} = x_{50} - x_{25}$ и $E = x_{75} - x_{50} = x_{50} - x_{25}$. Это понятие вероятного отклонения перенесено и на кривую разделения.

Обозначив по аналогии с предыдущим через δ_{25} и δ_{75} плотности (абсциссы), соответствующие точкам кривой с разделительными ординатами (ординатами) 25 и 75, находим

$$E_p = \frac{\delta_{75} - \delta_{25}}{2}. \quad (\text{VIII.23})$$

Если абсциссы кривой разделения нанесены в логарифмическом масштабе ($\delta - 1$), то

$$E_p = \frac{\lg(\delta_{75} - 1) - \lg(\delta_{25} - 1)}{2} = \frac{1}{2} \lg \frac{\delta_{75} - 1}{\delta_{25} - 1}. \quad (\text{VIII.24})$$

Таким образом, вероятное отклонение E_p характеризует не процесс обогащения вообще, а обогатительную машину, в которой осуществляется этот процесс. В связи с этим среднее вероятное отклонение может служить характерным показателем для контроля и оценки эффективности работы обогатительных машин, так как оно для данного типа машины при прочих равных условиях не зависит от обогатимости исходного продукта.

Для большинства обогатительных машин величина E_p зависит от плотности разделения: для одной и той же машины E_p будет большим при более высокой плотности разделения [18].

Для машины с тяжелой средой величина E_p изменяется незначительно в зависимости от плотности разделения. Для машин с легкой средой E_p возрастает пропорционально $(\delta_p - 1)$:

$$E_p = I(\delta_p - 1), \quad (\text{VIII.25})$$

где I — коэффициент пропорциональности, равный $E_p/(\delta_p - 1)$.

Этот коэффициент, называемый коэффициентом погрешности или несовершенства (Imperfection), безразмерный, учитывает E_p и δ_p и позволяет судить о точности работы обогатительной машины независимо от плотности разделения [18].

§ 4. Магнитный фракционный анализ и кривые обогатимости в магнитном поле

Результаты обогащения руд, содержащих магнитные минералы, в магнитном поле зависят от распределения по фракциям частиц с различной магнитной восприимчивостью. Напряженность магнитного поля является в этом случае аналогом плотности разделения в гравитационных процессах.

Магнитную восприимчивость можно определить с помощью сепаратора-изодинамика Франца (рис. VIII.6). Он состоит из сильного электромагнита с двумя длинными полюсами, имеющими такую конфигурацию, что магнитная сила F одинакова в любой точке по оси зазора между полюсами. В воздушном зазоре помещен вибрирующий

лоток (рис. VIII.6, б) из немагнитного материала. Наклон лотка можно менять в продольном и поперечном направлениях с точным указанием угла наклона. Материал (минеральный порошок) поступает через загрузочную воронку и движется по вибрирующему лотку.

Так как магнитная сила, действующая в магнитном поле изодинамика на минеральную частицу с данной магнитной восприимчивостью, не зависит от ее положения в процессе движения по оси

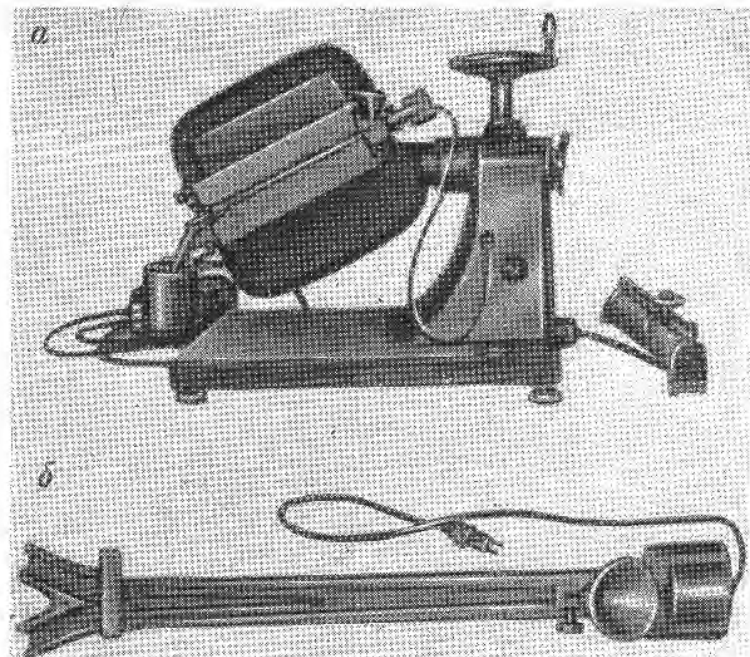


Рис. VIII.6. Магнитный сепаратор-изодинамик Франца:

а — общий вид; б — вибрационный лоток

воздушного зазора, остается постоянной и действует против силы тяжести, более магнитные частицы становятся как бы более легкими. При вибрирующем движении материала происходит расслаивание материала. Более магнитные частицы движутся в верхнем слое. На разгрузочном конце лоток раздваивается, и более магнитные частицы движутся по верхнему, а немагнитные — по нижнему ответвлению. Сильномагнитные частицы предварительно до загрузки порошка выделяются, так как иначе они прилипнут к полюсам магнита и не будут двигаться. Разделению можно подвергать порошки крупностью от 500 до 20 мкм.

Изменяя величину тока, можно выделять различные по магнитной восприимчивости фракции минеральных порошков. Вначале про-

пускают навеску порошка (3—5 г) при токе 0,1 А при наклоне лотка 10—15°, чтобы убедиться в отсутствии сильномагнитных минералов. В этих условиях последние прилипают к полюсу магнита и удаляются щеткой по зазору между полюсом и лодочкой. Затем величину тока последовательно увеличивают, например до 0,5 А, затем до 0,9; 1,4 А и т. д., чтобы получить ориентировочно несколько фракций. Каждая фракция просматривается под биноклем для определения состава, после чего условия разделения уточняются для получения по возможности мономинеральных фракций.

На сепараторе-изодинамике Франца можно разделять сульфиды и другие минералы с низкой магнитной восприимчивостью. Из сульфидов тяжелых металлов в первую очередь выделяется борнит, затем халькопирит и наконец пирит; ковеллин чуть магнитнее халькозина; менее магнитен молибденит; галенит обычно немагнитен.

Как показано на рис. VIII.7, на частицу в зазоре действует магнитная сила

$$F = Ck_2VI^2, \quad (\text{VIII.26})$$

где C — постоянная магнита;
 k_2 — объемная магнитная восприимчивость;
 V — объем частицы;
 I — величина тока.

Сила тяжести

$$P = V\delta g \sin \alpha, \quad (\text{VIII.27})$$

где δ — плотность;
 α — угол наклона оси зазора.

В условиях равновесия, когда минеральная частица прекратит движение под влиянием силы тяжести, $P = F$ или

$$Ck_2VI^2 = V\delta g \sin \alpha. \quad (\text{VIII.28})$$

Подставив удельную магнитную восприимчивость $\frac{k_2}{\delta} = \chi$ и постоянную $\frac{g}{C} = f$, получим

$$\frac{f}{C} = f \frac{\sin \alpha}{I^2}. \quad (\text{VIII.29})$$

Как видно из уравнения (VIII.29), между χ и $\sin \alpha/I^2$ существует линейная зависимость. Если взять вещество с известной магнитной восприимчивостью χ и при условии равновесия между P и F определить угол наклона оси α и величину тока I , то, отложив по оси ординат χ , а по оси абсцисс $\sin \alpha/I^2$, можно по графику определить f

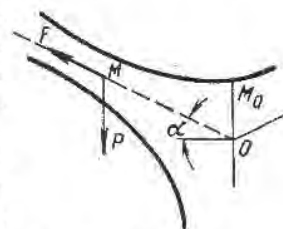


Рис. VIII.7. Схематический разрез зазора изодинамика

как тангенс наклона прямой и вычислить постоянную магнита C (рис. VIII.8).

Зная C и пользуясь уравнением (VIII.6), можно определить магнитную восприимчивость χ для любого вещества.

В качестве эталонов для построения графика можно использовать следующие соли:

Соли	Магнитная восприимчивость
$\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	32,6
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	16
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	37
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	41,5
MnPO_4	69

Магнитную восприимчивость можно определить также с помощью электромагнитных весов (рис. VIII.9). Эти весы состоят из магнитной системы 1, над которой имеется подставка из немагнитного материала 2. На эту подставку ставят колбу 3 из немагнитного материала (обычно из стекла), которая на упругой нити 4 прикреплена в чашке аналитических весов. В колбу помещают навеску эталона с известной магнитной проницаемостью. В качестве эталона обычно берут навеску пирофосфата марганца, равную 0,2—2,0 г. Колбу с эталоном

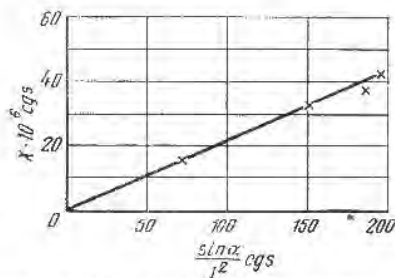


Рис. VIII.8. График для определения χ и C

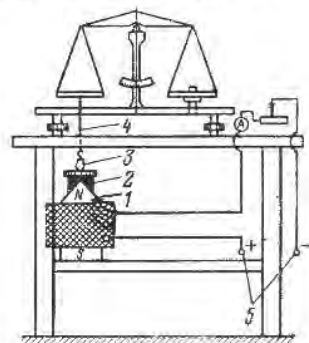


Рис. VIII.9. Схема установки электромагнитных весов

уравновешивают грузом, помещаемым на другую чашку весов. В момент равновесия нить должна быть натянута, но колба должна касаться подставки при стрелке весов, установленной на нуле. Малейшее увеличение груза на другой чашке весов должно отрывать колбу от подставки и отклонять стрелку весов. Операция уравновешивания колбы производится при выключенной магнитной системе. Когда колба с эталоном уравновешена, включают постоянный ток (клеммы 5 соединяются с генератором постоянного тока), регулируя его величину реостатом. Под действием магнитного поля колба притянется к подставке. Для отрыва ее, т. е. приведения весов в равновесие, надо на другую чашку весов добавить груз. Определяют

добавочный груз, необходимый для уравновешивания силы притяжения магнитом. Такие определения уравновешивающего груза производят при различном токе, например в 1, 2, 3, 4, 6 А. После этого эталон удаляют из колбы, колбу наполняют испытуемым материалом и определяют его массу (крупность материала должна быть 0,2 мм). Далее с испытуемым образцом повторяют операции, сделанные с эталоном, и определяют грузы, необходимые для уравновешивания колбы с образцом при различном токе (два-три значения). Определения производят два-три раза и берут из них среднеарифметическое. Магнитную восприимчивость испытуемого образца вычисляют по формуле:

$$\psi_1 = \frac{\psi P_1 W}{P W_1}, \quad (\text{VIII.30})$$

где ψ и ψ_1 — удельная магнитная восприимчивость соответственно эталона и испытуемого образца; P и P_1 — масса груза, уравновешивающего действия магнитных сил, соответственно при навеске эталона и образца; W и W_1 — масса соответственно эталона и образца.

Для определения магнитной восприимчивости малых количеств вещества от 0,1—25 мг используют весы с кварцевой пружиной.

Изготавливается также специальный аппарат с пружинными магнитными весами, который позволяет на циферблате отсчитывать величину объемной магнитной восприимчивости.

Магнитную восприимчивость индукционным методом можно определить по схеме (рис. VIII.10) с помощью зеркального гальванометра и установки, включающей первичные катушки, надвинутые на стеклянные трубки и возбуждаемые постоянным током от батареи или от сети постоянного тока через первичный прерыватель (пульсирующий ток). Вторичные катушки, одинаковые по размеру и числу витков, включены навстречу друг другу через зеркальный гальванометр и вторичный переключатель, установленный на одной оси с первичным переключателем так, что при вращении переключателя катушки включаются и выключаются одновременно. С помощью сопротивления вторичные катушки настраиваются так, что стрелка гальванометра при включениях и выключениях остается на нуле.

После этого в трубку катушки 2 вводят более короткую, чем катушка, стеклянную трубку с навеской материала, магнитная восприимчивость которого ψ_2 известна, и отмечают число отклонений стрелки гальванометра A_2 . Затем вместо эталона вводят такой же

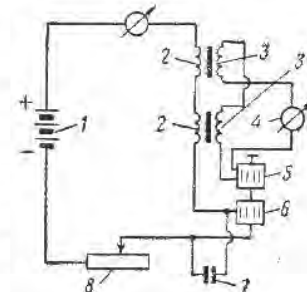


Рис. VIII.10. Схема для определения удельной магнитной восприимчивости индукционным методом:

1 — батарея; 2 — первичные катушки; 3 — вторичные катушки; 4 — зеркальный гальванометр; 5 — вторичный прерыватель; 6 — первичный прерыватель; 7 — конденсатор; 8 — сопротивление

массы навеску испытуемого материала и отмечают число делений на гальванометре A_n . Искомая магнитная восприимчивость

$$\psi = \psi_0 \frac{A_n}{A_0} \quad (\text{VIII.31})$$

У большинства тел (парамагнитные тела) магнитная восприимчивость не зависит от напряженности магнитного поля или изменяется очень слабо, но у части минералов и веществ (ферромагнитные тела), таких как магнетит, железо и другие, магнитная восприимчивость зависит от напряженности магнитного поля. Так как у электромагнитов напряженность магнитного поля прямо пропорциональна току, т. е. показаниям амперметра, то важно определить для компонентов данной

Рис. VIII.11. Кривые обогатимости железной руды класса $-0,3 \pm 0,21$ мм:

А — кривая элементарных фракций; В — кумулятивная кривая магнитного продукта; С — кумулятивная кривая немагнитного продукта.

руды зависимость между магнитной восприимчивостью и напряжением. Магнитную часть данной руды можно представить не чистыми минеральными компонентами, а своеобразной смесью в некоторой более или менее постоянной пропорции. Поэтому не всегда можно пользоваться имеющимися в литературе данными по определению магнитной восприимчивости или кривыми намагничивания для чистых минералов и руд других месторождений.

Для построения кривых обогатимости по оси абсцисс откладывают логарифм величины магнитной восприимчивости. Кривые строят таким образом, чтобы обогащенная фракция оставалась с левой стороны кривой. Тогда в зависимости от того, будет ли эта обогащенная (извлекаемый компонент) фракция магнитной или немагнитной, по оси абсцисс откладывают или $-\log x$ или $\log x$ [19].

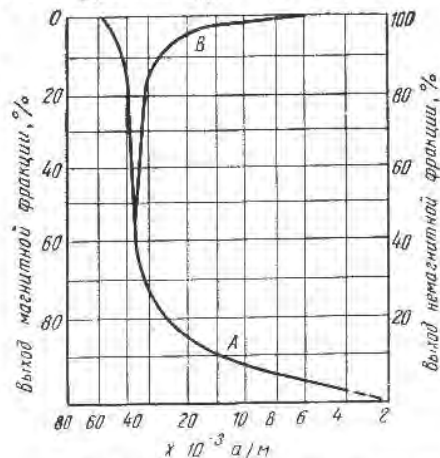


Рис. VIII.12. Кривая элементарных фракций в функции магнитной восприимчивости

В качестве примера на рис. VIII.11 показаны кривые магнитной обогатимости для оолитовой железной руды. Отмечается большое сходство этих кривых с кривыми обогатимости для угля, построенными по данным гравитационного фракционного анализа. Однако такое сходство не всегда имеет место.

Кривая В на рис. VIII.12 аналогична « $\pm 0,1$ кривой», применяемой в углеобогащении для оценки трудности обогатимости. В данном случае ее можно назвать « $\pm 10\%$ кривой».

При применении метода кривых обогатимости для характеристики процессов магнитного обогащения используют следующие показатели:

эквивалентная граничная магнитная восприимчивость K_c — абсцисса точки элементарной кривой, ордината которой равна выходу продукта;

засоренность E_g — количество посторонних (по величине магнитной восприимчивости) фракций в продукте, выраженное в процентах от питания; засоренность концентрата равна засоренности хвостов; граничная магнитная восприимчивость (K_p или K_{50}) — абсцисса точки кривой дисперсии, ордината которой равна 50%.

Среднее вероятное отклонение E_{pm} определяется отношением

$$E_{pm} = \frac{1}{2} (K_{75} - K_{25}), \quad (\text{VIII.32})$$

где K_{75} и K_{25} — абсциссы точек кривой дисперсии, ординаты которых соответственно равны 75 и 25%.

Несовершенство I определяется как отношение

$$I = E_{pm} : K_p. \quad (\text{VIII.33})$$

ГЛАВА IX

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МИНЕРАЛОВ И РУД

§ 1. Определение плотности и насыпной массы

Плотность (объемную массу) отдельных кусков руды определяют взвешиванием куска сначала в воздухе, а затем погруженным в воду. Для взвешивания с точностью до 0,01—0,02 г можно использовать аналитические или аптекарские весы. Плотность определяют по формуле

$$\delta = \frac{q}{q - q_1} \quad (\text{IX.1})$$

При большом количестве определений для ускорения взвешивания можно пользоваться следующим способом. На кусок фанеры или картона наносят сетку из квадратов по размеру наибольших кусков руды. Куски раскладываются в клетки. Затем все куски взвешивают

в воздухе; после взвешивания каждый кусок возвращают в его клетку и в клетке записывают массу куска. Так поступают со всеми кусками по порядку. После этого вычисляют плотность и куски распределяют по фракции по плотности. При некотором навыке можно произвести около 200 определений в смену.

В несколько раз быстрее плотность кусков можно определить с помощью квадрантных весов Марголина (рис. IX.1). На правом плече рычага подвешены две чашки. Нижняя из них в процессе работы всегда находится в воде, налитой в сосуд. Масса чашек уравновешивается контргрузом, помещенным на левом плече. Плотность кусков на этих весах определяют следующим образом. Образец руды кладут на верхнюю чашку и определяют массу куска на шкале. После этого кусок руды переносят на нижнюю чашку, поддерживая его щипцами предварительно в воде для удаления с его поверхности пузырьков воздуха. При погружении в воду кусок теряет часть своей массы, в результате чего левое плечо рычага опустится вниз и стрелка на конце рычага покажет на шкале массу куска в воде.

При определении плотности кусков взвешиванием в воде и на

воздухе значительную часть времени занимают вычисления. Их можно упростить, если использовать предложенную И. З. Марголиным диаграмму или специальную логарифмическую линейку.

Плотность порошка определяют с помощью пикнометра или небольшой мерной колбы (10—15 мл).

Для точных определений пикнометр промывают сначала горячей смесью бихромата калия с серной кислотой, затем водопроводной и, наконец, дистиллированной водой, высушивают и взвешивают. Затем пикнометр заполняют до метки дистиллированной кипяченой водой из бюретки и снова взвешивают. Далее пикнометр снова высушивают, засыпают в него навеску материала около 5—10 г и снова взвешивают, после чего доливают примерно две трети объема кипяченой дистиллированной водой. Поворачиванием и встряхиванием удаляют воздух

порошка до прекращения выделения пузырьков и (при точных определениях) помещают в вакуум-экзикатор примерно на 2 ч для полного смачивания минеральных частиц. Если при встряхивании вынутого из эксикатора пикнометра выделения пузырьков не наблюдается, его доливают водой из бюретки до метки и еще раз взвешивают. Плотность определяют по формуле

$$\delta = \frac{(A - B) \gamma_{\text{ж}}}{(C - B) - (D - A)}, \quad (\text{IX.2})$$

где A — масса сухой колбы с материалом, г;

B — масса сухой колбы, г;

$\gamma_{\text{ж}}$ — плотность воды при температуре опыта;

C — масса колбы с водой, г;

D — масса колбы с водой и материалом, г.

Для определения объемной (насыпной) массы берут любой тарированный сосуд объемом A и массой P_0 . Сосуд наполняют материалом плотностью δ до краев, затем сосуд встряхивают, постукивая дном о стол. Избыток материала удаляют сверху линейкой или стеклянной палочкой. Пусть масса сосуда с материалом P_1 , тогда объемная масса Δ и пористость материала B будет

$$\Delta = \frac{P_1 - P_0}{A}, \quad (\text{IX.3})$$

$$B = \frac{\delta - \Delta}{\delta}. \quad (\text{IX.4})$$

§ 2. Определение электрических характеристик поверхности минералов в водной среде

Электрические свойства поверхности минералов значительно влияют на процессы обогащения. Знание их помогает разобраться в механизме адсорбции флотационных реагентов.

При погружении в жидкость у поверхности минерала образуется двойной электрический слой, внешняя обкладка которого в значительной степени размыта тепловым движением ионов. Двойной электрический слой образуется преимущественно в результате перехода в раствор катионов у металлов, катионов или анионов у солей, ионов H^+ или OH^- при гидратации поверхности окислов, а также в результате адсорбции катионов или анионов, находящихся в растворе. Двойной электрический слой может одновременно образовываться по нескольким механизмам.

Различают электродный E и электрокинетический ζ потенциал. Электродный потенциал E равен полному падению потенциала в обеих обкладках двойного электрического слоя. Его можно рассчитать для обратимых электродов по уравнению Нернста. При движении частицы в жидкости внешняя обкладка двойного электрического слоя сносится по плоскости скольжения. Возникает электрокинетический потенциал ζ . Изучение изменения величин E и ζ способствует уточнению

Рис. IX.1. Квадрантные весы Марголина:

1 — стойка; 2 — рычаг; 3 — чашка для образца в воздухе; 4 — чашка для образца в воде; 5 — установочные ножки; 6 — подставка; 7 — шкала для определения массы; 8 — указатель массы по шкале

протекания химических процессов на поверхности минерала и вблизи ее в двойном электрическом слое. Большую информацию об адсорбционных характеристиках поверхности минералов можно получить, измеряя емкость двойного электрического слоя.

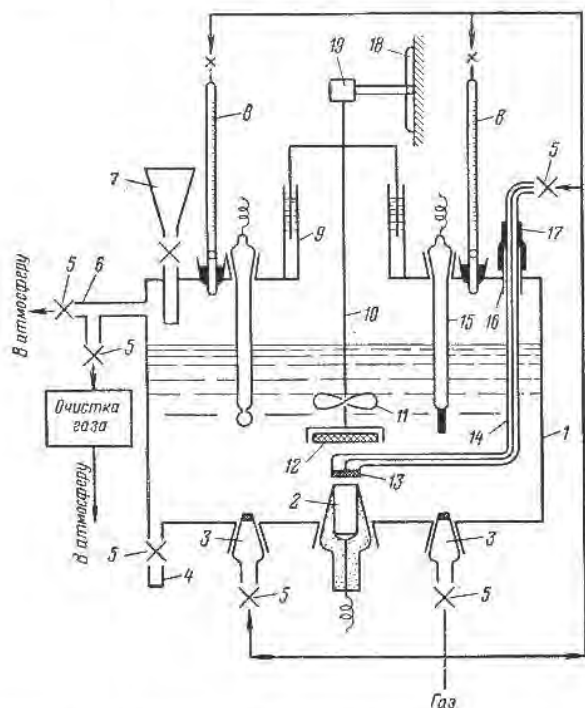


Рис. IX.2. Ячейка для измерения электродного потенциала:

1 — корпус; 2 — минеральный электрод (исследуемый); 3 — фильтры из пористого стекла № 2; 4 — патрубок для удаления раствора; 5 — двухходовые краны; 6 — патрубок для удаления из ячейки продуваемого газа; 7 — воронка для загрузки раствора; 8 — бюретка для загрузки реагентов; 9 — цилиндрический ртутный затвор; 10 — вал; 11 — лопасти вала; 12 — керамический диск; 13 — диафрагма из пористого стекла; 14 — капиллярная трубка для подачи пузырьков газа; 15 — электроды (стеклянный, платиновый, каломельный и др.); 16 — трубка в корпусе; 17 — соединительный резиновый шланг; 18 — винтовое устройство для подъема и опускания вала; 19 — электродвигатель.

Наиболее удобную ячейку для измерения электродного потенциала предложил А. А. Абрамов [33]. Преимущества ее состоят в том, что одновременно с измерением E -потенциала можно измерить окислительно-восстановительный потенциал системы, pH раствора, концентрации сульфидных и ксантогенатных ионов и величину краевого угла пузырька воздуха, сидящего на шпиге минерала — электрода. Измерения можно проводить в воздухе или атмосфере другого газа. Ячейка (рис. IX.2) состоит из корпуса 1, изготовленного из прозрачного материала стекла или оргстекла, электродов 15 — стеклянного, платинового, каломельного, минераль-

ного 2 и других, бюреток для загрузки реагентов 8, системы подачи газа или воздуха 3, 5, 6, мешалки 10 и 11 с ртутным затвором 9. Каждый электрод 15 или 2 в паре с насыщенным каломельным электродом сравнения применяются для измерения следующих величин: минеральный — E -потенциала; платиновый — окислительно-восстановительного или ϕ -потенциала; стеклянный — pH; сульфид-серебряный — концентрации сульфид-ионов; сульфид-ксантогенатный — концентрации ксантогенатных ионов. Эти пары электродов подключаются к высокоомному милливольтметру.

Минеральный электрод готовится следующим образом. Торцевой участок монокристалла покрывается гальваническим слоем меди или

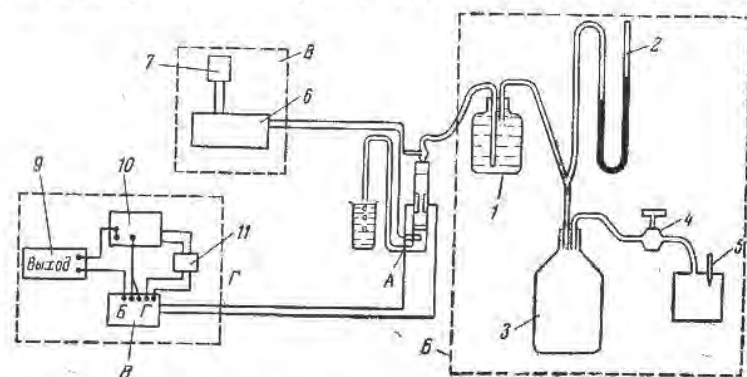


Рис. IX.3. Установка для измерения потенциала протекания:

1 — склянка с исследуемым раствором; 2 — манометр; 3 — буферная емкость; 4 — редуктор РДВ-1; 5 — насос; 6 — высокоомный потенциометр; 7 — зеркальный гальванометр; 8 — мост постоянного тока; 9 — звукогенератор; 10 — осциллографический индикатор нуля; 11 — переходный трансформатор.

натируется амальгамой индия с галлием. На этот слой припаивается провод, а весь электрод покрывается слоем органического стекла. Крепится электрод в держателе пиццином, а затем вновь покрывается слоем органического стекла. Перед началом работы изолирующий слой с торца электрода, обращенного к раствору, удаляется. Дополнительно электрод можно зачистить непосредственно в ячейке керамическим диском 12, укрепленном на валу мешалки 10. Для этого винтовым устройством 18 вся система перемешивания опускается вместе с электродом, закрепленным в днище корпуса.

Гидрофобность поверхности минерального электрода оценивается после закрепления на нем пузырька газа, выдуваемого из капилляра 14, по величине краевого угла, измеренного с помощью горизонтального микроскопа.

Электрокинетический или ζ -потенциал наиболее точно измеряется методом потенциала протекания. А. Н. Долженкова предложила следующую методику и аппаратное оформление метода. Схема установки (рис. IX.3) состоит из измерительной

ячейки А, системы создания и измерения давления В, схемы измерения разности потенциалов В и схемы для измерения электропроводности Г.

Измерительная ячейка (рис. IX.4) состоит из U-образной трубки 9, соединенной пробкой с отводом 1. В трубку вплавлены платиновые электроды 7 и 8 для измерения электропроводности растворов в порах столбика минерала, находящегося в трубке. Электроды 2 и 5 для измерения потенциала протекания вплавлены в отвод 1 и трубку 9. При работе с растворами хлористых соединений в качестве электродов 2 и 5 удобно применять хлорсеребряные. В остальных случаях применяются платиновые черные электроды. После заполнения трубки 9 минералом, который вводится в виде минеральной суспензии, ячейка собирается и присоединяется к склянке, содержащей исследуемый раствор. Скорость движения жидкости через ячейку определяется величиной давления, необходимое значение которого устанавливается редуктором РДВ-1.

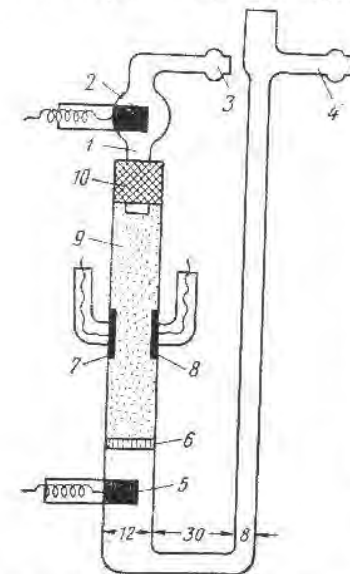


Рис. IX.4. Ячейка для измерения потенциала протекания (из стекла):

1 и 9 — детали прибора, соединяемые пробкой; 2 и 5 — платиновые черные электроды; 3 — отвод для введения раствора; 4 — отвод для вытекающего раствора; 6 — перегородка (стеклянная перфорированная пластинка); 7 и 8 — платиновые электроды; 10 — пробка

и внести поправку на поверхностную проводимость α . В свою очередь, α можно рассчитать после измерения сопротивления минеральной диафрагмы соответственно в 0,1 н. растворе хлористого калия ($-R'$) и в исследуемом растворе (R). Значения электропроводности 0,1 н. раствора хлористого калия $\chi_{общ}$ при данной температуре находят по таблице. Величина ζ_n называется наблюдаемым ζ -потенциалом, а ζ_t — теоретическим ζ -потенциалом. Значения коэффициента $K = 6,75 \cdot 10^{-7} \frac{4\pi\eta}{D}$, где D и η — соответственно диэлектрическая постоянная и вязкость воды, следующие:

t°, C	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
$K \cdot 10^4$	11,08	10,94	10,8	10,65	10,54	10,38	10,24	10,13	9,97	9,82	9,69

Порядок проведения измерений следующий. Величина потенциала протекания измеряется при трех давлениях в интервале 10—400 мм рт. ст. Напряжение, возникающее на электродах 2 и 5 (рис. IX.4), измеряется потенциометрической схемой (см. рис. IX.3), состоящей из высокоомного потенциометра 6 ППТВ-1 или Р-300, зеркального гальванометра 7 с большой чувствительностью по току ($0,5 \cdot 10^{-9}$ А/мм), ГЗС-47 или М-17/7.

Потенциал протекания E определяется как разность значений потенциала при заданном E_p и нулевом давлении E_0 , $E = E_p - E_0$.

E_0 возникает вследствие разницы уровней раствора в склянке исследуемым раствором и в измерительной ячейке и при поляризации электродов 2 и 5. Целесообразно измерять значение E_0 после каждого замера E_p , особенно при повышенных концентрациях электролитов порядка 10^{-3} — 10^{-2} (г-экв)/л в течение одной-полтора минут. В этом случае получаются воспроизводимые и устойчивые результаты.

Чувствительность измерений составляет ± 1 мВ при величине

$$E_p = 1 - 2В \text{ и } \pm 0,01 \text{ мВ при } E = 0,1 - 1,0 \text{ мВ.}$$

Давление регистрируется ртутным, а при низких значениях — водяным манометром.

Сопротивление исследуемого раствора R и 0,1 н. раствора хлористого калия R' в порах минерала измеряется непосредственно в измерительной ячейке. Для этого к платиновым электродам (не покрытым платиновой чернью) 7 и 8 подключается мостовая схема, включающая: источник тока звуковой частоты 9 (звукогенератор ЗГ-10 или ГЗ-2), мост постоянного тока 8 обязательно с бифилярной обмоткой (МО-47 или МО-62) и осциллографический индикатор нуля 10 ЭПУР-2 или ИНО-3М, который включается в диагональ моста через низковольтный переходной трансформатор 11. Измерения проводятся при частоте тока 800—1000 Гц, исключающей поляризацию электродов, и при напряжении 2—20 В в зависимости от измеряемого сопротивления. Чувствительность составляет около 1% в интервале сопротивлений 10^6 — 10^8 Ом и 0,1% в интервале 10^4 — 10^2 Ом.

Электропроводность свободного раствора измеряется по той же мостовой схеме, но в специальной ячейке с черненными платиновыми электродами.

Методика измерения дифференциальной емкости двойного электрического слоя на минералах предложена М. Я. Рыскиным, Г. А. Кокаревым и С. И. Митрофановым [35]. Схема установки (рис. IX.5) представляет собой несбалансированный мост переменного тока. Плечи моста образуют сопротивления r'_1 и $R_{эт}$, или r_1 и $Z_{яч}$, где r'_1 и r_1 — стабилизирующие сопротивления ($r'_1 = r_1 = 11$ кОм), $R_{эт}$ — набор эталонных сопротивлений; $Z_{яч}$ — полное сопротивление гальванической ячейки.

Измерение импеданса ячейки состоит в измерении падения на клеммах 1—2 и 1—3 ламповым милливольтметром ВЗ-3.

В положении 1—2 измеряется падение напряжения на эталонном сопротивлении $R_{эт}$, затем рассчитывается сила переменного тока в плече моста $r'_1 = R_{эт}$. Поскольку $r'_1 = r''_1 \gg R_{эт}$ и $Z_{яч}$, то с известной точностью токи в плечах $R_{эт} - r$ и $Z_{яч} - r'_1$ будут равны.

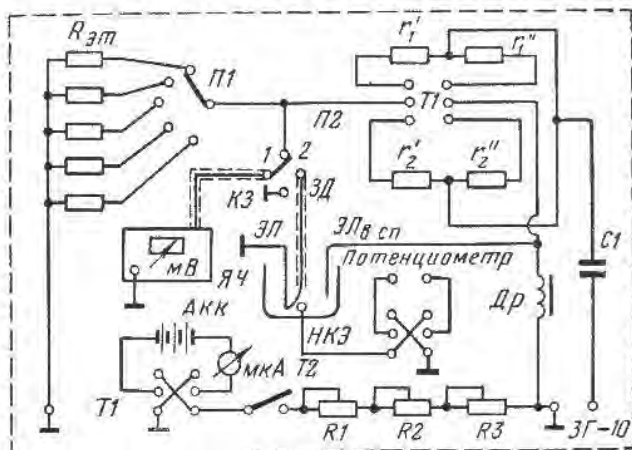


Рис. IX.5. Установка для измерения емкости двойного электрического слоя: ЯЧ — ячейка; ЭЛ — измерительный электрод; ЭЛ в. сп — платиновый электрод; $R_{эт}$ — набор эталонных резисторов 0,5; 5; 22; 34; 100 Ом; $r'_1 = r''_1$ и $r'_2 = r''_2$ — стабилизирующие резисторы, равные соответственно 3 и 11 кОм; R_1, R_2, R_3 — регулирующие резисторы от 0,5 до 2 мОм; МВ — катодный милливольтметр переменного тока ВЗ-3; 3Г-10 — генератор; Др — дроссель низкой частоты; C_1 — конденсатор 10 мкФ; П1, П2, Т1 и Т2 — переключатели; МКА — микроамперметр

Таким образом, выражение для величины силы тока в каждом плече можно представить

$$I = \frac{U_{1-2}}{R_{эт}}. \quad (IX.8)$$

Для величины импеданса

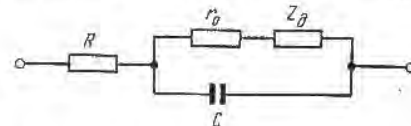
$$Z_{яч} = \frac{U_{1-3}}{I} = \frac{U_{1-3}R_{эт}}{U_{1-2}}, \text{ Ом/см}^2. \quad (IX.9)$$

Для анализа импеданса гальванической ячейки эквивалентную схему импеданса можно представить в виде рис. IX.6, где C — емкости двойного слоя и адсорбционная; r_0 — сопротивление реакции; Z_d — диффузный импеданс; R — сопротивление электролита. При достаточно высоких частотах, когда сопротивление емкости $r_c = \frac{1}{\omega C}$ становится малым по сравнению с сопротивлением реакции r_0 , общее сопротивление переменному току определяется сопротивлением емкости двойного слоя r_c . При снижении частоты переменного тока сопротивление емкости возрастает, и удельный вес r_0 в величине импеданса становится ощутимым, а при очень низких частотах вступает в действие диффузный импеданс Z_d , величина которого растет по мере снижения частоты.

Таким образом, емкость двойного электрического слоя и адсорбционную емкость можно вычислить из импеданса электрода при достаточно высоких частотах порядка 500 Гц и при условии $Z = r_c$.

Емкость рассчитывается по следующей формуле:

$$C = \frac{1}{\omega r_c} = \frac{1}{\omega Z_{яч}}, \quad (IX.10)$$



где $\omega = 2\pi f$ — круговая частота переменного тока; f — частота, Гц.

Тогда, в соответствии с уравнениями (IX.8) и (IX.9),

$$C = \frac{U_{1-2}}{U_{1-3}2\pi f R_{эт}}. \quad (IX.11)$$

Емкость измеряется в ячейке из молибденового стекла (рис. IX.7) в атмосфере азота, очищенного от кислорода. Для очистки азота была

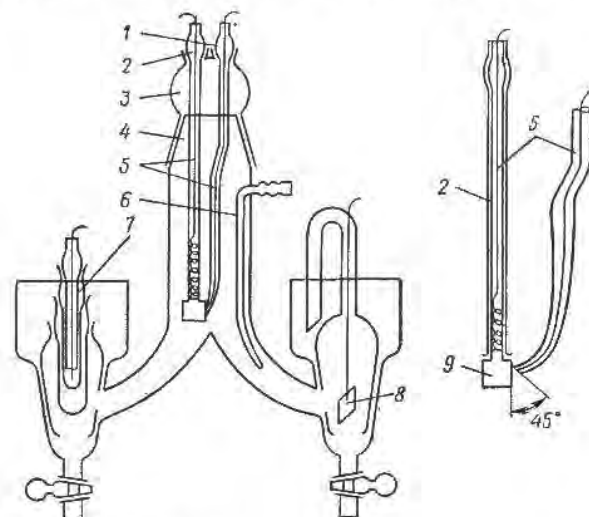


Рис. IX.7. Ячейка:

1 — зонд; 2 — держатель электрода; 3 — крышка ячейки; 4 — корпус ячейки; 5 — платина; 6 — ввод для отдувки кислорода; 7 — каломельный электрод; 8 — вспомогательный платиновый электрод; 9 — измерительный электрод

собрана установка по схеме, используемой при электрохимических исследованиях, где в качестве поглотителя кислорода применен раствор двухвалентного хрома. Такая система очистки практически исключает присутствие кислорода в электролите (10^{-7} моль/л).

Растворы электролитов и поверхностно-активных веществ, используемые в работе, готовят из химически чистых реактивов.

Все измерения производят относительно насыщенного каломельного электрода.

Исследуемые электроды готовят следующим образом: платиновый электрод изготовлен из спектрально чистого платинового листа толщиной 0,1 мм. Перед каждым опытом электрод обрабатывается кипящей серной кислотой, затем промывается бидистиллятом и прокаливается в кварцевой трубке на газовой горелке.

Для приготовления пиритного электрода необходимо иметь монокристалл пирита. С одной стороны кристалл вытачивается в виде цилиндра, чтобы он точно входил в стеклянную трубку-держатель. Электрический контакт осуществляется платиновой проволокой. Эта же проволока удерживает электрод в держателе.

Зонд изготовлен из стеклянной трубки с впаянной платиновой проволокой, торец проволоки платинирован. Вытянутый капилляр зонда, заточенный под углом 45°, при соприкосновении с электродом обеспечивает одинаковое расстояние между поверхностью исследуемого электрода и платиной зонда во всех опытах.

§ 3. Определение электрических характеристик полупроводниковых минералов

Измерение электрофизических свойств полупроводниковых материалов, к которым относятся сульфиды, окислы и ряд других, позволяет предсказать в ряде случаев направление протекания поверхностных реакций. Так, например, при электронной проводимости с поверхности минерала легче переходят в раствор электроны, а при дырочной, наоборот, ион из раствора легче отдает электрон поверхности минерала. В общем случае направление этих реакций определяется положением уровня Ферми E_F , который с концентрацией носителей тока приближенно связан следующим уравнением:

$$E_F = \frac{1}{2}E_g - \frac{1}{2}KT \ln \frac{n_p}{n_g}, \quad (\text{IX.12})$$

где E_g — ширина запрещенной зоны;
 K — постоянная Больцмана;
 T — температура, К;

n_g и n_p — концентрация соответственно электронов и дырок.

Концентрацию электронов и дырок можно определить после совместного измерения электропроводности и термоэлектрического потенциала, так как электропроводность является суммой концентраций электронов и дырок, а термоэлектрический потенциал — их разностью. Расчетная формула, выведенная Р. Э. Шафеевым и В. А. Чангурия [36], имеет вид

$$n_{(g,p)} = \frac{260 \cdot 10^{18} \sigma + 1,45 \cdot 10^{23} \alpha \sigma}{116 M_{g,p}}, \quad (\text{IX.13})$$

где $M_{g,p}$ — подвижность соответственно электрона или дырки;
 σ — электропроводность кристалла;
 α — коэффициент термоэлектродвижущей силы.

Метод измерения электропроводности и термоэлектрического потенциала минералов предложен в работе [36]. Установка для измерения электропроводности состоит из измерительной ячейки, генератора тока высокой частоты ГЗ-7А, самопишущего микроампермилливольтметра НЗ73-2 и вольтметра. Частицы минералов крупностью $-0,25 + 0,074$ мм засыпают в цилиндрическую трубку измерительной ячейки диаметром 6 мм, изготовленную из фторопласта. С одной стороны трубки вставляют неподвижный хромированный стальной цилиндрический электрод, а с другой стороны подвижный шток от измерительного микрометра, который служит вторым электродом. Для устранения влияния на электропроводность минерала контактов между зернами, воздушных промежутков и поверхностной проводимости подбирается частота тока для измерения. Как правило, зависимость тока от частоты имеет три плато, первое из которых обусловлено контактным потенциалом, второе — поверхностной проводимостью, а третье — объемной проводимостью. Следовательно, для подсчета σ необходимо брать силу тока при частоте, соответствующей третьему плато. Для большинства минералов частота тока составляет $2-5 \cdot 10^6$ Гц.

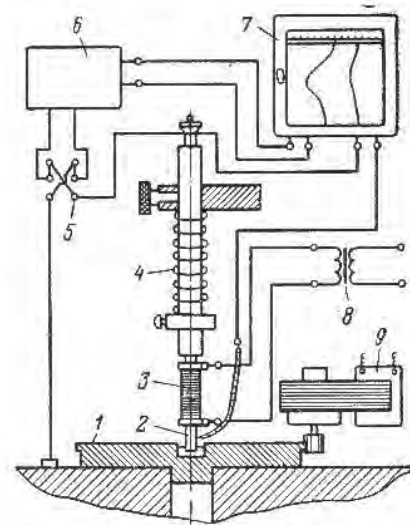


Рис. IX.8. Установка для измерения электропроводности и термоэлектрического потенциала частиц минералов

Электропроводность образца рассчитывается по формуле

$$\sigma = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{S}, \quad (\text{IX.14})$$

где I и U — соответственно сила тока и напряжение;
 l и S — высота и площадь столбика порошка минерала.

Схема установки для измерения электропроводности и термоэлектрического потенциала показана на рис. IX.8.

Термоэлектродвижущая сила т-э. д. с. измеряется нагретым термощупом, изготовленным из хромированного латунного стержня. Для измерения температуры в конце термощупа в отверстие вставляется хромель-никелевая термопара 2. Нагревается термощуп бифилярной спиралью 3 из нихрома. Питание обмотки осуществляется от повышающего трансформатора 8, включенного на выход

лабораторного автотрансформатора. Частицы минерала крупностью $0,15 \pm 0,074$ мм насыпаются в углубление хромированного латунного столика 1, вмонтированного в массивный алюминиевый диск, вращающийся от синхронного двигателя 9. Термощуп прижимается к частицам минералов слабой пружиной 4. Вращение столика необходимо для получения средней величины т-э. д. с. и устранения контактных явлений между частицами минералов. Т-э. д. с., возникающая в частицах минералов, измеряется на высокоомном микроампермилливольтметре 6, а температура регистрируется автоматическим потенциометром 7. Знак т-э. д. с. определяется переключателем 5, изменяющим полярность электрического напряжения на выходе измерительного прибора. Установка позволяет определить как зависимость α от T , так и значение дифференциальной т-э. д. с. в мкВ/°С.

Раздел четвертый

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ

ГЛАВА X

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ И АДСОРБЦИИ МЕТОДАМИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ (УФ) ИНФРАКРАСНОЙ (ИК) СПЕКТРОСКОПИИ

§ 1. Физические основы методов

Методы исследования [1, 2] основаны на взаимодействии исследуемого вещества с электромагнитным излучением в широком интервале частот. При взаимодействии излучения с веществом происходит ослабление интенсивности первоначального потока при отражении, рассеянии и поглощении. Уменьшение плотности потока лучистой энергии в неоднородной среде определяется не только формой и размером материала среды, но и его природой. В спектральных методах, целью которых является изучение межмолекулярных взаимодействий, специально создаются условия, при которых ослабление потока излучения в основном определяется природой материала вещества.

Известно, что как отражение излучения, так и его поглощение веществом носит селективный характер, т. е. степень ослабления потока зависит от длины волны. Причем диапазон длин волн поглощения энергии (спектр поглощения) часто бывает характерным для данного вещества (кристалл, жидкость, газ), отдельной молекулы или какого-либо ее структурного элемента. Селективность взаимодействия лучистой энергии с веществом используется для изучения его состава и характера связи между составляющими его атомами и молекулами. Поглощение кванта энергии $h\nu$ (h — постоянная Планка, ν — частота) веществом происходит вследствие перехода электрона из основного состояния в возбужденное. Последний может вернуться в первоначальное состояние с выделением кванта энергии. В зависимости от величины кванта энергии могут происходить различного рода энергетические переходы в веществе. Величина кванта энергии характеризуется его частотой ν или длиной волны λ , так как $h = \text{const}$:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (\text{X.1})$$

где c — скорость света.

Чем больше частота или соответственно меньше длина волны излучения, тем больше энергия кванта. При облучении γ -лучами,

энергия которых в среднем составляет 10^7 эВ, а область длин волн соответствует 10^{-8} — 10^{-11} см, происходят изменения в энергетическом состоянии ядер. Рентгеновские лучи (энергия $\sim 10^5$ эВ, длина волны 10^{-8} — 10^{-6} см) возбуждают переходы с ближайших к ядру электронных оболочек. Ультрафиолетовое и видимое (энергия ~ 10 эВ, длина волны 10^{-6} — 10^{-4} см) излучение при поглощении веществом переводит внешние электроны из основного в возбужденное состояние, а инфракрасное (энергия $\sim 10^{-1}$ эВ, длина волны 10^{-4} — 10^{-2} см) вызывает переходы в колебательных и вращательных уровнях атомов в молекуле.

Химические свойства молекул и активных центров на поверхности твердого тела, на которых происходит адсорбция, определяются свойствами внешних электронов. Энергетические уровни, на которых находятся внешние электроны, в отдельных молекулах или конденсированных фазах (жидкостях, твердых телах) чувствительны к межмолекулярному взаимодействию. Соответствующие изменения происходят также в структуре колебательных спектров атомов в молекуле. Поэтому изучение межмолекулярных взаимодействий перспективно методами ультрафиолетовой (УФ), видимой и инфракрасной (ИК) спектроскопии.

Исследуя поглощение электромагнитных волн в этом диапазоне, можно изучить энергоемкие процессы, например, хемосорбцию ($4,2 \cdot 10^6$ Дж/моль), менее энергоемкие, например физическую адсорбцию, гидратацию ионов и поверхностей ($4,2$ — $2,2 \cdot 10^3$ Дж/моль), а также более тонкие процессы, связанные с ориентацией и постепенным образованием (застройкой) адсорбционных слоев, изменение энергии в ходе которых незначительно ($0,4$ — $20 \cdot 10^3$ Дж/моль).

В настоящее время УФ и видимая спектроскопия в меньшей степени применяются для изучения адсорбционных слоев, чем, например, ИК спектроскопия. Однако эти методы применимы для определения физико-химических свойств флотационных реагентов в растворах и, в частности, их остаточной концентрации.

Связь электронных спектров поглощения с химическим строением молекул [1, 2]. Поглощение в области 1000 — 10000 Å обусловливается изменением в электронном состоянии молекулы. Согласно этому, спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях получили название электронных. У молекул, содержащих только простые связи, электронный спектр поглощения находится в области длин волн короче 1600 Å; у простейших молекул, имеющих кратные (двойные или тройные) связи, спектр поглощения находится в области ниже 2400 Å, а те молекулы, которые содержат атомы с неподеленными парами электронов (N, O, S, галоиды и др.), — в области длин волн короче 3500 Å. Как видно, наблюдается определенная корреляция с энергиями связи.

Структура электронного спектра однозначно характеризуется положением электронных уровней в молекуле и непосредственно связана с ее электронным строением

Молекулярные орбитали бывают связывающие, несвязывающие и разрыхляющие. Энергия связывающих меньше энергии исходных атомных орбиталей, энергия несвязывающих орбиталей не меняется при образовании из атомов, а разрыхляющей — увеличивается. Несвязывающая орбиталь электронов молекулы, обозначаемая символом n , локализована на отдельном атоме, тогда как орбитали σ и π охватывают обычно два или более атомов в молекуле. Интенсивность полос в электронных спектрах определяется вероятностью перехода молекулы из одного энергетического состояния в другое.

Последовательность энергетических уровней электронов в молекуле следующая:

Энергия ↑ Разрыхляющая σ^* -орбита
Разрыхляющая π^* -орбита
Несвязывающая n -орбита
Связывающая π -орбита
Связывающая σ -орбита

Электронные переходы со связывающих орбиталей на соответствующие разрыхляющие обозначаются $N \rightarrow V$; к ним относятся переходы $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$, а переходы с несвязывающих на связывающие обозначаются $N \rightarrow Q$; к ним относятся $n \rightarrow \sigma^*$ и $n \rightarrow \pi^*$.

Переходы по энергиям располагаются в следующем порядке:

$$\left. \begin{array}{l} \sigma \rightarrow \sigma^* \\ \pi \rightarrow \pi^* \end{array} \right\} N \rightarrow V, I$$

$$\left. \begin{array}{l} n \rightarrow \sigma^* \\ n \rightarrow \pi^* \end{array} \right\} N \rightarrow Q.$$

Молекулярные спектры в ультрафиолетовой и видимой областях носят полосчатый характер, так как полная энергия молекулы складывается из энергий электронного, колебательного и вращательного состояний:

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}. \quad (X.2)$$

Каждый электронный уровень (рис. X.1) имеет набор колебательных θ и вращательных j уровней. Вращательным спектрам соответствует энергия перехода порядка 4 — 40 Дж/моль, и они находятся в далекой инфракрасной и микроволновой областях.

Колебательные спектры связаны с изменением колебательной энергии и для большинства молекул проявляются в средней и ближней инфракрасной областях (1 — 40 мкм). Соответствующая энергия переходов составляет 4 — $40 \cdot 10^3$ Дж/моль.

Электронные спектры возникают в результате переходов между электронными уровнями и наблюдаются в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях (120 — 1000 нм). Энергия переходов составляет более $4 \cdot 10^6$ Дж/моль. При поглощении такой энергии одновременно происходит изменение в колебательном и

вращательном состоянии. Поэтому электронные спектры состоят из широких полос, на которых видна колебательная структура. Последняя принадлежит колебательным переходам в возбужденном электронном состоянии.

В многоатомной молекуле, содержащей электроны в различных состояниях, под действием излучения могут происходить многочисленные переходы из основного состояния в различные возбужденные состояния. По частоте поглощения в электронных спектрах можно оценить только относительные энергии двух уровней.

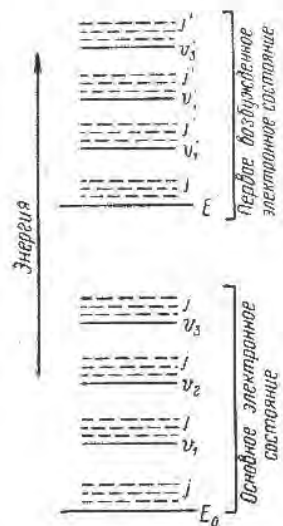


Рис. X.1. Энергетические уровни двухатомной молекулы:

E — электронные; v — колебательные; j — вращательные

Поскольку в каждой молекуле есть определенный набор электронных состояний, как правило, присущий только этой молекуле или определенной группе соединений-аналогов (гомологические ряды), то по спектру поглощения электромагнитных волн можно оценить не только энергию переходов, но и отличить (область частот, интенсивность) одну молекулу от другой.

Смещение полос поглощения характеризует внутреннее и межмолекулярное взаимодействие и осуществляется в результате изменения разности между энергиями основного и возбужденного состояния, причем это может происходить либо вследствие изменения энергии основного состояния, либо вследствие изменения энергии обоих состояний. Если при изменении энергии основного и возбужденного состояний разность между ними не меняется, то соответственная полоса в спектре не смещается, хотя в молекуле при этом могут произойти существенные изменения в распределении электронной плотности.

При наличии смещения полос в результате межмолекулярного взаимодействия можно изучить адсорбцию по УФ-спектрам.

Природа ИК- и КР-спектров и связь их со строением молекул. Когда величина кванта $h\nu$ электромагнитной волны мала, чтобы перевести электрон с основного на возбужденный уровень, но достаточна, чтобы изменить электронное состояние за счет перехода электрона с одного на другой колебательный или вращательный уровень, то квант может поглотиться, что регистрируется в виде ИК-спектров.

Близкие по энергиям, т. е. соответствующие возбуждению только колебательных и вращательных уровней, переходы возникают при облучении молекул мощным источником света. Происходящее при этом ослабление основного излучения регистрируется в виде так называемых спектров комбинационного рассеяния (КР).

КР-спектры состоят из ряда линий, характерных для рассеивающего вещества и расположенных в виде группы спутников около каждой линии возбуждающего света. Длина волны (частота) этих спутников зависит как от природы рассеивающего вещества, так и от длины волны падающего света. Но разность частот спутников и возбуждающей линии является однозначной характеристикой только молекул рассеивающего вещества. Эту разность выражают $\Delta\nu$ и называют кратко частотой. Частоты $\Delta\nu$ находятся обычно в интервале $100\text{—}3700\text{ см}^{-1}$. В области от $100\text{—}200$ до нескольких см^{-1} расположены частоты колебаний решетки молекулярных кристаллов (так называемые спектры малых частот), а частоты от $3\text{—}5$ до $0,1\text{ см}^{-1}$ и ниже соответствуют вращательным частотам молекул.

Полосы в ИК- и КР-спектрах, которые могут возникнуть вследствие изменения колебательных и вращательных уровней, взаимосвязаны, и число их зависит от числа степеней свободы N и числа связей в молекуле.

Нелинейная молекула, содержащая N атомов, имеет $3N - 6$ основных или фундаментальных колебаний (линейная молекула имеет $3N - 5$ колебаний) согласно числу степеней свободы минус число связей. Вследствие ангармоничности колебаний, кроме основных частот, в спектрах наблюдаются обычно в виде слабых полос обертоны и составные частоты. Обертоны соответствуют частотам, кратным какой-либо основной частоте, а составные частоты являются суммой или разностью двух различных фундаментальных частот. Иногда в спектрах могут появляться интенсивные полосы, которые возникают в результате так называемого резонанса Ферми. Резонанс Ферми возникает в том случае, когда обертон частоты X и основная частота Y имеют близкие значения. У симметричных молекул в спектрах может проявиться лишь часть всех $3N - 6$ колебаний.

В ИК-спектрах проявляются (активны) колебания, которые сопровождаются изменением дипольного момента молекулы, в КР-спектрах активны колебания, при которых происходит изменение поляризуемости молекулы. В случае centrosymmetricheskikh молекул в ИК-спектрах активны колебания, асимметричные относительно центра симметрии, в КР-спектрах колебания симметричны относительно центра симметрии. По мере сужения симметрии отличия в ИК- и КР-спектрах уменьшаются, но и в асимметричных молекулах относительные интенсивности многих полос этих спектров остаются разными.

В линейных молекулах можно выделить колебания, при которых изменяются преимущественно длина связей или углы между связями. Колебания первого типа называют валентными, а второго — деформационными. Однако строгое разграничение их в большинстве случаев затруднительно.

Наличие групповых частот вызвано тем, что в групповом колебании наибольшее участие принимают некоторые группы атомов, вклад остальной части молекулы мал, хотя, строго говоря, в каждом

колебании изменяются длина всех связей и величина углов между связями.

В качестве наиболее простого примера (рис. X.2) разберем колебания линейной четырехатомной молекулы ацетилен, имеющей семь основных колебаний ($3 \times 4 - 5 = 7$).

При колебаниях ν_1 и ν_3 в основном изменяются длина связей C—H, а при ν_2 — длина связи C—C. Колебания δ_1 и δ_2 дважды вырождены, так как колебания в плоскости чертежа и в перпендикулярной ей плоскости имеют одинаковые частоты. Поэтому на рис. X.2 изображено пять типов колебаний, а не семь.



Рис. X.2. Колебания линейной молекулы ацетилен

димой и ультрафиолетовой — чаще в миллимикрометрах, в инфракрасной — в микрометрах.

Интенсивность поглощения выражается следующими величинами: $\frac{I}{I_0}$ — пропускание или доля пропущенного излучения, где I_0 — исходная интенсивность излучения, а I — прошедшая через препарат; $\frac{I_0 - I}{I_0}$ — поглощение или доля поглощенного излучения;

$$D = \lg \frac{I_0}{I} \text{ — оптическая плотность.} \quad (\text{X.3})$$

Если концентрация вещества выражена в молях на литр, а толщина слоя в сантиметрах, то фактор интенсивности называется молярным коэффициентом поглощения ϵ , или экстинкцией. Тогда закон Ламберта—Бора записывают в виде $D = \epsilon C d$, где C — концентрация, а d — толщина слоя.

Спектр поглощения обычно характеризуют следующими параметрами: длинами волн максимумов поглощения и интенсивностью в этих максимумах; длинами волн в минимумах кривой поглощения и интенсивностью в этих точках; длинами волн, отвечающими перегибам (инфлексиям) кривой поглощения, и интенсивностью для этих точек.

Характеристические частоты групп проявляются в ИК-спектрах в постоянстве узкой полосы поглощения (или полос) для определенной группы атомов в молекуле независимо

от строения и химического состава остальной ее части. В молекуле можно выделить группы, подобные функциональным, поглощение которыми практически мало зависит от остальной части молекулы.

Экспериментально установлено, что характеристическими частотами обладают следующие группы: CH , CH_2 , CH_3 , O—H , N—H , NH_2 , C=C , $\text{C}\equiv\text{C}$, C=O , NO_2 и другие, т. е. практически все функциональные группы органических соединений.

Наиболее существенное изменение в положении групповых частот наблюдается под влиянием внутримолекулярных взаимодействий. Эти взаимодействия определяются массой присоединенных атомов, геометрией молекулы и электронными эффектами.

Влияние массы атомов на частоту колебаний применяется в спектроскопии для отнесения частот к соответствующим колебаниям. Наиболее широко это используется для атомов водорода: при замене их на дейтерий или тритий все полосы поглощения, отвечающие колебаниям с участием водорода, смещаются в соответствии с измененной массой и оставшимся практически постоянным силовым коэффициентом связи.

В двухатомной молекуле частота колебаний ν зависит от двух параметров: массы атомов и силового коэффициента K , связанного с упругостью связи.

Согласно закону Гука

$$\nu = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{K}{M}}, \quad (\text{X.4})$$

где K — силовой коэффициент;

M — приведенная масса, равная $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$.

Если колебания связей X—H и X—D не взаимодействуют с другими колебаниями, то отношение их частот равно $\sqrt{2}$.

Изотопный эффект используется не только для атомов водорода, но также и для других изотопов, например для кислорода и азота. Соответствующие полосы при этом смещаются почти незначительно, но достаточно отчетливо, чтобы сделать надежное отнесение полос поглощения.

Увеличение массы атомов при сохранении порядка связи смещает полосы поглощения в длинноволновую область (в сторону меньших частот).

Увеличение кратности связи (при сохранении массы) вызывает повышение частот.

Области поглощения некоторых структурных элементов. Для ориентации в спектрах на рис. X.3 [6, 10] показаны характерные области поглощения некоторых структурных элементов органических соединений, а в табл. X.1 — сведения о спектрах поглощения некоторых флотореагентов. Эти данные приведены скорее для иллюстрации, чем для расшифровки спектров. ИК-спектры поглощения необходимо расшифровывать по справочным руководствам [3, 4, 5, 7].

Характеристические частоты поглощения некоторых фторореагентов

Соединитель	Характеристическая группа	Частота поглощения, см ⁻¹	Примечание
Карбоновые кислоты $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$	Карбоксильная группа C=O в мономере	1790	Мономеры в парах или неполярных растворителях. $\nu_{C=O}$ постоянно и не зависит от строения алкильного радикала. Заместители в углеводородном радикале также не оказывают существенного влияния на ν_O , если они не находятся в α -положении
	$\begin{array}{c} O \cdots HO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \cdots O \\ \diagdown \quad \diagup \\ OH \end{array}$ в димере	1700—1720	Валентные колебания димера в полярных растворителях
	Гидроксильная группа —OH в мономере	3550	Валентные колебания
	—OH...O=C в димере	3000—2500	
	—OH в мономере	4420—1200	
	C—O(H) в мономере	1420—1200	Деформационные колебания
Соли карбоновых кислот	$-C \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array} Me$	1680—1610 1430—1300	Асимметричные колебания связи C=O Симметричные колебания связи C=O
Соли ксантогеновой кислоты $R-O-C \begin{array}{c} S \\ \diagup \quad \diagdown \\ SH \end{array}$	$\begin{array}{c} & & S \\ & & \diagup \quad \diagdown \\ & C-S & - & S-S- \\ & \diagup & & \diagdown \end{array}$	1260—1270	Полосы мало интенсивны, положение их зависит от структуры остальной части молекулы
	=C=S	1060	Полосу при 1200 см ⁻¹ иногда относят к колебаниям C=S. Предполагается, что группы C=S и C=O в ксантогенате вообще не имеют характерных частот собственных колебаний [7]
	$\begin{array}{c} & & C-O \\ & & \diagup \quad \diagdown \end{array}$	1110, 1140 и 1200	
этиловый ксантогенат	$\begin{array}{c} S \\ \diagup \quad \diagdown \\ C-S-S-Me \end{array}$	950—1300	В работе [7] приведены подробные спектры этилового, изопропилового, бутилового, C_6H_5 и C_7H_9 ксантогенатов тяжелых металлов, золота, железа (+3), серебра, платины, меди, цинка, свинца. Для ксантогенатов высших спиртов характерна большая интенсивность полос поглощения метильных групп в области 1235—1295 см ⁻¹
изопропиловый ксантогенат		950—1300	
бутиловый ксантогенат		900—1300	
C_6H_5 ксантогенат		1030—1050 и 1200	
C_7H_9 ксантогенат		1000—1300	
Меркаптан, тиофенол	—S—H	2550—2600	Эта полоса для чистых меркаптанов четкая, но относительно слабая. Группа S—H не способна к образованию сильных водородных связей. Поэтому ее полоса поглощения мало смещается в три- и дитиоуглеродных клетках
Амины RNH_2	=N—H	3300—3500	У третичных аминов ν_{N-H} нет. Первичные амины в разбавленных растворах инертных растворителей имеют две полосы 3400 и 3500, а вторичные — лишь одну в интервале 3300—3500. NH_2 группа склонна к ассоциации и образованию меж- и внутримолекулярных водородных связей. При этом полоса ν_{N-H} смещается в низкочастотную сторону
R_2NH	=N—H	1580—16550 и 650—960	
R_3N	C—N—	1000—1360	
Спирты и фенолы	—OH	3580—3670	Эта полоса наблюдается только в разбавленных растворах инертных растворителей

Чистые спектры характеристических групп, не осложненные меж- и внутримолекулярным взаимодействием, проявляются в парах или разреженных газах. В жидкостях спектры усложняются взаимодействием молекул растворенного вещества между собой и с молекулами растворителя. В первом случае при ассоциации эффект влияния на спектры увеличивается с ростом концентрации растворенного вещества. В твердых телах эффект ассоциации максимален. Смещение полос поглощения под влиянием межмолекулярных взаимодействий (за исключением соединений с сильными водородными связями) редко превышает 25 см^{-1} . Только в низкочастотной области иногда наблюдаются существенные изменения в спектрах.

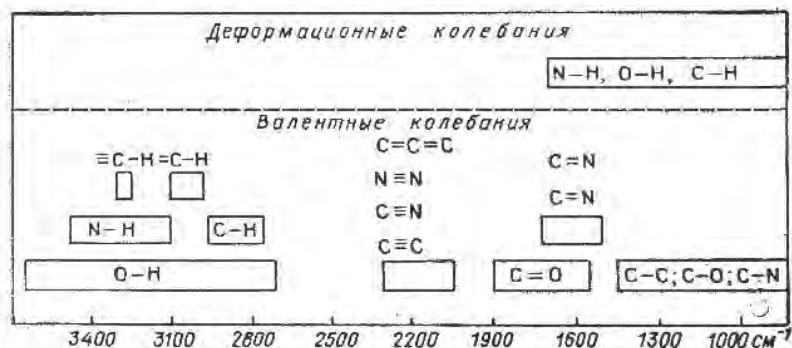


Рис. X.3. Области поглощения некоторых структурных элементов

Степень влияния растворителей и внутримолекулярных взаимодействий на спектр можно проследить на примере гидроксильной группы, значение которой в процессе флотации велико. Эта группа имеется во флотореагентах, на поверхности минералов и в воде.

Гидроксильная группа характеризуется полосами: $3600-3000\text{ см}^{-1}$ (валентное колебание группы OH) и $1400-1000\text{ см}^{-1}$ (колебания, связанные с присутствием группы C—O—H).

Свободная, не ассоциированная гидроксильная группа спиртов и фенолов имеет узкую полосу поглощения в области $3670-3580\text{ см}^{-1}$. Эта полоса обычно наблюдается в разбавленных растворах инертных растворителей OH-содержащих соединений.

Участие OH-группы в образовании межмолекулярных водородных связей проявляется в смещении полосы поглощения в сторону меньших частот и в значительном увеличении ее интенсивности. Образование водородных связей между молекулами спирта приводит к появлению димеров и полиассоциатов. Для димеров характерно возникновение резкой полосы поглощения в области $3550-3450\text{ см}^{-1}$, в спектре полиассоциатов наблюдается широкая полоса в области $3400-3200\text{ см}^{-1}$. При этом может уменьшаться интенсивность полосы поглощения свободной OH-группы.

Образование межмолекулярных водородных связей с полярными соединениями, такими, как эфиры, кетоны, амины и другие, сопровождается смещением полосы ν_{OH} в область $3550-3450\text{ см}^{-1}$. Одновременно наблюдается небольшое смещение полос поглощения группы донора электронов ($10-20\text{ см}^{-1}$). Образованию внутримолекулярной водородной связи соответствует узкая полоса поглощения в области $3590-3420\text{ см}^{-1}$. Водородная связь хелатного типа проявляется в виде очень широкой размытой полосы поглощения в области $3200-2500\text{ см}^{-1}$, вследствие чего ее иногда трудно обнаружить.

В отличие от межмолекулярных водородных связей, характер поглощения соединений с внутримолекулярной водородной связью в инертных растворителях не зависит от концентрации.

§ 2. Влияние поверхности на спектры адсорбированных молекул

Интенсивность полос поглощения инфракрасного колебательного спектра определяется величиной изменения электрического дипольного момента при соответствующих типах колебания молекулы. Симметричные колебания молекул, которые не приводят к изменениям дипольного момента, не проявляются в ИК-спектроскопии (являются запрещенными). При адсорбции молекул под влиянием электрического поля твердой поверхности [7, 8, 9] происходит частичная или полная потеря свободы вращательных колебаний, а также для неполярных молекул возможно возникновение поглощения в области своих запрещенных колебательных частот вследствие появления у них индуцированного дипольного момента. Изменения в спектре, происходящие при физической адсорбции, очень сильно напоминают изменения при переходе от паров к жидкости или твердому состоянию. Потеря квантованной трехмерной вращательной степени свободы и ее замена на вибрационные или заторможенные вращательные степени свободы и есть физическая адсорбция. Частоты колебаний обычно отличаются от значений, наблюдаемых для парового состояния. Величина смещения, которая обычно направлена в сторону более низких частот, будет подобной для молекул в жидком, твердом и адсорбированном состояниях.

Физическая адсорбция из жидкости на твердую поверхность помимо возможного появления запрещенных полос приводит лишь к небольшим изменениям частот и контура полос.

Молекулы, адсорбированные на границе жидкость — твердое тело, обычно больше тех, которые адсорбировались на границе газ — твердое тело. Вследствие этого силы Ван-дер-Ваальса, действующие между молекулами адсорбата, больше, и адсорбция может не ограничиться образованием на поверхности мономолекулярного слоя. В этом случае по ИК-спектрам нельзя отличить первый слой, адсорбированный на поверхности твердого тела, от последующих полислоев. В общем случае адсорбция в таких системах менее характерна по сравнению с адсорбцией малых молекул из газовой фазы.

Более того, ввиду наличия больших молекул ИК-спектр будет более сложным и надежное отнесение полос колебаний менее полным. Главные полосы поглощения, указывающие на характер адсорбции, могут маскироваться другими, менее характерными полосами.

При хемосорбции, в отличие от физической адсорбции, на поверхности минерала можно наблюдать характерные полосы поглощения закрепляющегося соединения. Ниже приведен пример для адсорбции олеиновой кислоты, из которого видно, что в случае хемосорбции также наблюдается небольшой сдвиг полос поглощения [10].

Спектры солей олеиновой кислоты, как правило, отличаются характерным сдвигом частоты от хемосорбированной олеиновой кислоты на соответствующих гидроокисях металлов (табл. X.2).

Таблица X.2

Сравнение поглощения карбоксильной группы в олеатах металлов и на поверхности гидроокисей металлов и некоторых минералов, содержащих одноименный катион *

Катион, входящий в олеат и окись	Спектр поглощения, см ⁻¹		Примечание
	олеат в объеме	олеат на поверхности окиси	
Ca ²⁺	1598	1592	Полоса расщепляется; спектры снимались на суспензиях минералов
Ca ²⁺	1580, 1548	1558	
CaF ₂	—	1562	
CaCO ₃	—	1552	
Al ³⁺	1585	1570	
Fe ²⁺	1592	1592	Спектры снимались на суспензиях, на поверхности касситерита есть ионы железа
Гематит	—	1590	
Касситерит	—	1592	

* Таблица составлена по материалам статьи [10].

Небольшие различия в поглощении карбоксильной группы, хемосорбированной на окиси кальция, на флюорите и кальците, приписываются влиянию природы поверхности [10].

§ 3. Основные узлы приборов для снятия спектров в оптической области

Оптические спектры простираются от 100 до 100 000 см⁻¹, в которой выделяют три области: ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную (табл. X.3). Всю область электромагнитного спектра нельзя исследовать с помощью одного универсального прибора. Однако есть общие основные узлы [1, 2], которые выполняют одинаковые функции (рис. X.4). В табл. X.3 приведены также материалы оптики, источники и приемники излучения, применяемые в различных областях спектров.

Для проведения анализов с использованием электронных и колебательных спектров молекул (УФ, ИК и видимая область) существуют два метода: колориметрический и абсорбционный. Последний применяется шире.

Абсорбционные методы анализа по электронным спектрам основаны на измерении поглощения света исследуемым веществом в какой-либо узкой спектральной области или на измерении полного спектра поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях. Существуют две группы приборов спектрофотометров: в первой — выделение необходимой области

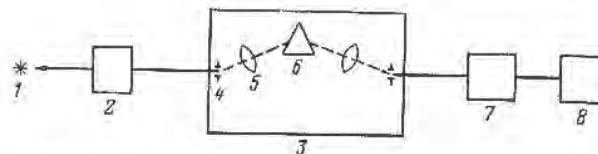


Рис. X.4. Прибор для снятия оптических спектров;

1 — источник света; 2 — кювета с образцом; 3 — приспособление (монохроматор), позволяющее выделить монохроматическое излучение; 4 — диафрагма; 5 — линза; 6 — призма; 7 — прибор для измерения интенсивности излучения; 8 — регистрирующее устройство (самонаводящийся прибор).

спектра достигается светофильтрами, а во второй — монохроматорами с измерением спектров в широкой области. Как правило, применяются двулучевые приборы. Основные узлы этих приборов те же, что и на рис. X.4. Двулучевые приборы особенно удобны для

Таблица X.3

Материалы оптики, источники и приемники излучения для приборов в оптической области спектра

Спектральная область	Материал оптики и окоек кювет	Источники излучения	Приемники излучения
Инфракрасная	Дифракционные решетки, галлоидные соли щелочных металлов	Селитовые стержни, лампы накаливания и тепловые источники	Термоэлементы болометры, оптико-акустические приемники
Видимая	Стекло, кварц, дифракционные решетки	Вольфрамовая лампа	Фотосопротивление
Ультрафиолетовая		Водородная лампа, разрядные трубки высокого напряжения	Фотоэлементы, специальные фотопластики

снятия ИК-спектров адсорбирующихся на поверхности минералов молекул. В этом случае в контрольную кювету помещают исследуемый минерал. В измерительную кювету помещают реагент, адсорбция которого изучается. Спектр поглощения в двулучевом приборе содержит только характерные полосы адсорбирующихся молекул. Спектры же минералов вычитаются.

Для исследования комбинационного рассеяния света применяется весьма простая оптическая схема (рис. X.5). От источника 1 на исследуемый образец 2 направлено монохроматическое излучение. Сосуд с исследуемым веществом имеет с одной стороны плоское прозрачное окошко, через которое ведется наблюдение, а с другой заканчивается рогом, который покрывается черным лаком для уменьшения отражения света. Рассеянный свет исследуется спектральным аппаратом 3, расположенным обычно под прямым углом к падающей на вещество радиации.

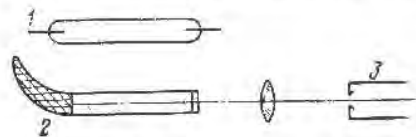


Рис. X.5. Оптическая схема прибора для снятия спектров комбинационного рассеяния

лампы высокого давления, которые конструктивно оформлены в виде осветителя ПРК-2, ПРК-5 и др.

Интенсивность рассеянного света очень мала, и линии рассеяния гораздо шире, чем линии эмиссии. Поэтому для лучшего разрешения спектров применяются светосильные приборы с достаточной угловой и линейной дисперсией.

Подготовка пробы к оптическому исследованию имеет большое значение. Необходимо очистить жидкость (пробу) от взвесей, так как они вызывают релеевское рассеяние света, и в спектре появляется непрерывный фон лампы. Очистка жидкости достигается многократной дистилляцией в вакууме.

§ 4. Техника приготовления образцов для ИК-спектроскопии

Спектры ИК поглощения [1, 2, 11] могут быть получены для газа, жидкости и твердого тела.

Кюветы для газа представляют собой цилиндр (обычно длиной 20 см), к торцам которого приклеивают окошки (пидейном, клеем БФ-2 и др.) из прозрачного материала. Обычно имеются две боковые трубки для выпуска воздуха и для заполнения исследуемым газом. Длину кюветы и давление в ней газа подбирают такими, чтобы поглощение наиболее интенсивных полос составляло 80—95%. Эти требования выполняются, когда слой газа содержит от 10^{18} до 10^{20} молекул на 1 см^3 (давление от нескольких миллиметров для сильнопоглощающих веществ и до $0,5 \text{ кгс/см}^2$ для паров воды).

Кювета для жидкостей примерно в 1000 раз должна быть тоньше кюветы для газов и паров, так как плотность жидкостей больше плотности пара на эту величину. Поэтому толщина кюветы для неполярных веществ составляет 0,1 мм, а для полярных — несколько микрометров.

Кюветы состоят из двух круглых дисков с прокладками определенной толщины из свищовой или оловянной фольги либо с фрезками и полированными углублениями. Поместив две-три капли вещества в нижнюю крышку, ее закрывают верхней. Можно заполнять кювету через отверстия в прокладке. Кюветы закрепляют в специальном держателе. Иногда для регулировки толщины слоя вещества внутрь прокладки вставляют вкладыши.

Основная трудность проведения количественных измерений — воспроизведение толщин слоя вещества в кювете. Необходимо иметь одинаковые толщины исследуемого и стандартного образца в двух кюветах. Поэтому для сильнополярных веществ применяют растворы. Однако спектр в растворителе может измениться.

Толщину кюветы измеряют катетометром либо интерферометрически. При измерении толщины слоя катетометром определяют перемещение тубуса микроскопа при настройке его на фокус соответственно на нижней и верхней плоскости щели. Точность измерения порядка 0,5 мкм. Поэтому обычно катетометр применяют для измерений толщины в интервале 2—50 мкм. Более тонкие щели (от 2 мкм до 5 мкм) замеряют интерферометрически. При прохождении излучения через пустую кювету, расположенную перпендикулярно лучам, образуются интерферометрические максимумы и минимумы согласно закону:

$$n = \frac{4d}{\lambda} = 4dv,$$

где n — число максимумов;

λ — длина волны.

Построив график в координатах n и v , по углу наклона определим d — толщину щели.

Особенности исследования спектров растворов заключаются в том, что спектры растворенного вещества и растворителя могут перекрываться. Для лучшего разрешения спектра растворенного вещества готовят концентрированные растворы, и исследования проводят в тонком слое.

Для снятия спектров в воде окошки для кювет изготавливают из материала, прозрачного в ИК области и не растворяющегося в воде. К ним относятся: фтористый кальций (прозрачен от 0,1 до 9 мкм), трисульфид мышьяка (прозрачен до 12,5 мкм), фтористый барий (прозрачен от 4 до 13 мкм), германий (прозрачен до 21 мкм), кремний (прозрачен от 2,5 до 6 мкм) и бромид или йодид таллия (прозрачен до 35 мкм). Пленки фторопласта = 4 (тефлона) толщиной 5—20 мкм прозрачны до 12,5 мкм. Хлористое серебро прозрачно до 25 мкм, но гибко и плохо полируется. Опыты показывают, что можно применять кюветы, толщина водного слоя в которых должна быть не

более 0,05 мм в области от 7 до 14 мкм без потери чувствительности прибора. В области 3—6 мкм вода при толщине более 0,05 мм полностью поглощает свет. В этой области применяют вместо обычной воды тяжелую воду (D_2O).

Приготовление образцов для анализа твердых веществ. Необходимая толщина слоя для твердых веществ того же порядка, что и для жидкостей, и составляет от десятых долей микрометра до нескольких микрометров. Размер частичек порошка или суспензии должен быть меньше длины волны исследуемого ИК облучения, т. е. менее 5—3 мкм для снижения отражения и интерференции. Рассеяние уменьшается применением пасты или суспензии вместо воздуха, а также прессованием материала в таблетки со связующим (КВг) или без связующего.

Толщину покрытия выражают в mg/cm^2 поверхности. Тонкие однородные слои твердых веществ готовят с помощью паст, таблеток, а также кристаллизацией из легкоиспаряющихся жидкостей и напылением в вакууме.

Для многих методов требуется порошок с частицами менее 5 мкм. Для этого порошок измельчают в агатовой ступке или подвергают седиментации с пептизатором. При этом необходимо избегать агрегации частиц.

Часто готовят пасты в парафиновом, вазелиновом и фторированном масле. Пасты подбирают так, чтобы их полосы поглощения не совпадали с полосами поглощения исследуемого минерала.

Применение таблеток, приготовленных прессованием тонко-измельченного минерала с КВг, позволяет проводить исследование в широкой части спектра от 2 до 28 мкм.

Диаметр прессуемого диска зависит от щели спектрометра (12—25 мм), а толщина находится в пределах от 0,5 до 2,5 мм. Для прессования необходим КВг высокой чистоты (оптический). Диски толщиной 1 мм, полученные из такого материала, имеют пропускание около 95% в области спектра от 2 до 15 мкм. Диски из менее чистого материала могут поглощать в области 7 и 9 мкм. КВг измельчается до 0,062 мм, а затем просушивается при 135°С в течение 48 ч. Для прессования одной пластинки площадью 35 mm^2 необходимо 200—300 мг КВг и от 1 до 5 мг исследуемого вещества. Для воспроизводимости опытов необходима строгая стандартизация всех операций, так как размер частиц прессуемой смеси существенно влияет на величину поглощения.

Такое приготовление образцов для снятия ИК спектров не всегда удобно для изучения химии поверхности, так как возможно взаимодействие солей и органических соединений с исследуемым веществом. Во избежание взаимодействия порошки прессуют в тонкие таблетки без наполнителей. Для уменьшения рассеяния приходится брать исходный материал с частицами размером менее 1 мкм. Естественно, что механически прочные и оптически прозрачные таблетки можно получить из материала с большой адгезией. При прессовании не рекомендуется повышать давление более 30 kg/cm^2 , так как при

сдавливании адсорбента могут нарушиться его структура и адсорбционные свойства.

Для изучения дисперсных материалов, которые не прессуются или которые вследствие малой удельной поверхности при адсорбции не дают спектра поглощения (недостаточна адсорбция), для снятия ИК спектров применяют метод диффузного отражения [11]. Метод заключается в том, что порошок в кювете толщиной 1 см помещают под зеркальную полусферу и через отверстие в полусфере направляют монохроматический луч на образец. Отраженный от порошка поток фокусируется с помощью той же самой полусферы на приемник излучения. Этот метод применяется для исследования химии поверхности и адсорбции в газовой атмосфере.

Для изучения адсорбции из растворов на сплошных образцах, а также природы активных центров на металлах и полупроводниках [11] целесообразно применять методы многократного зеркального и многократного полного внутреннего отражения (МПВО).

В методе многократного зеркального отражения для повышения чувствительности ИК луч направляют под углом 45° между двумя зеркальными поверхностями, на которые наносят пленку исследуемого образца. ИК луч, многократно отразившись от зеркальных поверхностей, поступает в приемник излучения.

Пленки сульфидных минералов можно получать испарением на алюминиевую подложку, которую, в свою очередь, получают также испарением на стеклянную подложку. Без наличия алюминиевого зеркала полосы поглощения нанесенного вещества не наблюдаются.

Метод МПВО дает возможность получать спектры поглощения адсорбированных веществ на поверхности массивных полированных материалов, обладающих высоким показателем преломления и прозрачных в ИК области. При прохождении излучения из вещества оптически более плотного в вещество оптически менее плотное преломленный луч отходит от нормали. При определенном угле падения, называемом критическим, преломленный луч отсутствует, а все излучение полностью отражается. Обычно исследуемые твердые тела изготавливают в форме наклонного параллелепипеда размером $100 \times 25 \times 1,25$ мм с углом 45°. При пропускании ИК луча через призму такой формы происходит его многократное отражение. На поверхности призмы адсорбируют исследуемое вещество. Взаимодействие излучения с адсорбатом увеличивается при многократном отражении пучка от поверхности. Этот метод применяется для твердых материалов, которые прозрачны при значительной толщине, например для германия, кремния и галогенидов серебра.

§ 5. Люминесцентная спектроскопия

Метод люминесцентной спектрофотометрии пока не нашел широкого применения во флотационных исследованиях. Его можно использовать для определения состава и концентрации некоторых реагентов, например аполярных, в растворе и на поверхности минералов.

Для люминесцентной спектрофотометрии используется установка, описанная в главе VI. Индивидуальность спектров излучения многих люминесцирующих веществ и высокая чувствительность люминесцентного анализа лежат в основе применения люминесценции при изучении кинетики химических реакций, протекающих как в растворах [42], так и в твердых телах [43]. Следует особенно подчеркнуть возможность использования люминесцентного метода для идентификации веществ в случае их малых концентраций, недоступных другим методам анализа. Люминесцентные свойства весьма чувствительны к изменению валентности люминофоров и характеру ближайшего окружения в структуре и поэтому являются индикатором соответствующих изменений, которые могут происходить в поверхностном слое минеральных зерен при взаимодействии с различными реагентами.

Формы закрепления реагентов оцениваются по изменению интенсивности тех или иных полос спектра, соответствующих определенным центрам люминесценции. При физическом налипании реагента интенсивность полос снижается вследствие экранирования. Отмывка реагента восстанавливает прежнюю интенсивность свечения.

Хемосорбция связана с изменением положения валентных связей и некомпенсированных зарядов поверхности, т. е. с разрушением одних и образованием других центров люминесценции, вследствие чего определенные полосы в спектрах исчезают и появляются новые, идентификация которых позволяет установить образование на поверхности тех или иных соединений. Выщелачивание центров люминесценции, возникновение дефектов кристаллической решетки, анионных и катионных вакансий, интерстиция ионов в решетку и т. п. регистрируются в ряде случаев достаточно наглядно с помощью люминесцентной спектрофотометрии [44].

§ 6. Возможные области исследований и примеры применения спектральных методов в обогащении

Модифицирование поверхностей адсорбцией применяется не только во флотационном методе обогащения, но и при электростатической сепарации и для увеличения смачивания частиц пылей при мокром пылеулавливании. В последних двух случаях адсорбцию проводят из газовой фазы. Исследовать ее можно с помощью спектральных методов.

Наибольший интерес вызывает применение спектральных методов для изучения физико-химических процессов, происходящих во флотационной пульпе. Можно выделить следующие основные направления исследований и применения.

1. Идентификация состава флотационных реагентов снятием спектров во всей оптической области (ИК, видимое и УФ).

2. Определение остаточных концентраций флотореагентов в жидкой части пульпы по интенсивности поглощения в УФ и видимой областях.

В настоящее время выпускаются промышленные приборы для определения остаточной концентрации ксантогенатов.

3. Быстрое качественное определение анионного состава водной части пульпы, оборотных и сточных вод [45]. Известно, что в ИК спектрах поглощения каждый анион имеет свою определенную область поглощения и определенное число характеристических полос, которые используются для идентификации (табл. X.4).

Таблица X.4
Характеристические частоты колебаний некоторых анионов [45]

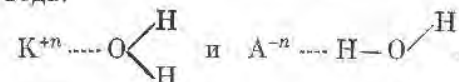
Анион	Частота, см ⁻¹	
	Деформационные колебания	Валентные колебания
SO ₄ ²⁻	580—660	1050—1200
PO ₄ ³⁻	500—620	1000—1150
CO ₃ ²⁻	820—890	1400—1500
SiO ₃ ²⁻	470—630	900—1060
AsO ₄ ³⁻	450	820—900
CN ⁻	—	2000—2260
NO ₃ ⁻	{ 710—720 810—830	1330—1410
CNS	460—500	2000—2100

Как видно, спектры анионов редко перекрываются, что позволяет проводить анализ при одновременном их присутствии, не прибегая к методам разделения их.

Для проведения анализа воду выпаривают, а получившийся осадок высушивают и запрессовывают в таблетки с добавкой КВт. По характерным частотам поглощения определяют качественный состав, а по их интенсивности можно судить о количестве того или иного аниона в воде.

4. Исследование гидротации ионов и влияния их на структуру воды.

Влияние ионов на ИК-частоты полос валентных и деформационных колебаний молекулы воды можно проследить на модели взаимодействия ион—вода:



Сильное взаимодействие анион—вода понижает частоту валентных колебаний группы ОН. Катионы в основном взаимодействуют с кислородом воды и поэтому оказывают значительное влияние на деформационные колебания молекул воды, причем эффект возрастает с зарядом катиона. Дополнительные сведения о взаимодействии ион—вода можно получить при изучении низкочастотных рамоповских спектров растворов электролитов.

Исследования показали, что малые одновалентные ионы Li^+ , Na^+ , F^- или многовалентные ионы, как правило, увеличивают общий порядок в объеме раствора, в то время как большие одновалентные ионы снижают степень упорядоченности структуры. Необходимо отметить, что чувствительность ИК и КР спектроскопии к взаимодействию ион-вода мала и проявляется заметным образом только в растворах электролитов с концентрацией около 1 моль/л. Поэтому данные, полученные в концентрированных растворах, нельзя экстраполировать на сильно разбавленные, особенно в том случае, когда речь идет о важных структурных эффектах.

5. Применение ИК-спектроскопии для определения наличия различных функциональных групп химических соединений на поверхности твердого тела. Присутствие в спектре окисленных минералов полосы поглощения в области 3700 см^{-1} , характерной для валентных колебаний ОН-группы, свидетельствует о наличии их в исследуемой системе. Однако, чтобы идентифицировать ее с поверхностью минерала, необходимо удалить адсорбированную воду, которая тоже дает полосу поглощения в этой области. После просушки образца, например путем высокотемпературной откачки, наличие в спектре поглощения при 3700 см^{-1} и одновременном отсутствии полосы деформационных колебаний адсорбированной воды при 1600 см^{-1} однозначно свидетельствует о нахождении ОН-группы на поверхности минерала. При идентификации других функциональных групп на поверхности минералов всегда следует обращать внимание на степень дегидратации поверхности, так как при адсорбции воды изменяются их спектры. При снятии спектров порошков в воде в полосах поглощения всегда будет отражаться взаимодействие функциональной группы с водой. Спектральными методами можно определить общую кислотность поверхности (УФ и видимая), а также соотношение концентраций льюисовских и бренстедовских кислотных центров (ИК-спектроскопия). Известно, что при обработке поверхности окислов, на которой находятся кислотные центры, молекулами рН-индикаторов последние изменяют свою окраску. Эта задача более точно решается путем снятия спектров.

Помимо гидроксильных групп на поверхности окисленных минералов имеются также другие (активные) центры адсорбции, некоторые можно изучить с помощью ИК спектроскопии. Хотя эти центры не проявляются непосредственно в ИК спектрах, но могут быть обнаружены или охарактеризованы по изменению спектров адсорбирующихся молекул.

Адсорбционные свойства окислов металлов в значительной степени определяются расположенными на их поверхности атомами металла. Переходные металлы за счет π -электронов обуславливают различного рода связи.

Ионы или поверхностные атомы алюминия, магния, цинка, титана и циркония в окислах обнаруживают донорно-акцепторную связь, которая проявляется для $\text{C}=\text{N}$ группы в метилметакрилате по увеличению частоты этой группы.

Центрами адсорбции могут быть также примесные атомы в окислах или других соединениях.

С помощью ИК спектроскопии можно судить о природе соединений, образующихся при окислении поверхности сульфидных минералов. Для этого снимают спектры предполагаемых соединений, например тиосульфата и сульфата свинца, а также ланаркита ($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$) (рис. X.6).

На поверхности сульфида свинца, полученной напылением, окисление идет с образованием тиосульфата свинца, так как получаются идентичные спектры (кривые а и б). Если напыленную пленку сульфида свинца подвергнуть ионной бомбардировке, то на поверхности образуется ланаркит (кривые в и д). Однако, если получить спектр многократным отражением инфракрасного пучка от измельченного большого кристалла природного галенита, то он не идентичен никакому из спектров окисленных соединений (кривые б, в, г). Спектр измельченного в порошок природного галенита (кривая з) больше напоминает спектр образца сульфида свинца, полученного напылением. Вероятно, при измельчении природного галенита также образуется на его поверхности тиосульфат свинца. Этот пример указывает на то, что для правильной оценки поверхностных свойств минералов необходимо максимально приблизить технику подготовки минеральных поверхностей и условия съемки спектра к изучаемым.

6. Изучение взаимодействия адсорбирующихся молекул с центрами адсорбции на поверхности минералов. Такого рода взаимодействия наиболее подробно изучены на примере ОН-группы, находящейся на поверхности окисных минералов. Взаимодействие молекулы с поверхностной ОН-группой проявляется в смещении полосы валентного

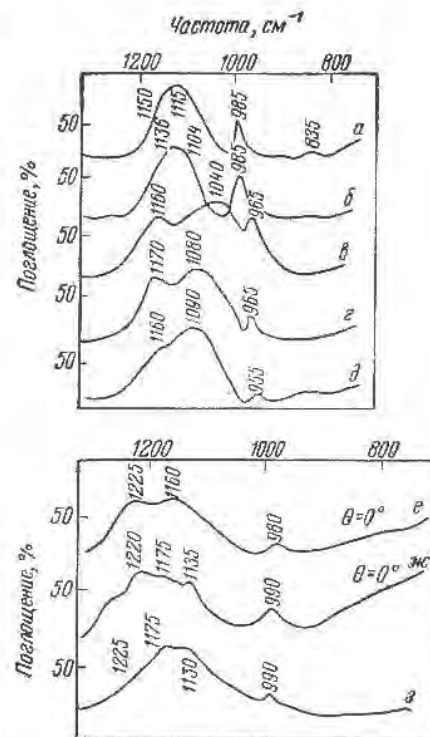


Рис. X.6. Инфракрасные спектры окисленной пленки PbS и продуктов окисления:

а — напыленная пленка PbS с продуктом поверхностного окисления; б — суспензия твердого PbS_2O_3 в вазелиновом масле; в — суспензия твердого PbSO_4 в вазелиновом масле; г — суспензия ланаркита $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ в вазелиновом масле; д — напыленная пленка PbS после ионной бомбардировки; е и ж — полированная поверхность природного галенита образцов № 1 и 2; з — пленка порошка природного галенита (образец № 2) на алюминиевом зеркале

колебания в сторону меньших частот с одновременным ее расширением.

Постепенное увеличение сдвига полосы ОН при переходе от простых одно- и двухатомных молекул к насыщенным углеводородам, к их галогензамещенным и далее к ароматическим углеводородам и молекулам, содержащим атомы кислорода и азота, указывает на увеличение в этом ряду энергии взаимодействия молекул с гидроксилами поверхности. Относительное смещение полосы растет от 100 до 1000 см^{-1} . При этом следует, однако, иметь в виду, что энергия взаимодействия адсорбированной молекулы с ОН-группой может быть связана сложной зависимостью с общей энергией взаимодействия молекулы с поверхностью адсорбента.

А. В. Киселев с сотрудниками [8] на примере сдвига силанольных групп показал, что $\Delta\nu$ приблизительно линейно увеличивается с теплотой адсорбции Q , если ее относить к площади той части поверхности S , которая специфически взаимодействует с гидроксилами. Для всех кислородсодержащих молекул эта площадь была выбрана равной площади, занимаемой молекулой воды (25 $\text{\AA}^2$), а для бензола и его алкилзамещенных — площади молекулы бензола (40 $\text{\AA}^2$). Они установили также, что существует приближенная линейная зависимость между $\Delta\nu$ и разностью теплот адсорбции ΔQ на гидроксилированной и сильно дегидроксилированной поверхности кремнезема. Последняя зависимость подтверждает, что сдвиг полосы ОН приблизительно пропорционален той части теплоты адсорбции, которая обусловлена взаимодействием с гидроксилами поверхности.

Адсорбция воды в отличие от других соединений вызывает незначительное уменьшение интенсивности полосы свободных силанольных групп. Поэтому можно предположить, что вода адсорбируется главным образом не на изолированных ОН-группах, а на связанных между собой водородной связью.

В работе [8] показано, что смещение полосы ОН-групп силикатов и некоторых других оксидов при адсорбции ряда органических оснований из раствора увеличивается пропорционально величине pK_a для этих оснований. Чем менее кислотный характер носит ОН-группа, тем меньше $\Delta\nu$ при прочих равных условиях. Это подтверждается изучением адсорбции ацетона и пиридина на оксидах циркония, титана и магния. В случае магния смещение полосы ОН не было обнаружено, у титана было небольшое смещение, а у циркония — сильное смещение.

7. ИК спектроскопия применяется для исследования химической адсорбции фторореагентов из растворов на поверхности минералов. Как отмечалось выше, при химической адсорбции в ИК спектре появляются полосы поглощения вновь образующихся соединений. Например, после обработки мелкодиспергированного флюорид кальция в воде олеатом кальция в ИК спектрах поглощения были обнаружены полосы валентного колебания углерод-кислород 1560 см^{-1} , которая характерна для олеат иона, и полосы поглощения валентных колебаний карбонильных групп при 1760 см^{-1} , которая

характерна для недиссоциированной олеиновой кислоты. После обработки образца ацетоном полоса 1760 см^{-1} исчезает. Это говорит о том, что олеиновая кислота сорбируется физически, а олеат ион — химически.

Адсорбция ксантогената на поверхности галенита изучалась различными методами снятия ИК спектров как при пропускании

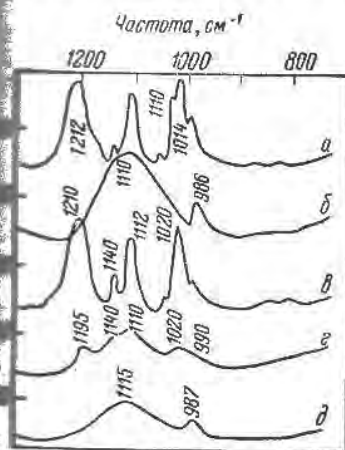


Рис. X.7. Инфракрасные спектры ксантогената, адсорбированного на пленке PbS:

а — ксантогенат свинца; б — окисленная пленка PbS после окисления в атмосфере воздуха; в — образец ксантогената калия; г — образец ксантогената калия; д — образец ксантогената калия после продолжительного промывания диэтиловым эфиром; е — образец после промывания в пиридине

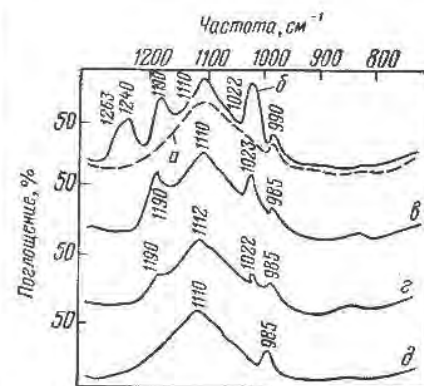


Рис. X.8. Инфракрасные спектры этилдиксантогената, адсорбированного на пылевом PbS:

а — пылевая пленка PbS с продуктами окисления; б — пленка PbS, обработанная эмульсией этилдиксантогената в воде; в — пленка PbS, промытая эфиром; г — пленка PbS, промытая в кипящем бензоле; д — пленка PbS, промытая пиридином

таблетки, спрессованные с бромистым калием, так и при многократном отражении от пылевых пленок галенита и от измельченных порошков природного галенита [7]. Во всех случаях образование ксантогената свинца отчетливо проявлялось по полосам поглощения в области $1250-1000 \text{ см}^{-1}$ (рис. X.7). Как видно, спектры этилового ксантогената свинца (кривая а) и галенита, обработанного этиловым ксантогенатом калия (кривая в), идентичны. Спектр окисленных образцов свинца на поверхности галенита (кривая б) при адсорбции ксантогената свинца идентичен спектру ксантогената, т. е. ксантогенат закрепляется преимущественно на окисленных участках поверхности. Продолжительное промывание слоя ксантогената свинца на поверхности галенита диэтиловым эфиром значительно снижает концентрацию ксантогената на поверхности, на что указывает интенсивность поглощения на рис. X.7. Промывание эфиром вновь приводит к частичному возникновению тиосульфата свинца.

Если суспензию галенита обработать этиловым диксантогенидом, то образуется ксантогенат свинца, на поверхности которого закрепляется избыток диксантогенида. Спектры на рис. X.8 подтверждают это. Пики поглощения при 1240 см^{-1} и 1263 см^{-1} соответствуют диксантогениду, который легко растворяется в эфире и на спектре (кривая *а*) уже не проявляется. Согласно спектрам *а* и *в* (рис. X.8) с поверхности галенита продукт окисления (пик 990 и 985 см^{-1}) удаляется не полно при использовании эмульсии диксантогена в воде, чем при использовании раствора ксантогената щелочного металла. Удаление ксантогената свинца с поверхности кипящим бензолом (кривая *г*) или пиридином (кривая *д*) вновь приводит к появлению спектра тиосульфата свинца.

8. Применение УФ спектроскопии для изучения взаимодействия молекул с катионами переходных металлов, расположенных на поверхности минералов [41]. Можно также использовать УФ спектры для установления координации ионов переходных металлов на поверхности.

Полосы поглощения в видимой и ультрафиолетовой области комплексных соединений переходных металлов обусловлены переходами в незаполненной электронной оболочке между *d*-уровнями. В зависимости от симметрии координационной сферы катиона происходит сплитинг вырождения и расщепление электронных *d*-уровней на различное число новых уровней. Величина расщепления этих уровней и, следовательно, положение полос поглощения зависит от типа молекул, образующих координационную сферу.

ГЛАВА XI

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ И АДСОРБЦИИ МЕТОДАМИ ЯМР И ЭПР

§ 1. Основные понятия

При облучении электромагнитным излучением молекул, жидкостей и твердых тел, помещенных в постоянное магнитное поле, происходит поглощение части энергии излучения, которое регистрируется в виде спектров ЯМР и ЭПР [1, 11, 16]. Поглощение на микроволновых частотах в диапазоне 10^3 — 10^4 мГц ($\lambda \sim 1\text{ см}$) обусловлено магнитными свойствами неспаренных электронов (спектры ЭПР), а поглощение в диапазоне коротких радиоволн ($\lambda \sim 10\text{ м}$) — магнитными свойствами ядер с нечетным массовым числом (спектры ЯМР). Магнитные свойства веществ нагляднее пояснить на примере магнитных свойств протона и свободного электрона.

Магнитные моменты ядра μ_N и электрона μ_e соответственно равны

$$\mu_N = g_N \beta_N I, \quad (\text{XI.1})$$

$$\mu_e = g \beta S, \quad (\text{XI.2})$$

где g_N и g — безразмерные постоянные соответственно для ядра (g_N -фактор ядра) и для электрона (g -фактор электрона); β_N — магнетон ядра;

$$\beta_N = eh/Mc; \quad (\text{XI.3})$$

β — магнетон Бора (для электрона)

$$\beta = eh/2mc; \quad (\text{XI.4})$$

I и S — векторы углового момента соответственно ядра и электрона (спины), равные $\frac{h}{2\pi}$, принимают значения, кратные $\pm 1/2$; e — заряд электрона;

h — постоянная Планка;

M и m — массы соответственно ядра и электрона;

c — скорость света.

Поскольку масса протона в 1836,5 раз больше массы электрона, то $\beta_N = \frac{2}{1836,5} \beta$. Поэтому величина ядерного магнетизма примерно в 1000 раз меньше электронного и проявляется в гораздо более тонких (менее энергетически емких) процессах взаимодействия.

Каждое ядро характеризуется спиновым квантовым числом I , которое может принимать значения 0, $1/2$, 1, $3/2$, 2 ...

Для ядер с четным массовым числом и четным атомным номером спин равен нулю ($^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$). Ядра с четным массовым числом и нечетным атомным номером имеют спин, равный единице ($^{14}_7\text{N}$, ^2_1H). При нечетном массовом числе и нечетном атомном номере спин является полуцелым числом ($I = 1/2$ для ^1_1H , $^{19}_9\text{F}$; $^{13}_6\text{C}$, $^{31}_{15}\text{P}$; $I = 3/2$ для $^{11}_5\text{B}$, $^{35}_{17}\text{Cl}$, $^{37}_{17}\text{Cl}$, $^{209}_{83}\text{Bi}$ и т. д.). Ядро со спином I может находиться в магнитном поле в $2I + 1$ состояниях. Ядра, имеющие спин, равный нулю, имеют одно энергетическое состояние в магнитном поле ($2 \cdot 0 + 1$). Они не являются объектами исследования ЯМР спектроскопии. Ядра со спином 1 и больше кроме магнитного момента обладают электрическим квадрупольным моментом. Их свойства можно исследовать при помощи ядерного квадрупольного резонанса. Из сказанного ясно, что величины g_N и I определяются природой ядра, что крайне важно при анализе спектров магнитного резонанса.

Во внешнем магнитном поле электрон и ядра, которые имеют спин равный $1/2$ могут находиться в двух энергетических состояниях: параллельно прилагаемому полю ($+1/2$ для ядра и $-1/2$ для электрона) и антипараллельно ($-1/2$ для ядра и $+1/2$ для электрона). Противоположные значения спинов ядра и электрона при ориентации их в поле обусловлены противоположными зарядами: положительным — для ядра, и отрицательным — для электрона.

В постоянном магнитном поле схема энергетических уровней атома водорода, состоящего всего из одного электрона и протона, примет вид, показанный на рис. XI.1.

Электрон имеет два значения спинового вектора $+1/2$ и $-1/2$ и может располагаться по полю и против него (электронное зеемановское расщепление). Каждая ориентация электронного спина

может быть связана с одной из двух ориентаций спина протона (спин протона также равен $+1/2$), поэтому каждый электронный уровень расщепляется еще на два ядерных (ядерное зеемановское расщепление).

Сверхтонкое расщепление обусловлено взаимодействием между электронным и ядерным спинами. Теперь, если на атом водорода,

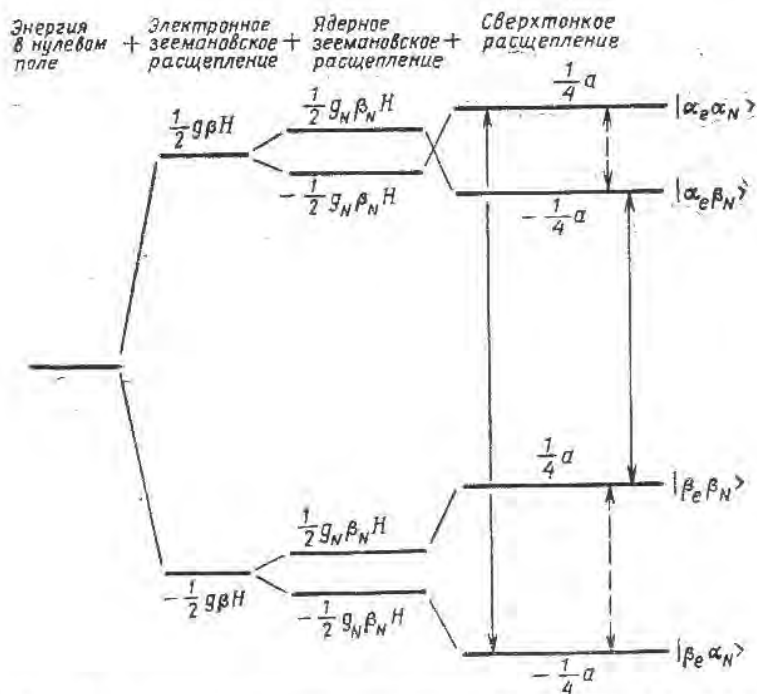


Рис. XI.4. Схема энергетических уровней атома водорода с учетом сверхтонкого расщепления (стрелками указаны: сплошными — переходы ЭПР, пунктирными — ЯМР)

помещенный в постоянное магнитное поле с напряженностью H , воздействовать переменным электромагнитным полем так, что его магнитный вектор будет направлен перпендикулярно постоянному магнитному полю, то при энергии поля $h\nu$, равной энергии перехода

$$h\nu = g_N\beta_N H \quad (XI.5)$$

или

$$h\nu = g\beta H \quad (XI.6)$$

энергия будет поглощаться, и электроны или ядра, находящиеся на нижних уровнях, будут переходить на верхние. Уравнения (XI.5) и (XI.6) являются основными уравнениями ядерного и электронного резонанса.

Если угловая частота переменного вращающегося поля равна резонансной, то могут индуцироваться несколько типов спиновых переходов. Переходы типа $\alpha_e\alpha_N \rightarrow \beta_e\alpha_N$ (см. рис. XI.4), при которых изменяется только электронный спин, называются переходами ЭПР. Аналогично переходы типа $\alpha_e\alpha_N \rightarrow \alpha_e\beta_N$, при которых изменяется только ядерный спин, называются переходами ЯМР, наконец, переходы третьего типа $\alpha_e\beta_N \rightarrow \beta_e\beta_N$, при которых изменяется как электронный, так и ядерный спины, имеют очень малую вероятность и их называют запрещенными переходами.

При значении постоянного магнитного поля, равном 10 000 Э, резонансная частота для свободного электрона (при $g = 2,002322$) равна 28 026 мГц, т. е. примерно в 1000 раз больше, чем для ядерного резонанса.

Рассмотренные переходы должны были бы давать бесконечно узкие линии в спектре поглощения (ЯМР и ЭПР). В реальных молекулах и телах нет изолированных ядер и электронов, а есть их совокупность. Ядра и электроны взаимодействуют друг с другом, и, естественно, энергетическое строение уровней усложняется, а получаемые спектры размываются и получают конкретную форму и ширину.

Взаимодействие протона или электрона с ближайшими атомами или ядрами проявляется не только в форме и ширине спектров и их тонкой структуре, но и в так называемом химическом сдвиге для ядер и изменении эффективного значения g -фактора электрона. Современная теория ЯМР и ЭПР позволяет довольно точно предсказать форму и ширину спектров, их точную структуру и величину химического сдвига или изменение g -фактора электрона в зависимости от конкретного химического ближайшего окружения. Это обстоятельство используется для изучения не только электронного строения молекул, но и для выявления их взаимодействия.

Метод ЯМР позволяет получить также важные характеристики адсорбционных систем, а именно: установить природу взаимодействия, а также особенности движения адсорбированных молекул в адсорбционном пространстве, число адсорбционных центров и время жизни молекул вблизи этих центров, а также ориентацию молекул в адсорбционном слое, фазовые превращения и др.

Метод ЭПР позволяет характеризовать степень неоднородности поверхности, наличие на ней свободных радикалов, т. е. неспаренных электронов. Значение g -фактора характеризует атом, около которого локализован неспаренный электрон (например, $g = 2,0023$ для свободного электрона и 1,998 для иона Cr^{3+}).

§ 2. Основные характеристики спектров ЯМР и ЭПР и связь их с электронным строением жидкостей, твердых тел и адсорбируемых молекул

Спектры ЯМР характеризуются следующими параметрами: химическим сдвигом, константой спин — спинового взаимодействия ядер (протонов), значением второго момента, формой и шириной самого

спектра поглощения. Рассмотрим факторы, влияющие на форму и ширину спектра. Исходя из уравнения (XI.5) в случае ядерного резонанса должна была бы наблюдаться одна линия поглощения, соответствующая квантовому переходу с энергией $h\nu$. В действительности спектр ЯМР представляет собой уширенные линии. Это понятно, так как реальные молекулы не являются одним единственным протоном, для которого справедливо это уравнение. Уширение линий связано с электронным экранированием соседними ядрами и электронами молекулы. В результате действия приложенного магнитного поля ядра распределяются по энергетическим уровням. Их число в каждом состоянии (населенность) зависит от разности энергий соседних уровней и определяется уравнением Больцмана. Больше всего ядер собирается на самом нижнем энергетическом уровне.

Если на такую систему ядер будет действовать переменное магнитное поле, вращающееся в плоскости, перпендикулярной к направлению постоянного магнитного поля, то начнутся энергетические переходы. Так как на нижних энергетических уровнях населенность больше, чем на верхних, то ядерная система способна поглощать электромагнитную энергию. Величина этой энергии достигнет максимума при резонансе, т. е. при равенстве кванта (соответствующего резонансной частоте) разности энергий соседних энергетических уровней.

При поглощении энергии нарушается термодинамическое равновесие, существующее между ядерной системой и ее окружением (решеткой). Энергия ядерной системы, имеющей более высокую температуру, чем решетка, уменьшается и наступает состояние теплового равновесия. Этот процесс называется релаксацией и характеризуется временем спин-решеточной релаксации T_1 . За время T_1 сверхравновесное число частиц на верхнем энергетическом уровне убывает до величины, соответствующей тепловому равновесию. Величину T_1 также называют временем продольной релаксации, так как оно характеризует скорость, с которой намагниченность системы ядерных спинов приближается к своему установившемуся значению. На величину T_1 влияет как внутри-, так и межмолекулярное взаимодействие. Значение T_1 колеблется от 10^{-4} до 10^4 с. Оно больше для твердых тел, чем для жидкостей и газов.

Для гомогенной системы обратная величина межмолекулярной части T_1 прямо пропорциональна вязкости среды и числу частиц в единице объема и обратно пропорциональна абсолютной температуре. Установление равновесия характеризуется еще и спин-спиновой релаксацией, т. е. установлением равновесия в самой системе ядерных спинов. Время спин-спиновой релаксации T_2 также называют временем поперечной релаксации. Оно связано с неоднородностью магнитного поля в образце. По этой причине постоянное магнитное поле немного меняется при переходе от одного ядра к другому.

Кривая поглощения (сигнал ЯМР) характеризуется формой и шириной. Форма, в частности, определяется конфигурацией и взаимодействием ядер в молекуле. Релаксация ограничивает время суще-

ствования ядер в данном состоянии и приводит к конечной области частот, где осуществляется резонанс. Ширина линии обратно пропорциональна времени релаксации $\Delta\omega = 1/T_1 + 1/T_2$ и определяется доминирующим механизмом релаксации T_1 или T_2 . T_1 определяет степень насыщения спиновой системы, а T_2 — ширину линии в отсутствии насыщения.

Ширина линии связана с агрегатным состоянием. В твердых телах резонансные линии уширены вследствие взаимодействия между ядрами и их окружением. С увеличением интенсивности движения молекул ширина линий уменьшается вследствие усреднения локальных полей (повышение температуры жидкости, газа).

Истинная форма уширенной линии описывается эмпирически с помощью нормированных функций формы линии $g(\omega) = g(\nu/2\pi)$, которая показывает, как изменяется энергия поглощения вблизи резонанса. Линии магнитного резонанса в растворе почти всегда имеют так называемую лоренцеву форму

$$g(\omega) = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2} \quad (\text{XI.7})$$

Ширина линии между точками, в которых амплитуда равна половине максимальной, составляет $2/T_2$.

Для ядерного резонанса твердых тел наиболее обычна другая форма линии, соответствующая кривой Гаусса:

$$g(\omega) = \frac{T_2}{\sqrt{2\pi}} e \left[-\frac{1}{2} T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 \right]. \quad (\text{XI.8})$$

Лоренцева линия обычно более пологая, так как характеризует более медленное убывание резонансного значения энергии поглощения.

Спектрометры ЯМР обычно записывают непосредственно кривую поглощения, а спектрометры ЭПР — первую производную, вид которой в случае лоренцевой линии показан на рис. XI.2. Расстояние между точками перегиба для лоренцевой и гауссовой форм линий равно соответственно $2/T_2 \sqrt{3}$ и $2/T_2$. Эти выражения справедливы для резонанса в отсутствие насыщения при малых мощностях радиочастотного поля и определяются только временем поперечной релаксации T_2 .

Другой важной характеристикой спектров ЯМР является химический сдвиг.

Химический сдвиг обусловлен в первую очередь диамагнитным экранированием ядра окружающими электронами, которые под влиянием приложенного магнитного поля H_0 индуцируют собственные магнитные поля, уменьшающие H_0 . В результате условие резонанса ядра выражается не уравнением (XI.7), а уравнением

$$h\nu = g_N \beta_N H_0 (1 - \sigma_0), \quad (\text{XI.9})$$

где σ_0 — безразмерное число, называемое константой экранирования.

Следовательно, химический сдвиг — это отклонение частоты изолированного протона от значения резонансной частоты в реальном веществе. Расстояние между резонансными сигналами различных протонов называется химическим сдвигом. Абсолютный химический сдвиг (смещение сигнала по отношению к сигналу неэкранированного протона) экспериментально определить невозможно,

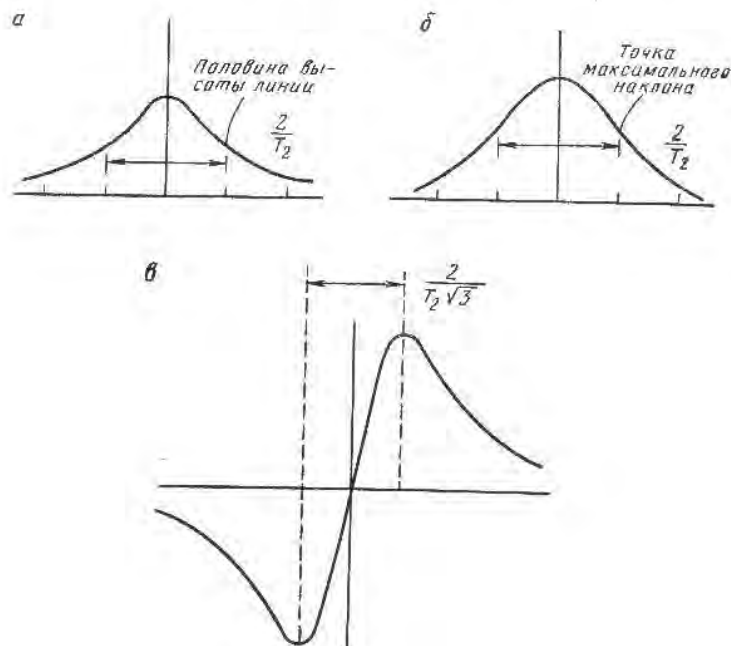


Рис. XI.2. Формы резонансных линий:

а — лоренцева; б — гауссова; в — первая производная лоренцевой линии

поэтому он измеряется по отношению к сигналу эталонного вещества. В качестве эталонов применяются соединения, содержащие один протон или группу эквивалентных протонов, например хлороформ, циклогексан, бензол, гексаметилдисилоксан, диоксан и вода.

В настоящее время в качестве международного стандарта для измерений химических сдвигов протонов выбран тетраметилсилан (ТМС)(CH₃)₄Si, который имеет сигнал в более сильном поле, чем большинство протонов.

Расстояние между сигналами образца и эталона зависит от напряженности приложенного поля (или частоты), поэтому химический сдвиг измеряется в относительных единицах — миллионных

долях поля или резонансной частоты [м. д. в иностранной литературе РРМ]:

$$\text{химический сдвиг} = \frac{H_{\text{обр}} - H_{\text{эт}}}{H_0} 10^6$$

или

$$\text{химический сдвиг} = \frac{\nu_{\text{обр}} - \nu_{\text{эт}}}{\nu_0} 10^6,$$

где $H_{\text{обр}} - H_{\text{эт}}$ или $\nu_{\text{обр}} - \nu_{\text{эт}}$ — разность химических сдвигов образца и эталона; H_0 и ν_0 — напряженность и частота приложенного переменного поля.

Если протоны одной молекулы имеют одинаковые химические сдвиги и химически равноценны, то они называются химически

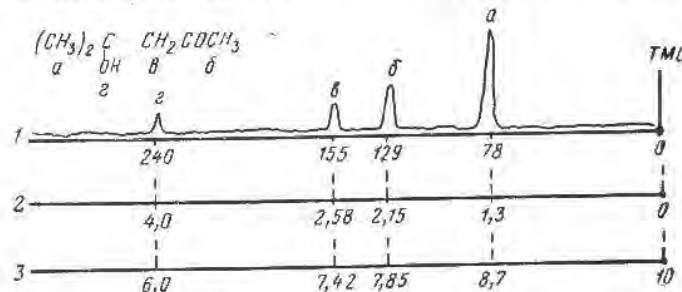


Рис. XI.3. Спектр ЯМР диацетонного спирта:

1 — в герцах; 2 — в шкале δ; 3 — в шкале τ

эквивалентными. Например, в диацетонном спирте химически эквивалентными являются шесть протонов а, три протона б и два протона в (рис. XI.3). Интенсивность сигналов пропорциональна числу протонов. В приведенном примере интенсивности сигналов протонов а, б, в и г относятся как 6 : 3 : 2 : 1.

В зависимости от того, за ноль или 10 принят химический сдвиг от эталона ТМС, его измеряют соответственно в шкале δ или τ, которые связаны между собой выражением

$$\tau = 10 - \delta.$$

Химический сдвиг зависит не только от структуры молекулы, а также и от внешних факторов: растворителя, концентрации раствора, температуры, агрегатного состояния. Поэтому необходима стандартизация условий опытов.

Тонкую структуру спектра ЯМР характеризуют константой спин-спинового взаимодействия. Ядра со спином 1/2 падают в магнитном поле в двух состояниях: с магнитным моментом, ориентированным по полю и против него. Каждое из этих состояний вносит свой вклад в приложенное поле. Следовательно, рассматриваемые ядра находятся под влиянием двух локальных полей: одного — уменьшенного по сравнению с H_0 и другого — увеличенного

на то же значение. Таким образом, вместо одного сигнала, соответствующего химическому сдвигу протона, появятся два сигнала. Расстояние между ними, выраженное в герцах, характеризует апергию спин-спинового взаимодействия.

Второй момент. Тонкая структура спектров, характеризующая ядерное спин-спиновое взаимодействие, разрешается (проявляется) обычно в жидкостях. В твердых телах линии поглощения ядерного магнитного резонанса имеют большую ширину. Ширина спектра в твердых телах зависит также от ориентации кристалла в магнитном поле, что позволяет определять междоузельные расстояния и другие параметры кристалла. В ряде случаев спектр твердого тела, содержащего протоны, может состоять из двух линий, расстояние между которыми (в эрстедах) равно $\frac{2}{3} g_N \beta_N (1 - 3 \cos^2 \theta)$, где θ — угол между вектором, соединяющим протоны, и направлением магнитного поля. Изучая угловую зависимость величины расщепления, можно определить $1/r^3$ и найти величину и направление $\vec{r}$ (где r — расстояние между протонами).

Полностью разрешенные линии, обусловленные дипольным взаимодействием, получают относительно редко. Сведения о структуре кристалла получают из ширины линии ЯМР по величине второго момента. Линию поглощения получают в данном случае за счет изменения постоянного магнитного поля H при фиксированной частоте радиочастотного поля. Вторым моментом — это средний квадрат $(\Delta H)^2$ ширины сигнала, измеренной от центра резонансного сигнала. ΔH является средней квадратичной величиной локальных магнитных полей, созданных на ядре N всеми другими ядерными диполями кристалла, которая усреднена по всем возможным спиновым состояниям других ядер. Вторым моментом можно определить графически по форме наблюдаемого сигнала, а в ряде случаев рассчитать аналитически.

Характеристика спектров ЭПР. Спектры ЭПР проявляются для веществ, содержащих один или несколько неспаренных электронов. После облучения электронами или γ -лучами органические молекулы захватывают электрон. Эти молекулы, содержащие неспаренный электрон, в отличие от ионов, называют органическими радикалами. Органические радикалы могут существовать в растворах и могут захватываться в твердые тела. При облучении твердых неорганических кристаллов γ -лучами также возникают радикалы. Их называют неорганическими. Например, из монокристалла формиата натрия ($\text{Na}^+ \text{HCO}_2^-$) γ -лучи выбивают атом водорода и образуются радикалы CO_2^- . Часто возникают радикалы или ионы радикала типа HO_2 или HO_3 и двухатомные радикалы типа N_2^- или OH . Неспаренные электроны имеются у атомов переходных и редкоземельных элементов.

В случае ЯМР экранирование протона магнитными полями электронов характеризуется химическим сдвигом. Для неспаренного электрона его экранирование соседями проявляется в изменении

эффективного значения g -фактора. Например, даже для электрона в атоме водорода резонансная частота не равна точно теоретическому значению $h\nu = 2,002328H$, соответствующему свободному электрону. В ЯМР выбирают линию, для которой g_N является только свойством самих ядер, а экранирование электронами проявляется в сдвигах. В ЭПР спектроскопии аналогичного эталона выбрать нельзя, и поэтому изменения резонансной частоты поглощения по сравнению с теоретической приписывают изменению значения g -фактора. Поэтому g -фактор для ЭПР спектроскопии не является постоянным, а изменяется от атома к атому или от молекулы к молекуле.

Спектры ЭПР характеризуются также константами сверхтонкой структуры (константа СТС). Сверхтонкая структура спектра связана с пространственным расположением ядер и в простых случаях легко расшифровывается. Анализ спектров ЭПР по константам СТС подробно описан в работе [20].

§ 3. Измерение спектров протонного магнитного резонанса

Спектрометры ЯМР состоят из следующих основных элементов: магнита, ампулы с образцом, детектора и генератора радиочастоты.

Магнит вызывает расщепление энергетических уровней магнитных ядер, т. е. создает необходимые условия для поглощения радиочастотного излучения. Радиочастотный генератор возбуждает электромагнитное поле, перпендикулярное постоянному магнитному полю. При определенном значении радиочастотного поля наступает резонансное поглощение энергии, которое регистрируется радиочастотным детектором. Условия резонанса можно достичь изменением напряженности постоянного магнитного поля либо изменением частоты генератора. Чаще используется второй принцип. Решающее значение имеет однородность и стабильность магнитного потока. Дополнительное улучшение однородности магнитного поля достигается вращением ампулы с образцом. Раствор исследуемого соединения помещают в цилиндрическую стеклянную ампулу с внешним диаметром 5 мм, внутренним — 3 мм и длиной 15 см. Объем исследуемого раствора около 0,3 мл. Применяют достаточно концентрированные растворы (5–20%). Растворители — вещества, не реагирующие с изучаемым и не имеющие собственных полос поглощения (без протонов либо с одним протоном). Для устранения поправок на диамагнитную восприимчивость растворов применяют так называемый внутренний эталон, например вводится третбутиловый спирт или тетраметилсилан. Если этого сделать нельзя, то используют внешний эталон, который изолируют в маленьком капилляре, помещаемом внутри образца.

Устройство спектрометра ЭПР приведено в работе [11].

Стандартные спектрометры ЭПР выпускаются для так называемого X-диапазона ($\lambda = 3$ см, соответствующая $\nu = 9500$ МГц, резонансное значение магнитного поля для свободного электрона примерно

$H_0 = 3400$ Э) и Q -диапазона ($\nu \approx 3500$ МГц, $H_0 \approx 12\,500$ Э). Более коротковолновые спектрометры Q -диапазона обычно применяются для исследований при очень низких температурах; спектрометры X -диапазона более удобны, в частности для исследования жидких веществ.

§ 4. Влияние поверхности на спектры ЯМР и ЭПР

Главное преимущество метода ядерного резонанса по сравнению с методом прямого определения восприимчивости состоит в том, что первым измеряется парамагнетизм поверхности, а последним — парамагнетизм всей массы вещества [17].

В гетерогенной парамагнитной системе нет какого-либо одного определенного времени релаксации, а в зависимости от расстояния до парамагнитной поверхности различные слои жидкости имеют разное время релаксации. Это объясняется различной подвижностью адсорбированных слоев. Экспериментально установлено, что при достаточной толщине жидкого слоя на поверхности твердого тела спектр ЯМР состоит из двух компонентов: широкой линии от слоев жидкости, ближайших к поверхности, и узкой — для удаленных слоев.

При адсорбции паров воды, этилового спирта и n -гексана на образцах $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (без парамагнитных примесей) наблюдается монотонное увеличение T_1 с ростом заполнения:

$$T_1 = T_{10} + \beta N,$$

где β — коэффициент пропорциональности;

N — количество молей протонсодержащего вещества.

Аналогичная закономерность изменения T_1 от заполнения была установлена для других твердых тел. Вообще твердые диамагнитные тела с развитой поверхностью способны уменьшать время спинрешеточной релаксации, причем действие поверхности симбатно ее величине.

Исследуя ширину линий поглощения спектров ЯМР молекул, можно судить о степени их связанности (или подвижности) с поверхностью. При заполнении поверхности анатаза парами воды до 0,1 условного монослоя ширина сигнала равна 1,1 Гс; ширина сигнала для льда равна 16 Гс при 40°C , а для жидкой воды — 10^{-4} Гс.

При изучении адсорбции паров воды на силикагеле методом спинного эха было обнаружено, что с увеличением заполнения поверхности проявляются два адсорбированных состояния воды. При заполнении условного монослоя до 0,05 адсорбционная система по отношению к ядерно-релаксационным явлениям ведет себя, как однородная. С ростом заполнения проявляется второе состояние, которое обменивается протоном с первым. Часто при протонном обмене расщепления уровней не наступает.

На основании изучения резонансных сигналов от крупнопористого силикагеля и расчетов второго момента показано, что сигналы ЯМР обусловлены протонами гидроксильных групп, неравномерно распо-

ложенных на поверхности. Средняя площадь поверхности, приходящаяся на одну гидроксильную группу, равна $22 \text{ \AA}^2$.

Найдено, что с ростом количества адсорбированной воды происходит уменьшение как ширины линий, так и второго момента. Наиболее значительное изменение наблюдается в области адсорбции $\alpha \leq 1$ мкмоль/ м^2 . Аналогично изменяются с заполнением теплота, работа и энтропия адсорбции. В интервале адсорбции 0,17—1 мкмоль/ м^2 амплитуда максимума производной растет приблизительно пропорционально величине адсорбции. Одновременно происходит сужение сигнала и уменьшение второго момента, свидетельствующее о появлении кроме прочно связанных молекул воды и более подвижных. При дальнейшем росте адсорбции (более 1 мкмоль/ м^2) ширина линии убывает и изменяется симбатно со свободной энергией адсорбции. При этом увеличивается подвижность молекул воды, причем она значительно выше подвижности молекул воды в кристаллах льда (ширина линии 7,5 Гс при 0°C), но ниже подвижности молекул жидкой воды. При нагревании силикагеля до 50°C почти полностью удаляется подвижная вода, а на поверхности образца, откаченного при нагревании до 200°C , отсутствуют молекулы воды.

Время релаксации (T_1 и T_2) существенно зависит от полярности вещества, адсорбированного на поверхности. Значительное уменьшение этих величин для воды, по-видимому, объясняется дополнительным (по сравнению с углеводородами на силикагеле) электростатическим взаимодействием дипольных молекул с адсорбционными центрами.

Было установлено, что силикагель отличается от цеолита прежде всего наличием развитого гидроксильного покрова. Обезвоженный цеолит дает слабый сигнал протонного резонанса, а силикагель довольно интенсивный сигнал. Ширина этого сигнала не зависит от температуры и определяется существованием ОН-групп и геометрией их расположения на поверхности силикагеля. На основании анализа формы линии сделан вывод о том, что она состоит из трех гауссовых компонентов. Расчеты вторых моментов и сравнение с данными эксперимента привели к заключению о существовании на поверхности силикагеля трех видов силикольных участков: изолированных гидроксильных групп, изолированных парных гидроксильных групп и ОН-групп, имеющих два или более число соседей.

Характер изменения второго момента (ΔH) при увеличении заполнения приводит к следующему заключению о механизме адсорбции. Молекулы воды, адсорбируясь на первичных адсорбционных центрах, создают островки, которые разрастаются как в тангенциальном направлении, так и в высоту до слоев в 2—3 молекулы. После этого, сохраняя постоянную высоту, слои разрастаются вдоль поверхности. Качественное изменение спектра наступает при адсорбции, равной 12,5 мкмоль/г, когда смыкаются ранее образовавшиеся слои в порах. Дальнейшее увеличение заполнения обуславливает рост интенсивности сигнала при небольшом увеличении второго момента.

В На-цеолите характер заполнения существенно отличается от изложенного. Центрами адсорбции молекулы воды являются катионы натрия. При малых заполнениях (до 2,72 ммоль/г) спектр ЯМР имеет вид, характерный для кристаллогидратов с изолированными жестко закрепленными молекулами воды. С увеличением величины адсорбции характер спектра меняется и он приближается к спектру льда для данной температуры.

При адсорбции можно ожидать изменения экранирования атомов, т. е. влияния адсорбции на химический сдвиг. При изучении адсорбции ряда протонсодержащих жидкостей (*n*-гептана, этанола, *n*-пропанола, изопропанола и др.) на различных видах сажи наблюдается высокий протонный сдвиг. Хотя использованные углеродородные адсорбенты являлись диамагнитными телами (не были зафиксированы сигналы ЭПР), авторы допускают, что изменения величины химического сдвига при адсорбции обусловлены парамагнетизмом поверхности. Поверхность твердого тела влияет на ширину резонансной линии. Наибольшее расширение резонансной линии наблюдается для ядер, расположенных на наименьшем расстоянии от поверхности. Можно определить ориентацию молекул на поверхности по уширению спектров от одинаковых атомов (протонов), но не эквивалентных, т. е. находящихся в различных химических связях. Например, при адсорбции этилового спирта на силикагеле резонансная линия протонов ОН-группы более расширена, чем резонансные линии CH_2 и CH_3 -группы. Это свидетельствует о том, что центрами адсорбции на силикагеле для этилового спирта являются гидроксильные группы.

Идентификацию спектров ЭПР адсорбированных молекул часто производят снятием спектров ЭПР дейтерированных производных. Например, для расшифровки спектра адсорбции CH_3OH снимают также спектры CH_3OD и CD_3OH .

Введение парамагнитных ионов в цеолит позволяет применять при их исследовании метод ЭПР, дающий наиболее полную информацию об электронном состоянии парамагнитных ионов, о свойствах первой лигандной сферы иона, которая определяет симметрию электрического поля вокруг иона. Например, ионным обменом вводится ион в решетку цеолита. В трех исследованных цеолитах спектры ЭПР иона марганца были идентичны независимо от решетки цеолита. Это указывает на весьма слабую связь гидратированного иона марганца с анионным каркасом цеолита. В процессе гидратации цеолитов наблюдается изменение вида спектров ЭПР ионов марганца, связанное с полным или частичным разрушением гидратной оболочки парамагнитного иона и с образованием химических связей этого иона с кислородными атомами решетки цеолита. Ранее уже отмечалось, что воздействие ионизирующей радиации, которая может быть видимой, ультрафиолетовой, рентгеновской или ядерной, приводит к образованию в минералах делокализованных электронов, или дырок, захватывающихся на точечных дефектах кристаллической решетки.

По значениям *g*-фактора можно различить электронные и дырочные центры: в первом случае *g*-фактор близок к значению для свободного электрона (2.0023) или меньше его; во втором — он больше, чем у свободного электрона.

Методом ЭПР были обнаружены на поверхности целестина дырочные центры SO_3^+ и SO_4^+ , которые возникли после γ -облучения. На поверхности барита возникают парамагнитные центры типа SO_3^+ , SO_2^+ , SO_4^+ , S_2^+ , O^+ , S_2^+ .

Рекомбинация парамагнитных центров при нагревании барита и апатита ведет к повышению его флотуемости. В случае карбонатов, наоборот, образующиеся после облучения дырочные центры улучшают адсорбцию и флотуемость. В работе [18] на примере сульфатов щелочноземельных металлов и алюмосиликатов показана существенная роль стабильных неорганических радикалов при флотации минералов. Адсорбция анионоактивных собирателей улучшается на дырочных и ухудшается на электронных центрах.

ГЛАВА XII

ФЛОТАЦИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ

§ 1. Подготовительные операции

При лабораторных испытаниях на обогатимость флотацией обычно берут навески от 100 г до 2—3 кг, чаще 0,5—1 кг. Для того, чтобы не было колебаний в содержании металлов в исходном материале для каждого опыта, необходимо сохранить отношение между диаметром наиболее крупных зерен и массой пробы, требуемое правилами пробоотбирания. Для руд цветных металлов при массе пробы 0,5—1 кг крупность материала соответственно должна быть не выше 1,5—3 мм. Для навесок 100 г руда предварительно должна быть измельчена до —1 мм.

Пробу руды, не содержащую сульфидных минералов, дробят до крупности 1 мм, после чего делят на навески рифленным делителем или методом квартования, взвешивают на технических весах и ссыпают в пакетики.

Пробу руды, содержащую сульфидные минералы, хранят при крупности —25 мм или, если проба мала, при крупности —6 мм. В этом случае до крупности —3 или —1 мм дробят столько руды, сколько будет израсходовано на опыты в течение одной недели (для легко окисляющихся руд — в течение 2—3 дней). Хранить руду нужно в воздушно-сухом состоянии, так как влажная руда окисляется значительно быстрее, чем сухая. Наиболее легко и сильно окисляются руды, содержащие пирротин, а затем пирит.

Перед испытаниями нужно выяснить, какая система работ применяется или будет применена на руднике, руды которого подвергаются испытанию. Между процессом дробления руды для опытов в лаборатории и проведением опытов по флотации по возможности должен быть такой же интервал времени хранения, какой будет на руднике и фабрике с момента добычи руды до ее поступления в мельницы для измельчения. Если на руднике приняты системы, при которых руда после обрушения длительное время находится в выработках (системы с магазинированием, этажным обрушением и др.), то и для опытов в лаборатории следует брать руду, лежавшую после дробления примерно такое же время.

При испытаниях пользуются водопроводной водой, не содержащей солей железа, которые проявляются при окислении водопроводных

металлических труб. В связи с этим перед опытами проверяют характер воды и «ржавую» воду спускают. Если в зависимости от времени года состав водопроводной воды изменяется, то эти изменения учитывают. Если известно, что вода, которая будет поступать на фабрику, имеет повышенное содержание солей кальция, магния, хлора и других примесей, то нужно синтетически приготовить воду необходимого состава, введя соответствующее количество солей. Лучше опыты проводить на естественной фабричной воде.

Руду для опытов по флотации обычно измельчают в шаровых мельницах в водной среде. Измельчительная установка включает мельницы и стол с вальками.

В лаборатории нужно иметь несколько мельниц различного размера, например 200×200 , 150×150 и 100×100 мм. В этих мельницах можно соответственно измельчать навески руды 0,5—1 кг, 250—500 и 100—250 г. Небольшие мельницы можно использовать также для измельчения концентратов или промпродуктов. При исследовании бедных руд, например руд редких металлов (молибденовых, вольфрамовых, ртутных и др.), нужно иметь мельницу большого размера, например 250×250 мм, для измельчения навесок руды в 2—3 кг.

Для каждого размера мельниц требуется определенная частота вращения валков.

Необходимую частоту вращения мельницы n определяют по формуле

$$n = \frac{1100}{\sqrt{D-d}}, \text{ об/мин,} \quad (\text{XII.1})$$

где D — диаметр мельницы (внутренний), мм;

d — диаметр шара или стержня, мм.

Частота вращения валков

$$n_1 = n \frac{D_1}{d_1}, \text{ об/мин,} \quad (\text{XII.2})$$

где D_1 — диаметр (внешний) мельницы;

d_1 — диаметр вала.

Практически в процессе работы необходимую частоту вращения мельницы определяют по звуку, производимому шарами: если через некоторое время после начала измельчения ясно слышен звук падающих шаров, число оборотов достаточно.

Дробящей средой являются шары размером для руд 25—18 мм, для доизмельчения промпродуктов — 10—12 мм. Можно пользоваться также стержнями диаметром 25—10 мм. При измельчении стержнями длина мельницы должна быть примерно на 25% больше ее диаметра. Стержни удобнее в работе и легче обмываются при разгрузке. Объем дробящей среды должен составлять 45—50% объема мельницы. Количество воды в мельнице по объему должно быть равно объему руды. Для определения объема воды навеску руды, приготовленную для опыта, загружают в какой-либо сосуд

и отмечают объем, занятый рудой; в дальнейшем в каждом опыте на данную навеску руды берется такой же объем воды.

В мельницу сначала загружают шары или стержни, затем наливают воду и, наконец, загружают руду и реагенты. Не следует загружать руду сначала, так как в этом случае часть руды пристанет к влажному

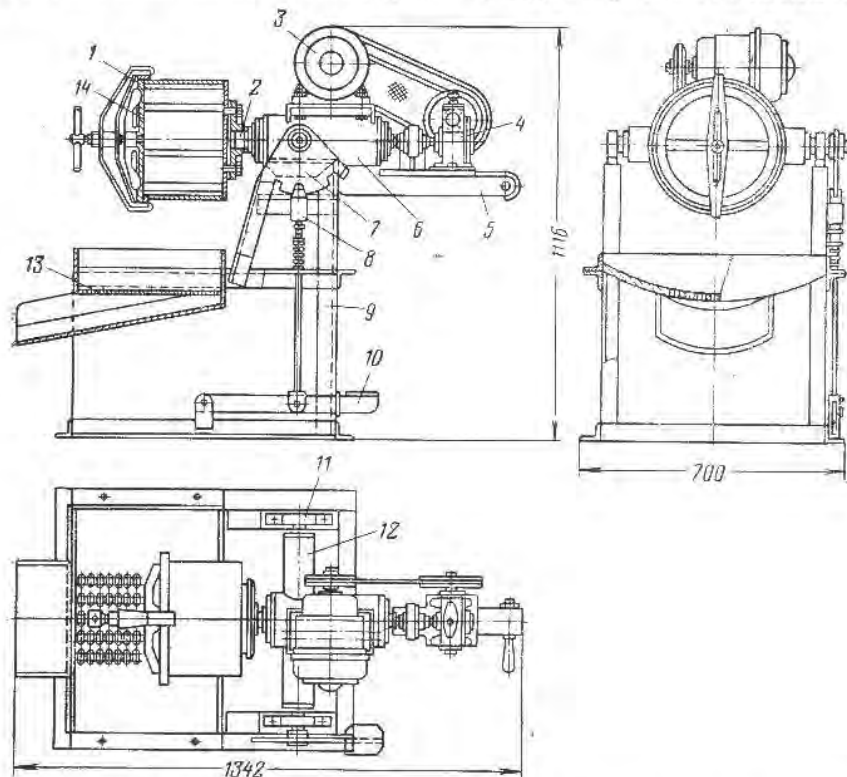


Рис. XII.4. Лабораторная шаровая мельница Механобра с поворотной осью:

1 — барабан; 2 — приводной вал; 3 — электродвигатель; 4 — редуктор; 5 — платформа; 6 — корпус привода; 7 — сектор фиксатора; 8 — стержневой фиксатор; 9 — станция; 10 — педаль фиксатора; 11 — опорный подшипник; 12 — цапфа; 13 — перфорированный желоб; 14 — крышка барабана

дну мельницы и будет недоизмельчена. В нерабочее время мельница с дробящей средой должна быть наполнена водой с добавлением извести и закрыта для предохранения от ржавления. Перед опытом воду выливают, добавляют небольшое количество свежей воды, загружают 0,5—1 кг известняка, кварцевого песка или битого стекла и мельницу (с закрытой крышкой) ставят на несколько минут на валки, чтобы очистить ее стенки и дробящую среду от ржавчины. После этого мельницу промывают и при отсутствии заметной ржавчины используют для опыта.

При дроблении шарами мельницу разгружают на ковш-решето, установленное над приемником для пульпы. Как только остановлены валки, мельницу снимают с валков, быстро отвинчивают и снимают крышку и содержимое мельницы выливают в ковш. После этого мельницу ставят в наклонное положение и тонкой струей воды обмывают стенки и дно, а пульпу переносят в ковш. Затем струей воды смывают в ковш остатки пульпы со стенок мельницы. Если при этом будут замечены крупные песчинки или кусочки руды, то их не смывают на ковш, а выбрасывают.

После того как содержимое мельницы полностью смыто в ковш, обмывают по одному шары с минимальным расходом воды и складывают снова в мельницу. Тщательно шары и мельницу можно не обмывать, если в нее будет загружаться та же руда для следующего опыта.

При разгрузке стержневой мельницы сначала обмывают, не вынимая из мельницы, концы стержней, а затем стержни вынимают по одному и обмывают над мельницей. Когда все стержни вынуты и обмыты, содержимое мельницы вращательным движением взбалтывают и выливают в приемник, затем остаток пульпы смывают струей воды.

Избыток воды следует избегать, особенно при работе с небольшими навесками руды. Получившийся избыток воды после отстаивания пульпы в приемнике сливают.

Кроме валковых мельниц, можно использовать мельницы, смонтированные на отдельных подставках и имеющие поворотное устройство для наклона при разгрузке. На рис. XII.4 показана шаровая мельница размером 320×200 мм, сконструированная Механобром. Такие мельницы можно использовать для определения измельчаемости руд, а также для подготовки пульпы к укрупненным опытам по гравитации, флотации и другим методам обогащения. Кроме того, применение мельницы размером 320×200 мм при навесках 1 или 2 кг позволяет сократить продолжительность измельчения, что весьма важно для опытов по флотации сульфидных руд, особенно, когда реагенты подаются в измельчение.

§ 2. Лабораторные флотационные машины

Флотационные испытания проводят в лабораторных флотационных машинах. Удобной для этой цели является машина Гипцветмета (рис. XII.2) с механическим съемом пены и приспособлением для регулирования подачи воздуха. Недостатками машины являются быстрый износ кольца и увеличение зазора между валом и кольцом в импеллерной крышке. В результате увеличивается поток пульпы на импеллер, что повышает интенсивность перемешивания (иногда с уменьшением степени аэрации). То же наблюдается, когда импеллер опускается очень низко, в результате чего увеличивается зазор между импеллером и крышкой над ним. Объем камеры машины 3,6 л, ее можно использовать для флотации навесок руды 1—2 кг.

Механобром разработаны чертежи лабораторных машин емкостью 0,25; 0,5 и 1,5 л. На рис. XII.3 показана камера объемом 15 л.

Для пересчетных операций, а также для небольших навесок применяются меньшие по объему машины на плексигласе или другом материале с камерами объемом 1; 0,5 и 0,2 л.

Перед загрузкой машину промывают водой, включают электродвигатель, закрывают трубку, проводящую воздух, взмучивая в приемнике пульпу, которую затем выливают в отделение машины, где производится перемешивание. Если на дне приемника остался слой осевшего материала, то добавляют небольшое количество воды; осевший осадок приводит во взвешенное состояние струей воды.

В машину добавляют такое количество воды, чтобы обеспечить свободную циркуляцию пульпы из камеры для перемешивания в пирамидальную камеру. Воду в избыточном количестве добавлять не следует, так как, когда будет открыт доступ воздуху, объем пульпы в машине увеличится и будут созданы условия для перелива пульпы из машины.

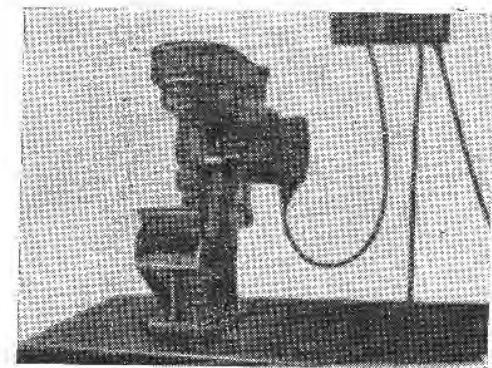


Рис. XII.2. Лабораторная флотационная машина Гинцветмста

Затем добавляют в определенном порядке реагенты, перемешивают необходимое время и впускают воздух. Если уровень пульпы оказался низким, в машину добавляют воду в таком количестве, чтобы гребок, сжимающий пену, касался уровня пульпы (если пену сжимают вручную гребком, то уровень пульпы нужно держать возможно выше, не допуская выплескивания пульпы через пенный борт). В процессе снятия пены с ней увлекается значительное количество воды, и уровень пульпы падает. Для поддержания постоянного уровня добавляется вода, имеющая примерно ту же щелочность, что и пульпа в начале флотации. При проведении опыта нужно несколько раз смывать налившуюся на стенки и на другие части камеры пену.

Окончание флотации определяется по изменению цвета пены и результатам осмотра на часовом стекле проб пены. В начале флотации пена имеет цвет флотируемого минерала; например, при флотации свинцового блеска пена имеет цвет от стального (при крупном помоле) до черно-синего (при тонком помоле); цинковая пена имеет цвет от светло-коричневого до темно-коричневого в зависимости от преобладания сфалерита или марматита, а также в зависимости от крупности помола. По окончании флотации данного материала

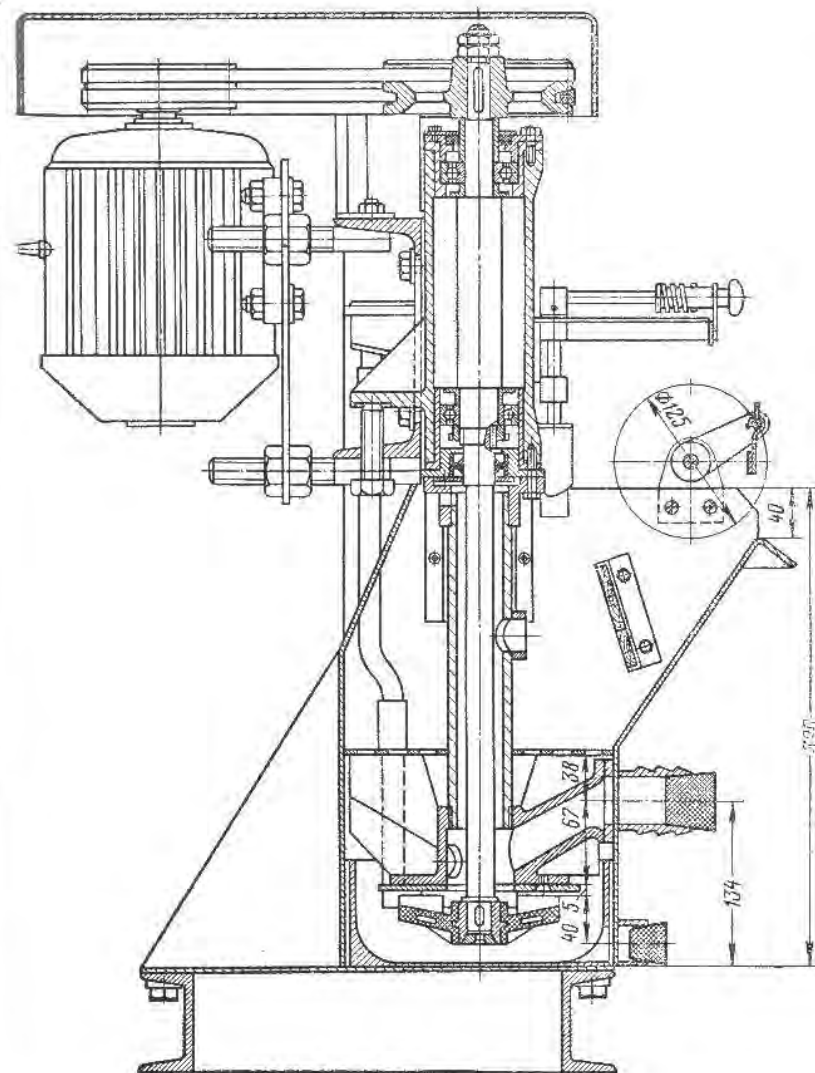


Рис. XII.3. Флотационная машина Механобра с камерой объемом 15 л

пена становится пустой, белой или принимает окраску следующего по флотируемости минерала.

Если в пробе пены, взятой на часовое стекло после отмучивания тонких шламов, видны (лучше всего через ручную или биноклярную лупу) частицы флотируемого минерала, значит флотация еще не закончилась.

При известном навыке можно в некоторых случаях по внешнему виду пены определить качественно результаты проведенных опытов, не анализируя продукты.

Для ориентировочной оценки флотуемости, а также для беспенной и вакуумной флотации применяются аппараты малого объема (рис. XII.4).

Более совершенной является трубка Халлимонта, измененная Фюрстенау и др. В этой трубке можно флотировать навески минерального порошка 2—3 г.

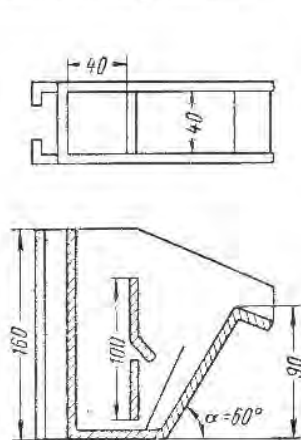


Рис. XII.4. Флотационная машина из плексигласа для малых навесок

А. А. Абрамовым [1] для малых навесок (0,3—0,5 г) предложен аналогичный прибор из органического стекла. С прибором из обычного стекла встретились затруднения в опытах с применением катионных реагентов, которые адсорбируются на стекле и вызывают прилипание пузырьков воздуха к стенкам прибора.

Прибор А. А. Абрамова (рис. XII.5) состоит из аэрационной камеры А, камеры для сбора концентрата В и верхнего отделения В. В первой из них помещен магнитный элемент 3, предназначенный для перемешивания материала. При одновременном закреплении капилляра 5 и диафрагмы 4 ввод воздуха в камеру осуществляется через диафрагму при удалении диафрагмы — только через капилляр. Оптимальные размеры пузырьков воздуха обеспечиваются при изготовлении диафрагмы из пористого стекла № 2.

Для удобства загрузки материала камера А сделана разъемной. Если приемник сделать в виде вертикальной трубочки с постоянным сечением и на ней нанести деления, то сушку и взвешивание

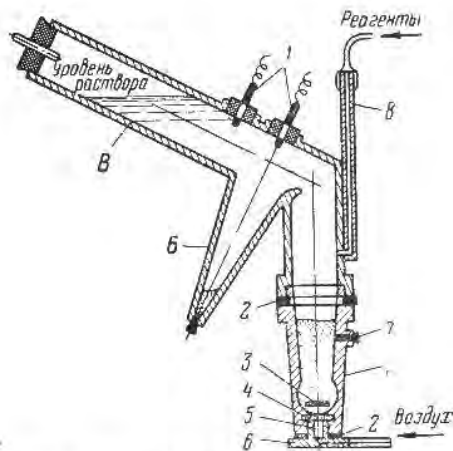


Рис. XII.5. Устройство флотационной камеры для беспенной флотации:

1 — электроды; 2 — резиновые прокладки; 3 — магнитный элемент; 4 — диафрагма; 5 — капилляр; 6 — деталь для крепления пористой диафрагмы и капилляра; 7 — резиновая пробка; 8 — вертикальный патрубок

можно исключить, замеряя выход концентрата по высоте столбика, занятого сфлотированными и попавшими в приемник зернами.

Опыты по беспенной флотации проводят только с классифицированным материалом без шламов и с чистыми минеральными разностями.

При малых количествах минерала беспенную флотацию можно проводить в кювете или бюксе. В этих случаях 10—20 свежеприготовленных путем раздавливания в дистиллированной воде минеральных зерен помещают в кювету с чистой дистиллированной водой. В чистой воде чистые минеральные зерна при соприкосновении не прилипают к пузырькам. Прилипание происходит, если вода, или минеральные частицы, или держатель пузырька (последним может быть обычная капельная пипетка, у которой один конец оттянут, а на другом находится маленькая резиновая груша) загрязнены. Если из взятых частиц прилипают одна-две, то их удаляют.

Затем добавляют собиратель из расчета, например, 1 мг/л раствора и снова определяют прилипаемость. Если прилипла только часть частиц, то их удаляют и считают. Затем увеличивают концентрацию собирателя и снова определяют прилипаемость. Опыт повторяют с повышением концентрации до тех пор, пока не сфлотируют все частицы. Для большей уверенности всю серию опытов дублируют. В результате опытов можно не только определить концентрацию, при которой все минеральные частицы прилипают к пузырьку воздуха, но и извлечение минеральных зерен при различной концентрации собирателя (в процентах) и представить результаты в виде кривых извлечения в зависимости от концентрации.

Для экспериментального изучения закономерностей минерализации и флотации минеральных частиц широкого спектра крупности в потоках различного направления (прямоток, противоток, кипящий слой) разработана методика и сконструирован прибор (рис. XII.6) [3].

В основу конструкции прибора положен разработанный ранее аппарат для беспенной флотации, дополненный центробежным насосом и дозатором пузырьков воздуха заданного размера (рис. XII.7). Дозатор обеспечивает непрерывно неограниченное количество пузырьков воздуха размером 0,5—3,2 мм в зависимости от внутреннего диаметра иглы (табл. XII.1).

Таблица XII.1

Результаты измерения диаметра пузырьков воздуха, получаемых с помощью дозатора

Внутренний диаметр иглы, мм	Средний диаметр, мм	Максимальный разброс в диаметре пузырька, мм	Внутренний диаметр иглы, мм	Средний диаметр, мм	Максимальный разброс в диаметре пузырька, мм
0,17	0,72	0,70—0,75	0,5	2,01	1,96—2,04
0,2	0,98	0,95—1,02	0,8	3,05	2,98—3,10
0,3	1,33	1,27—1,39			

Рабочий цикл дозатора заключается в следующем: при включении мотора эксцентрически расположенное лекало 13 передает возвратно-поступательное движение на кривошип 12, шток 11 и поршень 7.

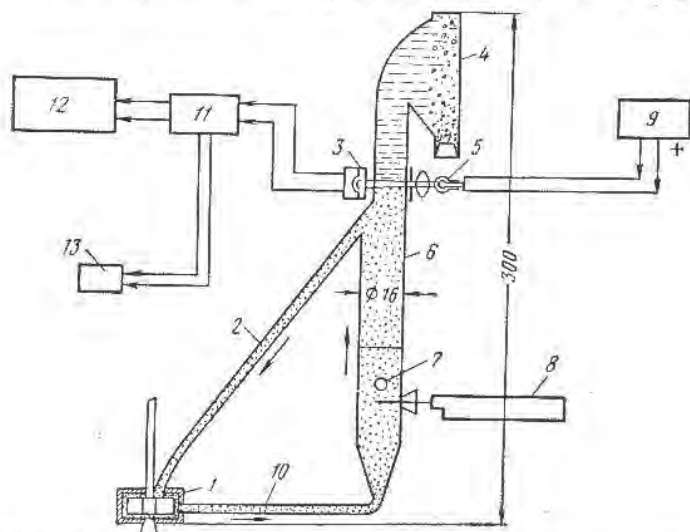


Рис. XII.6. Установка для изучения минерализации пузырьков воздуха различного размера:

1 — насос; 2 и 10 — соединительные трубки; 3 — фотоэлемент; 4 — сборник сфлотируемых частиц; 5 — лампа; 6 — сменная камера для различных потоков; 7 — камера; 8 — дозатор пузырьков воздуха; 9 — источник питания постоянного тока; 11 — усилитель; 12 — пересчетное устройство; 13 — счетчик числа пузырьков

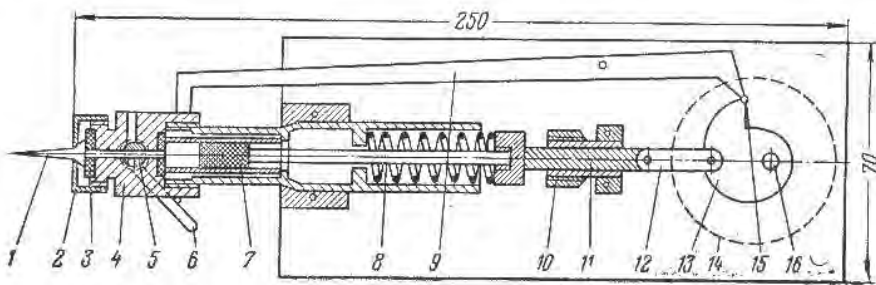


Рис. XII.7. Дозатор пузырьков воздуха:

1 — игла; 2 — накидная гайка; 3 — прокладка; 4 — распределительная головка; 5 — пробковый кран; 6 и 9 — рычаги; 7 — поршень; 8 — микрошприц; 10 — регулятор хода поршня; 11 — шток; 12 — кривошип; 13 — лекало; 14 — мотор; 15 — подшипник; 16 — вал мотора

Поршень из крайнего правого положения, при котором объем микрошприца заполнен газом, перемещается в крайнее левое положение.

Рычаг 2, скользящий по профилю лекала синхронно с ходом поршня, меняет положение пробкового крана 5, и порция газа выдавливается в иглу, выходя из нее в виде пузырька заданного размера.

При обратном ходе поршня происходит одновременный поворот пробкового крана и засасывание поршнем газа из атмосферы или резервуара.

Установка для изучения флотируемости минеральных частиц имеет электронную систему со счетчиком для измерения времени подъема пузырьков воздуха и подсчета количества пузырьков.

Измерение скорости подъема пузырьков воздуха в различных потоках жидкости показало, что скорость подъема пузырька в движущейся жидкости равна алгебраической сумме скорости подъема пузырька в неподвижной жидкости и скорости движения потока жидкости (табл. XII.2). Скорость движения потока жидкости измерялась непосредственно с помощью порций окрашенной жидкости.

Для проведения опыта раствор с реагентами заливается в камеру и определяется скорость подъема пузырьков воздуха заданного дозатором размера в движущейся и неподвижной жидкостях. Затем изменением числа оборотов насоса устанавливается необходимая для данного эксперимента скорость движения жидкости.

При пастройке установки необходимо, чтобы пузырьки воздуха выходили из иглы дозатора полностью. Размер пузырьков измеряется по ходу опыта с помощью микроскопа.

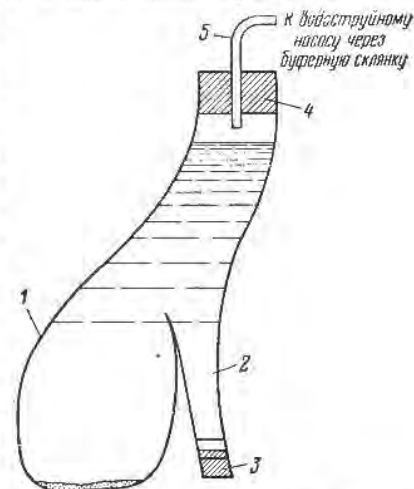


Рис. XII.8. Прибор для вакуум-флотации:

1 — сосуд для загрузки навески; 2 — приемник; 3 и 4 — пробки; 5 — стеклянная трубочка

Таблица XII.2

Результаты измерения скорости подъема пузырьков воздуха

Диаметр пузырька, мм	Скорость подъема пузырька, см/с			$v_1 - v_0$	$v_0 - v_2$	Скорость подъема пузырька, определенная с помощью окрашенной жидкости
	в спокойной воде v_0	приток v_1	противоток v_2			
2,15	17,6	19	—	1,4	—	1,4
	17,7	22	—	4,3	—	4,4
	17,6	24	—	6,4	—	6,5
3,0	18,3	—	14,2	—	4,1	4,2
	18,2	—	14,1	—	4,1	4,3
	18,3	—	14,3	—	4,0	4,2

После настройки аппарата засыпается навеска минерала массой 0,3—10 г и устанавливается сборник сфлотированного минерала. Затем проводится кондиционирование минерала с реагентами и включается дозатор пузырьков воздуха.

В ходе опыта периодически измеряется скорость подъема минерализованных пузырьков воздуха в движущейся суспензии.

Предлагаемая методика позволяет определять влияние скорости и направления потока жидкости (суспензии) на флотацию, продолжительность минерализации пузырьков воздуха, влияние размера пузырьков воздуха на флотацию частиц широкого спектра крупности и др.

Вакуум-флотация основана на выделении газа из раствора при понижении давления. Для опытов по вакуум-флотации используют прибор, показанный на рис. XII.8.

Навеску минерального порошка от 0,1 до 1 г помещают в сосуд, заполняют его раствором реагента и помещают в вакуум-эксикатор, соединенный с вакуум-насосом и манометром. В эксикатор можно одновременно поместить несколько сосудов с пробами с разной концентрацией испытуемого реагента или с разными реагентами. Манометр позволяет довести вакуум до определенного значения с заданной скоростью. После окончания опыта количество всплывшего и поступившего в приемник минерального порошка можно взвесить и определить выход концентратов в миллиграммах или в процентах от исходной навески.

Установка обеспечивает хорошую воспроизводимость опытов.

§ 3. Определение оптимальных значений факторов при флотации руды

Обычно для простых руд, условия флотации которых приблизительно известны, в первую очередь определяется необходимая тонкость измельчения. Для руд полиметаллических и сложных опыты по определению необходимой тонкости измельчения ставят после того, как подобраны реагентные условия флотации. Для опытов же по выяснению влияния реагентов нужно принять в соответствии с микроскопическими исследованиями крупности прораствания минералов более точное измельчение — порядка 75—80% —74 мкм.

Тонкость измельчения обычно измеряется продолжительностью измельчения в данной мельнице при постоянной загрузке дробящей среды, руды, воды и реагентов и характеризуется ситом с наименьшим размером отверстия, через которое проходит весь продукт или остается не более 2% исходного продукта (например, +0,42 мм +0,3 мм и т. д.) и выходом класса —74 мкм. Обычно строят график, выражающий зависимость между продолжительностью измельчения данной руды и содержанием в ней класса —74 мкм. Для построения такого графика ставят несколько опытов (не меньше трех) с различной продолжительностью измельчения, например 10, 20, 40 мин. После измельчения и разгрузки мельницы руду отстаивают, обезво-

живают декантацией и сушат. После перемешивания берут навеску 100 г и декантацией промывают на сите 74 мкм. Остаток высушивают и просеивают на сите 74 мкм или на наборе сит. Взвесив руду класса +74 мкм, по разности находят количество руды класса —74 мкм в процентах. Для построения графика по оси абсцисс откладывают общее время измельчения в минутах, по оси ординат — содержание класса —74 мкм в процентах.

Для приближения условий лабораторных испытаний к фабричным нельзя в опытах проводить измельчение в течение длительных промежутков времени. Продолжительность измельчения для опытов по флотации не должна превышать 15 мин. Если для достижения необходимой тонкости помола нужно более длительное время, то следует перейти либо на более тонкое питание мельницы, додобраивая перед опытом навеску на валках, либо на мельницу большего диаметра.

Для опытов по флотации руда измельчается до 60, 70 и 80% —74 мкм. Пену снимают в два приема, получая в каждом опыте концентраты и промпродукты. Количество собирателя, пенообразователя и продолжительность флотации во всех опытах одинаковы. Продолжительность флотации промпродукта, как и количество собирателя, может быть различно и изменяется с таким расчетом, чтобы флотация нужного минерала полностью закончилась и получились возможно более бедные хвосты. Если по внешнему виду пены или по пробе на часовом стекле трудно определить конец флотации данного минерала, то при флотации промпродукта расход реагентов и продолжительность флотации должны быть одинаковы во всех опытах.

Следует обратить внимание на содержание металла в первых фракциях. Если при более грубом измельчении содержание металла в первых фракциях не падает, а разница только в извлечении, то это свидетельствует о возможности применения стадийальной флотации. Если, наоборот, по суммарным кривым видно, что при грубом измельчении получается такое же высокое извлечение, что и при тонком, а качество концентратов значительно ниже, то это свидетельствует о возможности применения схем обогащения, позволяющих получать отвальные хвосты при крупном помоле, с последующим доизмельчением концентратов или промпродуктов.

Для большинства руд практикой установлена оптимальная щелочность пульпы при флотации. Расход щелочи определяется как составом руды, так и воды: минимальный расход соответствует количеству щелочи или соды, необходимому для уничтожения жесткости воды.

Расход щелочи для получения необходимого pH при флотации данного типа руд определяют следующим образом. Пробу руды (обычно массой 1 кг) подвергают сухому измельчению в шаровой мельнице до 80% —74 мкм. Затем берут навески по 100 г, засыпают в склянки с притертой пробкой. Туда же добавляют по 300 мл воды и разное количество 10%-ного раствора соды или разные навески тонкорастертой извести из расчета, например, 0; 0,5; 1; 1,5 кг и т. д.

щелочи на 1 т руды (соду или известь берут в зависимости от типа руды). Пробы взбалтывают пручную или на механическом встряхивателе 20—30 мин и определяют рН пульпы либо непосредственно (потенциометрическое определение), либо после фильтрования раствора в сухой стакан. Затем намочают расход щелочи для опытов по определению расхода подавителей, собирателя и др. В дальнейшем, когда подобраны все основные условия флотации, в том числе определена и необходимая тонкость измельчения, ставят два-три опыта для более точного определения расхода щелочи с подачей ее в измельчение в количествах, обеспечивающих получение рН в определенных пределах в зависимости от характера руды.

Если предварительно расход щелочи не определяется, то в план опытов включают расход щелочи, взяв в качестве нулевого уровня такой расход, какой применяют в практике для данного типа руд.

При исследовании обогатимости полиметаллических руд определение вида и расхода подавителей флотации является наиболее существенным фактором. Задача усложняется тем, что обычно применяют комбинированные подавители, расход которых приходится определять при различном соотношении составляющих его компонентов. В таких случаях расход одного из них является одним фактором, а соотношение между подавителями — другим фактором.

Некоторые подавители, как например цинковый купорос, жидкое стекло и цианид, изменяют рН. Поэтому для обеспечения постоянства рН при изменении расхода подавителей приходится изменять и расход щелочи.

Расход собирателя можно определить в одном опыте путем так называемого фракционного снятия пены и фракционной подачи собирателя. Вначале дается минимальное (согласно практике флотации данного типа руд) количество собирателя при относительно небольшом расходе пенообразователя, после чего снимается пена. Зная содержание минерала в руде, уже по внешнему виду пены можно судить о том, достаточно или недостаточно количество собирателя, данное в пульпу. Если богатая в первые минуты флотируемым минералом пена быстро становится пустой, но продолжает содержать заметные на ней частицы флотируемого минерала, то это значит, что количество добавленного собирателя недостаточно. Добавление такой же или половинной порции вызывает снова усиление минерализации пены тем же минералом. После снятия второй фракции пены добавляют еще порцию собирателя и снимают третью фракцию до исчезновения в пене флотируемого минерала. Если при добавлении собирателя получается плохая пена, нужно добавить и пенообразователь. Если в первом опыте извлечение окажется недостаточным, то во втором увеличивают количество собирателя.

Если при подаче первой порции собирателя появляется сильно-минерализованная и неселективно нагруженная пена, значит собиратель дан в избытке (если условия селективной флотации уже подобраны).

Обычно при достаточном навыке специальных опытов для определения расхода собирателя и пенообразователя можно и не ставить, а использовать для этой цели опыты по определению расхода других реагентов, применяя дробную подачу собирателя и фракционное снятие пены.

При увеличении расхода собирателя извлечение металла возрастает, а качество концентратов ухудшается. Поэтому определение расхода собирателя методом фракционной дозировки предпочитают методу единовременной подачи собирателя. В этом случае можно получить ясное представление о том, как изменяется качество концентрата в зависимости от извлечения, и получить данные для суждения о схеме флотации данной руды. В качестве параметра оптимизации используют коэффициент селективности.

Продолжительность кондиционирования с реагентами имеет большое значение при применении подавителей, если последние подаются не в мельницу, а в измельченную пульпу перед флотацией. С остальными реагентами, которые подаются в виде растворов, в большинстве случаев вполне достаточно продолжительность контакта 1 мин, но это положение имеет и свои исключения. Например, при применении в качестве собирателя ксантогенатов дополнительное перемешивание не нужно. После подачи ксантогената можно сразу же подавать масло. Наоборот, при флотации с олеиновой кислотой, трансформаторным маслом, керосином необходимо предварительное интенсивное перемешивание до подачи в пульпу воздуха, а в некоторых случаях — перемешивание с аэрацией.

Для определения влияния продолжительности контакта на результаты флотации ставят опыты с различным временем контакта — от 0 до 40 мин. Пульпу с реагентами перемешивают в той же флотационной машине, но при пониженной частоте вращения импеллера и без аэрации, или в особом приборе перемешивания, или просто в стакане.

Следует учитывать, что подавитель может воздействовать на оба или на несколько разделяемых минералов, но кинетика (скорость) этого воздействия различна. Нужно определить ту продолжительность контакта, при которой депрессия флотации происходит более селективно, т. е. когда один минерал уже хорошо депрессирован, а депрессия второго минерала находится в начальной стадии. На этом принципе основано, например, действие хромпика, применяемого при разделении свинцовых и медных минералов, действие извести при разделении медно-пирротиновых концентратов и др.

Продолжительность контакта имеет также большое значение при применении малоселективных собирателей (например, олеиновой кислоты и других жирных кислот) и подавителей (например, жидкого стекла). Различие в скорости воздействия на различные минералы жирной кислоты в присутствии жидкого стекла может быть использовано для селективной флотации, если выбрана соответствующая продолжительность контакта и с жидким стеклом, и с олеиновой

кислотой. При этом короткое время контакта с олеиновой кислотой может оказаться более эффективным, чем продолжительное.

Кроме продолжительности, имеет значение и характер перемешивания. Поэтому, если опыты покажут некоторое влияние продолжительности предварительного контакта пульпы с реагентами на результаты флотации, целесообразно дополнительно поставить опыты с различной интенсивностью перемешивания пульпы при этом контакте с аэрацией и без аэрации.

Интенсивность перемешивания изменяется путем изменения частоты вращения мешалки.

Порядок подачи реагентов может быть различным для разных видов полезных ископаемых.

Как правило, труднорастворимые реагенты подают в цикл измельчения. В этот же цикл подают также растворимые реагенты, роль которых заключается в связывании ионов активаторов или депрессоров, находящихся в руде или образующихся при измельчении.

К первой группе реагентов относятся собиратели — углеводороды, маслянистые продукты — дисантогенаты, тиокарбонил и др. Из второй группы можно назвать сернистый натрий, который осаждает катионы тяжелых металлов; жидкое стекло, связывающее катионы щелочноземельных и тяжелых металлов, которые активируют кварц и силикаты при флотации жирными кислотами; соду и другие реагенты, осаждающие катионы тяжелых и щелочноземельных металлов и смягчающие воду в результате разрушения бикарбонатов магния и кальция.

Сернистый натрий при флотации полиметаллических цинкосодержащих руд подается в процесс измельчения, а при флотации окисленных свинцовых или медных руд — перед флотацией; цинковый или железный купорос подается в слив классификатора, чтобы связать избыток ионов S^{2-} от сернистого натрия, а цианид — после этих подавителей. Наоборот, если сернистый натрий не применяется, то и цианид и цинковый купорос подаются в измельчение и т. д.

Однако из указанных правил всегда могут быть исключения, и наилучший порядок подачи реагентов определяют опытным путем с учетом результатов практики флотации.

В некоторых случаях применяемый в качестве подавителя флотации реагент при достаточной его концентрации образует с катионом депрессора на поверхности подлежащего флотации минерала комплексное растворимое соединение, которое переходит в раствор. При этом поверхность минерала как бы очищается и активируется.

Если депрессия заключается в том, что подавитель образует растворимый комплекс с катионом активатора, то с увеличением концентрации комплекса и его диссоциации повышается концентрация катиона активатора в пульпе, что ведет к повышению его концентрации на поверхности минерала и к активации минерала, который необходимо депрессировать. В результате реагенты, дающие растворимые комплексы, с повышением концентрации и с увеличением продолжительности контакта превращаются из подавителей в свою противо-

положность — активаторов флотации. Депрессирующее действие таких реагентов наблюдается только в продолжение очень короткого промежутка времени после их введения в пульпу.

К числу реагентов этого типа относятся цианиды, применяемые для подавления флотации медных минералов, а иногда и цинковой обманки.

При применении цианидов для увеличения эффективности их воздействия иногда необходимо поддерживать концентрацию ионов CN^- постоянной в течение некоторого промежутка времени. Этого можно достигнуть добавкой цианида вместе с другим реагентом, вступающим с ним в реакцию и дающим в результате реакции такое соединение, которое, диссоциируя в пульпе, поддерживает постоянную концентрацию ионов подавителя. Например, при добавке цианида с цинковым купоросом образуются соединения $Zn(CN)_2$ или $Zn(CN)_2^{2-}$, которые при диссоциации дают анионы CN^- , необходимые для депрессии пирита и цинковых минералов, что позволяет продлить период депрессии на более продолжительное время, чем при флотации с одним цианидом.

Вопрос о том, что подавать раньше собиратель или депрессор, надо решать исходя из следующих соображений.

1. Депрессор адсорбируется на всех минералах неселективно и прочно, в результате чего собиратель не может десорбировать депрессор селективно. Например, жидкое стекло адсорбируется на пустой породе и на железных минералах так, чтобы добавленная жирная кислота не может вытеснить его с железных минералов селективно. С другой стороны, если собиратель добавить до жидкого стекла, то он также адсорбируется недостаточно селективно. Но если после этого добавить жидкое стекло, то оно десорбирует собиратель более селективно с пустой породы, чем с железных минералов. Очевидно, что в этом случае собиратель надо подавать в пульпу раньше депрессора, депрессор подается после контактирования пульпы с собирателем.

Аналогичное явление может быть при флотации, например, кальцита и силиката кальция.

2. Депрессор адсорбируется на всех минералах, но неодинаково прочно; кроме того, собиратель вытесняет депрессор селективно. Так, например, жидкое стекло адсорбируется на пустой породе в свинцовых минералах. Но со свинцовых минералов оно вытесняется ксантогенатом (если расход жидкого стекла не слишком велик), а с пустой породы — нет. В этом случае депрессор надо подавать раньше собирателя.

Температура пульпы при флотации в большинстве случаев выдерживается в пределах $15-25^\circ C$. Лишь при флотации немногих руд (например, сфалеритовых) или селективной флотации коллективных концентратов (например, шеелито-флюорито-апатитовых и повеллито-флюоритовых) пульпу подогревают при предварительном перемешивании или перед флотацией. Температура пульпы в большой степени влияет на результаты флотации олеиновой кислотой

той и другими жирнокислотными собирателями, растворимость которых значительно зависит от температуры. В лабораторных условиях подогрев пульпы до нужной температуры обычно осуществляют добавлением горячей воды в разгрузку мельницы или подогревом в стакане на электроплитке при перемешивании пульпы. Температуру замеряют в начале и в конце флотации.

Охлаждение ниже 15—25° С производят, добавляя охлажденную льдом воду или перемешивая пульпу в стакане, помещенном в ледяную ванну.

Обычно влияние температуры на флотацию оценивают в интервале 5—80° С.

Плотность пульпы имеет большое значение при подготовке ее к флотации. Например, так называемая оттирка минеральных частиц в пульпе перед обесшламливанием, контактирование с кислотами или щелочами перед промывкой, в некоторых случаях контактирование с труднорастворимыми собирателями, а также «пропарка» или контактирование с подогревом производятся при плотной пульпе (50—60% твердого).

Плотность пульпы при флотации руд в большинстве случаев существенного влияния на показатели не оказывает. Поэтому целесообразно проводить опыты при той плотности пульпы, которая соответствует фабричным условиям классификации при данной тонкости измельчения. Как правило, для сильношламистых руд лучшие результаты флотации получаются в более жидкой пульпе (около 20% твердого), а для зернистой и крупноизмельченной руды выгоднее более густая пульпа.

В тех случаях, когда ставят такие опыты, необходимо учитывать, что действие реагентов, в частности собирателей, зависит от содержания твердого в пульпе. Поэтому проводя опыты при переменной концентрации собирателя в единице объема пульпы, необходимо поставить дополнительные опыты либо с повышением расхода при более жидкой пульпе, если с повышением отношения $\text{Ж} : \text{Т}$ извлечение начинает понижаться, либо, наоборот, с повышением расхода реагентов при низком отношении $\text{Ж} : \text{Т}$, если качество концентратов снижается. Надо учитывать также, что с изменением содержания твердого изменяется и скорость флотации: она понижается обычно как при плотной пульпе, так и при очень жидкой. Максимум скорости флотации при одинаковом расходе реагентов на 1 т руды обычно соответствует отношению $\text{Ж} : \text{Т} 2 - 2,5$.

Опыты при различном отношении $\text{Ж} : \text{Т}$ необходимо ставить в том случае, когда перед флотацией пульпу нужно сгущать. В этом случае необходимо выяснить, до какой степени целесообразно сгущать пульпу, чтобы обеспечить лучшие показатели флотации при меньших площадях сгустителя и количестве флотационных машин.

Например, если для флотации требуется очень тонкое измельчение — 100% — 50 мкм, то классификация такого тонкого продукта дает слив, содержащий не больше 10—15% твердого, что невыгодно для флотационного цикла, так как работа на таких разжиженных

пульпах вызывает увеличение расхода реагентов и объема флотационных машин. В этом случае необходимо предварительное сгущение. Поэтому, если при испытаниях окажется, что для руды потребуется такое тонкое измельчение, необходимо оптимизировать отношение $\text{Ж} : \text{Т}$.

Аналогичный случай возможен при сложной схеме селективной флотации, когда хвосты одного цикла флотации поступают в другой с малым содержанием твердого.

Для изменения плотности пульпы при данном объеме флотационной машины изменяется величина навески твердого в отдельных опытах, но с сохранением постоянной тонкости помола. Такие условия можно создать, если измельчать одинаковые навески в одной и той же мельнице, при всех прочих постоянных условиях. Если такую измельченную навеску разделить на рифленом делителе, то можно составить пужное отношение $\text{Ж} : \text{Т}$ во флотационной машине соответствующим соединением частей навесок.

Для сильношламистых руд, окисленных руд тяжелых металлов, а также при мыльной флотации различных полезных ископаемых необходимо выяснить полезность отмывки тонких шламов, присутствие которых может ухудшить результаты флотации.

Отмытые шламы в зависимости от ценности содержащегося в них металла считаются отвальными или подвергаются отдельной подготовке к флотации путем добавления специальных реагентов и затем присоединяются к пескам и флотируются совместно с ними или отдельно. В этом случае для них пужно подобрать особые условия флотации. При повышенном содержании металла и невозможности обогащения шламы подпихивают к концентратам без обогащения (окисленные медные, молибденовые и другие руды).

Тонкие шламы удаляют сливанием после перемешивания пульпы и соответствующего отстаивания или отмывкой на сотрясательном столе. В последнем случае тонкие шламы уносятся водой, собираются в бак и после отстаивания обезвоживаются; песковая часть собирается отдельно и используется для опытов. Рудные шламы можно отмыывать в ручном классификаторе из руды, дробленной до 2—3 мм до измельчения ее для опытов по флотации, а также в гидравлическом классификаторе, гидроциклоне, центрифуге и т. п.

Для таких полезных ископаемых, как барит, пирит, железные руды, с целью выяснения влияния шламов ставят опыты в одинаковых условиях по флотации без удаления и с удалением тонких шламов — 15 или — 10 мкм (по кварцу) и определяют, в каком случае выше извлечение в кондиционные концентраты. Проверить влияние шламов на флотацию руды при некоторых постоянных условиях можно следующим образом: разделить руду на шламы и пески и поставить ряд опытов при различном соотношении во флотируемой пульпе песков и шламов.

Следует учитывать, что условия флотации песков и шламов различны. Для флотации крупных частиц песковой фракции необходима большая плотность покрытия собирателем, чем для тонких

частиц, т. е. для флотации крупных частиц необходима более высокая концентрация собирателя в пульпе.

Для флотации тонких частиц необходимая плотность адсорбционной пленки собирателя меньше (пропорционально диаметру частиц). Но шламы обладают большой удельной поверхностью и быстро адсорбируют собиратель.

При обычном расходе собирателя и совместной подготовке к флотации песков и шламов последние резко понижают концентрацию собирателя, адсорбируя его, и тем самым снижают плотность адсорбционной пленки собирателя на крупных частицах и их флотируемость.

Если же повысить расход собирателя, то понизится селективность флотации, так как плотность адсорбционной пленки собирателя повысится и на шламовых частицах всех минералов; шламы будут флотировать неселективно. Поэтому схема с раздельной подготовкой песковой и шламовой частей при различном реагентном режиме и последующей совместной их флотации после смешения представляется наиболее целесообразной. В этом случае надо пески проконтактировать со всем количеством собирателя, а затем добавить шламы и использовать остаточную концентрацию собирателя в пульпе песковой фракции.

При исследовании тонкоизмельченных шламистых продуктов, например промпродуктов, или при доводке пекондиционных концентратов может оказаться полезным добавление грубозернистой пустой, легко отделимой в дальнейшем породы, например кварцевого песка (обесшламленного). Последний разбивает флокулы и очищает минеральные частицы, повышая тем самым селективность флотации. После флотации кварцевый песок можно отделить от полезных минералов классификацией.

В цикле основной флотации необходимо обеспечить хорошую аэрацию при условии, чтобы интенсивность перемешивания не была слишком высокой. Хорошая аэрация получается в лабораторной машине при окружной скорости вращения импеллера около 6,5—8,0 м/с при условии свободного доступа воздуха к импеллеру.

В перечистных флотациях, наоборот, не нужна сильная аэрация. Степень аэрации в машинах Гинцветмета изменяется закрытием подводящей воздух трубки, в машинах без регулирования воздуха — изменением частоты вращения.

В опытах по выяснению влияния аэрации на результаты флотации при изучении работы флотационных машин, пенообразования и в ряде других случаев приходится определять количество воздуха, протекающего в единицу времени, обычно в 1 мин [4]. Для этого применяют газовые часы, обычно для расходов не выше 5 л/мин, реометры или ротаметры, смонтированные на лабораторных флотационных машинах Механобра.

Продолжительность флотации определяется попутно в процессе выяснения режима флотации. Для этого в каждом из производимых опытов фиксируют продолжительность флотации. Когда условия флотации подобраны, можно поставить контрольный

опыт, в котором пену снимают фракционно, по времени. Например, первую фракцию снимают через 2 мин, вторую — через 3 мин после первой, третью — через 5 мин и четвертую (если флотация не закончилась) снимают до конца флотации. Результаты опыта могут быть представлены в виде графика: по оси абсцисс откладывают продолжительность флотации в минутах, а по оси ординат — извлечение и содержание ценного компонента в процентах (суммарных). По графику определяют необходимое время флотации для получения определенного извлечения и качества концентрата.

Время флотации зависит от многих факторов. Поэтому в процессе исследования нужно обращать внимание на то, как влияют переменные факторы на скорость флотации. Например, в опытах по определению расхода собирателя может оказаться, что конечные показатели по извлечению и содержанию одинаковы при различных расходах собирателя, но скорость при большем расходе значительно выше. Это же положение возможно и при различных расходах вспенивателя. Повышенный расход реагента может оказаться более выгодным, если экономия на электроэнергии во флотации окупит стоимость перерасхода собирателя или вспенивателя.

Скорость флотации данной руды определяется скоростью флотации наиболее медленно флотирующейся части данного минерала или минералов данного металла. Например, скорость флотации монометаллической сульфидной руды определяется флотируемостью шламов. При флотации руды, содержащей данный минерал с различной степенью окисления поверхности, скорость флотации будет определяться скоростью флотации наиболее труднофлотируемого соединения или более окисленных зерен. Аналогично при неполном раскрытии минералов скорость флотации будет определяться флотируемостью сростков и т. д.

При выяснении влияния того или иного фактора на скорость флотации нужно проследить путем фракционного съема пены за изменением скорости флотации как легкофлотирующейся части (первые фракции), так и труднофлотирующейся (последние фракции). Часто влияние, например, собирателя или вспенивателя на скорость флотации ошибочно оценивают только по первым фракциям. Это может привести к неверным выводам, так как ускорение флотации только легкофлотирующихся фракций минерала может не отразиться на общей скорости флотации концентрата, рассчитанного на получение высокого извлечения.

Со скоростью флотации может быть связана и селективность, причем характер этой связи можно установить только экспериментальным путем.

Перечистку концентратов производят в небольших машинах. Объем пенного продукта при перенесении его в машину и смывании водой может оказаться большим, чем объем машины. Во избежание этого пенный продукт отстаивают, сливают избыток жидкости и пользуются ею для смывания концентрата в машину и добавления жидкости в процессе работы при понижении уровня

пульпы. В перечистные операции реагенты обычно не добавляют, но в некоторых случаях, особенно при селективной флотации, добавляют подаватели и даже специально подготавливают пульпу перед перечисткой.

После того как выяснены все основные условия флотации по отдельным опытам, ставят опыты по флотации в замкнутом цикле (рис. XII.9). В этой серии опытов промпродукты предыдущего опыта направляются в соответствующее место последующего, например промпродукт основной флотации или хвосты перечистки соединяют

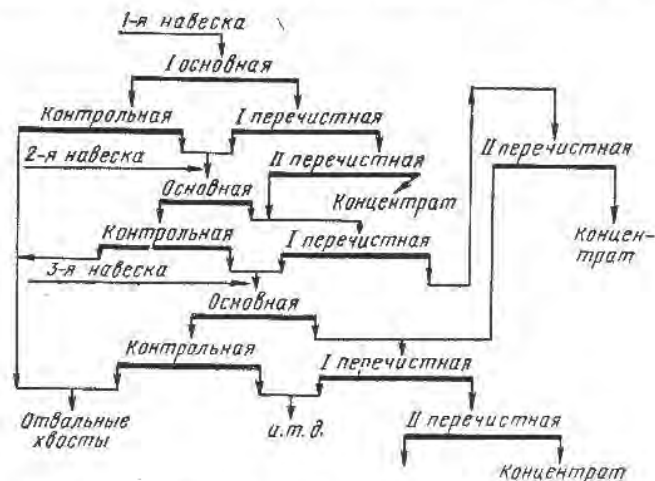


Рис. XII.9. Схема опытов по флотации в замкнутом цикле

с пульпой из мельницы последующего опыта и затем вместе флотируют. Промпродукты последнего опыта перечищаются, концентраты и хвосты перечистки промпродукта анализируют отдельно.

Обычно ставят три—пять опытов; концентраты всех опытов объединяют, как и хвосты, но иногда полезно проанализировать концентраты и хвосты отдельно от каждого опыта, чтобы проследить изменение качества концентрата и хвостов. После анализа при расчетах извлечения промпродукты присоединяют к концентратам или к хвостам; если же промпродукты поречищают, то концентраты перечистки присоединяют к концентратам, а хвосты перечистки — к общим хвостам.

В случае проведения опытов в замкнутом цикле нужно иметь в виду, что с промпродуктами возвращается много воды. Поэтому, когда промпродукты от предыдущего опыта приходится возвращать во флотационную машину, уже наполненную пульпой, промпродукт надо обезвоживать и воду использовать для повышения уровня пульпы в машине при флотации.

При возвращении промпродуктов в основную флотацию с ними возвращается значительная часть вспенивателя. Поэтому при проведении следующих за первым опытов расход вспенивателя следует уменьшать, руководствуясь при этом внешним видом процесса и количеством пены.

Опыты флотации в замкнутом цикле являются контрольными и проверочными для намеченной схемы флотации. При определении выхода промпродукта по испытываемой схеме (в процентах) берется отношение массы промпродукта к массе свежего питания в последнем опыте, а не к массе материала во всех опытах. Если выход промпродукта (в процентах) в последнем опыте по отношению к выходу промпродукта в единичных опытах увеличился во столько же примерно раз, сколько было поставлено отдельных опытов, то это показывает, что промпродукт не обогащается в фабричном процессе и механически распределяется между концентратами и хвостами, ухудшая качество концентратов и повышая потери металла в хвостах.

§ 4. Исследование флотируемости чистых минералов

При исследовании обогатимости руд для выявления действия тех или иных флотационных реагентов и в ряде теоретических исследований может возникнуть необходимость в изучении флотируемости отдельных природночистых минералов и их смесей [5].

Для опытов флотации чистых минеральных разностей можно использовать навески от 0,5 до 25 г и выше. Опыты проводят в более жидкой пульпе, чем при флотации руды, что и позволяет пользоваться небольшими навесками. Допустимое отношение жидкого к твердому в опыте можно принять, исходя из содержания данного минерала в руде, предполагая, что объем всех остальных рудных компонентов заменен эквивалентным объемом воды. Например, руда содержит 1,5% галенита. При обычной флотации данной руды отношение Ж : Т = 3 : 1. Пусть при имеющемся количестве чистого минерала для опытов можно брать навеску P . В пересчете на руду данная навеска галенита эквивалентна навеске руды $100P/1,5$ г.

При плотности руды 3 и флотации руды при отношении Ж : Т = 3 : 1 объем руды в пульпе составит

$$V = \frac{100P \cdot 3}{1,5} + \frac{100P}{1,5 \cdot 3}.$$

Для $P = 0,5$ г галенита объем пульпы составит 110 мл.

Для обработки данной руды при коэффициенте аэрации 0,1 для опытов с навеской 0,5 г можно взять флотационную камеру

$$V_k = \frac{100}{1-0,1} \approx 120 \text{ мл.}$$

При испытаниях флотации с малыми навесками чистых минералов флотационная камера должна быть такой, чтобы в ней не могло быть осаждения материалов в углах, впадинах, на стенках и др. Опыты

должны проводиться так, чтобы механические потери при всех операциях были устранены, особенно при собирании, обезвоживании и сушке пенного продукта. Пену нужно собирать в фарфоровую чашку. После отстаивания избыток воды сливают, а твердое осторожно смывают в небольшой взвешенный фильтр в стеклянной воронке. Фильтр с осадком высушивают и взвешивают. Массу пенного продукта находят по разности между массой фильтра с осадком и чистого фильтра. В опытах с чистыми минералами анализы не делают, извлечение подсчитывают по массе пенного и исходного продуктов.

Чтобы избежать химических анализов при флотации смеси двух чистых минералов, иногда берут один минерал одного класса крупности, а второй минерал другого класса крупности и после опыта пенный продукт или хвосты разделяют на сите и взвешивают полученные фракции.

Для подготовки чистых минералов к опытам по флотации обычно отобранные чистые образцы минерала измельчают на истирателе или в фарфоровой мельнице в замкнутом цикле с ситом, например до $-0,2$ или $-0,15$ мм. Затем материал обесшламливают либо отмучиванием, как при дисперсионном анализе, либо на концентрационном столе, либо на гидравлическом классификаторе. Зернистый материал собирают тонким слоем на лист фильтровальной бумаги, положенной на наклонную плоскость, и закрывают сверху другим листом фильтровальной бумаги для предохранения от пыли. Вода при этом стекает, и в течение ночи материал высыхает на воздухе и становится сыпучим. Высушенный материал просеивают на ситах на классы. Испытания обычно проводят с одним каким-либо классом, например $+100 + 74$ мкм, если выход этого класса обеспечивает проведение намеченных опытов. Высушенные классы ссыпают в колбы с пробками. При малом количестве материал измельчают осторожно в агатовой ступке, обесшламливают декапацией и после воздушной сушки рассеивают на классы. Обесшламливать можно и промывкой через сито с отверстиями размером 44 и 74 мкм.

Минералы, которые в процессе подготовки и при хранении в склянках химически не изменяются, после рассеивания на ситах используют для опытов без дальнейшей обработки. Сюда относится большинство несulfидных минералов, не содержащих закисного железа и других соединений, изменяющихся под действием кислорода воздуха и углекислоты.

Сульфидные минералы, особенно смоченные водой, окисляются с поверхности очень быстро, хотя и с различной скоростью. Заметно окисляются сульфиды железа — пирит, марказит, антимонит и особенно пирротиниты. При подготовке этих минералов к флотации приходится предварительно удалять продукты окисления не действующими на сульфидный минерал химическими растворителями.

Так, например, при подготовке пирита после обесшламливания и рассеива на классы каждый нужный класс в течение примерно 7 ч обрабатывают соляной кислотой (1 : 1); при этом окислы железа, металлическое железо и сернистое железо растворяются и удаляются

с раствором. Затем навеску пирита загружают в фарфоровую мельницу без шаров, добавляют раствор соляной кислоты (1 : 1) (можно загрузить такую навеску и в соответствующую склянку) и энергично перемешивают в течение длительного времени (18—20 ч), чтобы стереть с поверхности следы окислов и отполировать поверхность зерен. Затем пирит промывают водой до исчезновения иона Cl^- (реакция с азотнокислым серебром), сушат и хранят в стеклянных банках. При сушке пирит снова слегка окисляется. Поэтому перед каждым опытом навеска пирита обрабатывается концентрированной серной кислотой и промывается затем водой до удаления следов иона SO_4^{2-} (реакция с BaCl_2). Условия подготовки каждой навески к опыту должны быть совершенно одинаковы.

Свинцовый блеск при подготовке к флотации в процессе сухого или мокрого измельчения быстро покрывается пленкой серпо-кислого свинца, которая в дальнейшем при отсутствии влаги и при хранении в склянках без доступа воздуха остается более или менее постоянной. В опытах с таким свинцовым блеском наблюдается хорошая воспроизводимость результатов. Однако приготовленный таким образом свинцовый блеск, конечно, не похож на тот свинцовый блеск, который образуется при измельчении в фабричных мельницах с классификацией в замкнутом цикле. В некоторых случаях, когда хотят получить свинцовый блеск с очень тонкой пленкой окислов на поверхности зерен или без нее, различными методами устраивают эту пленку. С этой целью приготовленные для опыта навески можно обрабатывать в течение 1 ч 15%-ным раствором уксуснокислого аммония при $\text{Ж} : \text{Т} = 10 : 1$, после чего раствор сливают и операцию повторяют с новой порцией раствора уксуснокислого аммония. Затем навеску шесть раз промывают (декантацией) водопроводной прокипяченной водой и, наконец, два раза — дистиллированной, после чего производят опыт. Окислы можно также удалить обработкой навески 30%-ным раствором хлористого аммония в 0,01 н. растворе соляной кислоты с последующей промывкой водой или обработкой горячим насыщенным раствором химически чистой поваренной соли (хлористый натрий) с промывкой водой до исчезновения в растворе реакции на Cl^- с азотнокислым серебром.

Такие же результаты дает обработка 2%-ным раствором едкого натрия или калия с последующей длительной отмывкой до получения нейтральной промывной воды ($\text{pH} = 7$). А. К. Подпек и З. И. Эмануилова дополнительно промытый щелочью свинцовый блеск обрабатывали в течение 6 ч молекулярным водородом в обескислороженной воде [5].

Цинковую обманку для испытаний нужно брать по возможности свободную от примеси медных минералов. Большинство месторождений имеет цинковую обманку с эмульсионной вкрапленностью халькопирита, от которой освободиться невозможно. При приготовлении различных классов цинковой обманки измельчением отобранных образцов, обесшламливанием на столе (при этом отделяют примесь свинцовых минералов и пирита) и последующей

классификацией неизбежно некоторое окисление медных минералов с образованием растворимых медных соединений, активирующих цинковую обманку. Водопроводная вода также может содержать некоторое, хотя и ничтожное, количество ионов меди, что также может вызвать известную активацию цинковой обманки. Для получения возможно более чистой цинковой обманки нужно для промывки брать обескислороженные растворы соляной кислоты; после промывки кислотой промывать обрабатываемую навеску около шести раз при $J : T = 5 : 1$ обескислороженной водой путем перемешивания, отстаивания и декантации. Промытая навеска должна использоваться для опыта немедленно. При получении воды для промывки конденсаторы и вся посуда должны быть из стекла.

Многие исследователи [6] наблюдали, что после промывки соляной кислотой сульфиды, в том числе и цинковая обманка, становятся гидрофобными (пленочная флотация) и в значительной части флотируют без собирателя с одним вспенивателем (терпинеолом). По-видимому, здесь, кроме неизбежных органических загрязнений в процессе работы, возможно образование элементарной серы на поверхности минералов в результате реакций окисления сероводорода, получающегося при действии кислоты на сульфиды.

При приготовлении халькозипита измельченный в галечной фарфоровой мельнице или на истирателе в замкнутом цикле с ситом 0,15 или 0,2 мм материал обесшламливается на концентрационном столе и здесь же одновременно освобождается от остатка тонковкрашенной пустой породы (основное освобождение от пустой породы должно производиться при более крупном материале — 2 или — 1 мм). Песковую часть собирают, сушат и рассеивают, если нужно на ситах (классификация класса тоньше 74 мкм производится гидравлически или отмучиванием). Перед опытом навеску промывают раствором соляной кислоты (1 : 1) для удаления окислов меди и попавших при измельчении частиц металлического железа, затем водопроводной и, наконец, дистиллированной водой.

На поверхности зерен халькопирита, кроме окислов, могут быть пленки халькозина и ковеллина. Для удаления последних навески халькопирита определенной крупности перед опытом в течение 2 ч обрабатывают 4%-ным раствором KCN или NaCl при $J : T = 10 : 1$ или 20 : 1. Затем раствор сливают (после отстаивания) и порошок промывают сначала водопроводной подщелоченной содой водой, затем просто водопроводной и, наконец, дистиллированной водой.

Для удаления окислов с поверхности халькозина, а также борнита и ковеллина вместо соляной кислоты пользуются смесью серной и сернистой кислот (5%-ный раствор серной кислоты и 3%-ный раствор сернистой) или смесью 5%-ной серной кислоты с 3 г сернисто-кислого натрия на каждые 10 мл раствора серной кислоты.

Более чистые с неизменной поверхностью минеральные порошки можно получить измельчением крупнозернистого материала в мельнице из твердого сплава, например из буровой стали, стержнями или

шарами из той же стали в атмосфере нейтрального газа — гелия, аргона или азота, так это описано В. В. Бессоновым и И. Н. Плаксиным [7].

Иногда для того, чтобы избежать окисления поверхности сульфидов, их измельчают в органической, не действующей на сульфиды и легко удаляемой жидкости, например в этиловом спирте. После сливания основной массы жидкости окончательно спирт удаляют в вакуум-экспикаторе испарением. Полученный минеральный порошок хранится в среде инертного газа.

Минералы, на которые не влияют кислород воздуха и углекислота, можно подготавливать сухим измельчением с последующей классификацией на ситах. В этом случае подготовка к опыту сухих порошков заключается в предварительном смачивании их водой и удалении воздушной пленки из капилляров и пор. С целью удаления газовой пленки с минерального порошка для одних минералов достаточно простого смачивания и перемешивания с водой в течение 15 мин, для других же полное удаление воздушной пленки возможно только в вакууме (стаканчик или колбочка с залитым водой минеральным порошком помещается в вакуум-экспикатор). При смачивании может оказаться, что с зернистого материала отмываются шламистые частицы. В этом случае материал нужно промыть декантацией до исчезновения муты.

В ряде случаев и окисленные минералы нужно промывать растворителями, чтобы удалить с поверхности минеральных зерен адсорбированные посторонние, не входящие в состав кристаллической решетки ионы. Так, например, с поверхности зерен кварца, касситерита, барита и других нужно удалить ионы железа, а иногда и пленки окислов железа. Для этого также используются крепкими растворами соляной кислоты. Слабой соляной кислотой удаляют примесь кальцита и апатита с шеелита и флюорита и т. д.

Промывка минералов кислотами, щелочами или другими растворителями приводит к изменению физико-химических свойств поверхности и состава поверхностного слоя минеральных частиц сравнительно с их состоянием при обычных процессах измельчения и классификации. Ввиду этого результаты исследования чистых минеральных смесей не могут полностью распространяться на флотацию природных смесей, но они полезны (в комбинации с другими методами исследования) для выяснения тех или иных закономерностей флотационного процесса и механизма действия. Для объяснения отсутствия совпадений результатов флотации чистых минералов и естественных смесей можно указать также на следующие причины:

ионный состав жидкой фазы пульпы при флотации чистых минералов иной, чем при флотации руды;

расход реагентов на единицу массы твердого различен.

В опытах с чистыми минералами при жидкой пульпе расход реагентов приходится брать несколько больше. Для устранения расхождений при приготовлении чистых минералов для опыта нужно пользоваться теми же методами, какими руда подготавливается на

фабрике, т. е. измельчаем в водной среде, и проводить флотацию без классификации на классы по крупности.

Для измельчения малых навесок (5—25 г) можно использовать небольшие, емкостью 100—150 мл, мельницы из пержавеющей стали (со стальными шариками) или фарфоровые мельницы. В последнем случае измельчать нужно фарфоровыми шариками. Наконец, вместо мельницы можно использовать обычную стеклянную бутылку с фарфоровыми мелкими шариками в качестве дробящей среды. Назначение подобного измельчения — обновить поверхность минералов до ее естественного состояния. Поэтому для измельчения в таких маленьких мельницах берется материал, тонко измельченный сухим способом, например до $-0,5$ мм. Для опытов с измельчаемым нужно брать обесшламленный на сите материал, например класса $-0,5+0,1$ мм.

Вместо измельчения можно также применить просто обдирку поверхности. Для этого, например, навеску класса $-0,2+0,1$ мм загружают в ту же мельницу, затем добавляют 25—50 г кварца крупностью $-3+1$ мм и 25—50 мл воды, после чего мельницу ставят на 10—20 мин на валки. Затем на небольшом сите с отверстиями 0,2 мм кварц отделяют, а нужный минерал собирают в фарфоровую чашку и используют для опыта. Если все условия опыта при измельчении или при обдирке остаются одинаковыми, то и качество материала для всех опытов по флотации будет одинаковым.

ГЛАВА XIII

ИСПЫТАНИЯ ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ

§ 1. Оценка собирателей

Собирательная способность (как и действие других реагентов) оценивается:

непосредственными опытами флотации данной руды;

опытами беспенной флотации;

определением собирательной способности по изотермам смачивания;

«пулевым» методом и другими способами.

Непосредственные опыты по флотации наиболее надежны и просты. Выполняются они следующими способами.

1. Ставят в оптимальных для флотации данного минерала условиях ряд опытов с различным расходом данного собирателя, затем другого, третьего и т. д. В каждом опыте собиратель подают в один прием, например в первом опыте 10 г/т, во втором 20 г/т и т. д. до получения высокого извлечения, причем в каждом опыте снимают две фракции. Первая фракция, например, снимается 3 мин (иногда 1 мин, если пена сильно минерализована), а вторая фракция — до исчезновения минерализованной пены, например 10 или 15 мин. Каждую фракцию высушивают, взвешивают и анализируют, вычи-

сляют выход концентратов, извлечение металлов в каждую фракцию и суммарно в обе фракции в каждом опыте и содержание металла в двух объединенных фракциях. Результаты наносят на график в виде кривых обогатимости; по оси ординат откладывают выход концентратов, а по оси абсцисс — содержание и извлечение металла при соответствующем выходе. На график наносят результаты по первой фракции и суммарные по двум фракциям. По положению кривых судят о влиянии вида собирателя на обогатимость. Тот собиратель лучше, при котором кривые содержания и извлечения лежат выше. Если точки лежат примерно на одних кривых, то собиратели с технологической стороны для данной руды равноценны.

Может оказаться так, что кривая извлечения для данного собирателя лежит выше, а кривая содержания ниже, чем соответствующие кривые для сравниваемого собирателя. Это происходит вследствие того, что по результатам анализа концентратов и хвостов содержание в руде получилось ниже, чем в других опытах. Может быть так, что кривая извлечения идет ниже, а кривая содержания выше. Это значит, что по балансу содержание в руде получилось выше, чем в остальных опытах. Полоса, ограниченная такими аномальными кривыми, характеризует влияние ошибки химического анализа на результаты флотационных опытов, и все точки, находящиеся в данной полосе, практически равноценны. Без построения таких кривых эти расхождения из-за неточности химического анализа могут быть отнесены за счет собирательной способности испытуемых собирателей.

2. С каждым собирателем в оптимальных условиях флотации ставят два-три опыта с порционной подачей собирателя. Например, дают собиратель в количестве 10 г/т и снимают первую фракцию; когда пена стала слабоминерализованной, добавляют еще 10 г/т (количество зависит от силы собирателя) и снова снимают фракцию пены; если флотация данного минерала еще не закончилась, а пена слабоминерализована, сразу же увеличивают дозу собирателя. Полученные фракции обрабатывают, по результатам строят кривые обогатимости $\epsilon = f(\gamma)$ и $\beta = f(\gamma)$ и находят относительную собирательную способность.

Для практических целей сравнивать собиратели, как и другие реагенты, нужно не только по первой фракции, но и по извлечению.

Качество собирателя (как и пенообразователя) отражается не только на результатах основной, но и перерасчетной флотации. Два реагента могут дать близкие результаты в основной флотации по качеству концентратов и по извлечению металла, но различно влиять на результаты очистной флотации, в которой получают конечные концентраты. Поэтому при испытании собирателей (как и пенообразователей) для правильной оценки обязательно проведение схемных опытов с перерасчетной флотацией и возвратом промпродуктов.

3. Беспенная флотация удобна тем, что дает возможность избежать влияния механического выноса минералов в пену и устранить влияние пенообразователя. Извлечение минерала происходит только

благодаря минерализации пузырьков при столкновении их с минеральными частицами. Для проведения опытов удобны аппараты для беспенной флотации и вакуум-флотации, описанные выше.

4. Нулевой метод [16] позволяет определить границы флотации данного минерала под воздействием того или иного реагента (в частности, собирателя); он удобен для изучения действия двух реагентов (например, собирателя и подавителя) в зависимости от их концентрации. Для этой цели свежеприготовленный шлиф минерала с чистой поверхностью помещают в кювету с дистиллированной водой. Если поверхность шлифа чистая, то поднесенный к шлифу пузырек воздуха не прилипает. Затем при-

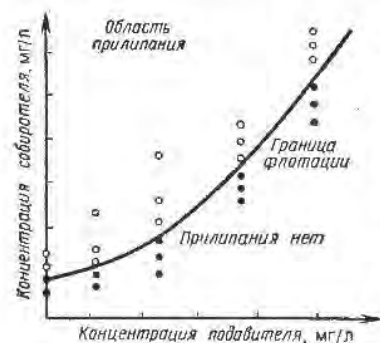


Рис. XIII.1. Кривая критических концентраций собирателя и депрессора, определяющих границу флотации

Проводя серии таких опытов по отысканию нулевой точки или критической концентрации собирателя при различных концентрациях другого реагента (например, щелочи или цианида), можно определить границу флотуемости для каждой концентрации подавителя с данным собирателем. Результаты опытов можно представить в виде графика (рис. XIII.1). Для другого собирателя или минерала кривая будет расположена иначе.

Так как при этом методе испытаний контакт пузырька с минеральной поверхностью продолжительнее, чем во флотационной машине, то граница флотуемости на практике иная, хотя принципиально взаимодействие двух реагентов будет отражено правильно.

Использование нулевого метода более совершенно, если пузырек воздуха подводить не вручную, а с помощью контактного прибора, например Эйгелеса [8] или Глембоцкого [9]. В последнее время прибор Эйгелеса усовершенствован [10] и изготавливается под маркой КЭП-4.

В приборе для отвода кюветы с порошком от пузырька газа используется подвижная катушка, в которой переключение тока производится по команде счетного устройства. Последнее регистрирует

продолжительность контакта в пределах ниже 1 с с точностью до 0,0001 с. При времени контакта более 1 с используется обычный секундомер, вмонтированный в прибор. Для регулирования продолжительности контакта использован электронный секундомер, состоящий из генератора эталонной частоты и системы памяти. Ток при отводе катушки может изменяться так, что кювета может отводиться

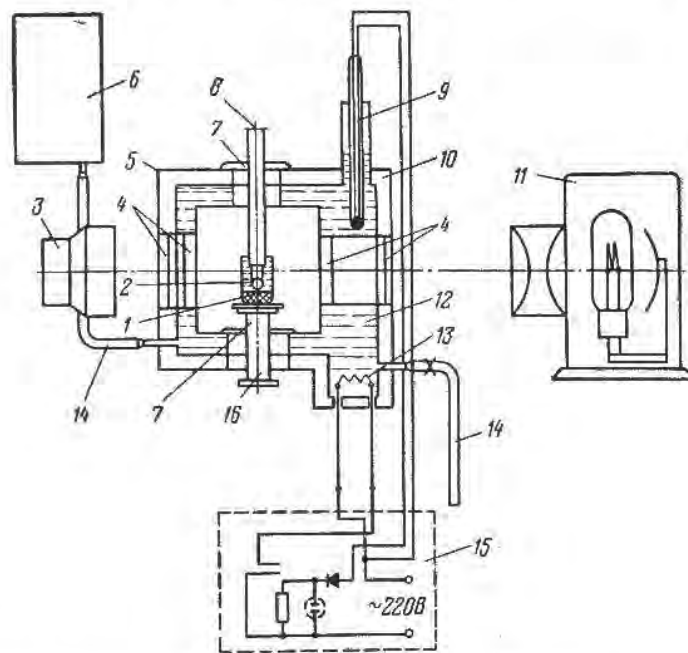


Рис. XIII.2. Контактный прибор КЭП-4 (по М. А. Эйгелесу):

1 — кювета с минеральным порошком; 2 — воздушный пузырек; 3 — объектив; 4 — тепловой фильтр; 5 — корпус термостата; 6 — сосуд с водой; 7 — теплоизоляторы; 8 — держатель пузырька; 9 — контактный термометр; 10 — теплоизоляционный слой термостата; 11 — осветитель; 12 — водяная рубашка; 13 — электронагреватель; 14 — шланг; 15 — реле с выпрямителем; 16 — подвижный столик

спокойно или с возмущением воды. Для наблюдения за пузырьком используется микроскоп и проектирование на экран при двадцатикратном увеличении.

При необходимости столик с кюветой прибора КЭП-4 можно поместить в циркуляционный термостат с электроконтактным термометром (рис. XIII.2).

Оценка флотационных свойств того или иного реагента постановкой флотационных опытов является наиболее надежной. Но в ряде случаев целесообразно использовать и физико-химические методы для изучения действия реагентов на минеральную поверхность. Результаты такого изучения непосредственно не могут быть использованы для практики, но находят применение для характеристики флотационной

активности реагентов. К числу таких методов нужно отнести метод измерения краевых углов для получения изотерм смачивания. Метод подробно описан в монографии П. А. Ребиндера [11].

§ 2. Оценка пенообразователей

Наиболее надежный способ оценки пенообразователей — это постановка флотационных опытов на данной руде с различными пенообразователями при оптимальных прочих условиях. Опыты, так же как и при сравнении собирателей, можно проводить с одновременной подачей реагентов или с порционной — малыми дозами. Предпочтительнее второй способ, особенно для сильных пенообразователей.

Опыты проводят следующим образом. После подачи собирателя добавляют первую порцию пенообразователя (например, 10 г/т) и снимают первую фракцию, пока пена достаточно хорошо образована. Если пена при подаче первой порции плохая, то дозу масла увеличивают, добавив 5 или 10 г/т (а при плохом пенообразователе 50—100 г/т) и снимают только хорошо образованную пену. Как только пена становится слабой, добавляют вторую порцию пенообразователя (обычно половину первой порции).

При порционной подаче собирателя вторую порцию его добавляют после второй порции пенообразователя в том случае, если после подачи второй порции пенообразователя пена стала более пышной, но слабоминерализованной. Как только пена при снятии второй фракции становится слабой, добавляют третью порцию пенообразователя и снимают третью фракцию пены до конца минерализации. Продолжительность съема каждой фракции фиксируют.

Второй опыт проводят так же, но дозировку каждой фракции увеличивают в полтора или два раза. Продолжительность снятия пены после каждой порции пенообразователя определяется состоянием пены и может быть различной в опытах с различными пенообразователями.

Полученные фракции пены анализируют и по результатам строят кривые обогатимости и кривые зависимости извлечения от расхода масла. По первым кривым определяют влияние масла на показатели обогащения, а по вторым — вспенивающую способность, как величину, обратно пропорциональную расходу пенообразователей для получения одинакового извлечения металла.

При одновременной подаче пенообразователей пена снимается также фракционно, причем флотация в каждом опыте ведется до конца — до исчезновения пены, и собиратель, если нужно, во всех опытах добавляют в два приема. Пенообразователи, так же как и собиратели, оценивают не по первой фракции пены, а по суммарным результатам, обеспечивающим высокое извлечение металла.

Если при фракционном снятии пены фиксируют продолжительность флотации с каждым пенообразователем, то результаты опытов позволят определить и влияние пенообразователя на скорость флотации. Если пенообразователь труднорастворим и при его доба-

влении в пульпу вначале пена не образуется или образуется плохо, то нужно увеличить продолжительность перемешивания с пенообразователем без воздуха. Если при труднорастворимом вспенивателе не будет обеспечена соответствующая продолжительность предварительного перемешивания и не начат съем пены вскоре после подачи вспенивателя, то большая часть вспенивателя, плавающая в поверхностном слое пульпы, будет снята с пеной и пенообразователь будет оценен неправильно.

Подбор наиболее эффективного пенообразователя для обогащения данной руды путем постановки опытов с различным расходом изучаемого и стандартного масла позволяет суммарно оценить все свойства пенообразователя, в том числе и собирательные.

Однако для характеристики масла как пенообразователя важно оценить каждое из его свойств в отдельности, в частности охарактеризовать основное свойство пенообразователя — влияние на диспергирование воздуха, а также на характер пены и в особенности на ее устойчивость.

Влияние на диспергирование воздуха можно оценить сравнением характеристик крупности пузырьков воздуха при данной концентрации масла и объеме воздуха, проходящего через пульпу в единицу времени. Диспергирующая (пенообразующая) способность масел при одинаковой массе на единицу объема пульпы и при прочих равных условиях обратно пропорциональна средним диаметрам пузырьков воздуха в пульпе данной механической машины.

Характеристику крупности пузырьков воздуха в пульпе проще всего определить фотографированием их в одних и тех же точках камеры машины при одинаковой объемной концентрации пенообразователя. Для этого можно использовать следующую (наиболее простую) методику. В камеру флотационной машины с водой добавляют нужное для испытания количество масла. Затем берут стеклянную (или из плексигласа) трубку с плоскими параллельными стенками поперечным сечением, например, $1 \times 2,5$ или 2×5 см и длиной от 0,5 до 1,2 м в зависимости от размера камеры флотационной машины. С одного конца трубка закрыта, с другого — открыта. Трубку наполняют водой и открытым концом (времененно прикрытым) погружают в воду в камере машины. Пузырьки воздуха начнут подниматься по трубке, где и фотографируются при выдержке 0,001 с при освещении двумя лампами по 1000 Вт на черном фоне (черная матовая бумага, наклеенная на стенку трубки).

Если испытания проводят в машине с прозрачной стенкой из плексигласа или стекла, то, создав соответствующее освещение, можно фотографировать через стенку машины.

Пузырьки замеряют на фотографиях, изготовленных в одинаковом масштабе. Для большего удобства измерения негативы можно спроектировать на экран. Все измеряемые пузырьки разбивают по крупности на группы. Средний диаметр пузырьков определяется как среднее арифметическое.

Для определения среднего диаметра всех пузырьков строят кривую распределения, отложив по оси абсцисс средние диаметры пузырьков, а по оси ординат — соответствующие им частные выходы пузырьков в процентах. Максимум кривой соответствует наиболее вероятному, часто встречающемуся размеру пузырьков воздуха, который примерно соответствует среднему диаметру всех пузырьков. Для более точного определения фотографировать можно в нескольких точках (например, трех).

Пенообразующая способность сравниваемых масел обратно пропорциональна средним диаметрам пузырьков $\frac{1}{d_{\text{ср}}}$.

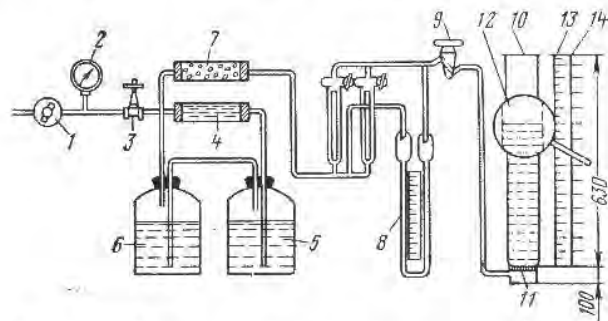


Рис. XIII.3. Установка для изучения пенообразователей:

1 — кран для регулирования количества воздуха; 2 и 8 — манометры; 3 — игольчатый клапан; 4 — пористый фильтр; 5 — серная кислота; 6 — вода; 7 — хлористый кальций; 9 — кран; 10 — стеклянный цилиндр; 11 — пористая пластинка; 12 — лупа; 13 и 14 — шкалы

Для определения объема пены и ее устойчивости в зависимости от концентрации пенообразователя а также для выяснения влияния на пенообразование других факторов обычно применяют установки различных конструкций. Одна из них показана на рис. XIII.3. Пенеры состоят из цилиндра 10 с пористым дном, в котором образуется пена, системы подачи и регулировки расхода воздуха 1, 2 и 3 и системы очистки воздуха от загрязнений 4, 5, 6, 7. О пенообразующей способности судят по высоте пены в цилиндре при постоянном расходе воздуха и по времени разрушения пены после отключения воздуха.

Опыты проводят следующим образом. Устанавливают с помощью крана 1 и игольчатого клапана 3 постоянный расход воздуха. О расходе воздуха судят по показаниям манометров 2 и 8. При постоянной разности давлений в них будет проходить через систему равное количество воздуха. Затем заливают в цилиндр исследуемый раствор и следят за высотой пены в нем. После установления постоянного уровня пены записывают высоту. Затем одновременно с перекрытием крана 9 включают секундомер и измеряют время разрушения пены.

Результаты опытов обычно оформляют в виде зависимостей высоты пены и времени ее разрушения от изучаемых факторов.

Приблизительную пенообразующую способность можно оценить и на механической установке, показанной на рис. XIII.4. Она состоит из стакана с градуированной шкалой. В стакан заливается испытуемый раствор на определенную высоту, и стакан подводится под импеллерную мешалку. В раствор опускается термометр. Сначала опыт проводят с чистой водой или раствором без пенообразователя. При включенном электродвигателе и вращающемся импеллере отмечается уровень жидкости по шкале. Затем добавляется соответствующая доза пенообразователя, и операция повторяется. При разнице уровней жидкостей в стакане определяется увеличение объема жидкости в присутствии пенообразователя.

Следует учитывать, что устойчивость двухфазной пены иная, чем пены минерализованной, но для сравнения масел можно пользоваться и двухфазной пеной.

При оценке пенообразующей способности двухфазной пены нужно помнить, что спиртовые пенообразователи дают хорошую пену в щелочной среде, а фенольные — в нейтральной или кислой. Поэтому спиртовые пенообразователи можно сравнивать в щелочной среде, а фенольные — в нейтральной или при pH около 7,5.

Если сравнение пенообразователей производится с целью подбора для флотации данной руды, то испытания производят при той же щелочности, при которой флотируют данную руду.

Сравнивать пенообразующую способность различных пенообразователей можно по изотермам поверхностного натяжения, т. е. кривым, выражающим зависимость между поверхностным натяжением σ раствора и концентрацией C пенообразователя в растворе $\sigma = f(C)$.

Для построения таких изотерм поверхностное натяжение измеряют при различной концентрации пенообразователя, выраженной в миллиграммах на литр.

При измерениях поверхностного натяжения должна соблюдаться особая тщательность предохранения от возможных загрязнений. Измерения лучше начать с более высокой концентрации, например с 500 мг, и получать более низкие концентрации разбавлением чистой дистиллированной (дважды перегнанной) водой.

По наклону полученных кривых можно судить о поверхностной активности: чем круче падение кривой, тем выше поверхностная

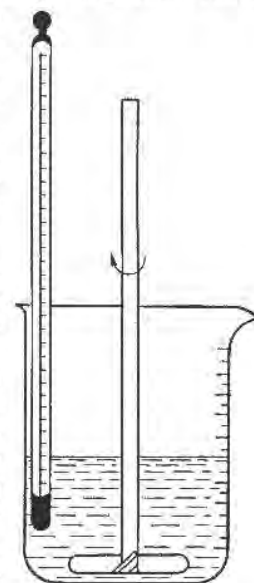


Рис. XIII.4. Механическая установка для определения вспенивающей способности пенообразователей

активность масла. За величину, характеризующую относительную активность испытываемых масел, можно принять отношение $\frac{\Delta\sigma_1}{\Delta\sigma_2}$, т. е. отношение величин понижения поверхностного натяжения при данной концентрации масел (одинаковой). Величины понижения поверхностного натяжения для сравнения лучше брать при малых концентрациях, имеющих значение в практике флотации.

Поверхностная активность пенообразователей является весьма важной характеристикой, так как способность пенообразователя увеличивать степень диспергирования воздуха в пульпе флотационных машин находится в некоторой зависимости от способности применяемых в качестве пенообразователей химических соединений понижать поверхностное натяжение воды на границе вода—воздух. От степени дисперсности находящегося в пульпе воздуха, в свою очередь, зависит объемное содержание воздуха в пульпе или ее аэрация. Однако зависимость между поверхностной активностью и динамическим объемом пены, а также и аэрацией пульпы не линейная. Например, крезол, тяжелый пиридин — очень слабые поверхностно-активные вещества, дают довольно объемистую пену и хорошую аэрацию. Прямая зависимость наблюдается между поверхностной активностью и устойчивостью пены.

В лаборатории обогащения должны быть приборы для определения поверхностного натяжения [12]. В приборе

Ребиндера для измерения поверхностного натяжения по методу наибольшего давления пузырьков (рис. XIII.5) стеклянный капиллярный кончик диаметром 0,2—0,3 мм имеет срез, перпендикулярный оси капилляра. Внутренние края среза должны быть совершенно острыми, без царапин и зазубрин. Качество среза проверяется через лупу с десятикратным увеличением. Если срез сделан плохо, результаты измерений будут неустойчивы.

Кончик через пробку вводят в пробирку с испытуемым раствором до соприкосновения с жидкостью так, чтобы его края чуть-чуть приподняли жидкость. Пробирка имеет боковое отверстие выше уровня жидкости, соединенное с водоструйным насосом. Лучше, если между пробиркой и насосом будет установлена буферная склянка, из которой воздух выкачивается насосом. Пробирку и склянку соединяют через тройник, к которому присоединены манометр и микрокран. Присоединяется пробирка при открытом микрокране. После того как пущен насос, микрокран постепенно закрывают до тех пор, пока через капилляр не начнут проскакивать пузырьки

воздуха. Скорость образования одного пузырька должна быть около 20 с. На манометре фиксируется максимальное давление, выражаемое разностью уровней менисков жидкости в двух коленах манометра. В качестве жидкости для наполнения манометра можно взять толуол, бензол или лучше апилин. Давление в манометре наблюдают через 1—2 мин 50 раз; берут среднее значение из h наблюдений. Поверхностное натяжение σ определяется по формуле

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{h_0} h,$$

$$\sigma_0 = 72,8 \text{ дин/см.}$$

Измеряя поверхностное натяжение чистой дистиллированной воды, дважды перегнанной с перманганатом KMnO_4 , определяют h_0 .

Поверхностное натяжение можно также определять по силе отрыва платиновой полированной пластинки, погруженной в раствор и подвешенной на крючке, связанном с коромыслом весов через тонкую нить (рис. XIII.6).

Этими же весами можно определять и динамическое поверхностное натяжение в движущейся жидкости. Для этой цели можно вместо стакана использовать сосуд, показанный на рис. XIII.7. Жидкость непрерывно поступает в сосуд 2 через отверстие 1 от шестеренчатого насоса или под напором из вышестоящего сосуда проходит через стеклянный фильтр 3, переливается через края сосуда в кольцевой желоб 4 и вытекает через отверстие 6 в насос. Полированная пластинка 5 опускается на поверхность жидкости, а затем сосуд медленно опускается до отрыва пластинки. Весы измеряют силу отрыва и на шкале показывают ее значение в динах [12].

Определение потенциала пузырьков. На рис. XIII.8 приведена схема установки, собранной В. Д. Самыгиным (Гиндветмет), для определения электрокинетического потенциала пузырьков. В вертикальную ячейку 12 воздух засасывается водоструйным насосом через фильтр Шотта, в результате чего дробится на пузырьки, поднимающиеся в столбе испытуемой жидкости. Расход воздуха определяется расходомером 1 по перепаду давления

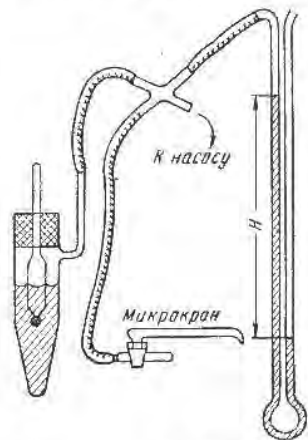


Рис. XIII.5. Прибор Ребиндера для определения поверхностного натяжения

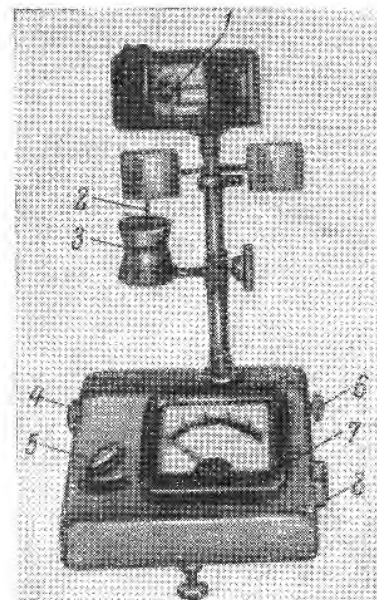


Рис. XIII.6. Тормозные весы для определения поверхностного натяжения жидкости:

1 — корпус весов; 2 — крючок для подвешивания пластинки; 3 — полированная пластинка; 4 — реостат для установки нуля; 5 — переключатель диапазона измерения; 6 — ручка для грубой регулировки; 7 — корпус гальванометра; 8 — ручка для точной регулировки

в капилляре 2. Потенциал пузырьков измеряется электрической цепью, состоящей из двух каломельных электродов 3, включенных с помощью солевых мостиков 20 на расстоянии 15 см один от другого по высоте колонки и милливольтметра.

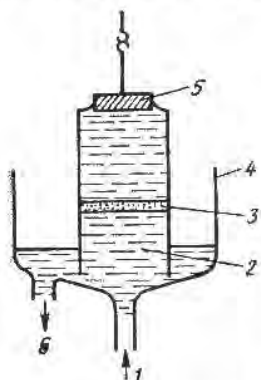


Рис. XIII.7. Сосуд для определения динамического поверхностного натяжения с помощью весов, показанных на рис. XIII.6.

Солевые мостики для соединения электродов выполнены в виде V-образной трубки с двумя краями и шлифом. В правом колене трубки находится каломельный электрод, насыщенный раствор KCl 4 и агар-агар 5, в левом — испытуемый раствор. Контакт между ними осуществляется через смоченную испытуемым раствором поверхность крапа, находящегося в положении «Закрыто». Уровень насыщенного раствора KCl должен быть выше уровня исследуемого раствора в правом колене мостика для предохранения от попадания рабочего раствора к электродам и порчи их. Милливольтметр 15 ЭПП-120 имеет низкоомный вход; для согласования с высокоомным входом ячейки ставится катодный повторитель 18. При слабых тонах в цепи по-

рядка 10^{-8} А электрическая цепь защищается от наводок экранированными проводами, а сама ячейка и повторитель помещаются в об-

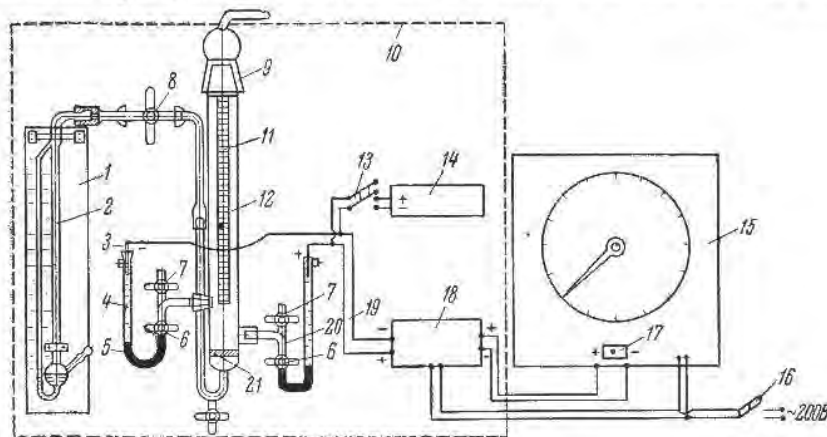


Рис. XIII.8. Установка для измерения потенциала (Дорпа) пузырьков:

1 — расходомер воздуха; 2 — капилляр; 3 — каломельный электрод; 4 — насыщенный раствор хлористого калия; 5 — агар-агар; 6 — контактный кран; 7 — кран для заливания исследуемого раствора; 8 — микрокран для регулировки расхода воздуха; 9 — колпачок, присоединяемый к водоструйному насосу; 10 — экран из проволоочной сетки; 11 — миллиметровка, наклеенная с задней стороны ячейки; 12 — измерительная ячейка; 13 — переключатель ЭПП-120 в цепь градуировки; 14 — переносный потенциометр ПП; 15 — милливольтметр ЭПП-120; 16 — переключатель питающего переменного напряжения; 17 — тумблер для изменения знака измеряемой величины; 18 — катодный повторитель; 19 — экранированные провода; 20 — солевой мостик; 21 — фильтр Шотта

щий экран 19 из проволоочной сетки. Измерительную цепь, начиная с входа катодного повторителя, градуируют подключением через рубильник 13 переносного потенциометра ПП 14, так как катодный повторитель несколько уменьшает измеряемую величину.

Для измерения потенциала пузырьков необходимо тщательно очищать ячейки. Последняя промывается хромовой смесью, водой, содой, снова водой и считается чистой лишь в том случае, когда потенциалы пузырьков воспроизводятся при трехкратном замере подряд в новых порциях дистиллированной воды. Только после такой процедуры можно приступать к измерению потенциалов в испытуемом растворе.

Измерения производятся в следующем порядке. Чистую ячейку заливают до верха испытуемым раствором, открывают кран 7 и постепенно заливают исследуемым раствором из ячейки солевые мостики так, чтобы в жидкости не осталось пузырьков воздуха. После этого контактирующий кран быстро проворачивают два-три раза для смачивания раствором и оставляют в закрытом положении; доводят краном уровень раствора в мостике до метки на 2 см выше шлифа; пускают воздух при заданном расходе и определяют разность показаний милливольтметра 15 до и во время пропускания воздуха.

ГЛАВА XIV

АНАЛИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ ПУЛЬПЫ

При испытаниях руд какого-либо месторождения вода должна быть хотя бы примерно того же качества, что и вода, которой будет пользоваться обогатительная фабрика. Особое внимание следует обращать на факторы, определяющие влияние воды на результаты флотации: содержание органических веществ, кислорода, солей кальция и магния (жесткость воды) и ее pH. Большое значение приобретает контроль остаточных концентраций флотационных реагентов при автоматизации флотационного процесса.

§ 1. Анализ содержания органических веществ в воде

Обычно определяют не состав органических веществ, а окисляемость или восстановительную способность воды по расходу перманганата, который вызывает окисление содержащихся в воде органических веществ. Применяемая для этого анализа посуда должна быть чистой, не должна содержать органических веществ, окисляемых перманганатом. Предназначенные для определения органических веществ колбы должны быть промыты кипячением с концентрированным раствором перманганата, подкисленным серной кислотой. Определение производят следующим образом. В чистую коническую колбу вливают 100 мл исследуемой воды, добавляют 5 мл серной кислоты (1 : 3) и 10 мл 0,01 н. раствора перманганата. Полученный

таким образом раствор кипятят 10 мин (от начала кипения). Жидкость после кипячения должна быть окрашена в темно-красный цвет; если цвет бледный, то добавляют еще некоторое количество перманганата или берут другую порцию воды и кипятят ее с большим количеством перманганата до получения темно-красного цвета. После этого в горячий раствор добавляют 10 мл 0,01 н. щавелевой кислоты (столько миллилитров, сколько было добавлено раствора перманганата). При достаточном количестве серной кислоты раствор должен быть прозрачным. Если жидкость имеет желтоватый или мутноватый цвет, то добавляют (подогрев раствор) щавелевой кислоты, обесцвеченный раствор титруют 0,01 н. раствором перманганата до появления слабо-розового окрашивания. Затем добавляют в раствор еще 10 мл щавелевой кислоты и снова титруют перманганатом до появления розового окрашивания для установления титра перманганата. Раствор перманганата 0,01 н. при хранении изменяет титр, поэтому перед серией определений его готовят из более крепкого 0,1 н. раствора (3,16 г/л). Раствор 0,01 н. щавелевой кислоты также готовится из 0,1 н. раствора, но он может храниться длительное время без изменения. Для приготовления 0,1 н. раствора нужно растворить 6,302 г щавелевой кислоты в 1 л воды.

Если на окисление 10 мл вторично добавленной щавелевой кислоты пошло x мл раствора перманганата, то столько же должно было пойти и на окисление первых 10 мл. Если перманганата добавлено вначале 10 мл, затем на первое титрование y , мл, то на окисление органических веществ пошло $10 - y - x$, мл перманганата нормальностью $0,01 \frac{10}{x}$, что соответствует выражению окисляемости на 1 л воды в миллиграммах перманганата калия.

В воде могут быть и неорганические соединения, связывающие перманганат (нитриты, закисное железо, сероводород и др.) Поправку на нитрит можно не вводить, а закисное железо и сероводород нужно предварительно удалять или вводить на них поправку, если известно их содержание. Сероводород дает осадок при добавлении азотно-кислого кадмия, а закисное железо при добавлении едкого натрия переходит в окисное и также осаждается в виде гидрата. Выделенные таким образом осадки перед определением окисляемости удаляют фильтрованием.

Более полно органические вещества в воде, в том числе и углеводороды, окисляются йодатом калия (KJO_3). Поэтому полная окисляемость неорганических и органических восстановителей в воде может быть определена йодатным методом [13, 14].

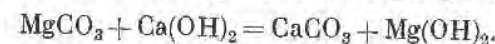
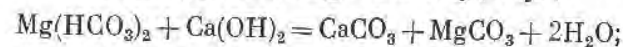
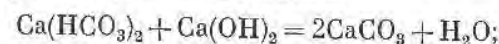
§ 2. Жесткость воды

Жесткость воды определяется по содержанию в ней солей кальция и магния. Воду с малым содержанием этих солей называют мягкой, с большим — жесткой. Жесткость воды имеет очень большое значение для флотационного процесса, особенно при мыльной флотации,

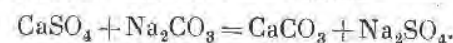
с олеиновой или другими жирными кислотами. Жесткую воду перед флотацией в ряде случаев приходится смягчать.

Жесткость воды чаще всего измеряют в немецких градусах. Один немецкий градус соответствует 10 мг CaO или 7,19 мг MgO на 1 л воды. Жесткость воды иногда обозначают также в (мг·эquiv)/л. 1 мг·эquiv жесткости соответствует 20,04 мг/л Ca или 12,6 мг/л Mg . Обычно магниевую жесткость пересчитывают на известковую и в градусах указывают общую жесткость.

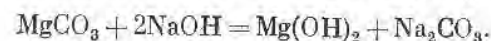
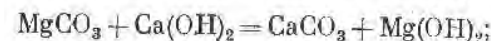
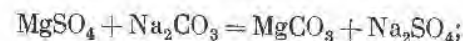
Различают также карбонатную жесткость и некарбонатную. Карбонатная, или углекислая, жесткость обусловлена наличием бикарбоната кальция или магния, некарбонатная — наличием хлоридов, сульфатов, фосфатов, силикатов и других соединений кальция или магния. Карбонатную жесткость смягчают добавлением извести, а некарбонатную — содой по реакциям:



Некарбонаты кальция удаляются содой:



Некарбонатный магний содой не удаляется, и для смягчения магниевую жесткость обязательно добавление извести или едкой щелочи:



Свободная углекислота в воде увеличивает количество извести или щелочи, расходуемой для смягчения ее.

Жесткость определяют следующим образом. В коническую колбу берут 100 мл испытуемой воды, добавляют несколько капель ализарина или метилового оранжевого, нагревают до кипения и титруют 0,1 н. HCl до изменения окраски; жидкость снова кипятят, и если цвет не изменяется, то титрование закончено. Если окраска восстанавливается, добавляют соляной кислоты и снова кипятят; операцию повторяют до тех пор, пока окраска перестанет изменяться. Отмечают число миллилитров израсходованной соляной кислоты a . Затем к жидкости приливают M , мл раствора едкого натра и соды (2 г $NaOH$ и 2,75 г Na_2CO_3 в 1 л воды), взятого в избытке для осаждения солей кальция и магния. Смесь некоторое время кипятят, охлаждают, переливают в другую мерную колбу на 200 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают, фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу. Берут 100 мл фильтрата, который титруют 0,1 н. HCl в присутствии метилового оранжевого до появления

бледно-розовой окраски, после чего отмечают количество израсходованной на титрование соляной кислоты n , мл. Тогда

$$K = 2,8a, \text{ немецких градусов;}$$

$$B = 2,8(M - 2n), \text{ немецких градусов,}$$

$$H = 2,8(M - 2n - K), \text{ немецких градусов,}$$

где K — карбонатная жесткость, немецких градусов;

a — расход соляной кислоты, мл;

B — общая жесткость, немецких градусов;

M — расход раствора (2 г NaOH + 2,75 г Na₂CO₃ на 1 л воды), мл;

n — расход 0,1 н. HCl при титровании, мл;

H — некарбонатная жесткость, немецких градусов.

Более подробно методы исследования воды описаны в специальных пособиях [13, 14].

§ 3. Определение содержания кислорода в воде

Определение содержания кислорода в растворе производится колориметрическим методом, методами Коблянского, Винклера, Венига и Бауэна и других.

В насыщенной газами воде содержание кислорода определяют по табл. XIV.1, установив предварительно температуру и давление.

Таблица XIV.1

Растворимость кислорода в воде при давлении 760 мм рт. ст. в зависимости от ее температуры

Температура, °C	Растворяется в 1 л воды		Температура, °C	Растворяется в 1 л воды	
	мл	мг		мл	мг
0	40,24	14,57	18	—	9,45
1	—	14,17	19	—	9,27
2	—	13,79	20	6,5	9,1
3	—	13,43	21	—	8,91
4	—	13,07	22	—	8,74
5	8,98	12,74	23	—	8,58
6	—	12,41	24	—	8,42
7	—	12,11	25	5,93	8,27
8	—	11,81	26	—	8,11
9	—	11,53	27	—	7,95
10	7,97	11,25	28	—	7,81
11	—	11,0	29	—	7,67
12	—	10,75	30	5,47	7,52
13	—	10,51	35	5,11	—
14	—	10,28	40	4,83	—
15	7,16	10,07	45	4,58	—
16	—	9,85	50	4,38	—
17	—	9,65	55	4,22	—

Содержание кислорода в воде x при давлении p находят по формуле

$$x = \frac{np}{760}, \quad (\text{XIV.1})$$

где n — содержание кислорода при давлении 760 мм рт. ст.;

p — давление, определяемое по барометру.

Содержание кислорода в воде зависит от его парциального давления. Парциальное давление кислорода в воздухе при давлении 1 кгс/см² равно 0,2094. Если через воду продувать воздух, обогащенный кислородом, то содержание кислорода в воде повысится пропорционально повышению содержания кислорода в газовой фазе. Если продувать чистый кислород, т. е. создавать парциальное давление кислорода равное атмосферному, то содержание кислорода в воде x находят по формуле

$$x = \frac{n}{0,2094}, \quad (\text{XIV.2})$$

где n — содержание кислорода по табл. XIV.1.

Например, для температуры 20° С содержание кислорода $x = 9,1 : 0,2094 \approx 43$ мг/л.

Для определения содержания кислорода по Коблянскому 10 мл анализируемого раствора переносят пипеткой в пробирку емкостью 13—14 мл, в которую предварительно налит 1 мл бензина или керосина. Затем вносят в раствор несколько капель 0,02 н. по железу раствора соли Мора, прибавляют 1 мл буферной смеси насыщенного раствора хлористого аммония в водном растворе аммиака 1 : 1. Через минуту вводят пипеткой 2—3 капли спиртового раствора диметилглиоксима и перемешивают раствор. Если окраски нет, значит мало соли Мора, и в растворе еще остался кислород; если, наоборот, получилось ярко-красное окрашивание, значит добавлен избыток закисного железа. Берут ряд проб и, меняя число капель закисного железа, находят такое число капель n , при котором испытуемый раствор не меняет или меняет чуть заметно свою окраску, а при добавлении одной капли появляется четкое красное окрашивание. Это значит, что в испытуемом растворе содержится количество кислорода, эквивалентное n каплям добавляемого раствора закисного железа. Если в 1 мл m капель раствора закисного железа, а n — число капель, необходимых для поглощения всего кислорода из взятой пробы испытуемого раствора, то содержание кислорода (в миллиграммах на 1 л) при пробе раствора в 10 мл равно

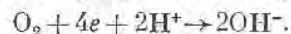
$$[O_2] = \frac{16n}{m}. \quad (\text{XIV.3})$$

Более точные, но и более сложные методы Винклера, Венига и Бауэна описаны в работе [13].

В последнее время [15] для определения кислорода применяется полярография на твердых электродах, защищенных мембраной.

Метод позволяет быстро и с высокой точностью определять кислород в растворах, органических жидкостях, суспензиях и газах.

Принцип метода следующий: кислород из внешней контролируемой среды диффундирует сквозь мембрану во внутреннюю среду — электролит, в котором находятся катод и анод. Здесь происходит катодное восстановление молекулярного кислорода



Получающийся при потенциале восстановления кислорода (0,5—0,9 В) предельный ток называется диффузионным. Он прямо пропорционален количеству кислорода в анализируемом растворе. Электрод дает правильные показания при отсутствии градиента концентрации кислорода в слое, прилегающем к мембране. Для этого внешняя среда должна протекать мимо мембраны со скоростью, достаточной для того, чтобы не успевал образовываться градиент концентрации. Обычно эта скорость не должна быть больше 0,6—1,2 м/с, чтобы датчик оставался не чувствительным к потоку.

Фирма «Бекман» рекомендует применять датчик конструкции, показанной на рис. XIV.1. Датчик состоит из золотого катода 1, серебряного анода 2, тефлоновая мембрана 3, кольцо 4, электролит 5, термистор 6, кожух 7 и крышка 8.

Рис. XIV.1. Устройство датчика:

1 — золотой катод; 2 — серебряный анод; 3 — тефлоновая мембрана; 4 — кольцо; 5 — электролит; 6 — термистор; 7 — кожух; 8 — крышка

Датчик по величине тока, идущего на восстановление кислорода, можно отградуировать в единицах массы (мг/л).

§ 4. Применение ионоселективных электродов для определения ионного состава воды и жидкой части пульпы

Ионоселективным электродом называется индикаторный или измерительный электрод с относительно высокой специфичностью к отдельному иону или типу ионов [16].

Первым ионоселективным электродом был стеклянный электрод для измерения pH. Сейчас экспериментально доказано, что стеклянные электроды являются катионообменными мембранами, высокоселективными по отношению к различным однозарядным катионам. Стекла для электродов состоят из окислов элементов III и IV групп

периодической системы (например, Al, Si) и окислов элементов I или III групп (например, Na, Ca). В трехмерной решетке стекла наиболее подвижными переносчиками зарядов являются однозарядные ионы. Поэтому стеклянная мембрана функционирует как катионит.

Сейчас разработаны составы стекол, специфичных не только к ионам водорода, но и к другим однозарядным ионам, таким как Na^+ , K^+ , Ag^+ , NH_4^+ , Tl^+ , Li^+ и Cs^+ .

Последние исследования показали, что в качестве мембран для электродов можно применять самые разнообразные материалы. В зависимости от природы материала принято подразделять ионоселективные электроды на три типа: электроды на основе твердых ионитов; электроды с жидкими ионитами и электроды с нейтральными агентами, связывающими ионы. Рассмотрим вначале основные факторы, которые определяют ионную селективность электродов этих типов.

В качестве материалов для электродов с твердыми ионитами применяют вещества с размерами пор в несколько ионных диаметров (которые лишь затрудняют движение раствора), а также вещества, приготовленные в виде мембраны, на обеих поверхностях которой раздельно устанавливается ионное равновесие, а перенос заряда осуществляется за счет ионной или электронной проводимости самого материала мембраны. Возможно также перемещение зарядов по поверхности кристаллов. Ионный обмен происходит с фиксированными ионогенными группами, расположенными на поверхности материала или в прилегающем гидратированном слое. Ионогенные группы не способны к свободному перемещению внутрь материала. К этой группе электродов относятся стеклянные, а также так называемые гомогенные и гетерогенные мембранные.

Электродный потенциал у этих электродов возникает за счет ионного обмена на поверхности мембраны и перемещения ионов в самой мембране. В результате для потенциала E уравнение Нернста справедливо в том случае, когда мембрана разделяет два раствора одного электролита различной концентрации,

$$E = (RT/F) \ln(a'_i/a''_i), \quad (XIV.4)$$

где a'_i и a''_i — активности катиона I^+ в двух растворах, разделенных мембраной.

Если электрод сконструирован таким образом, что солевой состав внутренней части его остается постоянным, то потенциал полужлемента зависит только от активности иона I^+ во внешнем растворе a'_i . Аналогично устроены стеклянные электроды.

В случае одновременного присутствия во внешнем растворе различных по природе ионов электродный потенциал в общем виде будет определяться суммарным их действием по уравнению

$$E = \text{const} + \frac{2.3RT}{Z_A F} \lg \left[a_A + \sum_i K_i a_B^{Z_B/Z_A} \right], \quad (XIV.5)$$

где a_A и a_B — активность соответственно анализируемого и мешающего ионов в растворе, Z_A и Z_B — валентности соответственно анализируемого и мешающего ионов.

Если сумма активностей каждого мешающего иона, возведенная в степень отношения зарядов ионов и умноженная на фактор массы (коэффициент селективности K_i), т. е. величина дополнительного члена невелика по сравнению с активностью a_A , то электрод ионоселективен.

Количественно коэффициент селективности электродов с твердыми ионитами выражается как произведение константы ионообменной реакции $K_{ij}^{\text{общ}}$ между мембраной и раствором и отношения подвижностей обменивающихся ионов u_j^*/u_i^* в объеме мембраны:

$$K_i = K_{ij}^{\text{общ}} \left(\frac{u_j^*}{u_i^*} \right). \quad (\text{XIV.6})$$

Звездочкой отмечены параметры, относящиеся к мембране.

Как видно, селективность реакции электрода с твердой мембраной определяется не только спецификой взаимодействия конкурирующих ионов с ионообменной группой, но и подвижностью иона в мембране. Значение последнего фактора велико.

Известно несколько кристаллических соединений, которые обладают ионной проводимостью при комнатной температуре. Чаще в процессе переноса заряда участвует только один из ионов кристаллической решетки, имеющий, как правило, наименьший ионный радиус и наименьший заряд. Дрейф иона в кристаллическом теле происходит по дефектам решетки в соответствии с механизмом, при котором вакансии занимаются свободными соседними ионами. Вакансия идеально соответствует определенному иону по размеру, форме и распределению заряда, поэтому она может быть занята только определенным подвижным ионом. В результате этого может быть достигнута чрезвычайно высокая селективность кристаллических мембран.

В настоящее время установлено, что ионной проводимостью при комнатной температуре обладают фториды некоторых редкоземельных элементов, в частности фторид лантана LaF_3 , а также кристаллы сульфида серебра.

Монокристаллы в LaF_3 в виде тонких пластин обладают чисто фторидной проводимостью, имеют большое объемное сопротивление и пригодны для изготовления электродов. Их электродная функция соответствует теории Нернста, т. е. уравнению

$$E = \text{const} - \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{F}^-}. \quad (\text{XIV.7})$$

Уравнение (XIV.7) показывает, что угол наклона зависимости E от $\lg a_{\text{F}^-}$ равен $2,3 RT/F$ или 58,5 мВ при 25° С. В общем случае,

когда значение углового коэффициента наклона данного электрода (RT/ZF) равно нернстовскому, то говорят, что электрод обладает идеальной или теоретической электродной функцией. Встречаются электроды с неполной функцией, зависимость потенциала которых от $\lg a_i$ также линейна, но угловой коэффициент этой зависимости несколько ниже нернстовского. Мембраны на основе сульфида серебра можно применять в виде плотных поликристаллических пленок, получаемых прессованием.

Сульфид серебра не только сам по себе, но и в смеси с другими солями серебра и сульфидами некоторых металлов обладает ионной проводимостью с малым сопротивлением. В сульфиде серебра подвижными являются ионы серебра. Наличие хорошей ионной проводимости в смесях солей серебра позволяет изготавливать мембраны, состоящие из смеси двух солей. Обычно применяют в качестве второй соли галогениды серебра и некоторые сульфиды металлов. Так, например, галогениды серебра обладают большей растворимостью, чем сульфиды, и поэтому сульфид серебра можно рассматривать как химически инертную матрицу, в которой свободно передвигаются ионы серебра. Произведение растворимости сульфидов металлов также должно быть значительно меньше произведения растворимости сульфида серебра.

В мембранах на основе сульфида серебра, состоящих из смеси солей, роль активного вещества (активной группы), реагирующего на изменение концентрации ионов в растворе, играет соль с меньшим произведением растворимости, а роль переносчика заряда внутри мембран — сульфид серебра.

Необходимо отметить, что мембрана, состоящая только из сульфида серебра, работает как электрод лучше обычно применяемых сульфид-серебряных электродов, так как мембрана обладает плотной и непористой поверхностью. Сульфидный мембранный электрод можно применять для определения концентрации как ионов серебра, так и сульфидных ионов, так как их значения взаимосвязаны через произведение растворимости сульфида серебра. Мембранный электрод из сульфида серебра обладает идеальной электродной функцией, начиная с концентрации ионов серебра и сульфида порядка 10^{-8} моль/л и кончая насыщенными растворами.

Мембраны, состоящие из двух солей, имеющих общий катион или анион, будут обладать электродной функцией иона, входящего в соль с большим произведением растворимости.

Действительно, как в случае общего катиона, так и общего аниона концентрацию ионов серебра, являющихся переносчиками заряда в мембране, можно выразить через произведение растворимостей солей.

Для смеси двух солей серебра имеем:

$$PP_{\text{AgS}} = a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{S}^{2-}}; \quad (\text{XIV.8})$$

$$PP_{\text{AgX}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{X}^-}. \quad (\text{XIV.9})$$

Поскольку

$$PP_{Ag_2S} \ll PP_{AgX},$$

$$a_{Ag^+} = \frac{PP_{AgX}}{a_{X^-}}. \quad (XIV.10)$$

В случае смеси двух сульфидных солей получим

$$PP_{Ag_2S} = a_{Ag^+}^2 a_{S^{2-}}; \quad (XIV.11)$$

$$PP_{MeS} = a_{Me^{2+}} a_{S^{2-}}. \quad (XIV.12)$$

Отсюда для активности ионов серебра имеем следующее выражение:

$$a_{Ag^+} = \left\{ \left[\frac{PP_{Ag_2S}}{PP_{MeS}} \right] a_{Me^{2+}} \right\}^{1/2}. \quad (XIV.13)$$

После подставки этого выражения в уравнение Нернста для электрода с серебряной функцией, получим

$$E = \text{const} + \frac{2,3RT}{2F} \lg a_{Me^{2+}}. \quad (XIV.14)$$

Таким образом, в растворах, содержащих ион Me^{2+} и не содержащих Ag^+ , электрод становится чувствительным к ионам Me^{2+} .

Сульфиды CuS , CdS и PbS применяются для изготовления электродов со смешанными сульфидными мембранами. Во всех случаях получаются градуировочные кривые с теоретической электродной функцией.

Электроды, мембраны которых изготовлены из монокристалла соли или получены прессованием двух солей, называют гомогенными.

В настоящее время изготавливаются электроды с гетерогенными мембранами, которые в качестве связующего материала содержат инертный носитель, необходимый для создания механической прочности.

Свойства связующего материала имеют важное значение, хотя его роль состоит в создании инертной матрицы, в которой закреплено активное вещество. Такой материал должен быть химически инертным и обладать хорошей адгезией к частицам активного вещества. В качестве связующего материала применяют: парафин, коллодий, поливинилхлорид (ПВХ), полистирол, полиэтилен и силиконовый каучук. Последний наиболее распространен.

В качестве активного вещества исследовались добавки ионообменных смол, осадки труднорастворимых солей металлов, а также графит и соединения углерода, бора и кремния с некоторыми металлами.

Подробные методики приготовления гетерогенных мембран не публикуются, но в общих чертах способ их приготовления состоит в следующем. Активное вещество диспергируется в связующей среде (силоксане) в лабораторном смесителе. Гомогенизация производится в небольшой шаровой мельнице; на этой же стадии производится

сшивка. Из реакционной массы прокатывают мембраны, которые после вулканизации нарезают на диски. Диски толщиной 0,3—0,5 мм приклеивают к торцовой части стеклянной трубки клеем из силоксанового каучука.

Перед применением мембраны необходимо вымачивать в течение нескольких часов в соответствующем растворе. Вспомогательный электрод и заполняющий внутренний раствор должны иметь общий ион с активным веществом в мембране. Так, для иодидного электрода можно использовать обычный поддсеребряный электрод в растворе иодида калия, а для сульфидного электрода — серебряную проволоку в растворе нитрата серебра. Активное вещество считается пригодным для мембран, если его осадок удовлетворяет требовавшим

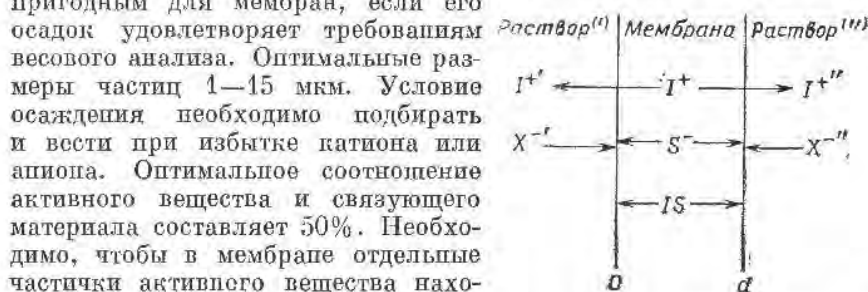


Рис. XIV.2. Схематическое изображение мембраны из жидкого ионита (I^+ , S^- и X^- — соответственно противоион, органофильный анион и катион)

характеристики гетерогенных мембранных электродов, изготавливаемых в ВНР и применяемых для анализа и контроля ионного состава растворов, приведены в работе [16].

Необходимо отметить, что мембранные электроды, гомогенные или гетерогенные всегда более надежны в работе и имеют лучшую электродную функцию, чем соответствующие электроды второго рода, так как на работу мембранных электродов не оказывают действия окислители и восстановители.

Электроды с жидкими ионитами представляют собой системы, схематически показанные на рис. XIV.2. Мембраной служит любая несмешивающаяся с водой органическая жидкость. Естественно, что органическая жидкость не должна растворяться в воде. Если в органической жидкости содержатся ионизирующиеся молекулы, катион или анион которых преимущественно растворим только в органической жидкости, то функционируют они как жидкие иониты, отличаясь от твердых лишь тем, что ионообменные узлы (органогфильный катион или анион с противоионом) свободно движутся внутри мембраны.

Рис. XIV.2 показывает, что катион I^+ свободно проникает через границу мембрана — раствор, тогда как органофильные анионы S^-

задерживаются в мембране, в результате чего анионы X^- из раствора в нее почти не проникают. В случае неполной диссоциации молекул в органической фазе, которая имеет низкую диэлектрическую проницаемость, дрейфуют нейтральные ионные пары IS в мембране. Селективность действия таких мембран зависит от коэффициента распределения иона I^+ в водной и органической фазах и от подвижности иона I^+ или ионной пары IS в мембране. В случае большей подвижности ионной пары по сравнению с подвижностью одного иона селективность будет определяться также спецификой взаимодействия органофильного иона с противоионом.

Электроды с нейтральными молекулами в общем аналогичны электродам с жидкими мембранами. Только в этом случае роль связывающих и переносящих ионы агентов в органической среде играют нейтральные молекулы. Обычно это макроциклические молекулы (например, циклические полиэферы), которые не содержат заряженных узлов, но имеют кольца из атомов кислорода, которые благодаря ион-дипольному взаимодействию затягивают катион, образуя при этом как бы сольватную оболочку. В результате в органической фазе образуются подвижные заряженные комплексы, обеспечивающие катионную проводимость этих сред, являющихся в нормальных условиях изоляторами.

Селективность таких мембран полностью определяется коэффициентом распределения макромолекулы с катионом в органической жидкости и воде. В качестве органической жидкости применяют четыреххлористый углерод, гексан, октанол и др.

В зависимости от того, какой ион является органофильным (лучше растворим в органической фазе), можно создать катионо- и анионо-селективные жидкие мембраны. В случае органофильного катиона мембранный потенциал чувствителен к анионам, а в случае органофильного аниона — к катионам. Пока известны случаи образования в органической фазе только положительно заряженных комплексов.

Всего в настоящее время выпускается более двадцати ионоселективных электродов различных типов. Перечень выпускаемых промышленностью США ионоселективных электродов лабораторного назначения приведен в работе [16].

Конструктивное оформление электродов показано на рис. XIV.3 и XIV.4.

На рис. XIV.3 показаны два варианта создания устойчивой и надежной жидкой мембраны, разделяющей два водных раствора. В первой конструкции (рис. XIV.3, а) мембранная жидкость помещается в стеклянную трубку, закрытую снизу целлюлозной пленкой, применяемой в диализе. Эта пленка одинаково проницаема для всех ионов и служит для предотвращения вытекания органической жидкости. Внутренний вспомогательный электрод находится в стеклянной трубке, заполненной гелеобразным раствором электролита, в который опущен хлорсеребряный электрод. Органическая жидкость, играющая роль жидкой мембраны, заполняет внутреннее пространство большой трубки.

Недостаток этой конструкции — большая толщина жидкой мембраны, вследствие чего у электрода высокое сопротивление и относительно длительное время установления потенциала.

Во второй конструкции (рис. XIV.3, б) этот недостаток устранен благодаря применению диска из миллипора, внутри пор которого находится органическая жидкость. Диск изготавливают из гидрофобного материала для лучшей смачиваемости органической жидкостью. Раствор, находящийся во вспомогательном электроде, непосредственно контактирует с этим диском.

Для определения концентрации или активности иона в жидкой

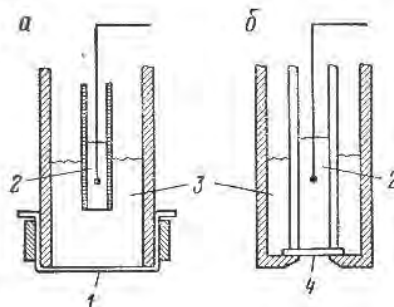


Рис. XIV.3. Конструкции электродов с жидкими мембранами:

1 — целлюлозная диализная мембрана; 2 — гелеобразный 0,1 М раствор $CaCl_2$ в агар-агаре; 3 — жидкий органический ионит; 4 — пористый ацетатный диск с порами размером 0,1 мкм

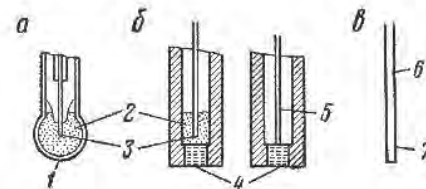


Рис. XIV.4. Конструкции сульфидсеребряного мембранного электрода:

а — обычный стеклянный электрод для измерения pH; б — сульфидсеребряные мембранные электроды; в — обычный серебряный электрод; 1 — стеклянная мембрана; 2 — внутренний раствор; 3 — внутренний вспомогательный электрод; 4 — мембрана из сульфида серебра; 5 — металлический контакт; 6 — серебряный провод или стержень; 7 — сульфид серебра

фазе с помощью ионоселективных электродов применяют в основном четыре метода:

- метод измерения электродных потенциалов;
- метод концентрационного элемента;
- метод стандартных добавок;
- метод потенциометрического титрования.

Метод измерения электродных потенциалов основан на расчете активности иона по уравнению Нернста из измерений э. д. с. элемента, составленного из ионоселективного электрода и электрода сравнения. Расчеты осложняются тем, что в измеряемую величину э. д. с. входят значения диффузионного потенциала E_d и так называемого нулевого потенциала ионоселективного электрода $E_{и.э.}^0$, значения которых не всегда удается точно установить. Для элемента с ионоселективным электродом, чувствительным к некоторому одновалентному аниону X^- , выражение для э. д. с. примет вид

$$E = E_{и.э.}^0 - (RT/F) \ln a_{X^-} - E_{с.с.} + E_d, \quad (XIV.15)$$

где $E_{с.с.}$ — потенциал электрода сравнения.

Нулевой потенциал $E_{н.э}^0$ складывается из потенциала внутреннего вспомогательного электрода, потенциала внутренней поверхности мембраны и потенциала асимметрии.

Даже зная величины $E_{н.э}^0$ и E_d по формуле (XIV.15) можно рассчитать только активность иона, а не его концентрацию. Для расчета последней необходимо знать коэффициенты активности иона, которые для сложных систем не всегда точно известны. В результате этих недостатков, а также по причине невозможности измерения потенциалов с точностью более 0,1 мВ ошибка метода бывает более 0,5%.

Метод концентрационного элемента позволяет устранить ошибки, связанные с наличием $E_{н.э}^0$ и E_d .

Суть метода состоит в измерении э. д. с. концентрационного элемента, который составлен из двух одинаковых ионоселективных электродов, находящихся в контакте с раствором определенного иона различной концентрации.

В анализируемом полуэлементе находится ион с неизвестной, а в полуэлементе сравнения — с известной концентрацией. При проведении анализа регулируют состав раствора в одном полуэлементе таким образом, чтобы э. д. с. элемента стала равной нулю.

Очевидно, что в момент компенсации $E = 0$, концентрации ионов в растворах двух полуэлементов, должны быть равны. Для более точного нахождения момента компенсации измерения проводят и после компенсации. Затем строят график зависимости потенциала от $\lg C$. Точка пересечения этой кривой с осью абсцисс при $E = 0$ соответствует равенству концентраций.

Для измерений обычно применяют стандартные растворы с фоном ионов приблизительно того же состава, что и в измеряемом растворе.

Метод стандартных добавок удобен для определения общей концентрации ионов одного вида в сложных системах, содержащих высокие концентрации посторонних ионов или комплексообразователи.

Для применения метода необходимо знать электродную функцию по отношению к интересующим ионам. Электродную функцию находят по стандартным растворам. Крутизна электродной функции, или фактор Нернста, однажды установленный, обычно остается сравнительно постоянным, и в дальнейшем необходимо только периодически его проверять. При проведении анализа таким методом в пробу анализируемого раствора вводят одну или несколько порций (добавок) раствора с известной концентрацией определяемого иона с таким условием, чтобы добавка не вызвала значительного изменения ионной силы в системе. В этом случае коэффициент активности, а также диффузионный потенциал можно считать постоянными, поэтому наблюдаемые изменения э. д. с. могут происходить вследствие изменения концентрации ионов, а не их активности, т. е.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = (RT/ZF) \ln \left(\frac{C_x + \Delta C}{C_x} \right). \quad (\text{XIV.16})$$

Взяв антилогарифм и решая уравнение относительно C_x , получим

$$C_x = \Delta C (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1}, \quad (\text{XIV.17})$$

где $S = 2,3 RT/ZF$.

Выразив ΔC через концентрацию стандартного раствора C_s , приходим к уравнению, удобному для практических расчетов:

$$C_x = C_s (V_s/V_x) (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1}, \quad (\text{XIV.18})$$

где V_s и V_x — объемы соответственно добавленного стандартного и анализируемого раствора.

Уравнение (XIV.18) справедливо при $V_R \ll V_x$. При $V_s \approx V_x$ расчетное уравнение примет вид

$$C_x = C_s \frac{V_s}{V_x + V_s} \left[10^{\Delta E/S} - \left(\frac{V_x}{V_x + V_s} \right) \right]^{-1}. \quad (\text{XIV.19})$$

Иногда применяют видоизмененный метод стандартных добавок, а именно вводят порции анализируемого вещества в стандартный раствор. В этом случае концентрацию рассчитывают по формуле

$$C_x = C_s \left[\left(\frac{V_s + V_x}{V_x} \right) 10^{\Delta E/S} - \left(\frac{V_s}{V_x} \right) \right]. \quad (\text{XIV.20})$$

Метод потенциометрического титрования, хотя более сложен и трудоемок, но обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов.

Результаты получаются более точными. Ионоселективный электрод в данном варианте применяется как индикатор эквивалентности. Поэтому влияние диффузионного потенциала и коэффициентов активности на результаты измерений практически не сказывается.

Методы титрования, как известно, основаны на реакциях нейтрализации, осаждения, окисления-восстановления и комплексообразования. Во всех случаях реакция должна протекать строго стехиометрически, иметь высокую скорость и идти до конца. Кривая титрования имеет типичную S-образную форму (рис. XIV.5, а). Точка эквивалентности соответствует точке перегиба этой кривой (рис. XIV.5, б). Ее находят графическим дифференцированием кривой титрования.

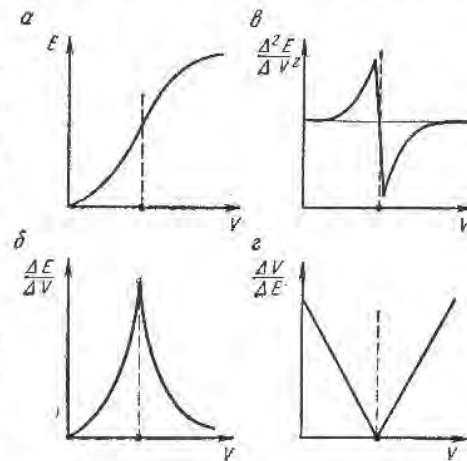


Рис. XIV.5. Форма кривых потенциометрического титрования

Можно также результаты титрования представить в координатах $\Delta V/\Delta E$ и V (рис. XIV.5, *г*), где ΔV — объем порции титрата, изменяющей потенциал на ΔE , а V — израсходованный объем титрата. Экспериментально показано, что в этом случае результаты титрования изображаются прямыми линиями, пересекающимися в точке эквивалентности. Наклон этих линий характеризует заряд реагирующих ионов, т. е. для ионов одного заряда линии симметричны относительно точки эквивалентности, в то время как для ионов с различными зарядами наклоны различны.

В случае представления результатов титрования в координатах $\Delta^2 E/\Delta V^2$ и V получается кривая, показанная на рис. XIV.5, *в*. Точка эквивалентности соответствует пересечению вертикальной и горизонтальной прямых.

В заключение можно отметить, что хотя и нельзя рассчитывать на получение универсальных ионоселективных электродов, пригодных для измерений данного иона в любых растворах, встречающихся на практике, однако для данной конкретной задачи (ионного состава) всегда можно подобрать подходящий электрод.

ГЛАВА XV

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ МИНЕРАЛОВ

§ 1. Изучение адсорбции флотационных реагентов по изменению их концентрации в растворе

Для управления флотационным процессом необходимо понимание механизма взаимодействия как отдельных реагентов с минеральной поверхностью, так и комбинации их. В сложном комплексе факторов, определяющих конечные результаты флотации, наиболее важным является контроль концентрации основного реагента в пульпе при условии, что известны зависимость между концентрацией и флотиремостью и закономерности изменения концентрации реагента.

Механизм адсорбции реагента, скорость и адсорбционная способность минеральной поверхности определяются ее состоянием и видом реагента.

Для изучения процесса адсорбции путем получения равновесных изотерм адсорбции обычно пользуются статическим методом. Для этого навеска минерала находится в растворе реагента до тех пор, пока при данной концентрации поглощение реагента не прекратится и не наступит равновесие, или контакт минерала с реагентом ограничивают, например, 10 или 15 мин. Затем определяют остаточную концентрацию реагента в пульпе. Когда используют много навесок, для каждого опыта берут отдельную навеску минерала. Все навески готовят одинаково. Например, если перед опытом измельченный пирит промывают, то условия промывки каждой навески должны

быть одинаковы по времени, качеству и количеству промывных растворов, а также одинаковы по времени всех предшествующих операций, в том числе и хранения минерала до опыта.

Постановка опытов с многими навесками неудобна тем, что при этом расходуется значительное количество минерала; кроме того, соблюдение одинаковых условий при подготовке материала крайне затруднительно, в результате чего воспроизводимость результатов иногда нарушается и для получения достоверных данных приходится ставить значительное количество повторных опытов.

Определение поглощения реагента с использованием одной навески не имеет указанных недостатков. В этом случае берут навеску минерала, например 50—95 г или меньше (в зависимости от количества имеющегося для изучения материала и метода анализа), смачивают водой до исчезновения пузырьков воздуха и плавающей пленки сухих частиц и смывают в колбу (мерную) на 200—250 мл. Избыток воды сливают, добавляют необходимое количество раствора реагента, чтобы получилась наиболее слабая из намеченных концентраций испытуемого реагента, затем колбу доливают водой до метки. Содержимое колбы перемешивают в течение нужного для достижения адсорбционного равновесия времени, для чего, например, на сутки колбу ставят в механический взбалтыватель, затем содержимое колбы отстаивают и из осветленного раствора фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан, например, 75 мл раствора.

В части фильтрата (50 мл) определяют концентрацию реагента. После этого в колбу доливают 75 мл более крепкого раствора реагента из расчета получения в колбе второй из намеченных для испытания равновесных концентраций и снова ставят колбу на взбалтыватель. Операцию повторяют с несколькими концентрациями до тех пор, пока дальнейшее поглощение не прекратится или станет мало заметным.

Затем ставят еще одну серию опытов, в которой вместо взятых на анализ 75 мл раствора в колбу добавляют раствор реагента и чистой воды с таким расчетом, чтобы раствор в колбе стал менее концентрированным, и ставят колбу на взбалтыватель на то же время, что и в предыдущих опыта; берут 75 мл раствора для анализа, а в колбу снова доливают часть раствора и чистой воды (например, 50 мл). Так операцию повторяют до тех пор, пока не достигнут такой же (примерно) наиболее слабой концентрации, как и в первом опыте.

В результате таких опытов можно определить поглощение в зависимости от концентрации как при увеличении концентрации и связанных с ней процессов адсорбции, так и при уменьшении концентрации, когда поглощенное количество вещества с поверхности минерала должно переходить обратно в раствор (десорбция).

Если опыты производят не с чистой водой, а с раствором каких-то других реагентов, концентрация которых во всех опытах постоянна (например, щелочь, жидкое стекло или цианид), то добавляют не воду, а раствор с постоянной концентрацией этих реагентов.

Результаты опытов записывают в виде таблицы (табл. XV.1).

Таблица XV.1

Пример записи результатов опытов по адсорбции известняком (50 г) и десорбции олеиновой кислоты

Номер опыта	Продолжительность опыта, сутки	Количество олеиновой кислоты, мг					
		C_0	C_x	Адсорбция, г суммарное	Взято на анализ	Осталось после вытятия пробы O	Добавлено для следующего опыта, D
Адсорбция							
1	1	2,0	1,3	0,7	0,5	0,8	4
2	1	5,5	2,6	2,9	1,05	1,55	8
3	1	12,45	5,5	6,95	2,2	3,3	16
4	1	26,25	11,4	14,85	4,6	6,8	0
Десорбция							Десорбировалось
5	1	21,65	7,3	14,35	2,9	4,4	0,5
6	1	18,85	4,7	14,15	1,9	2,8	0,2
7	1	16,95	2,6	14,35	1,05	1,5	0,2
8	1	15,90	1,75	14,15	0,7	1,05	0,2
9	1	15,20	1,40	13,80	—	—	0,35

Примечание. $C_0 = \Gamma + O + D$ или $C_0 = \Gamma + C_x$, где C_x — равновесная концентрация.

Как видно из приведенных в таблице данных, поглощение олеиновой кислоты известняком — процесс не обратимый.

Определять поглощаемость реагента по одной навеске можно лишь тогда, когда в течение всех опытов на поверхности минерала никаких других реакций, кроме реакций с испытуемым реагентом, не происходит и когда поглощение реагента идет не до конца, а является функцией концентрации реагента в растворе. С сульфидными минералами, которые относительно легко окисляются с поверхности, опыты с одной навеской производить нельзя, и определять поглощаемость можно только, пользуясь многими одинаковыми навесками минерала.

Как отмечено выше, статическим методом определяются равновесные концентрации C_x . Равновесие во многих случаях наступает через длительный промежуток времени — через сутки или даже через несколько суток. Для флотатора изучение таких концентраций не представляет практического интереса. Поэтому чаще приходится определять поглощение при концентрациях, устанавливающихся через некоторый промежуток времени, например через 1, 2, 5, 10 мин от начала опыта, т. е. в промежутки времени порядка тех, которые имеют место в практике флотации. При постановке этих опытов приходится определять зависимость поглощения от динамически равновесных концентраций. Определение производится по первому методу.

Результаты опытов можно представить графически в виде изотермы поглощения. Для построения изотермы по абсциссе откладывают C_x — остаточную или начальную концентрацию, а по ординате Γ — количество поглощенного реагента на данную навеску, на 1 г минерального порошка или г/т. Такая кривая показана на рис. XV.1. По характеру изотермы можно судить о механизме адсорбции.

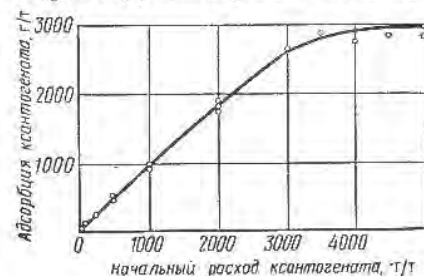


Рис. XV.1. Кривая поглощения ксантогената углистыми сланцами

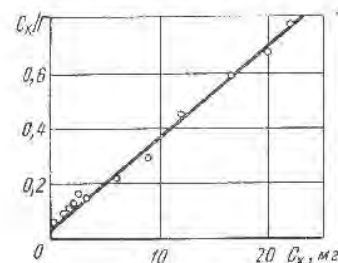


Рис. XV.2. Изотерма поглощения ксантогената углистыми сланцами

Как известно, адсорбция на однородной поверхности характеризуется уравнением Лэнгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{\gamma C}{1 + \gamma C}, \quad (\text{XV.1})$$

где Γ_{∞} — предельное количество, которое может быть адсорбировано;
 γ — постоянная.

При «физической» адсорбции Γ зависит от концентрации независимо от того, каким путем получена концентрация C — путем ли перехода от слабых концентраций к более высоким или от высоких концентраций к слабым, так как адсорбционный процесс является обратимым. В этом случае изотермы адсорбции и десорбции совпадают.

Уравнение XV.1 можно представить в ином виде:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \gamma} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} C. \quad (\text{XV.2})$$

Это уравнение прямой линии. Если по абсциссе отложить значения C_x , а по ординате C_x/Γ , и если результаты опытов определяются данным уравнением, то должна получиться прямая линия (рис. XV.2). Как видно, зависимость Γ от C_x можно выразить прямой, проходящей через начало координат и являющейся касательной к изотерме адсорбции. Уравнение этой прямой

$$\Gamma = K \gamma C. \quad (\text{XV.3})$$

Уравнение (XV.3) получается из уравнения (XV.1), если отбросить в знаменателе член γC , который имеет при малых значениях C малую величину по сравнению с единицей. $K\gamma$ — постоянная величина, так как она является произведением двух постоянных величин. Для различных минералов и одного и того же реагента эта величина и является показателем активности поглощения реагента минеральной поверхностью.

Во флотации обычно приходится иметь дело с малыми концентрациями реагентов и поэтому можно полагать, что количество поглощенного собирателя прямо пропорционально его начальной концентрации.

Если поглощение реагента является химической обменной реакцией и может иметь объемный характер, а получающееся в результате поглощения реагента новое соединение обладает очень малой растворимостью и реакция поглощения (при малых концентрациях и малых объемах раствора реагента) идет до конца, то $\Gamma \approx C_0$. Такое явление должно иметь место при сульфидизации сернистым натрием, при добавлении цианида и др. В этих случаях остаточную концентрацию можно определить, если замер производить через короткие интервалы времени от начала реакции, измеряемые несколькими секундами или минутами.

Уравнение Лэнгмюра выведено для адсорбции на однородной поверхности. Минеральные же поверхности почти всегда неоднородны. Поэтому адсорбция и поверхностные реакции лучше могут описываться другими уравнениями, учитывающими характер неоднородности поверхности.

Адсорбция реагентов-собирателей и даже образование полимолекулярных поверхностных покрытий, например при сульфидизации окисленных минералов, хорошо выражаются уравнениями:

$$\Gamma = aC^{\frac{1}{n}} \quad (\text{XV.4})$$

или

$$\lg \Gamma = \frac{1}{n} \lg C + \lg a, \quad (\text{XV.5})$$

где Γ — количество адсорбированного вещества;
 C — концентрация;
 a и n — постоянные.

Уравнения (XV.4) и (XV.5) справедливы для любого постоянного интервала времени поглощения при всех концентрациях, т. е. являются уравнениями изохрон. Постоянные в уравнении каждой изохроны различны, и пользоваться этими уравнениями, например, для расчетов можно только тогда, когда известна закономерность изменения постоянных в зависимости от концентрации, времени и других факторов.

Уравнения (XV.3) и (XV.4) дают представление о природе или механизме поверхностного процесса и возможность количественно

оценить влияние различных факторов на поверхностное взаимодействие реагента и минерала.

В описанных методах определения поглотительной способности для отделения раствора от минерального порошка необходимо некоторое время, и трудно выдержать заданную продолжительность контакта минерала с реагентом.

Для определения поглощения можно пользоваться не перемешиванием минерального порошка с раствором, а динамическим методом — фильтрацией раствора через порошок. Фильтрация может быть произведена с любой скоростью в зависимости от толщины слоя минерального порошка и давления, под которым производится фильтрация.

На рис. XV.3 показан прибор, примененный Годеном и его сотрудниками для изучения адсорбции в потоке раствора, протекающего через порошок.

Раствор наливается в воронку 1, через зажим или край 2 поступает в фильтр Шотта 3 с порошком испытуемого минерала 4. Скорость фильтрации регулируется зажимом 5 и величиной вакуума в колбе 8, в которую через пробку 6 вставлен фильтр Шотта, соединенный с вакуумлинией 7.

Заливая в воронку растворы различной концентрации и фильтруя раствор через порошок заданное время, можно изучить кинетику адсорбции в зависимости от концентрации или других факторов (рН и т. д.). Воронку с раствором можно заменить обычной бюреткой. Продолжительность контакта раствора с порошком при изучении адсорбции динамическим методом можно задавать от 5 с и выше.

Недостаток динамического метода состоит в том, что при фильтрации раствора через порошок ионы, вытесняемые с поверхности порошка, вымываются и их влияние на адсорбцию ионов из раствора устраняется, что не соответствует реальным условиям флотации. Кроме того, если раствор фильтруется через высокий слой порошка и протекает медленно, то концентрация реагента в различных слоях порошка может быть по высоте неодинакова. В этом случае адсорбция будет функцией положения слоя по высоте. Чтобы избежать этого, надо брать достаточно тонкий слой порошка.

Для определения адсорбции флотационного реагента одновременно несколькими минералами О. С. Богдановым, Н. С. Михайловой и др. [17] предложен прибор, показанный на рис. XV.4. Адсорбционная колонка состоит из двух ячеек 1, в которые помещают порошки исследуемых минералов. Дном колонок и их

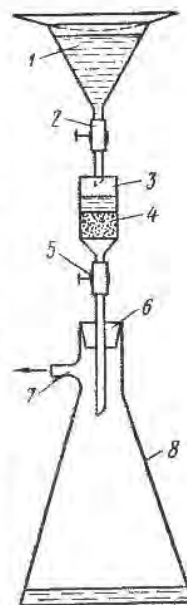


Рис. XV.3. Схема прибора Годена для определения адсорбции

крышкой служат пластинки 3 из пористого стекла с резиновыми уплотнениями 2. Как показано на рис. XV.4, б, через колонки может пропускаться один и тот же раствор несколько раз пагнетанием с изменением направления. Отсасывание путем создания вакуума нежелательно, так как в этом случае газ выделяется на поверхности минералов, что искажает результаты. Вначале через порошок пропускают несколько раз чистую (с определенным рН) воду, в которую переходят ионы с поверхности минералов, и таким образом устанавливается равновесие между поверхностью минералов и раствором. После этого в раствор вводят меченый реагент и снова циркулируют

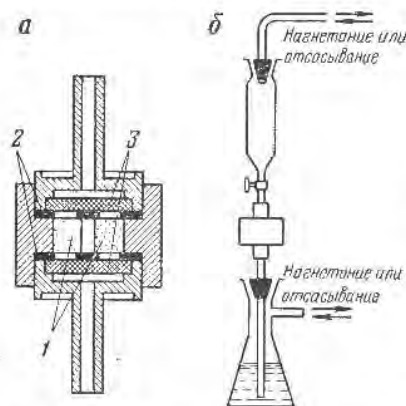


Рис. XV.4. Адсорбционная колонка: а — разрез колонки; б — схема установки с адсорбционной колонкой для проведения опытов

раствор соответствующее число раз. Затем раствор удаляют, порошок сушат и определяют их активность. При таком методе изучения адсорбции оба минерала находятся в одинаковых условиях, что позволяет изучать влияние различных факторов на адсорбцию или десорбцию реагентов в условиях, аналогичных флотационным. После определенного контакта с реагентами порошок можно в том же растворе подвергнуть флотации в маленькой флотационной машине, а затем определить активность продуктов флотации.

Если известны количество реагента, поглощенного навеской минерального порошка, и удельная поверхность порошка, то можно определить толщину и плотность покрытия реагентом поверхности порошка. Нужно отметить, что все эти вычисления носят несколько качественный, или условный, характер, так как точно определить поверхность трудно и активность отдельных участков поверхности неодинакова. Последнее положение имеет большое значение для сульфидов, окислению которых увеличивает неоднородность их поверхности, особенно вследствие резкого возрастания поглотительной способности углов, ребер, краев трещин и царапин в связи с их большей окисленностью. По расчету может оказаться, что пленка реагента на поверхности минерала мономолекулярная, насыщенная или ненасыщенная, на самом же деле покрытие может быть пятнистым и на более активных местах — полимолекулярным.

Для определения степени покрытия, выражаемой в мономолекулярных слоях и в процентах от мономолекулярного покрытия, нужно знать площадь, которую может занять адсорбируемый ион на поверхности минерала при полном покрытии поверхности мономолекулярным слоем.

По данным А. Б. Таубмана, при плотной упаковке в конденсированных слоях на одну молекулу приходится следующие площади, $\text{\AA}^2$:

н-алифатические кислоты	20,5
то же, спирты	21,6
» амины	20,5

На поверхности воды

	Кислоты	Спирты	Амины
Алифатический ряд	30,5	28,5	30
Ароматический ряд	30,0	28,5	28

Принимают, что бутиловый аэрофлот занимает площадь $70 \text{\AA}^2$, а бутиловый ксантогенат $37 \text{\AA}^2$, этиловый ксантогенат $29 \text{\AA}^2$ и т. д. Толщину покрытия в монослоях вычисляют по формуле

$$n = \frac{GNS_m}{MS}, \quad (\text{XV.6})$$

где G — адсорбция в граммах на грамм минерала;
 N — число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{17}$);
 S_m — площадь, занятая одной молекулой реагента, см^2 ;
 M — молекулярная масса реагента;
 S — удельная поверхность минерала, см^2 .

§ 2. Изучение кинетики адсорбции

Изучение кинетики адсорбции и десорбции реагентов может сыграть большую роль для познания процесса флотации минералов.

При изучении скорости поверхностных реакций применительно к условиям флотационного процесса можно использовать те же методы, которые применяют в физической химии при изучении скорости химических реакций. Для этой цели берется навеска минерала (какого-либо одного класса) и перемешивается с определенным объемом раствора реагента такой концентрации, чтобы при принятом объеме и времени контакта оставалась удобная для анализа концентрация реагента в растворе.

Перемешивание для одной навески производится, например, 1 мин, после чего раствор быстро отделяют и анализируют. Другая навеска при тех же условиях перемешивается более длительное время, например 2 мин, третья — 5 мин и т. д. В результате ряда таких опытов, повторенных два-три раза с близко совпадающими результатами, выявляется зависимость изменения (убывания) концентрации во времени. Результаты можно представить графически, отложив по оси абсцисс время, а по оси ординат — остаточные концентрации C или количество поглощенного порошком реагента $G = C_0 - C$. Раствор от порошка отделяется обычно фильтрованием через бумажный фильтр на сухой стеклянной воронке в сухой стакан или отсасыванием водоструйным насосом через фильтр со стеклянной трубкой, помещенной в раствор с порошком.

В некоторых случаях пользуются непрерывным анализом раствора, например по электропроводности, если можно учесть изменение электропроводности не только от изменения концентрации испытуемого реагента, но и других ионов, поступающих в раствор в процессе поглощения испытуемого реагента, например в результате обменной реакции с ионами поверхности минерала.

При работе с радиоактивными изотопами можно определить поглощение реагента по анализу радиоактивности минерального порошка, обработанного раствором меченого реагента.

Результаты опытов позволяют установить скорость поглощения реагента. Опыты должны быть проведены при нескольких различных C_0 . На основании полученных результатов необходимо найти математически выраженные закономерности и определить константы скорости поверхностной реакции. Прежде всего нужно проверить, не подчиняется ли данная реакция уже известным закономерностям, путем построения графиков, выражающих уравнения скорости реакции, и вывода уравнений полученных кривых.

Если скорость поглощения определяется скоростью химической реакции, то это может быть реакция первого или второго порядка.

Реакция первого порядка выражается уравнением

$$\ln \frac{C_0}{C_0 - C} = kt, \quad (\text{XV.7})$$

где C_0 — начальная концентрация реагента, моль/л;

C — количество поглощенного минеральной поверхностью реагента за время t или убыль концентрации.

Формула (XV.7) представляет собой уравнение прямой, если по ординате отложить $\ln C_0/(C_0 - C)$, а по абсциссе t ;

k — постоянная скорости реакции, равная тангенсу угла наклона прямой.

Если, построив график по результатам опытов, получим прямую, то изучаемая реакция является реакцией первого порядка.

Для вычисления константы скорости реакции k можно воспользоваться известным соотношением

$$k = \frac{\ln 2}{\tau} = \frac{0,693}{\tau}, \quad (\text{XV.8})$$

где τ — промежуток времени, в течение которого прореагировала половина количества взятого реагента.

Уравнение скорости реакции второго порядка в интегральной форме для двух реагирующих веществ при равных концентрациях выразится уравнением прямой

$$\frac{C_0 - C}{C_0 C} = kt, \quad (\text{XV.9})$$

где $k = \frac{1}{\tau C_0}$;

C — остаточная концентрация за время t .

Как известно, скорость химической реакции при повышении температуры на 10°C возрастает примерно в два—четыре раза, и между константой скорости реакции k и температурой T имеется следующая зависимость:

$$\ln k = \frac{A}{T} + B, \quad (\text{XV.10})$$

где A и B — постоянные;

T — абсолютная температура.

Скорость реакций, определяемых диффузией, почти не зависит от температуры, так как при диффузионных процессах скорость изменяется примерно на 1—3% на 1°C . На скорость диффузионных процессов большое влияние оказывает интенсивность перемешивания. Поэтому при изучении скорости поглощения реагентов или скорости поверхностных реакций необходимо выявить влияние температуры и интенсивности перемешивания и по результатам произведенных опытов судить о механизме реакции.

Определив k_1 и k_2 при двух температурах T_1 и T_2 , можно определить так называемую энергию активации данной поверхностной реакции или адсорбции из уравнения

$$E = AR, \text{ кал/моль}, \quad (\text{XV.11})$$

где $R = 1,987$ кал;

$$A = \frac{2,303 \lg \frac{k_1}{k_2}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}. \quad (\text{XV.12})$$

При вычислении энергии активации E и C могут быть выражены в любых единицах, время t — в секундах.

Чем меньше энергия активации, тем легче протекает данная поверхностная реакция или адсорбция при низких температурах.

Аналогично можно вычислить и энергию активации процесса десорбции. Для этого надо провести ряд опытов по определению кинетики десорбции реагента при различной температуре. Для каждого опыта сначала производится адсорбция, например собирателя, в одинаковых условиях. Затем навеска порошка отделяется от раствора декантацией и фильтрованием переносится в воронку Шотта или колбу с определенным во всех опытах постоянным объемом воды, например 200 мл с постоянным рН, и перемешивается некоторое время при заданной температуре, поддерживаемой термостатом. Затем навеска снова обезвоживается и на порошок определяется количество оставшегося реагента (опыты производят с радиоактивными изотопами). Обычно кинетику десорбции определяют теми же уравнениями, что и кинетику адсорбции.

В ряде случаев кинетика адсорбционных явлений и химических поверхностных реакций с флотационными реагентами хорошо

описывается уравнениями кинетических изотерм, характеризующими кинетику адсорбции газов на неоднородных твердых поверхностях,

$$F = at^{\frac{1}{n}} \quad (\text{XV.13})$$

или

$$\lg F = \frac{1}{n} \lg t + \lg a, \quad (\text{XV.14})$$

где F — количество вещества, адсорбированного твердой поверхностью;
 t — время контакта;
 a и n — постоянные.

Константа скорости реакции или адсорбции в этом случае $k = a/n$.

Если построить график, отложив по оси ординат $\lg F$, а по оси абсцисс $\lg t$ в одинаковом масштабе, то $1/n$, равное тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс, можно найти по графику; a — определяется после подстановки n в уравнение изотермы, если определено F за время t . По величине $1/n$ можно судить и о характере поверхностной реакции: если $1/n \approx 0,5$, то скорость поверхностного явления определяется диффузией; значение $n \leq 0,37$ свидетельствует о наличии активированной адсорбции.

§ 3. Применение специальных методов исследования

Использование меченых атомов. Изучение кинетики ряда явлений действия реагентов во флотации затруднено отсутствием чувствительных и быстрых методов определения малых концентраций флотационных реагентов в растворе или на разделе фаз.

Для изучения явлений, связанных с флотацией, можно пользоваться в качестве индикаторов в первую очередь следующими изотопами: C^{14} с периодом полураспада 5100 лет с мягким β -излучением; S^{35} — период полураспада 87,5 дня с β -излучением; P^{32} — период полураспада 14,3 дня с β -излучением более жестким, чем у S^{35} .

При необходимости применяют Ca^{45} , Ba^{131} , Fe^{59} , Co^{60} , Ni^{59} , Sb^{124} , Zn^{65} и др.

C^{14} , P^{32} , S^{35} представляют наибольший интерес потому, что эти изотопы можно ввести в состав органических соединений флотационных реагентов — собирателей и вспенивателей, а также неорганических: Na_2CO_3 , Na_2S , H_2SO_4 и др.

Полученный меченый реагент, как например ксантогенат или аэрофлот, смешивают обычно с таким же немеченым веществом в таком соотношении, чтобы при минимальном расходе радиоактивного изотопа концентрация последнего была достаточна для определения малых концентраций смеси в растворе, например 0,1 мг/л.

Если определять интенсивность излучения такой смеси на счетчике (радиометрически), то она будет прямо пропорциональна концентраций данного реагента, в состав которого введен радиоактивный изотоп.

Активность раствора в зависимости от вещества можно определить различными методами. Если радиоактивный элемент при высушивании раствора не улетучивается, то точной микропипеткой берут, например, 0,1—0,05 мл раствора, переносят в центр гладкой (полированной) пластинки из плексигласа и высушивают в термостате или сушильном шкафу. Затем пластинку ставят под счетчик Гейгера — Мюллера так, чтобы пятно было в центре окна счетчика и на таком расстоянии, при котором будут производиться все остальные измерения.

Сульфаты органических соединений (с радиоактивной серой) не разлагаются, и к ним можно применить указанные методы. Ксантогенаты, аэрофлоты (дитиофосфаты), серпистый натрий и другие при сушке могут разлагаться и выделять сероводород, в результате чего может загрязняться счетчик и при высушивании не будет хорошей воспроизводимости определений. В этом случае приходится либо производить сушку при низких температурах (до 50—60° С), либо пользоваться другими методами. Например, разлагающееся вещество переводят в неразлагающееся соединение осаждением в виде нерастворимого соединения или в неразлагающееся соединение в растворе. Так, ион S^{2-} можно окислить и перевести в ион SO_4^{2-} , который не претерпевает изменений при сушке.

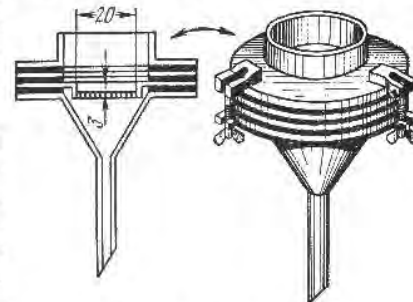


Рис. XV.5. Ультрафильтр

Вместо окисления ксантогенат можно осадить висмутом (О. С. Богданов и др.), серебром, ртутью, свинцом. Указанные металлы для осаждения можно взять в виде азотнокислых солей. Избыток их осаждают добавлением нерадиоактивного ксантогената, чтобы увеличить общий объем осадка до постоянной величины и обеспечить более полное осаждение радиоактивного ксантогената. Полученный осадок переносят на ультрафильтр. Ультрафильтры применяют для того, чтобы не потерять в фильтрате тонкие коллоидные частицы осадка. Ультрафильтр нужно изготовить так, чтобы кювета для измерений активности была использована для фильтрования и чтобы бумажный фильтр с осадком после сушки не пришлось вынимать для измерения активности и тем самым избежать потери вещества.

Для фильтрации следует применять мембранные фильтры, целлафильтры или ультратонкие фильтры.

Мембраны делают из коллодия, ацетилцеллюлозы и целлофана. Для придания мембране большей прочности ее можно приготовить непосредственно на фильтре, или на пористом днище воронки, или в виде мешочка по форме сосуда и т. д.

Один из видов ультрафильтра показан на рис. XV.5. Количество осадка должно быть не больше 3 мг на 1 см² поверхности фильтра

и сохраняться при всех измерениях постоянным. Чтобы обеспечить постоянство осадка, нужно всегда брать одно и то же количество соли осадителя.

В случае малых концентраций при осаждении получают коллоидный раствор. Тогда полезно добавить одну-две капли коагулятора, например треххлористого алюминия или алюминиевых квасцов. Пластины, кюветы и фильтр после каждой операции должны быть тщательно промыты спиртом, затем водопроводной водой и, наконец, дистиллированной водой.

При изучении поглощения минеральными порошками ксантогената, в случае сульфидизации сернистым натрием окисленной поверхности минералов тяжелых металлов и в ряде других случаев в растворах остаются коллоидные образования продуктов реакции, что делает невозможным определение вещества на поверхности минерала по остаточной концентрации раствора. Метод определения поглощения реагента по остаточной концентрации не пригоден для изучения кинетики образования поверхностных пленок на минеральных частицах, так как при отделении раствора фильтрованием трудно быстро отделить твердое от жидкого. В таких случаях целесообразнее определять активность минерального порошка. После пребывания порошка в растворе радиоактивного реагента в течение определенного интервала времени раствор быстро сливается, минеральный порошок смывается на фильтр (под вакуумом) и промывается всегда одним и тем же небольшим количеством воды (или спирта при неорганических соединениях радиоактивного изотопа) и сушится. Сухой порошок насыщается в кювету и разравнивается легким встряхиванием. Масса порошка при всех измерениях должна быть одинаковой. Промывание допустимо только тогда, когда растворимость поверхностного соединения на минеральных частицах очень мала. Еще проще контакт порошка с реагентом производить на фильтре быстрым фильтрованием раствора.

Для определения весового количества адсорбированного минеральным порошком реагента с примесью радиоактивного изотопа нужно выявить зависимость между количеством поглощенного вещества и числом импульсов счетчика, т. е. определить число импульсов на единицу массы поглощаемого вещества, например на 1 мг. Для этого нужно произвести несколько измерений с различными известными количествами поглощенного вещества, определить число импульсов в минуту, соответствующее данному количеству поглощенного реагента, и построить градуировочную кривую. Пользуясь этой кривой, можно определять по числу импульсов число миллиграммов реагента, адсорбированного порошком.

Определение поглощения реагента по радиоактивности минерального порошка дает возможность работать с малыми навесками минерального порошка при малых объемах жидкости, малых концентрациях реагента и изменять продолжительность контакта порошка с раствором до секунд, что очень важно при изучении кинетики процессов.

Количество реагента на поверхности порошка для построения градуировочной кривой можно определить следующим методом. Навеску порошка смачивают определенным, малым объемом раствора реагента, высушивают и определяют активность порошка при разных количествах реагента.

Возможен и другой вариант. К навеске порошка добавляют определенный объем раствора реагента; затем после некоторого контакта добавляют осадитель реагента и остаток реагента переводят в осадок, перемешивают с порошком, фильтруют через плотный фильтр, высушивают порошок и определяют активность. Например, для осаждения аэрофлота можно применить CuSO_4 и др.

Так как активность раствора во времени изменяется, то при пользовании одним и тем же раствором и данной градуировочной кривой необходимо производить соответствующие пересчеты на ту активность, по которой построена градуировочная кривая.

Радиографию, как уже отмечалось выше, можно использовать при минералогическом анализе для определения минералов, обладающих как естественной радиоактивностью, так и наведенной, в частности обработкой реагентами с радиоактивным изотопом. В последние годы проведено много работ по применению радиографии для изучения действия флотационных реагентов на поверхность минералов [18]. Известно несколько видов радиографии, различающихся по способу контакта поверхности минерала с фотографической эмульсией и методу анализа автордиограмм.

Для частиц минералов с хорошей спайностью и крупностью выше 200 мкм, а также для шлифов применяется метод контрастной микроавтордиографии на фотопластинках. Для более мелких частиц (до 100 мкм) и частиц, не обладающих хорошей спайностью, применяется съёмная эмульсия, которая наносится на поверхность минерала. Для еще более мелких частиц применяется метод мокрой радиографии, при которой слой эмульсии толщиной 1 мкм готовится непосредственно на поверхности минерала.

Полную характеристику реагентного покрытия можно получить при совместном применении контрастной и следовой радиографии, при которой частица погружается непосредственно в расплавленную на фотопластинке эмульсию. Радиограмма будет характеризовать распределение реагента по периметру частицы. Однако возможности этого метода в указанной области ограничены оценкой распределения прочно адсорбированного реагента на поверхности минерала, так как при промывке значительная часть реагента, непрочно закрепленного в двойном электрическом слое, но играющего существенную роль при флотации, отмывается. При сушке без отмывки изменяется распределение ионов или молекул реагента в связи с неравномерным высыханием водной пленки, образованием капель при разрыве пленки и др. Кроме того, минеральная поверхность всегда имеет неровности, трещины и поры и в силу этого, даже если бы минеральные частицы не сушились, а в водной среде налагались на фотопластинку или пленку, при равномерном покрытии реагентом на

фотографии все равно должны получиться неравномерные отпечатки.

Поскольку флотация происходит обычно при перенасыщенном мономолекулярном слое, например собирателя, то и без радиографии ясно, что распределение не может быть равномерным.

Поэтому, хотя радиографию иногда и считают одним из наиболее точных и многообещающих методов, затраты на радиографию не окупаются ее результатами. Только в частных случаях, например для определения наличия окисленных участков на поверхности шлифа или кристалла галенита, т. е. для минералогического анализа с использованием радиоактивного ксантогената или хромата, радиография может быть полезна.

При изучении адсорбции газов радиография может дать более достоверные данные, чем при изучении адсорбции из растворов.

Для развития теории адсорбции имеет значение надежное определение энергии адсорбционной связи и исследование состояния вещества в адсорбционном слое. В этом отношении полезно наряду с получением изотерм адсорбции определить дифференциальные теплоты адсорбции, т. е. теплоты адсорбции при различной плотности адсорбционного слоя. Методика определения теплот адсорбции описана в работе [19].

При изучении состава поверхностных пленок можно использовать электрографию, а характер связи молекул в адсорбционном слое в ряде случаев удается установить с помощью инфракрасной спектроскопии. Однако и при использовании этих методов изучению подвергается поверхность, изъятая из раствора и подвергнутая сушке, т. е. поверхность, видоизмененная по сравнению с первоначальным состоянием ее в водной среде. Но в некоторых случаях и эти методы могут дать полезные данные.

Раздел шестой

ГРАВИТАЦИОННЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБОГАЩЕНИЯ. ПРОЦЕССЫ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ

ГЛАВА XVI

ГРАВИТАЦИОННОЕ ОБОГАЩЕНИЕ

§ 1. Схемы гравитационного обогащения

Гравитационное обогащение наиболее применимо для крупных и средних, а в некоторых случаях и для мелких классов. Выбор технологического режима и аппаратов зависит от класса крупности. Поэтому все схемы гравитационного обогащения включают предварительное грохочение материала.

В основе схемы гравитационного обогащения лежит фракционный анализ руды по классам крупности. При этом определяется необходимая полнота раскрытия минералов в процессе измельчения руды, возможность выделения обогащенных фракций на различных стадиях дробления и измельчения.

Для оловянных руд Е. В. Гуляихин разработал методику составления гравитационной схемы обогащения [1]. Пробы для фракционного анализа отбираются по схеме, показанной на рис. XVI.1. Фракции гравитационного анализа подвергаются химическому и петрографическому исследованию.

После макроскопической классификации фракций на петрографические группы рассчитывается распределение петрографических компонентов по фракциям плотности. Далее микроскопически изучаются факторы, определяющие распределение извлекаемого минерала и других компонентов руды. На основе полученных данных определяются границы разделения по крупности и по фракциям, обеспечивающие получение концентратов заданного качества при максимальном извлечении.

Для исследования руды на обогатимость с применением метода тяжелых суспензий крупность верхнего класса не должна быть меньше 25 мм. При этом масса пробы порядка 8 кг оказывается достаточной для получения достоверных результатов.

По опыту, сложившемуся в практике обогащения руд соответствующего типа, выбирается базисная схема обогащения (рис. XVI.2) [1]. Методы концентрации и технологические режимы подбираются для каждого класса крупности отдельно. Затем komponуются

несколько вариантов схем, которые опробуются экспериментально. Оптимальность выбранной схемы устанавливается сравнением ее показателей с полученными по базисной схеме.

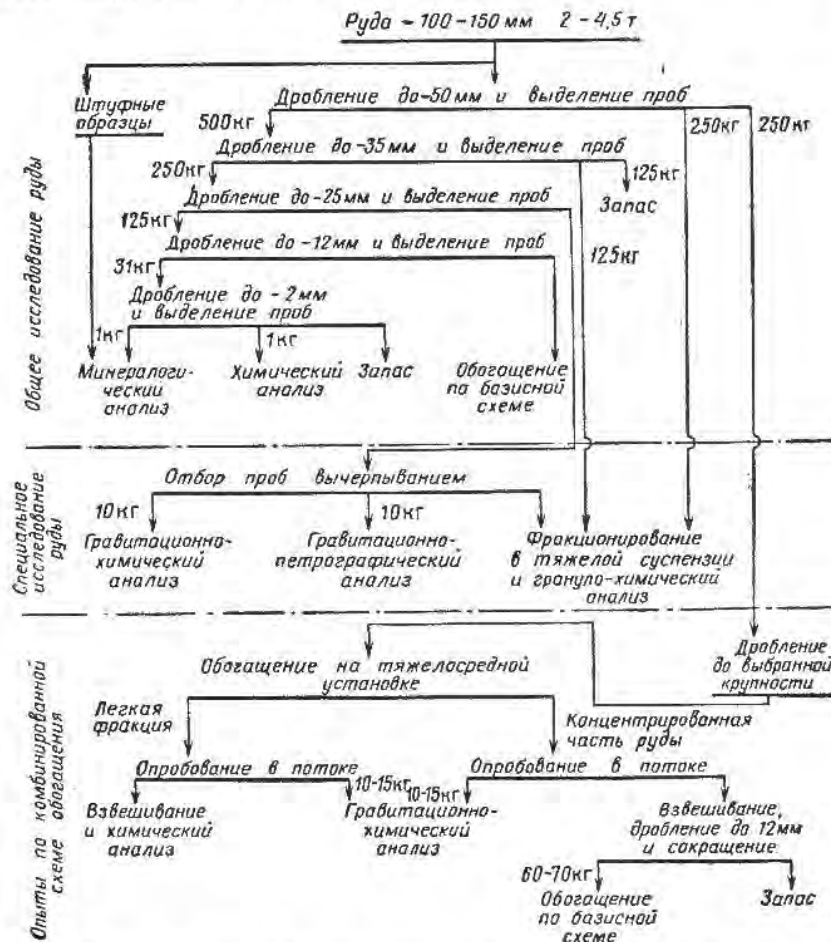


Рис. XVI.1. Операции технологического исследования руды для компоновки схемы гравитационного обогащения [1]

§ 2. Обогащение в тяжелых суспензиях

Приготовление утяжелителя. В качестве тяжелой суспензии в лабораторной практике применяют гранулированный ферросилиций, или свинцовый блеск, измельченный до 70—80% —43 мкм.

По внешнему виду суспензии легко определить, каких классов в ней недостаточно. Если суспензия быстро оседает и на ее

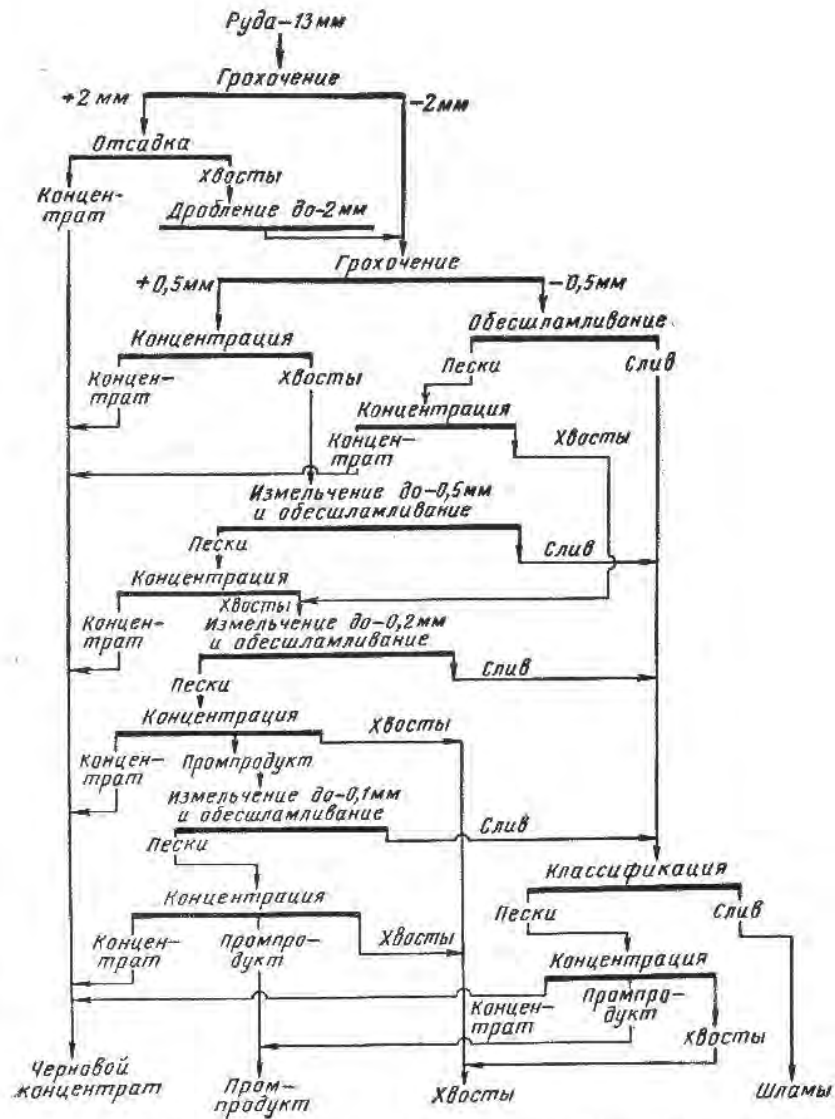


Рис. XVI.2. Базисная схема для исследования обогатимости касситеритовой руды [1]

поверхности образуется пленка воды, нужно добавить класс — 43 мкм. Если суспензия получается очень вязкой (сметаноподобной) и при плотности выше 2,9 капля суспензии не растекается по поверхности суспензии, то пужо добавить более крупные классы (+43 мкм).

Гранулированный ферросилиций марки СИ-15г-00 имеет крупность +0,01—0,1 мм. Для повышения его устойчивости добавляют 0,1% жидкого стекла и 2,5% (от массы утяжелителя) бентонита [2].

Для опыта готовят суспензию несколько большей плотности, чем необходимо в объеме, примерно в два раза больше, чем объем конуса. Достаточную массу сухого утяжелителя Γ определяют по формуле

$$\Gamma = \frac{B\delta_2(\delta_1 - 1)}{\delta_2 - 1}, \quad (\text{XVI.1})$$

где B — объем суспензии;

δ_1 — плотность суспензии;

δ_2 — плотность утяжелителя.

Количество воды находят как разность $B - \Gamma/\delta_2$.

Предельная плотность суспензии не должна превышать половины плотности утяжелителя.

Суспензию необходимо тщательно перемешать. Во время перемешивания черпаком берут в небольшую колбу пробу для определения плотности суспензии. Колбу наливают до краев (с переливом), обмывают снаружи, обтирают и взвешивают. Предварительно взвешивают колбу пустую, а затем с водой. Плотность суспензии δ_1 находят по формуле

$$\delta_1 = \frac{B - A}{B - A}, \quad (\text{XVI.2})$$

где A — масса пустой колбы;

B — масса колбы с водой;

B — масса колбы с суспензией.

Если плотность приготовленной суспензии не меньше намеченной для испытаний, то суспензию переливают в конус и перемешивают вращением мешалки. Так как в конусе неизбежно происходит некоторое расслоение, то нужно произвести контрольное определение плотности пульпы с помощью той же колбы. Проба суспензии берется из верхнего слоя на глубине 15—25 мм. Если плотность пульпы в конусе незначительно отличается от намеченной (в пределах 0,01—0,02), то приступают к опыту; если разница велика, то добавляют густую суспензию или воду, тщательно перемешивают и снова определяют плотность.

Определение механических свойств минеральных суспензий необходимо не только в процессе тяжелосреднего обогащения, но и при классификации, сгущении, транспортировании пульпы и т. д.

Эффективность обогащения в тяжелых суспензиях зависит от состояния среды разделения, которое наиболее полно характеризуется реологическими свойствами — вязкостью и предельным напряжением сдвига суспензии.

Тяжелые суспензии представляют собой структурированные системы, что связано с образованием в них сеток-структур [3, 4]. Для суспензий — это обратимо разрушаемые тиксотропные структуры коагуляционного происхождения. Резкое увеличение общей вязкости при структурировании суспензии объясняется появлением кроме обычной (ньютоновской) вязкости второй составляющей, называемой структурной вязкостью. Она обусловлена добавочным сопротивлением течению со стороны структурной сетки. Структурная вязкость в отличие от обычной аномальна, т. е. зависит от условий течения. Резко уменьшается при возрастании напряжения сдвига (или скорости) выше некоторого предельного значения, соответствующего разрушению структуры в потоке и определяющего прочность структуры, структурная вязкость снова возрастает при меньших скоростях течения или в покое (явление тиксотропии).

Математическое выражение составляющих вязкости можно проиллюстрировать на примере вязко-пластических сред, течение которых подчиняется закону Шведова—Бингама:

$$\tau = \tau_0 + \eta_{\text{пл}} \frac{dv}{d\tau}, \quad (\text{XVI.3})$$

где τ — действующее напряжение сдвига, дин/см²;

τ_0 — предельное напряжение сдвига, дин/см²;

$\eta_{\text{пл}}$ — пластическая вязкость, Пз;

$dv/d\tau$ — градиент скорости течения, с⁻¹.

Разделив все члены уравнения на градиент скорости, получаем выражение

$$\eta = \eta_{\text{ст}} + \eta_{\text{пл}}, \quad (\text{XVI.4})$$

где $\eta = \tau / \frac{dv}{d\tau}$ — общая вязкость системы, Па;

$\eta_{\text{ст}} = \tau_0 / \frac{dv}{d\tau}$ — структурная вязкость, Пз.

Если величина $\eta_{\text{пл}}$ здесь постоянна, как и в ньютоновских системах, то $\eta_{\text{ст}}$ является переменной величиной, зависящей от скорости течения и вызывающей аномалию общей вязкости.

Для слабоструктурированной среды (малая величина τ_0) при высоких градиентах скорости течения структурная вязкость невелика, и суспензия приближается к ньютоновской вязкой системе. При наличии прочной структуры (высокое значение τ_0) и небольшой скорости течения величина $\eta_{\text{ст}}$ резко возрастает и становится преобладающим компонентом общей вязкости ($\eta_{\text{ст}} \gg \eta_{\text{пл}}$).

Вязкость суспензий исследуется с помощью капиллярных или ротационных вискозиметров, а также методом падающего шарика.

Для определения скорости падения зерен v в среде измеряют путь h , пройденный за время τ ,

$$v = \frac{h}{\tau}.$$

Так как суспензии не прозрачны и визуальные методы наблюдения не пригодны, то используют следующие методы.

Электромагнитный метод [9]. Относительно крупное магнитное зерно, например стальной шарик или шарик из пластического немагнитного материала, внутри которого находятся стальные магнитные мелкие частицы или железные опилки, придающие шарiku в целом магнитные свойства, опускают в вертикальный сосуд с восходящим потоком суспензии (для предупреждения расслаивания). Сосуд проходит через две конические с переменной индуктивностью катушки, включенные дифференциально во вторичную обмотку трансформатора, рассчитанного на питание переменным током 127 и 220 В. Перед опытом схему настраивают на баланс с помощью реостата и катушки переменной индуктивности. При движении магнитного зерна в поле катушки с возрастающим количеством витков индуктивность изменяется в зависимости от положения магнитного зерна и соответственно меняется величина тока в диагонали с регистрирующим шлейфовым осциллографом. Лента осциллографа движется с заданной скоростью от 10 до 500 мм/с и позволяет записать как медленное, так и быстрое падение зерна.

Отсчет можно производить и по электросекундомеру, который включается и выключается при прохождении зерна через индукционные датчики [10].

На рис. XVI.3 показана установка для быстрого измерения вязкости одной и той же суспензии тремя методами [5, 6].

Вакуумный капиллярный вискозиметр состоит из мерного цилиндра 12 с капилляром радиусом 1,15 мм и длиной 39 см, дифференциального манометра 13, промежуточной емкости 14 и вакуум-насоса 15.

Ротационный вискозиметр включает вводимый в среду цилиндр 16, соединенный через поперечный стержень 17 упругими нитями с кольцом 18. Последнее с помощью крестовины из стальных пластин толщиной 0,2 мм приводится во вращение через вал и сменный шкив 19 от синхронного электродвигателя СД-54 20. В качестве датчиков служат тензосопротивления ПКВ-25-20, наклеенные на каждую пластину крестовины с обеих сторон и соединенные по схеме полного измерительного моста. Тензометрическая схема включает также трехканальный усилитель 11 ТДА-3, предназначенный для работы с тензодатчиками 10 на 120—600 Ом, и восьмিশлейфовый магнитоэлектрический осциллограф МПО-2 9. Градуировка прибора состоит в определении величины смещения шлейфа осциллографа под действием точно установленных значений пары сил. Нагрузки пересчитывают на вязкость по формуле

$$\eta = \frac{G(b^2 - a^2)}{4\pi h \omega a^2 b^2}, \quad (\text{XVI.5})$$

где G — пара сил, необходимая для вращения цилиндра с угловой скоростью $\omega = \pi t^{-1}$;

b — радиус неподвижного (внешнего) цилиндра ($b = 8,15$ см);

a — радиус вращаемого цилиндра ($a = 5,2$ см);

h — высота вращаемого цилиндра ($h = 21,5$ см).

После определения секундомером времени одного оборота цилиндра t и нагрузки G рассчитывают вязкость как $\eta = 0,078 Gt$. Градуировка проверяется опытами с жидкостями, имеющими известную вязкость.

При измерениях методом падающего шарика вязкость рассчитывают по результатам определения скоростей движения сферического

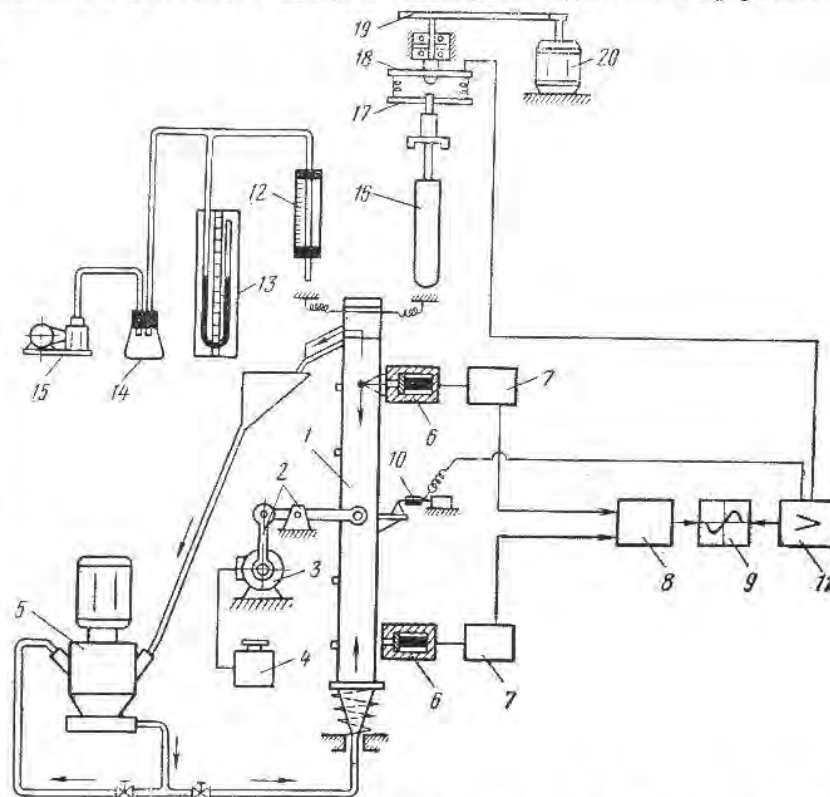


Рис. XVI.3. Установка для определения вязкости суспензий тремя методами

тела в трубе 1 с суспензией (см. рис. XVI.3). Для предотвращения расслоения в трубе создается восходящий поток суспензии с помощью насоса 5. Вибрация создается рычажным вибратором 2 через эксцентрик 3 от мотора 4. Положение шарика определяется радиометрическим способом. Система измерения скорости падения шарика состоит из двух радиометрических датчиков 6 (сцинтилляционные трубки П-349-2 с монокристаллами йодистого натрия), экранированных свинцовыми домиками толщиной 60 мм с коллиматорными щелями шириной 2 мм, двух блоков ВСП 7 (счет импульсов), фиксатора максимальной скорости счета импульсов 8 (интегрирующая приставка)

и осциллографа. Базовое расстояние (по высоте между коллиматорными щелями датчиков) 600 мм. Шарики диаметром 6 мм изготавливают из органического стекла, утяжеляют свинцом и активируют изотопом Co^{60} .

Опыты, поставленные на структурированных (с добавкой 1% бентонита) суспензиях плотностью от 2,75 до 3,55 г/см³, показали, что капиллярным методом надежно можно измерять вязкость при градиентах скорости, превышающих 80—100 с⁻¹. При более низких градиентах течение становится нестабильным и при 30—50 с⁻¹ прекращается полностью. Метод падающего шарика позволяет

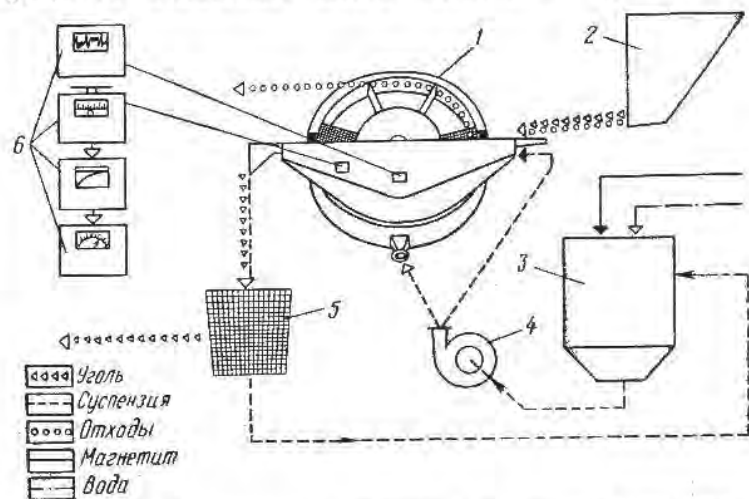


Рис. XVI.4. Установка для обогащения в тяжелой суспензии:
1 — сепаратор; 2 — бункер для угля; 3 — емкость для суспензии; 4 — насос;
5 — емкость для концентрата; 6 — регистрирующие приборы

измерять вязкость в пределах градиентов от 50—80 до 2 с⁻¹. Ротационный вискозиметр дает хорошо воспроизводимые результаты в пределах градиентов скорости менее 1 с⁻¹.

Для измерения истинной прочности структуры наиболее пригоден ротационный метод. Это необходимо учитывать при исследовании теоретических вопросов, связанных с поведением структурированных систем. С точки зрения возможности практического разделения руды градиенты, отвечающие полностью сохранившейся структуре, неприемлемы. Пределы градиентов капиллярного метода соответствуют движению крупных и тяжелых зерен руды. Условия разделения в реальных суспензиях мелкого и промежуточной плотности материала хорошо описываются методом падающего шарика.

Несмотря на известную условность реологических параметров, получаемых методом падающего шарика, для изучения технологических свойств тяжелых суспензий его следует считать наиболее объективным. Этот метод позволяет измерять скорость движения

тела в суспензии, суммируя все эффекты, возникающие при движении падающей частицы как в общем объеме среды, так и в зоне смывающего потока [5].

Установка для исследования по обогащению угля в тяжелой суспензии (рис. XVI.4) разработана И. А. Доброхотовой, Л. С. Зарубиным и В. В. Беловоловым.

Предварительные испытания обычно проводят в лабораторном конусе (рис. XVI.5).

Когда получена суспензия нужной плотности, то, не прекращая медленного движения мешалки, на поверхность суспензии насыпают слой руды, предварительно смоченной суспензией той же консистенции. Через несколько секунд плавающие куски руды вычерпывают с поверхности (на глубину куски руды) сетчатой ложкой. Если количество утопших кусков значительно, то после снятия кусков с поверхности той же ложкой вычерпывают утопшие куски и складывают отдельно от легкой фракции.

После этого содержимое конуса снова перемешивают ложкой или мешалкой и снова загружают руду на поверхность суспензии в конусе при медленном движении мешалки. Если на дне конуса накопится значительное количество тяжелых кусков и движение мешалки затруднено, то после снятия с поверхности плавающих кусков содержимое конуса выпускают через нижнее отверстие на сито с отверстиями 1 мм; оставшийся на сите продукт присоединяют к тяжелой фракции. Далее конус снова заполняют суспензией, после перемешивания измеряют плотность суспензии, если необходимо, доводят до нужной плотности и продолжают разделение пробы руды в конусе.

Плотность суспензии при первом разделении берут такой, чтобы выход легкой и тяжелой фракции был примерно одинаков. После того как вся взятая проба руды пропущена через конус, тяжелую фракцию еще раз пропускают через конус, но в суспензии большей плотности, чем в первый раз; легкую же фракцию пропускают в суспензии меньшей плотности. Например, если плотность первой суспензии была 2,7, то для разделения полученной тяжелой фракции можно взять суспензию плотностью 2,8, а для разделения легкой

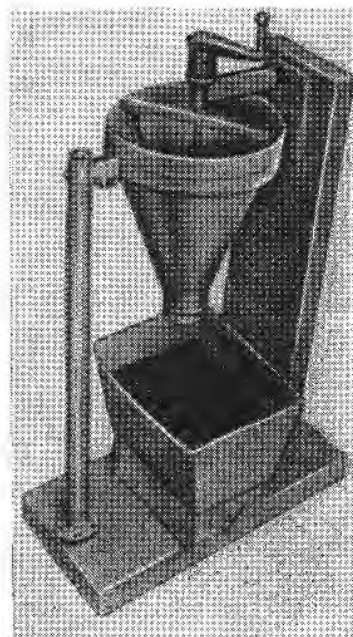


Рис. XVI.5. Лабораторный конус для разделения в тяжелой суспензии

фракции — плотностью 2,65 или 2,6. Какую суспензию лучше взять в каждом из указанных случаев, решают на основании макроскопического изучения руды и предварительного определения плотности наиболее характерных для данной руды кусков. В итоге разделения на конусе получают четыре фракции, которые промывают (отдельно) на сите водой для удаления налипшей суспензии, сушат, взвешивают и анализируют на цинковые металлы.

Вместо конуса можно использовать обычные ведра диаметром и высотой по 200 мм. Суспензию размешивают в одном из ведер деревянной лопаточкой или переливанием из одного ведра в другое. Затем доводят до определенной плотности, добавляя более плотную суспензию или воду.

В только что перелитую суспензию после хорошего перемешивания добавляют испытуемую руду и через 10 с сетчатой ложкой вычерпывают все непотонувшие куски. Суспензию снова переливают (или размешивают лопаткой) и добавляют новую порцию руды. Если в нижней части ведра накопилась тяжелая фракция, содержимое ведра перемешивают, переливают в другое ведро и после 10 с снимают всплывшие куски. После этого содержимое ведра переливают в другое ведро через сито (для отделения тяжелой фракции), а затем операцию разделения повторяют со свежими порциями руды. Всплывшую легкую и оставшуюся на сите тяжелую фракцию промывают водой, сушат, взвешивают и анализируют.

Повышение эффективности разделения в суспензии. На эффективность разделения угля и руд оказывает наибольшее влияние предельное напряжение сдвига, а не вязкость суспензии. В то же время замечено, что загрязнение суспензии шламами порядку с довольно существенным увеличением пластической вязкости особенно резко повышает именно предельное напряжение сдвига. Влияние шламов на реологические свойства суспензии в значительной мере зависит от их природы. Если содержание в рабочей суспензии относительно инертных примесей (породные, угольные шламы и т. п.) достигает иногда весьма значительных величин (до 25%) без резкого ухудшения реологических свойств, то добавка легконабухающих глин (типа бентонита) даже в небольших количествах (до 2%) может привести в результате структурирования к полной потере суспензией текучести.

Разработанная П. А. Ребиндером теория механизма образования и разрушения структуры дисперсных систем [3] позволяет наметить два принципиальных пути улучшения свойств тяжелых суспензий: физико-химическое воздействие на суспензию (добавка реагентов) и физическое воздействие (вибрация суспензии).

Для магнетитовых суспензий, содержащих шламы, наиболее эффективными являются неорганические реагенты — гексаметафосфат натрия и жидкое стекло. Полезное действие оказывают также следующие органические вещества: сулькор, лигнин, полифенольный лесохимический полизититель вязкости. Эти реагенты при концентрации 0,2—1 г/л существенно улучшают физико-механические свойства

магнетитовой суспензии (вязкость снижается на 17—26%, предельное напряжение сдвига на 50% и более) [4].

Разработанный Г. Д. Красновым метод низкочастотных вибраций позволяет ускорить процесс обогащения благодаря разрушению структур при одновременном повышении кинетической устойчивости объема суспензий.

Влияние вибраций можно исследовать на установке Г. Д. Краснова (рис. XVI.6) [6].

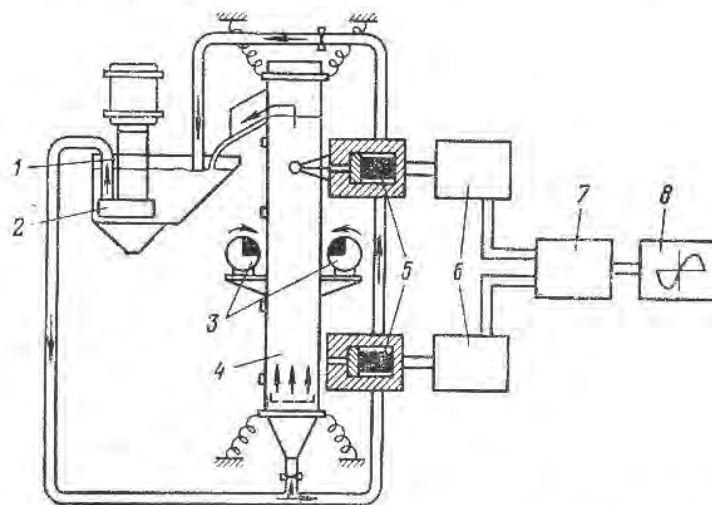


Рис. XVI.6. Установка для исследования скорости наделения частиц под действием вибрации

Она состоит из сварной объемной рамы, снабженной полками для размещения датчиков радиометрической схемы и электродвигателей вибратора. Внутри рамы на резиновых амортизаторах подвешена стальная труба 4 диаметром 82 мм, имеющая в верхней части патрубок для слива суспензии, а также отростки для отбора проб суспензии и илломинаторы. В средней части к трубе приварены полки для размещения вибраторов 3.

Для создания восходящего потока в сборной коробке 1 установлен вертикальный погружной насос 2.

Два инерционных дебалансных вибратора с жестко скрепленными корпусами при синхронном вращении дебалансов в противоположные стороны представляют вместе один двухмассный инерционный вибратор самобалансного типа. Горизонтальные составляющие центробежных сил, возникающих при синхронном вращении дебалансов, действуют в противоположные стороны и взаимно уравниваются. Вертикальные составляющие суммируются и образуют значительную возмущающую силу.

Радиометрическая схема для измерения скорости падения радиоактивных шариков включает: два датчика 5, в качестве которых можно использовать сцинтилляционные трубки П-349-2 (для того чтобы избежать регистрации промежуточных положений меченого шарика, датчики экранируют свинцом толщиной 60 мм; ширина коллиматорной щели равна 2 мм); блоки ВСП 6, работающие в паре со сцинтилляционными трубками; измерители скорости счета импульсов 7, осциллограф 8.

Моменты прохождения шарика мимо двух датчиков фиксируются на одном шлейфе осциллограммы. Для опытов изготавливают из органического стекла шарики диаметром 4 мм. В каждом шарике высверливают углубление, в которое вкладывают небольшой (около 1 мм) отрезок проволоки радиоактивного Co^{60} и кусочек свинца для утяжеления шарика.

§ 3. Отсадка

Отсадка применяется для обогащения углей и руд. Хорошие результаты при обогащении руд получают, если разница в плотности разделяемых компонентов не меньше единицы. Если по кривым обогатимости видно, что при плотности одного компонента основная масса концентрируется во фракциях плотностью выше $\delta_1 + 1$, то отсадка применима.

Для руд крупных классов $-25+6$ мм при суточной производительности фабрики свыше 100 т обогащение в тяжелых суспензиях экономически эффективнее, чем отсадка. Поэтому в нормальных условиях испытанию на обогатимость отсадкой целесообразно подвергать материал -3 мм.

Отсадке подвергают классифицированный и неклассифицированный материал. Классификацию производят на ситах. В качестве критерия применимости отсадки может служить коэффициент равнопадаемости, который должен быть не менее 1,25. Коэффициент равнопадаемости e вычисляют по формуле

$$e = \frac{d_1}{d_2} = \frac{\delta_2 - 1}{\delta_1 - 1}, \quad (\text{XVI.6})$$

где d_1 и δ_1 — соответственно диаметр зерен и плотность легкого минерала;

d_2 и δ_2 — соответственно диаметр зерен и плотность тяжелого минерала.

Пользуясь коэффициентом равнопадаемости, подбирают сита, на которых нужно рассеять пробу для отсадки по классам. Например, пустая порода — кварц $\delta_1 = 2,65$, а тяжелый минерал — вольфрамит $\delta_2 = 7,2$; коэффициент равнопадаемости

$$e = \frac{7,2-1}{2,65-1} = 3,8 \approx 4.$$

В приведенном примере отношение диаметров отверстий порядковых сит, на которых нужно рассеять пробу, равно 4. Если, например, проба для испытания имеет крупность -10 мм, то ее нужно разделить на классы $-10+2,5$ мм; $-2,5+0,6$ мм и $-0,6+0,15$ мм. Практически не всегда имеются сита с отверстиями, равными вычисленным. Поэтому приходится брать имеющиеся сита, по размеру близко подходящие к вычисленным. Каждый из полученных классов взвешивают для определения выхода.

Для каждого класса вычисляют v_0 — конечную скорость, мм/с свободного падения в воде наибольшего зерна легкого минерала диаметром d и плотности δ по формуле

$$v_0 = 92 \sqrt{d(\delta - 1)}. \quad (\text{XVI.7})$$

При классифицированном материале скорость восходящей струи в сечении сита должна быть такой, чтобы струя могла разрыхлить слой руды и поднять вверх зерна легкого минерала. Для этого нужно, чтобы максимальная скорость $v_{\max}$ движения диафрагмы (или поршня при поршневой машине) была равна или больше скорости стесненного падения наибольших зерен легкого минерала:

$$v_{\max} \geq \frac{0,3v_0}{\beta} \leq \frac{\pi r n}{30}, \quad (\text{XVI.8})$$

где β — коэффициент, равный отношению площади диафрагмы (поршня) к площади решета;

r — эксцентриситет;

n — частота вращения эксцентрика, об/мин.

Зная r , можно определить n ; эксцентриситет r зависит от крупности материала, что видно из следующих данных:

Диаметр зерна, мм	Ход поршня 2r, мм
16	12,7
8	9,5
2	4
0,9	4

Для проведения опытов по отсадке необходимо иметь лабораторную отсадочную машину, гидравлический пульсатор Механобра или ручную отсадочную машину.

Гидравлический пульсатор Механобра показан на рис. XVI.7. На нем можно изменять величину перемещения диафрагмы 3 (рис. XVI.8) от 0 до 8 мм и число колебаний до 1500 в минуту. Величина хода изменяется эксцентриком 2, а число ходов — вариатором скорости. При предварительных испытаниях отсадка производится в съемных стеклянных цилиндрах 1, имеющих сетку 4. При работе с тощим материалом на сетку наносят постель, навеску испытуемого материала загружают в стеклянный цилиндр на постель. Под сетку через патрубок 5 подведена вода, количество которой можно регулировать. По окончании опыта подрешетный продукт разгружают через кран 6.

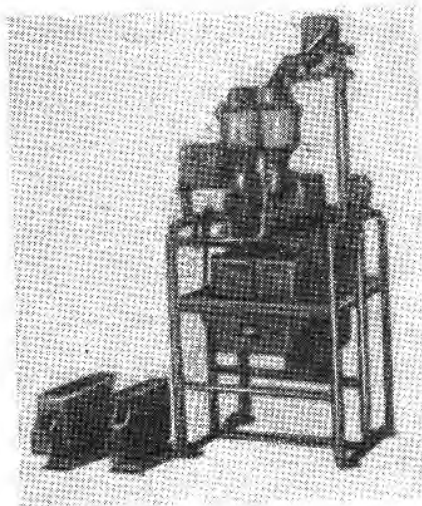


Рис. XVI.7. Общий вид установки гидравлического пульсатора Механобра

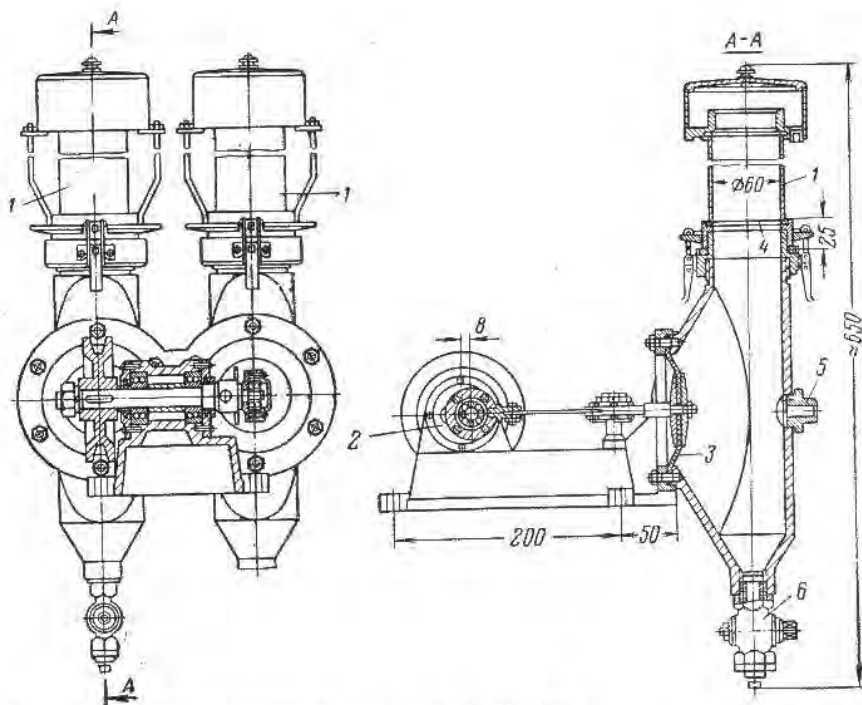


Рис. XVI.8. Гидравлический пульсатор Механобра

Применение стеклянных цилиндров дает возможность наблюдать процесс отсадки и быстро подбирать наиболее благоприятный ход диафрагмы и число пульсаций. После того как условия отсадки подобраны, стеклянные цилиндры можно снять и вместо них установить цилиндры или камеру на два отделения для проведения испытаний по непрерывному процессу.

Для разделения небольших проб при минералогическом анализе, поисковых работах в лаборатории или в геологических партиях может быть полезной ручная отсадочная машина (рис. XVI.9). Она состоит из склянки 1 с широким горлом диаметром около 90 мм и

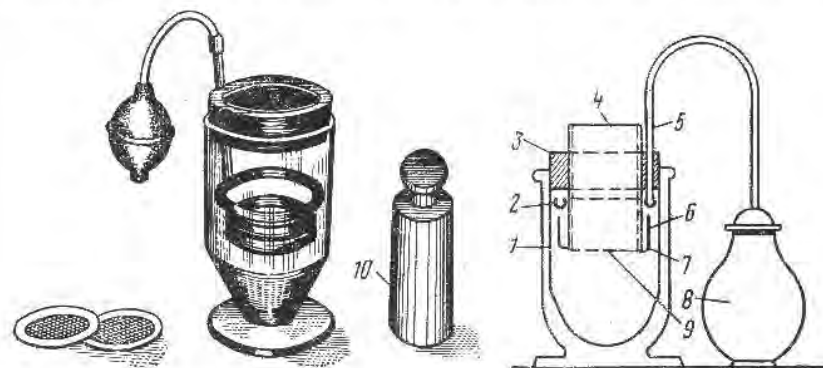


Рис. XVI.9. Ручная отсадочная машина (по Грюндеру)

высотой 200—250 мм. В склянку вставляется стеклянный или пластмассовый цилиндр 4 через пробку 3, плотно входящую в горло склянки. Цилиндр имеет внизу сетку 9, которая закреплена с помощью крючковых держателей 6 и резинового кольца 7.

Через пробку проходит трубка 5 с кольцом 2, охватывающим цилиндр и имеющим отверстия. Трубка соединена с грушей 8. Если в цилиндр налить воды и на сетку загрузить пробу испытуемого зернистого материала, то с помощью груши можно подобрать такое число пульсаций воды, при котором произойдет расслоение материала: тяжелые минеральные зерна будут в нижних слоях, а легкие в верхних. После расслоения материала цилиндр с пробкой вынимают, дают воде стечь, затем в цилиндр вставляют плотно входящий до слоя минеральных зерен деревянный стержень 10. Перевернув цилиндр, снимают сетку и послойно выдавливают материал из цилиндра. Разделив весь материал на определенное число фракций, отличающихся по составу, их анализируют.

Отсадку тонкого материала в такой машине можно производить с постелью из зерен, близких по плотности к зернам тяжелых минералов и разделяемому материалу. Тяжелые минеральные зерна, прошедшие через постель, собираются в склянке 1.

При укрупненных испытаниях классов различной крупности для определения частоты вращения и величины хода поршня или диафрагмы можно пользоваться графиком Я. И. Фомина (рис. XVI.10) [73].

Постель служит своего рода клапаном [11], который пропускает зерна тяжелых минералов и задерживает зерна легких.

Сетка решета при работе с постелью должна иметь отверстия, через которые могут пройти зерна тяжелого минерала, т. е. диаметр отверстий должен быть несколько больше диаметра крупных рудных зерен $d_{\max}$, но меньше зерен постели.

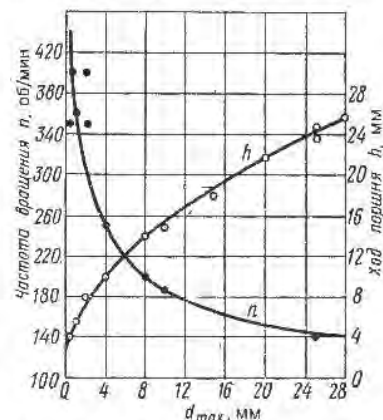


Рис. XVI.10. Зависимость между n , h и $d_{\max}$ материала при отсадке (по Я. И. Фомину)

При одном отделении сначала проводят опыт с более толстой постелью, выделяя чистый концентрат, а затем полученные хвосты пропускают еще раз при более тонкой постели, чтобы получить промпродукт и отвальные хвосты.

В общем случае толщина слоя постели зависит от крупности материала постели и должна составлять обычно два-три диаметра зерна постели. Чем выше слой постели, тем богаче хвосты и концентраты.

Высота слоя руды на решете контролируется на непрерывно работающей машине высотой сливного порога. На периодически действующей машине (например, на пульсаторе Механобра со стеклянными цилиндрами) берется определенная высота слоя руды и тем самым определенная навеска. Высота слоя не должна быть больше 100 мм (при крупности материала меньше 8 мм); она может быть доведена до 10 мм при непрерывном процессе с малой (меньше 1 мм) амплитудой колебаний и большим числом вибраций при густой пульпе.

Количество подрешетной воды можно определить по эмпирической формуле

$$L = 0,2v_0S, \quad (\text{XVI.9})$$

где L — расход воды, л/мин;

v_0 — конечная скорость падения наибольшего зерна тяжелого материала;

S — площадь решета, м^2 .

Чем мельче материал, тем меньше количество подрешетной воды. Количеством подрешетной воды регулируется скорость нисходящей струи. Фактическое количество подрешетной воды определяют замесом. Для этого открывают кран на трубке, подводящей воду в подрешетное отделение (другие источники подвода воды в камеру машины должны быть закрыты). Затем одновременно с засечкой секундомера подставляют под вытекающую из машины струю воды какой-либо сосуд. Через некоторое время сосуд быстро отнимают и одновременно останавливают секундомер. Количество воды измеряют мерным цилиндром. Если в сосуд за время t , с набегало A , л воды, то число литров воды в минуту

$$L = \frac{A \cdot 60}{t}. \quad (\text{XVI.10})$$

Кроме подрешетной воды, при непрерывной работе вода может подаваться с рудой на сито для регулирования скорости сноса пустой породы через порог. Общее количество воды за время опыта измеряется описанным выше способом или по наполнению отстойников определенного объема за время проведения испытаний.

Испытание некласифицированного материала производится при непрерывном процессе и наличии постели. Эти испытания можно провести на отсадочной машине (рис. XVI.11 и XVI.12).

Число ходов машины и величину хода выбирают на диаграмме по наиболее крупному зерну $d_{\max}$ пустой породы при соответствующем расходе воды и производят отсадку, выделив концентраты и хвосты.

Хвосты пропускают через сито с отверстиями размером $d_{\max}/e$. Просев еще раз пропускают через отсадочную машину, подобрав предварительно условия по зерну $d_{\max}/e$ и получают вторые концентраты и хвосты. Если хвосты не крупнее 0,5 мм ($d_{\max}/e \leq 0,5$ мм), то их обогащают на сотрясательном столе. Если хвосты крупнее 0,5 мм, их предварительно просеивают через сито $d_{\max}/e^2$ и подрешетный продукт обогащают на столе. Все полученные продукты

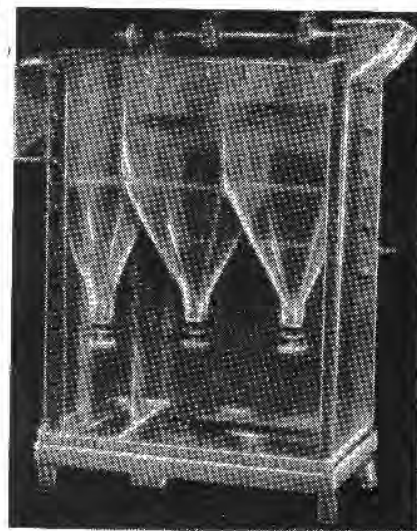


Рис. XVI.11. Отсадочная машина ЦПИГРИ

анализируют: если крупные классы хвостов с сит $d_{\max}/e$ и $d_{\max}/e^2$ не являются отвальными, то их додрабливают и еще раз обогащают.

Скорость загрузки материала во время опыта при непрерывном питании и разгрузке хвостов должна приближаться к практической на промышленных машинах. Обычно скорость загрузки материала должна соответствовать производительности машины при материале крупнее 1 мм около 1 т/ч, а при материале — 1 мм — около 250 кг/ч на 1 м² решета [7].

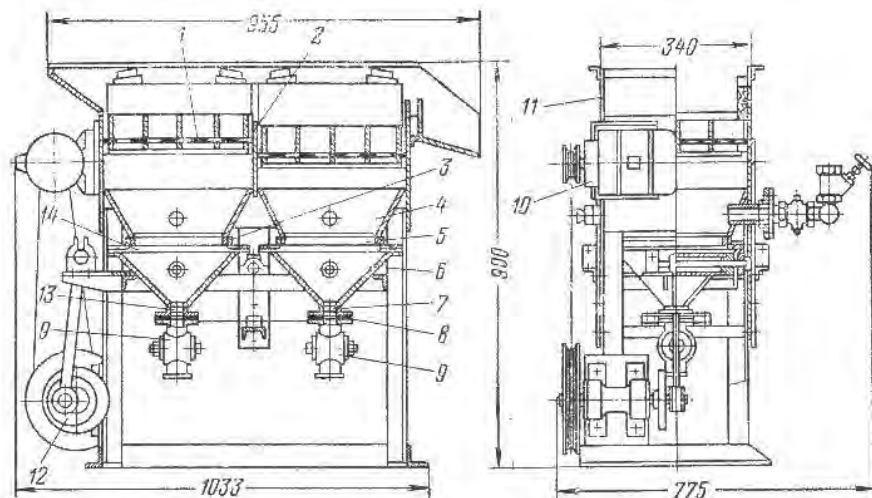


Рис. XVI.12. Двухкамерная лабораторная отсадочная машина Мохнобра:

1 — неподвижные ситы; 2 — вертикальная междукламерная перегородка; 3 — хомуты; 4 — нижняя коническая часть камер; 5 — цилиндрический обод; 6 — коническое днище; 7 и 13 — патрубки; 8 — прокладка; 9 — разгрузочные карманы; 10 — электродвигатель АОД-31-4; 11 — металлический корпус машины; 12 — эксцентрик; 14 — резиновая диафрагма

В итоге проведения опытов при непрерывном процессе получится пять-шесть фракций, которые анализируют в отдельности. Навеска для испытаний при непрерывном процессе зависит от содержания полезного компонента и крупности материала и должна быть в пределах 5—10 кг. Если выход концентрата велик (богатая руда), то опыт прерывают для разгрузки накопившегося концентрата; после разгрузки опыт продолжают снова.

При детальном исследовании изучается влияние на результаты отсадки ряда факторов: величины хода поршня, числа его ходов, количества подрешетной воды и др. Для выяснения влияния количества подрешетной воды ставятся опыты с расходом воды (в литрах в 1 мин) на 1 м² сетки: 0, 50, 100, 150, 200 и 300.

§ 4. Обогащение на плоскости и в струе

Концентрационные столы применяют для обогащения руд и россыпей крупностью 4 мм. Более высокие технологические показатели обогащения можно получить при предварительной гидравлической классификации руды на ряд классов по равнопадаемости.

Концентрационные столы имеют малую удельную производительность и требуют больших площадей для установки, поэтому они в настоящее время для первичного обогащения почти не применяются. Их вытеснили винтовые и струйные сепараторы.

Испытания обогатимости на концентрационном лабораторном столе, дека которого показана на рис. XVI.13, можно производить с материалом крупностью — 2 мм.

На рис. XVI.14 показаны основные размеры лабораторного стола Мохнобра. Стол предназначен для обогащения материала крупностью — 3 мм; производительность стола до 50 кг/ч; величина хода деки регулируется в пределах 8—16 мм; число ходов в минуту 300, 370, 430; наклон деки от 0 до 10°; расход воды до 0,5 м³/ч.

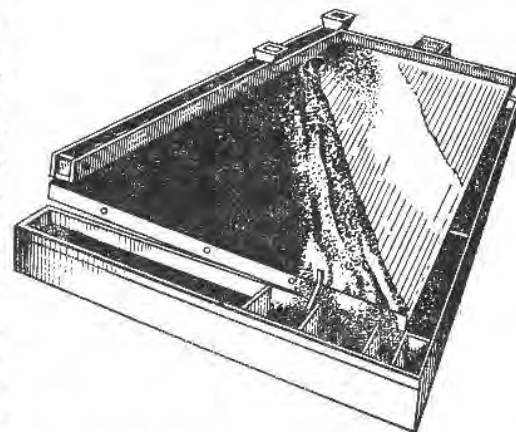


Рис. XVI.13. Расположение веера на концентрационном столе

Обогащению может подвергаться классифицированный и неклассифицированный материал. Обогащение классифицированного материала обеспечивает лучшие результаты, но так как обогащение неклассифицированного материала проще, то полезно провести испытания и с неклассифицированным материалом.

Классификация производится по крупности на ситах или по равнопадаемости чаще всего на трубных классификаторах (рис. XVI.15). Количество воды Q , необходимое для создания восходящего потока, определяется по сечению трубки S , см² и скорости свободного падения v_0 , см/с, выделяемого в слив наибольшего или граничного зерна:

$$Q = Sv_0 \cdot 60, \text{ мл/мин}; \quad (\text{XVI.11})$$

$$S = \frac{\pi D^2}{4}, \quad (\text{XVI.12})$$

где D — диаметр трубки, см.

Когда материал расклассифицирован, сотрясательный стол подготавливают для испытаний.

Прежде всего с помощью счетчика по частоте вращения приводного шкива стола проверяют число качаний стола, которое должно быть равным 275—325 в 1 мин. Величину хода стола порядка 10—16 мм проверяют так же, как величину хода поршня у отсадочной машины. Для этой цели сбоку к деке стола прикрепляют карандаш острием вниз, пускают стол; под карандаш подводят и неподвижно

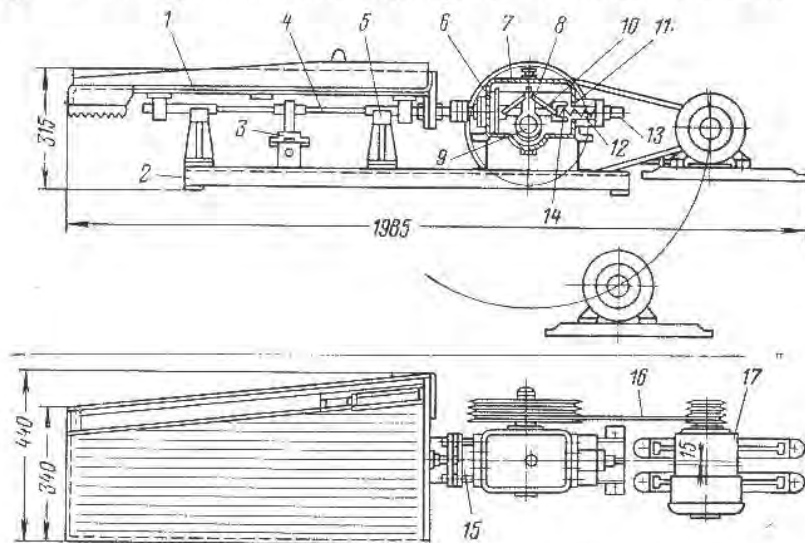


Рис. XVI.14. Концентрационный лабораторный стол Механобра:

1 — дека; 2 — рама-основание; 3 — поворотное устройство; 4 — шток; 5 — опорные стойки; 6 — винт; 7 — ползунок; 8 — шатун; 9 — вал; 10 — сухари; 11 — корпус приводного механизма; 12 — пружина; 13 — регулировочный винт пружины; 14 — траверса; 15 — тяга; 16 — клиноременная передача; 17 — электродвигатель АОД-31-4

устанавливают листок бумаги так, чтобы карандаш прочертил на нем линию; повторив эту операцию несколько раз, измеряют полученные отрезки. Среднеарифметическое из длины отрезков равно длине хода стола. Если этот же листок двигать перпендикулярно направлению движения стола в течение отрезка времени, отмеченного секундомером, то число вершин зигзагов с одной стороны равно числу ходов стола за время, отмеченное секундомером.

При лабораторных испытаниях ход стола должен быть таким, чтобы было обеспечено заметное продвижение всех частиц в направлении к разгрузочному концу стола. Для проверки этого всю деку стола смачивают водой, наносят на нее небольшое количество испытуемого материала и наблюдают характер перемещения всех частиц (все частицы должны быть в воде). Если некоторые частицы задерживаются или перемещаются очень медленно, то ход стола

увеличивают и снова проверяют движение частиц. Если перемещение частиц происходит слишком энергично, ход стола убавляют. При подборе величины хода и частоты вращения в зависимости от крупности материала можно пользоваться диаграммой, приведенной на рис. XVI.16 [8].

После проверки частоты вибрации и хода стола пускают, тщательно промывают деку водой и очищают щеткой, направляя всю загрязненную

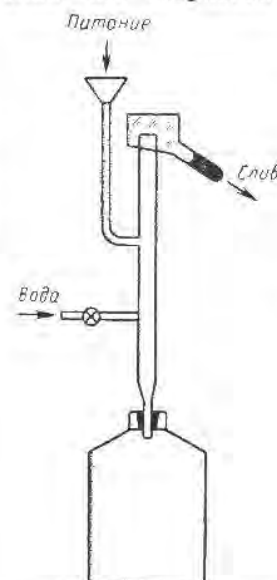


Рис. XVI.15. Колонка для гидравлической классификации

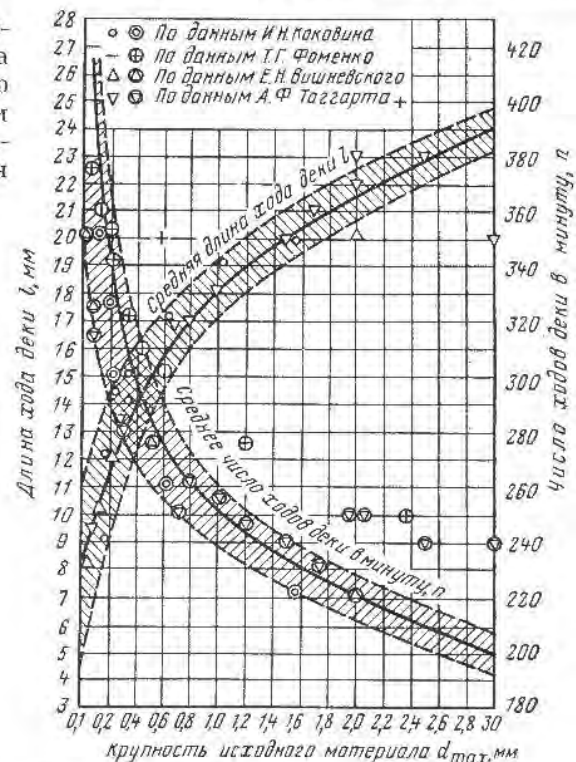


Рис. XVI.16. Рекомендуемая длина и число ходов деки стола в зависимости от крупности материала (по Исаеву)

к разгрузочному концу. Затем промывают приемные желоба для концентратов и хвостов, устанавливают одну приемную коробку под разгрузочный конец для концентратов и другую — под разгрузочную сторону для хвостов. Эти коробки имеют в верхней части отводы (по одному), на которые надеваются планги для отвода избытка воды из приемных коробов в особые баки. Целесообразно иметь несколько коробок, которые можно установить в приемных коробах одна возле другой для приема и выделения продуктов со стола по фракциям. В разгрузочном конце для концентратов достаточно установить две коробки (для концентрата и промпродукта). В хвостовом желобе, начиная от коробки для концентратов, устанавливают одну возле другой две или три коробки для песковых фракций хвостов.

Тонкая часть хвостов будет сливаться в общий хвостовой желоб, а самые тонкие шламы со сливом из хвостового желоба соберутся в баке и должны быть высушены отдельно. Соседние края коробок для фракционного сепарирования продуктов со стола перекрываются V-образными накладками из жести.

Когда все приемные короба установлены, деке стола придают небольшой наклон и открывают воду. Вода подается в три точки приемного желоба в таком количестве, чтобы вся поверхность стола была покрыта тонким слоем воды. После этого начинают загрузку материала в загрузочную коробку или (для золотосодержащих руд) на первую рифлю в загрузочном конце, смывая равномерно влажный песок из сосуда тонкой струей воды.

Наблюдая за образованием веера на столе, регулируют наклон и количество воды в средней и концевой части стола. Наклон регулируют так, чтобы граница крупнозернистой пустой породы проходила через угол стола и крупнозернистая фракция хвостов попадала в первый хвостовой приемник. Но основное внимание должно быть направлено на правильное отсекаание крайней части веера, где сосредоточены тяжелые минералы (головка). Для лучшего отсекаания головки на разгрузочном конце стола пужно набить рифлю в виде треугольника, направленного острием навстречу вееру. Этим острием пужно отсекают головку, меняя соответственно наклон стола при изменении характера веера, например при неравномерности питания или изменении расхода воды. Эта рифля должна быть продолжена вниз по разгрузочному концу стола в направлении приемной коробки так, чтобы струя с концентратом стекала по этой рифле в коробку и не могла попасть в промпродукт по наклонной кромке стола. Пропустив весь материал, несколько уменьшают наклон стола и щеткой смывают осевший на деке материал, не останавливая стола. Смыв весь материал, стол останавливают, каждую из полученных фракций обезвоживают, сушат и анализируют после взвешивания. Собранные в баке тонкие шламы, как уже отмечалось, представляют собой отдельную фракцию. Результаты испытаний оформляют в виде таблицы, по данным которой строят кривые обогатимости.

Класс $-0,15$ мм обогащают на шламовой деке, имеющей меньшее число более низких рифлей. Количество смывной воды при обогащении тонкого класса должно быть значительно меньше, как и наклон стола. Условия работы можно предварительно подобрать, пропустив через стол небольшую навеску материала. Продукты предварительного опыта выбрасывают.

Обогащение на шлюзе. Лабораторный шлюз (рис. XVI.17) представляет собой деревянный желоб длиной около 1,5 м, высотой боковых стенок около 100 мм и шириной в свету 50—75 мм. Дно шлюза покрывают фильтровальной тканью (диагональю), парусиной или рифленой тканью простой или гуммированной. Ткань прижимается ко дну желоба съемными рейками ровно, без складок. Если полоски ткани коротки, то их пастиляют внахлестку по движению пульпы. На загрузочном конце шлюза имеется приемная

воронка. Питание шлюза производится из сосуда для перемешивания через резиновый шланг. Шлюз обычно устанавливают с наклоном около 12%. При более зернистом материале наклон может быть несколько увеличен. Для испытания на шлюзе берется навеска от 2 до 25 кг в зависимости от содержания ценного компонента.

Навеску шламов загружают в прибор для перемешивания при $Ж : Т = 2 : 1$ или $3 : 1$. Шлюз предварительно смачивают водой. Под разгрузочный конец ставят бак для хвостов. Количество пульпы регулируют краном с таким расчетом, чтобы тонкий поток ее покрывал

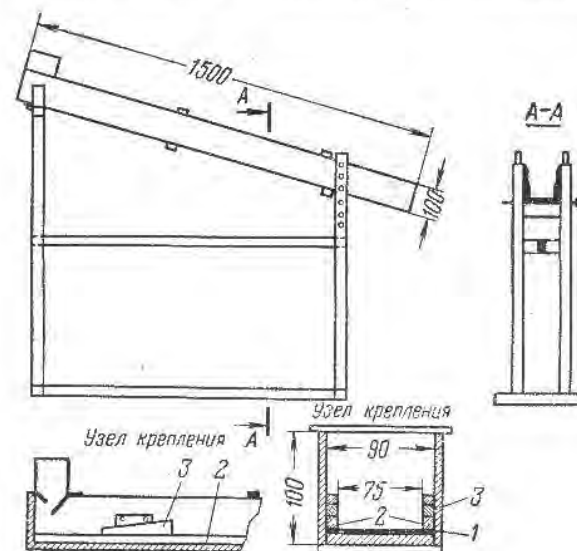


Рис. XVI.17. Лабораторный шлюз:
1 — ткань; 2 — рейка; 3 — клин для зажима рейки

всю поверхность шлюза и производительность шлюза по твердому не превышала $0,5 \text{ т/м}^2$. Дополнительно в загрузочную воронку дают воду в количестве, достаточном для сноса пустой породы.

На шлюзе обогащают тонкий материал, обычно крупностью $-0,1-0,15$ мм, плохо обогащающийся на столе. Шлюз часто служит для грубой концентрации шламовых хвостов стола или хвостов флотации с целью получения убогих хвостов. Выход концентрата со шлюза должен быть даже при бедных рудах около 5%. Через 5 или 10 мин питание прекращают и концентрат со шлюза смывают в особый приемник, после чего операцию продолжают. По окончании операции шлюз споласкивают и концентрат со шлюза доводят на столе, получая концентрат и промпродукт.

Обогащение на винтовых сепараторах. Винтовые сепараторы наиболее эффективны для обогащения песков

средней крупности. Они имеют большую производительность, просты по конструкции и занимают небольшую площадь.

При большом количестве глины или шламов в питании сепаратора (более 20—25%) требуется предварительная дезинтеграция и обезыливание песков.

Работа винтового сепаратора малоустойчива при питании ширококлассифицированным материалом, содержащим незначительное количество мелкой фракции (менее 10% материала класса — 2 мм), а также при наличии в смеси большого количества крупных зерен (более 30% размером 20, 16 и 12 мм).

На винтовых сепараторах хорошо извлекаются ценные минералы крупностью 4—0,25 мм. Частицы менее 0,074 мм почти полностью находятся во взвешенном состоянии и поэтому не выпадают из потока.

Для тонкозернистых песков, содержащих ценные минералы крупностью $-0,25+0,074$ мм, применяют винтовые сепараторы в начале процесса при двойной-тройной контрольной сепарации хвостов.

Большое значение имеет форма минеральных зерен. Зерна пластичной формы вследствие силы трения скольжения удерживаются на стенке желоба и попадают в концентрат; зерна сфероидальной формы движутся вблизи впитного борта желоба и уходят в хвосты.

Пульпу необходимо подавать в сепараторы параллельно касательной к сферической поверхности внутреннего сечения желоба.

При высоком содержании в исходных песках минералов тяжелой фракции можно получить из первых отсекаелей богатые, а иногда кондиционные коллективные концентраты. В этом случае целесообразно предусматривать выведение таких продуктов отдельно.

Для песков с содержанием минералов тяжелой фракции более 3—4% требуется двух- и трехстадийное обогащение [12].

В лабораторных и полупромышленных условиях исследования проводятся на малогабаритных винтовых сепараторах диаметром 250 и 500 мм марки ВСП и ВСР и винтовых шлюзах таких же размеров. Винтовые шлюзы изготавливаются из железобетона.

Винтовой сепаратор ВСП предназначен для шлихового опробования месторождений в полевых условиях. Аппарат имеет диаметр желоба 250 мм; количество витков 3; шаг витка переменный в пределах 80—40 мм. Высота сепаратора 800—900 мм, масса 7,6 кг. Крупность обрабатываемого материала менее 2 мм (по ценному минералу).

Для крупнообъемного шлихового опробования месторождений лучше всего использовать винтовой сепаратор разведочного типа ВСР. Этот аппарат имеет диаметр желоба 500 мм, число витков 5, шаг желоба 180—228 мм, сечение желоба — эллипс с полуосями 150 и 75 мм. Высота сепаратора 1600—1800 мм, масса 38 кг. Крупность обрабатываемого материала по ценному минералу менее 2 мм.

Винтовой шлюз ШВЛР предназначен для шлихового опробования россыпных месторождений в полевых условиях, лабораториях

геологических экспедиций, а также для проведения опытов на обогатимость рудного и россыпного материала в условиях научно-исследовательских институтов и обогатительных фабрик. Шлюз имеет диаметр желоба 250 мм, шаг 160 мм, число витков 4, профиль поперечного сечения в виде ломаной линии, состоящей из трех участков. Крупность материала, поступающего на обогащение, должна быть менее 0,5 мм.

Методика обработки проб. Перед обогащением проб на винтовых аппаратах предварительно проводят дезинтеграцию материала и определяют его крупность. Если проба песков мельче 2 мм и не включает шламов, то ее можно перерабатывать на винтовом сепараторе. Если крупность пробы песков менее 0,5 мм, ее можно обогащать на винтовом шлюзе.

При работе на винтовых аппаратах необходимо выдерживать равномерность питания. Количество воды в питании задается из расчета получения пульпы плотностью 20—30% твердого. Процесс концентрации на винтовых аппаратах, главным образом степень концентрации, зависит от расхода смывной воды, подаваемой на внутренний борт. Избыток смывной воды споллит ценные минералы, а ее недостаток приводит к загрязнению концентратов. Расход смывной воды регулируется визуально и в среднем составляет 0,05—0,2 л/с.

В состав установки с винтовыми аппаратами входят (рис. XVI.18): винтовой сепаратор или винтовой шлюз (взаимозаменяемые) диаметром 400—500 мм с пульпоприемником 2, водораспределителем 3 и струйчатым делителем 4; бункер с дозировочной воронкой 1, приемники 5 для продуктов обогащения с площадкой для их установки.

Питание рудой винтовых аппаратов осуществляется в сухом виде с добавкой воды в пульпоприемник до требуемой плотности пульпы (20—30%).

Поисковые опыты проводятся для выявления оптимальной производительности, определения выходов выделяемых продуктов обогащения, а также выяснения влияния расхода смывной воды на процесс. Навеску руды берут от 10 до 30 кг. Продолжительность опыта должна быть не менее 2 мин. Производительность

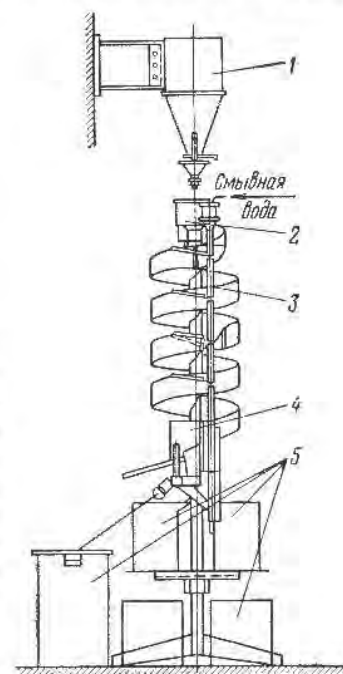


Рис. XVI.18. Лабораторная установка Иргипредмета с винтовым шлюзом и сепаратором

принимается при крупности материала 0,5—0,2 мм в интервале 100—300 кг/ч при крупности 0,2—0,1 мм от 20 до 150 кг/ч. Отбор проб следует начинать через 1 мин после начала опыта. Вторую и последующие пробы можно отбирать через каждые 30 с. Продолжительность взятия проб в зависимости от их крупности не должна превышать 5—10 с [13].

Обогащение на струйных и конусных сепараторах. Основным общим элементом этих аппаратов является желоб с плоским дном, суживающимся к разгрузочному концу. Желоб устанавливается под углом 16—22° к горизонту. Пульпа поступает на желоб с минимально возможной начальной скоростью, содержит 40—65% твердого по массе. При движении пульпы по желобу минералы расслаиваются в зависимости от их плотности. Тяжелые минералы концентрируются в нижнем, медленно текущем слое пульпы, а легкие выносятся в верхние слои, движущиеся с большей скоростью. Высота слоя пульпы в конце желоба увеличивается, расслоившиеся по высоте потока пульпы минералы разгружаются в виде концентратов, хвостов и промпродуктов, направляемых отсекающими в различные приемники [12].

§ 5. Пневматические гравитационные аппараты

Основными преимуществами пневматического обогащения являются: возможность применения процесса в засушливых районах; возможность в некоторых случаях предварительного обогащения при значительной крупности; сравнительно низкие капитальные затраты и эксплуатационные расходы.

К недостаткам этого процесса относятся: необходимость достаточно большой разницы в плотностях разделяемых минералов; необходимость узкой шкалы классификации; процесс невозможно применять для предварительной концентрации, если крупность частиц ценных минералов менее 0,3 мм [12].

Наибольшее применение пневматическая (воздушная) отсадка имеет при обогащении углей. Испытания по воздушной отсадке производятся также с вольфрамовыми или оловянными рудами месторождений, расположенных в безводных районах. Материал предварительно классифицируют на ситах по коэффициенту равнопадности, который можно применять равным отношению плотностей минералов.

Пульсатор конструкции Механобра может быть использован и для опытов по воздушной отсадке мелких классов.

Для получения данных с целью построения кривых обогатимости при пневматическом обогащении более удобен прибор, схематически показанный на рис. XVI.19. В этом приборе решетка 2 может передвигаться стержнем 5 в камере 1. Опыт производят следующим образом. В камеру загружают навеску материала. Затем включают вентилятор и электродвигатель, вращающий шкив 4 и кран 3. Воздух пульсирует через решетку, и слой материала расслаивается:

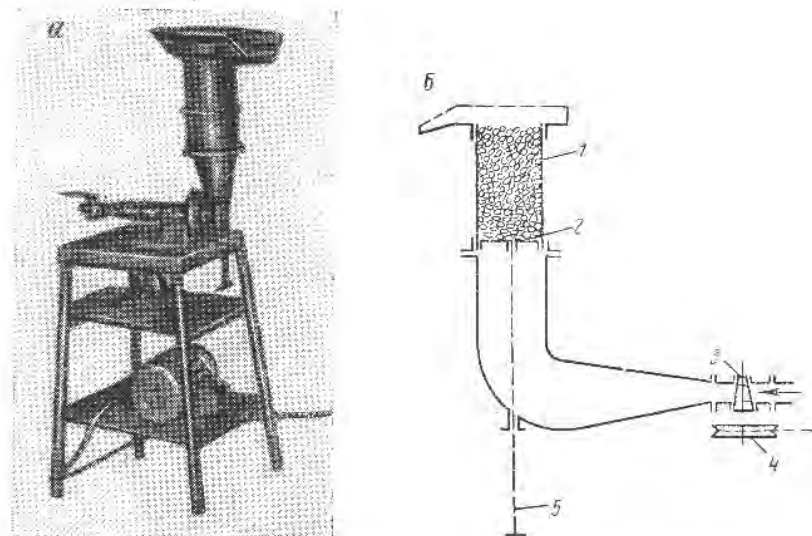


Рис. XVI.19. Лабораторная пневматическая отсадочная машина:
а — внешний вид; б — схема камеры машины (по Грюндеру)

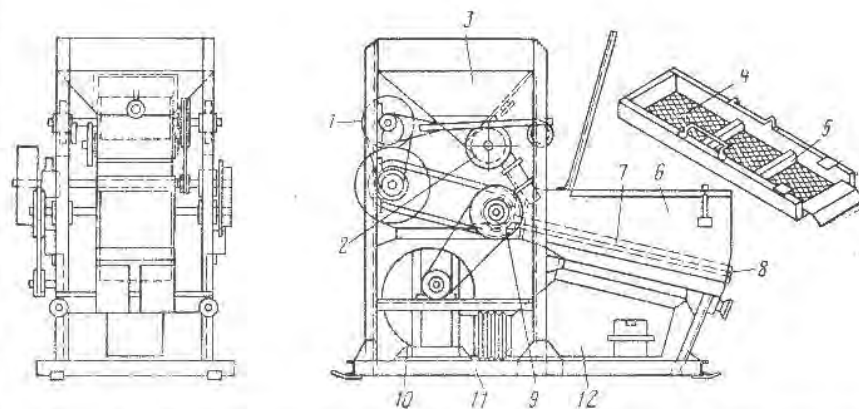


Рис. XVI.20. Лабораторная установка качающегося желоба для пневматического обогащения сегрегацией:

1 — регулятор скорости питания; 2 — питатель; 3 — бункер; 4 — сетка сита; 5 — рейка на сите; 6 — короб сита; 7 — сито; 8 — регулятор наклона сита; 9 — эксцентрик; 10 — вентилятор; 11 — основание; 12 — воздушная камера

тяжелые минералы или куски перейдут в нижние слои, а легкие, наоборот, в верхние. Характер расслоения можно наблюдать через прозрачные стенки камеры и соответственно регулировать расход воздуха. После расслоения материала вентилятор и электродвигатель выключаются, стержнем решетка поднимается вверх, выталкивая слой материала. Весь столб материала в камере разделяют на несколько слоев, каждый из которых взвешивают, анализируют и по данным анализа и выхода слоев строят кривые обогатимости. Подвижная решетка дает возможность определить наиболее целесообразную высоту слоя руды в процессе отсадки.

Сегрегация в подвижном слое. На рис. XVI.20 показана установка, состоящая из качающегося от эксцентрика 9 желоба, под пористым днищем которого имеется закрытый короб 6, качающийся вместе с желобом и соединенный гибкой связью с вентилятором 10. Питание в желоб поступает из загрузочной воронки бункера 3 через питатель 2. Подвасмый вентилятором воздух проходит через днище желоба и поддерживает материал в разрыхленном состоянии. При этом происходит сегрегация: более тяжелые частицы оседают на дно желоба, а более легкие остаются в верхних слоях, движутся к разгрузочному порогу и разгружаются из желоба [14].

Этот процесс может заменить обогащение в тяжелых средах и мокрое обогащение (отсадку), например для золотых, вольфрамовых, оловянных и других руд и россыпей.

Комплексные титаноцирконовые пески обогащают также на пневматических концентрационных столах при крупности руды от 20 до 0,074 мм. Для разделения на пневматических столах необходима более узкая шкала классификации по крупности [12].

ГЛАВА XVII

МАГНИТНАЯ СЕПАРАЦИЯ

§ 1. Сухая магнитная сепарация

Методом сухой магнитной сепарации обогащаются в основном магнетитовые и титаномагнетитовые руды, а также руды редких металлов. Эти руды должны быть кусковыми или зернистыми крупностью выше 50 мкм [18].

Для разделения небольших навесок зернистого сухого материала можно использовать комбинированный полевой электромагнитный сепаратор Окунева (рис. XVII.1), который состоит из следующих основных частей, смонтированных для удобства переноски прибора в одном чемодане: электромагнита с двумя катушками возбуждения по 20 В, 12 А каждая; сменных полюсов; операционного столика; селенового выпрямителя тока на 20 В, 12 А; трансформатора для включения в сеть напряжением 100—127, 127—220 В; реостата и амперметра. На панели сепаратора

Окунева размещены салазки для крепления электромагнита, клеммы присоединения к источнику тока, переключатель и кнопки включения катушек. Все остальные части находятся внутри сепаратора.

Электромагнит может питаться от сети постоянного и переменного тока напряжением не выше 220 В. При отсутствии стационарных источников тока можно использовать батареи, составленные из 12—15 сухих элементов, применяемых для накала радиоламп на 150—300 А·ч при напряжении 1,45 В каждая. Эти батареи обеспечивают работу электромагнита на 250—300 ч. Можно использовать также пару аккумуляторов на 12 В, 80 А того же типа, что и установленные на автомашинах ЗИЛ.

Для проведения опытов с укрупненными навесками (до 70 кг/ч) сильномагнитных материалов целесообразно иметь в лабораториях электромагнитный барабанный сепаратор Механобра (рис. XVII.2), а для слабомагнитных — индукционно-роликовый сепаратор Механобра (рис. XVII.3) с максимальной напряженностью магнитного поля $74 \cdot 10^4$ А/м при зазоре 1 мм или ленточный сепаратор (рис. XVII.4).

В последнее время появились сепараторы с высокой интенсивностью магнитного поля напряженностью до $(16—18) \cdot 10^5$ А/м. В перспективе создание еще более мощных полей до $8 \cdot 10^6$ А/м на сверхпроводящих соленоидах [15].

Лабораторный сепаратор ЭРСЛ-1, сконструированный В. Е. Скродским и В. В. Крутием, позволяет получать рабочее напряжение на выступах роликов в зоне сепарации $(16—18) \cdot 10^5$ А/м.

Принципиальная схема устройства сепаратора ЭРСЛ-1 показана на рис. XVII.5. Электромагнитная система этого сепаратора относится к замкнутым системам экономичной О-образной формы. Она состоит из магнитного ярма 10, намагничивающих катушек 11, полюсных наконечников 8 и 4, индукционных роликов 7. Исходный материал поступает в питатель 5, а затем в рабочий зазор первого приема разделения между верхним роликом и верхним полюсным наконечником. Магнитные частицы притягиваются к зубцам ролика, выносятся из зоны действия сильного магнитного поля, разгружаются (а также снимаются щеткой 3) и по желобу 2 выводятся из машины. Градиент поля повышается за счет формы зубцов ролика —

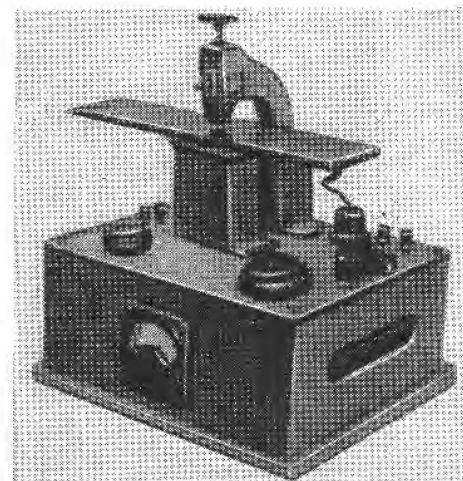


Рис. XVII.1. Электромагнитный сепаратор с операционным столиком

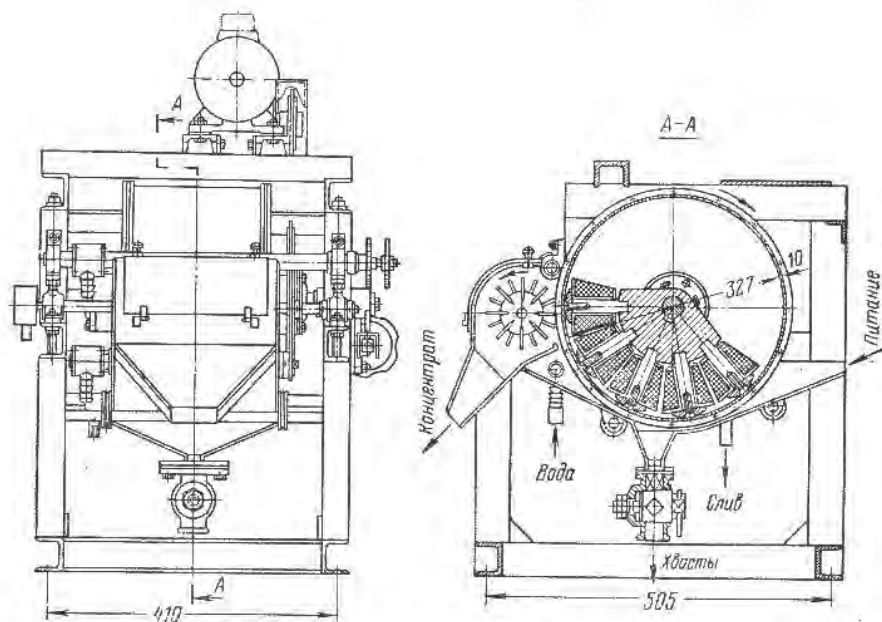


Рис. XVII.2. Барабанный электромагнитный сепаратор Механобра для сильномagnetных руд

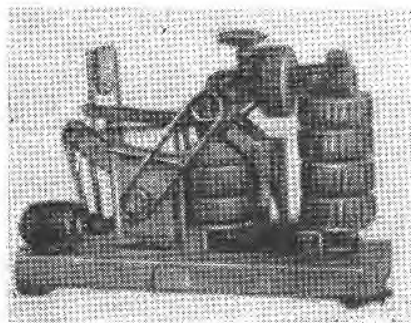


Рис. XVII.3. Электромагнитный индукционно-роликовый сепаратор с роликом диаметром 100 мм и шириной 80 мм

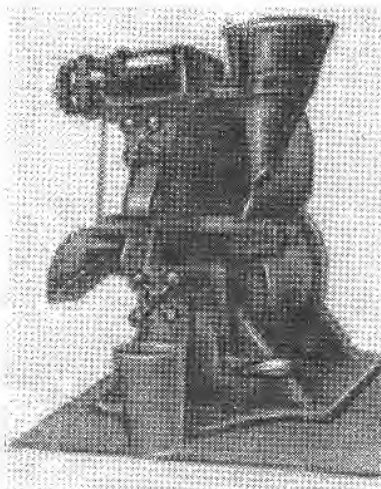


Рис. XVII.4. Ленточный электромагнитный сепаратор

трапециальной с остроугольной выемкой на верхнем основании трапеции, а также за счет смещения полюсных концевиков к оси ролика на 30° . Отсекатель 9 предотвращает попадание немагнитных частиц в магнитную фракцию первого приема. Немагнитные частицы при разделении на верхнем валке под действием центробежной силы отрываются в зоне А и по системам желобов 1 поступают на нижний ролик, где точно так же подвергаются разделению на магнитную

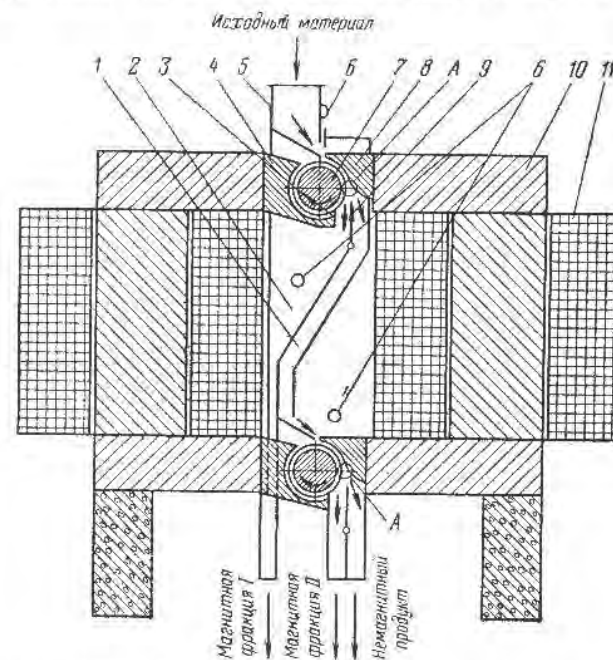


Рис. XVII.5. Принципиальная схема устройства сепаратора ЭРСЛ-1

фракцию вторую и немагнитный продукт. В сепараторе приняты меры для обеспечения необходимой герметизации, которая осуществляется с помощью устройств для отсоса пыли 6.

Питание сепаратора постоянным током осуществлялось с помощью выпрямительного устройства ВС-ЗБ-3 с номинальным выпрямленным током 25 А и номинальным напряжением выпрямленного тока 120 В.

Применение магнитных анализаторов также позволяет изучать обогащаемость материала методом магнитной сепарации. Для этой цели применяются анализаторы 138° СЭ, АЭС-1 [16, 17].

При обогащении окисленных железных (гематитовых) руд проводят магнетизирующий обжиг, позволяющий перевести гематит в магнетит [17]. Обжиг ведут при температуре около 700°C в токе природного газа с последующим охлаждением в токе углекислоты.

Навеска руды загружается в среднюю часть трубки электропечи и подвергается нагреву до 600°C в токе природного газа. Длительность восстановительного обжига при 600°C около 1 ч. Затем ток природного газа прекращается, печь выключается и продувается углекислотой. Навеска охлаждается в печи до комнатной температуры в атмосфере углекислоты.

Навеску измельчают и пропускают через магнитный анализатор для оценки обогатимости обожженной руды.

§ 2. Мокрая магнитная сепарация

Мокрая магнитная сепарация применяется для обогащения сильно- и слабомагнитных руд крупностью — 6 мм, а также для регенерации магнетитовых и ферросилициевых тяжелых суспензий [18]. Для мокрого анализа на содержание магнитных минералов в тонких продуктах (руде или про-

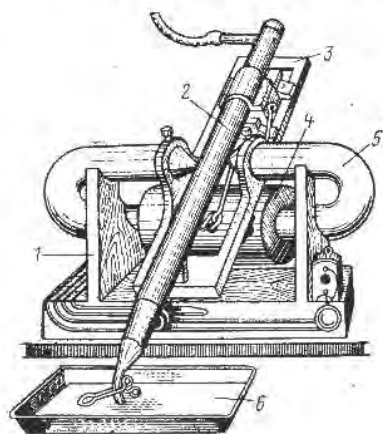


Рис. XVII.6. Трубчатый магнитный анализатор

дуктах обогащения) применяется трубчатый магнитный анализатор (рис. XVII.6).

Магнитная скоба 5 этого прибора из мягкого круглого железа укреплена на станине 1. Катушка 4 скобы питается постоянным током 110 В от выпрямителя тока. Ток регулируют реостатом. Между магнитными полюсами скобы помещают стеклянную трубку 2, установленную на салазках 3 под углом 45° к горизонту. Салазки через соответствующую передачу от электродвигателя приводятся в возвратно-поступательное движение. Для анализа берут навеску (1—5 г)

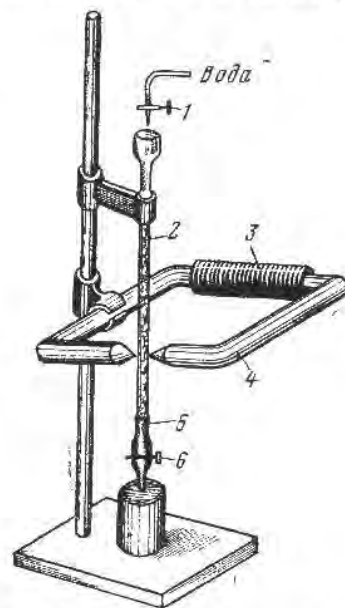


Рис. XVII.7. Электромагнитная скоба для мокрой сепарации:

1 — зажим или кран; 2 — стеклянная трубка; 3 — катушка; 4 — скоба из мягкого круглого железа; 5 — резиновая насадка; 6 — зажим

измельченного до 0,5 мм материала и смачивают водой в небольшой фарфоровой чашке. Стеклянную трубку наполняют водой, включают электромагнит, регулируют ток (по амперметру) и постепенно смывают в трубку навеску. При падении магнитные частицы под влиянием магнитного поля задерживаются на стенках трубки в междуполюсном пространстве, а немагнитные упадут вниз. Когда вся навеска будет загружена, сверху в трубку дают тонкой струей промывную воду и одновременно снизу открывают спускную трубку с таким расчетом, чтобы уровень воды в стеклянной трубке оставался постоянным. Включают электродвигатель, приводящий трубку в возвратно-поступательное движение. При качательном движении трубки запутавшиеся немагнитные частицы отмываются от магнитных. По окончании промывки закрывают оба конца трубки, выключают ток, выпускают магнитный шлик в фарфоровую чашку 6, обезвоживают его, сушат и взвешивают. По массе магнитной части определяют ее процентное содержание в исходной пробе.

Стеклянную трубку (бюретку) можно расположить вертикально и неподвижно в штативе (рис. XVII.7). В связи с отсутствием качательного движения у трубки для перемагничивания магнитного материала магнитную фракцию нужно пропустить повторно, чтобы освободиться от запутавшихся немагнитных частиц.

Существуют магнитные трубчатые анализаторы, на которых одновременно можно определять содержание не одного, а двух магнитных минералов с различной магнитной проницаемостью, например магнетита и ильменита.

Применяются также магнитные анализаторы 25Б-СЭ, МА-2К [19].

§ 3. Магнитная фильтрация на полиградиентных сепараторах

Полиградиентные сепараторы, основанные на фильтрации пульпы через слой магнитных шаров, позволяют значительно увеличить напряженность и градиент магнитного поля, поверхность, на которой происходит разделение, уменьшить относительную скорость движения частиц, а следовательно, и крупность обогащаемого материала.

Размеры шаров и частиц связаны зависимостью [18]

$$d_{\text{ш}} = 100d_{\text{ч}}.$$

Схема электромагнитного фильтра-анализатора Механобра 208-СЭ показана на рис. XVII.8 [20].

В межполюсном зазоре мощного С-образного электромагнита помещается кассета, заполненная ферромагнитными шарами или телами другой формы. В каналах между телами создается неоднородное поле высокой напряженности. Проба разделяемого материала вместе с водой пропускается сквозь слой ферромагнитных тел. При этом магнитные частицы притягиваются к шарам в зонах с высокой напряженностью поля, а немагнитные — фильтруются через поры между телами под действием смывающей воды и пульпы.

Напряженность поля между шарами трудно измерить, поэтому для характеристики поля была принята средняя магнитная индукция

в зазоре между полюсами. Для анализатора 208-СЭ при максимальном токе в обмотке индукция достигает 11 кге при шарах диаметром 25 мм и 13 кге при шарах диаметром 10 мм.

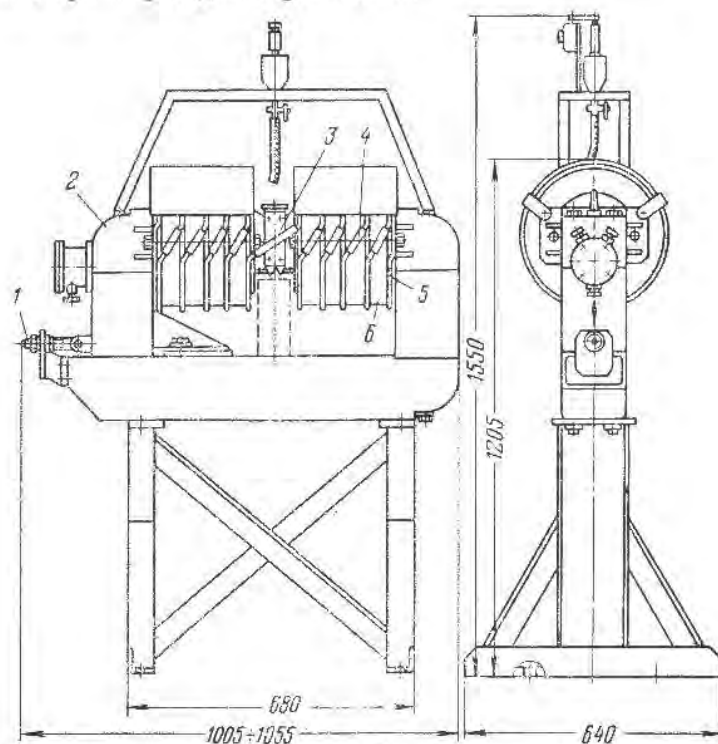


Рис. XVII.8. Электромагнитный фильтр-анализатор 208-СЭ:
1 — регулировочный винт; 2 — магнитопровод; 3 — кассета с шарами;
4 — резиновые трубки; 5 — охлаждающий элемент; 6 — обмотка

Нижний предел крупности магнитных частиц, которые улавливаются на фильтр-анализаторе, 10—20 мкм. Рекомендуемое содержание твердого в питании — 25—40% твердого [20].

ГЛАВА XVIII

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СЕПАРАЦИЯ

§ 1. Методы электрической сепарации

Электрические методы обогащения основаны на различных способах зарядки частиц минералов и разделении их в электрическом или магнитном поле [21].

К свойствам минералов, определяющим их электрический заряд и разделяемость, относятся: электропроводность, диэлектрическая

проницаемость, электризация трением (трибоадгезионный эффект), контактный потенциал и пьезоэлектрический эффект. Кроме того, существуют пьезоэлектрический эффект, упиолярная (детекторная) проводимость кристаллов, которые пока не используются в процессах обогащения.

Электросепараторы применяются для разделения смеси сухих минералов на составляющие компоненты, а также для разделения по крупности (электроклассификация).

Методы электрической сепарации: электростатический (электростатическое поле; частицы заряжаются контактным или индукционным способом); коронный (поле коронного разряда; частицы заряжаются ионизацией); диэлектрический (электростатическое поле; незаряженные частицы разделяются под действием пьезомоторных сил); комбинированные: коронно-электрический (поле коронного разряда и электростатическое поле; частицы заряжаются ионизацией и другими способами); коронно-магнитный (поле коронного разряда и магнитное поле; частицы заряжаются ионизацией); трибоадгезионный (частицы заряжаются за счет трибоэлектрического эффекта, адгезии и др.).

Лабораторная установка по электростатическому обогащению включает: стандартную высоковольтную установку, применяемую в рентгеновских аппаратах с пультом управления, обеспечивающую возможность создания напряжения до 40—60 кВ, и опытный сепаратор, на котором можно в широких пределах изменять основные параметры, определяющие процесс электростатического обогащения.

Для минералогического анализа, например при анализе шихтов или классов ситового анализа различных продуктов, можно использовать устройство (рис. XVIII.1), состоящее из медной пластинки 1 размером 90 × 120 мм, по углам которой наклеены эбонитовые изоляторы 2 размером 15 × 15 мм и высотой 4—5 мм. На изоляторы накладывается эбонитовая пластинка 3 того же размера, что и медная. На эбонитовой пластинке для ее зарядки наклеена медная сетка 4, не доходящая до краев на 5 мм. На медную пластинку насыпают слой зерен испытуемого материала, покрывают эбонитовой пластинкой, сетку которой соединяют с кондуктором электроформной машины, и, вращая круг машины, заряжают сетку и эбонитовую пластинку до потенциала, при котором хорошо проводящие зерна начнут притягиваться к пластинке. После этого прибор отсоединяют от электроформной машины, не касаясь медной сетки и кондуктора, и осторожно снимают эбонитовую пластинку с приставленными к ней зернами, не задевая при этом медной сетки, чтобы не разрядить ее при снятии. Опыт можно повторить несколько раз, пока не будут разделены все зерна.

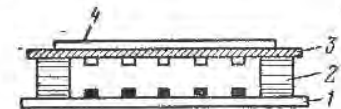


Рис. XVIII.1 Схема устройства для электростатического разделения минералов

Реагенты, рекомендуемые для обработки поверхности
отдельных минералов и их смесей [21]

Минерал, смеси	Реагенты
Кварц	Крезол (250 г/т); олеат натрия (400 г/т); олеиновая кислота (400 г/т); медный купорос (250 г/т); кризильный дитиофосфат (400 г/т); хлористый натрий (1000 г/т); ИМ-11
Полевой шпат	ИМ-11; пальмитиновая кислота; бензойная кислота
Барит	Олеиновая кислота
Кварц + касситерит	Один из реагентов, применяемых для кварца
Кварц + вольфрамит	То же
Кварц + сульфиды	»
Полевой шпат + касситерит	ИМ-11
Полевой шпат + вольфрамит	То же
Полевой шпат + сульфиды	»
Барит + касситерит	Олеиновая кислота
Барит + вольфрамит	То же
Барит + сульфиды	»
Барит + полевой шпат	ИМ-11
Барит + кварц	Олеат натрия (400 г/т)
Шеелит + кварц	Хлористый натрий (1000 г/т); крезол (250 г/т)
Касситерит + шеелит	Крезол (250 г/т); олеиновая кислота (400 г/т)
Касситерит + силикаты (типа пироксена, мусковита и кварца)	Крезол (250 г/т); олеат натрия (400 г/т)
Шеелит + минералы пустой породы	Хлористый натрий (1000 г/т); жидкое стекло; соляная, серная и другие кислоты
Пироксенол	Олеат натрия; ИМ-11; смесь алифатических аминов $C_{14}-C_{24}$; серная кислота
Апатит	Фтористоводородная кислота
Циркон + апатит	Фтористоводородная кислота (5—10%-ная)

Для подготовки материала к электросепарации в зависимости от характеристики исходного материала и условий его обработки могут применяться: сушка, обеспыливание, классификация по крупности, обработка поверхностно-активными веществами и др.

Подсушка обрабатываемого материала устраняет влияние влажности атмосферного воздуха, стабилизирует поведение сепарируемых частиц и обеспечивает свободное перемещение их в сепараторе под влиянием механических и электрических сил.

Воздушно-сухой материал пропускают через плоскую электропечь, которая монтируется на распределительном лотке сепаратора. В этом случае после прохождения через лоток материал нагревается примерно до 30—40° С.

Можно пользоваться также сушильными шкафами (термостатами). При этом обрабатываемый материал, перемешивая, нагревают 7—10 мин.

Если различие в электропроводности компонентов обрабатываемых материалов небольшое, на процесс сепарации положительное влияние может оказывать предварительная их классификация по крупности. При этом чем уже классификация частиц, тем легче и по более простой схеме они сепарируются. Кроме крупности исходного материала на процесс сепарации влияет также разница в плотности. При наличии компонентов с большой плотностью исходный материал, в случае обогащения его на барабанных электросепараторах, измельчается обычно до крупности не более 3 мм.

Различные сыпучие материалы можно обеспылить и классифицировать на коронных барабанных и камерных сепараторах.

Эффективность сепарации в меньшей степени определяется свойствами самих минералов (веществ) и в большей — состоянием их поверхности. Естественное состояние последней можно изменить, например очисткой поверхности частиц и удалением с них некоторых составных частей или образованием поверхностных пленок с помощью реагентов, селективно действующих на различные вещества (табл. XVIII.1). Если при очистке поверхности частиц удаляемые составные части не могут улетучиваться, рассеиваться или сошлифовываться, то для очистки требуется перемешивание в пульпе.

Обрабатывать поверхностно-активными и пленкообразующими веществами можно как при сухом (газообразном), так и влажном (в виде раствора) состоянии. В этом случае необходима последующая сушка обработанного материала.

Поверхность основных пегматитов обрабатывают фтористоводородной кислотой и фтористоводородной солью (от 100 г/т и более). Минералы, загрязненные железными соединениями, можно протравливать серной кислотой или гидросульфитом цинка.

Для селективного образования пленок как на основных (улексит, цинцит и др.), так и на химически менее активных или нейтральных минералах (кианит, силлиманит, циркон) можно применять бензойную кислоту (примерно 400 г/т).

При обработке парами фтористоводородной кислоты смеси кварца и полевого шпата на последнем образуется проводящая пленка фтористого калия и фтористого алюминия, кварц же остается почти без изменения (поверхность его «гравировается», а пары фтористого кремния улетучиваются). При такой же обработке смеси кварца и флюорита на последнем образуется проводящая оболочка из фторидов.

После обработки этим же способом сподуменовый (литиевый) руды сподумен становится более электропроводным, чем сопутствующие ему альбит, микроклин и кварц. Улучшается также и отделение цинцита от плагиоклаза.

При доводке алмазодержащих концентратов исходный материал предварительно обрабатывается водным раствором хлористого натрия.

Подготовку основных минералов (известняка, доломита, магнетита и др.) рекомендуется производить с помощью паров органических кислот (уксусной, бензойной), образующих на них оболочки, способствующие электросепарации.

§ 2. Электростатические сепараторы

Барабанный сепаратор разделяет минералы по их электропроводности [22]. Частицы заряжаются соприкосновением с заряженным металлическим электродом сепаратора и получают одноименный заряд.

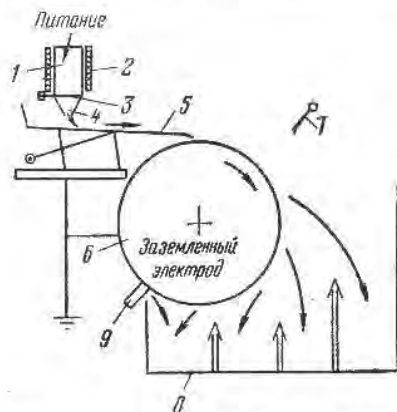


Рис. XVIII.2. Барабанный сепаратор:

1 — бункер; 2 — обмотка для подогрева; 3 — задвижка; 4 — воронка; 5 — питатель; 6 — пустотелый барабан; 7 — заостренный электрод; 8 — приемник; 9 — щетка

одного знака, содержащимися в преобладающем количестве в ионизированном воздухе.

На рис. XVIII.2 изображена схема барабанного сепаратора. Диаметр барабана около 200 мм, длина 100—200 мм. Барабан заземляют. Противоположный электрод может иметь самую разнообразную форму: в виде ножа, иглы, расположенных в шахматном порядке (в два или больше рядов), или цилиндров различного диаметра.

Питание подается на заземленный барабан, например, лотковым питателем, над которым установлен небольшой бункер. Бункер одновременно может быть сушилкой и подогревателем. Для этого цилиндр бункера окружен обмоткой, питаемой переменным током от электросети и позволяющей доводить температуру внутри бункера до 200—300° С. Необходимое время нагрева определяется опытным путем. Питатель также должен быть заземлен.

Для испытания берется материал не крупнее 1—1,5 мм и не тоньше 70 мкм. Перед обогащением необходима предварительная

классификация материала по крупности. Шкалу классификации можно расширить или сузить в зависимости от ряда факторов (продолжительность пребывания в электрическом поле, нагрева перед разделением, изоляции барабана и др.).

При испытаниях устанавливаются следующие параметры: разность потенциалов; расстояние между электродами; скорость вращения барабана; температура подогрева испытуемого материала; крупность материала; производительность на 1 см длины барабана.

В некоторых случаях также нужно испытывать форму электродов, различные материалы для изготовления питающего лотка, поверхности барабана и др. Напряжение регулируют автотрансформатором или потенциометром. Высокое напряжение выпрямляется кенотроном КР-110, от которого напряжение подается на коронирующую систему. Кенотрон питается от специального трансформатора 320/120/12 В.

В некоторых случаях полезно применить комбинацию электромагнитного и электростатического обогащения. Для этого в барабан электросепаратора из латуни помещают неподвижный, установленный в определенном положении электромагнит, питаемый от источника постоянного тока.

Производительность электросепаратора с барабаном 400 × 300 мм составляет около 10 кг/ч на 1 см длины сепаратора.

Для более ясного представления о распределении минералов при электростатической сепарации приемный ящик под барабаном целесообразно разделить на большее количество секций шириной, например, 1 см (для небольшого барабана диаметром 75 мм) или 2—5 см (для барабанов большого диаметра). Проанализировав каждую фракцию и вычислив извлечение каждого минерала по фракциям, строят график, откладывая по ординате частные проценты извлечения в каждую фракцию, а по абсциссе — расстояние от вертикальной плоскости, проходящей через ось барабана, вправо и влево от нее. Для каждого минерала строится своя кривая распределения. По взаимному положению кривых определяют точку по абсциссе, обеспечивающую наибольшее извлечение в разноименные концентраты.

Описанный метод неудобен тем, что нужно производить большое количество анализов. Поэтому для предварительных исследований можно использовать мономинеральный метод, заключающийся в том, что каждый минерал, входящий в смесь, подлежащую разделению, пропускается на сепараторе в совершенно одинаковых условиях. В данном случае достаточно взвесить минеральный порошок в каждой секции приемного ящика и по результатам построить кривые. Опыт показал, что для минеральных смесей, в которых не происходит поверхностного изменения минералов от их взаимного соприкосновения, результаты, полученные с мономинеральными фракциями и смесью их, почти совпадают. В тех же случаях, когда поверхность зерен одного минерала обмазывается другим, например зерен кварца углем, свинцовым блеском или другим более мягким минералом, будет наблюдаться расхождение. Чтобы уменьшить это расхождение,

можно к более твердому минералу добавить небольшое количество тонкой пыли мягкого минерала и создать те же условия обмазывания, что и в смеси.

При проведении испытаний необходимо следить, чтобы слой на барабане был толщиной в одно зерно. Материал должен быть сухим,

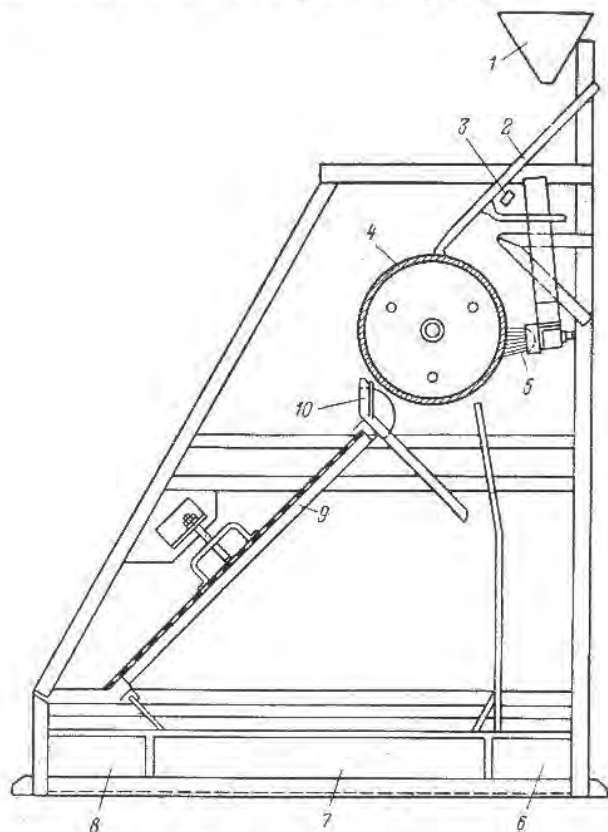


Рис. XVIII.3. Лабораторный трибоадгезионный сепаратор ИГДАН:

1 — бункер; 2 — лоток; 3 — вибратор; 4 — заземленный барабан с трубчатыми электронагревателями; 5 — щетка; 6, 7 и 8 — приемники; 9 — щелевое сито; 10 — делительная плоскость

так как влага искажает результаты, изменяя сопротивление и способствуя образованию агрегатов.

Если сепарируемый материал состоит из компонентов, получающих различные по знаку трибоэлектрические заряды, то его можно обрабатывать на сепараторах, использующих заряды трения.

С увеличением температуры и скорости просыпания (перемещения частиц) заряд их увеличивается; с уменьшением поверхности, о кото-

рую трутся частицы, заряд последних уменьшается. Заряд частиц зависит от материала и состояния поверхности трения (матовая, полированная и т. п.) и способа трения (плотность контакта, число мест касания и др.). Знак заряда зависит от вещества частиц и материала поверхности трения.

Трибоадгезионный лабораторный сепаратор ИГДАН показан на рис. XVIII.3 [22].

Для зарядки частиц минералов используют также коронирующие электроды (отрицательные).

При соприкосновении с заземленным осадительным электродом (барабаном), в данном случае положительным полюсом высокого напряжения, проводящие частицы получают заряды одного знака с барабаном.

Непроводящие же частицы благодаря интенсивному коронному разряду быстро получают отрицательный заряд за счет ионов, приходящих от коронирующего электрода. Заряд непроводящих частиц поддерживается непрерывным потоком ионов до конца процесса сепарации.

Непроводящие частицы и осадительный электрод (барабан) имеют заряды противоположных знаков. Проводящие частицы имеют заряд, одноименный с электродом, на котором они находятся.

Схема коронного камерного сепаратора ИГДАН для лабораторных исследований показана на рис. XVIII.4 [21, 22].

Каркас лабораторного сепаратора сварен из угольной стали. С боков и сверху он обшит дюралевыми стенками, из которых две боковые, задняя и верхняя — съемные. Стенки снабжены блокировочным устройством, отключающим высокое напряжение. Стенки крепятся к каркасу вертушками. В верхней части каркаса на стойке помещен загрузочный бункер, на нижнем конце которого подвешена сменная тарированная воронка, регулирующая производительность сепаратора. Из бункера обрабатываемый материал поступает в лоток. На конце лотка закреплена насадка, выполненная в виде зигзагообразной или прямоугольной щели с несколькими полками, обеспечивающими подачу материала в сепаратор тонким равномерным слоем с минимальными начальными скоростями падения.

Ширина выходной щели насадки лотка регулируется. Лоток может передвигаться в горизонтальном направлении. При этом перемещается слой обрабатываемого материала в межэлектродном

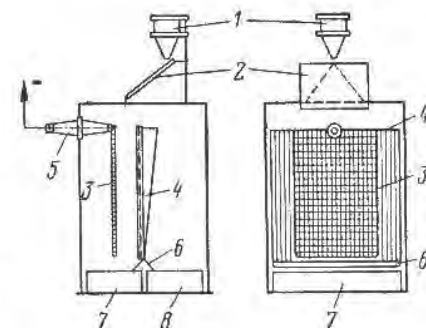


Рис. XVIII.4. Лабораторный коронный камерный сепаратор ИГДАН:

1 — бункер; 2 — питатель; 3 — коронирующий электрод; 4 — заземленный электрод; 5 — изолятор; 6 — направляющая плоскость; 7 и 8 — приемники

пространстве сепаратора. Внутри каркаса на проходном изоляторе укреплен коронирующий электрод в виде металлической рамки, на которой горизонтально натянута проволока диаметром 0,2—0,6 мм. Против коронирующего электрода установлен заземленный комбинированный электрод, состоящий из перфорированного и сплошного электродов. Эффективная высота его регулируется съемными плоскостями. Для сбора продуктов сепарации в нижней части каркаса установлены приемники.

Сепаратор рассчитан на рабочее напряжение до 50 кВ и пробивное 90 кВ. При большой длине проводочных электродов (до 2,5—3 м) появляются сильные вибрации при коронировании, способствующие возникновению значительных электрических разрядов, сопровождающихся выходом из строя коронирующей системы и длительной остановкой сепаратора на ремонт. Для предотвращения этого рекомендуется при изготовлении электродов применять стальные пластины толщиной приблизительно 1 мм для заземленных и около 0,1 мм для коронирующих электродов.

Все металлические части сепаратора, не несущие высокого напряжения, заземляются. Коронный ток на 1 м коронирующего провода примерно равен 0,2 мА. Расход электроэнергии на понижение — около 0,1 кВт·ч на 1 т обрабатываемого материала.

§ 3. Диэлектрическая сепарация

Процесс основан на различии диэлектрических постоянных минералов и используется для минералогического изучения или для выделения минералогических фракций. Промышленное применение в обогащении полезных ископаемых процесс диэлектрической сепарации может иметь при разделении тонкоизмельченных ценных минералов (шлавов) в конечных доводочных операциях.

Минералы с различной диэлектрической постоянной помещают в не проводящую электрический ток жидкость, которая имеет диэлектрическую постоянную, промежуточную по величине между диэлектрическими постоянными разделяемых минералов, и создают электрическое поле, линии которого, например, радиально расходятся.

Минеральные частицы поляризуются, образуя диполь, один конец которого обращен в сторону сильного поля, а другой — в сторону слабого. В результате частицы с диэлектрической постоянной более высокой, чем у жидкости, будут двигаться в сторону более интенсивного поля, а частицы с более низкой диэлектрической постоянной — в сторону слабого. Это движение поляризованных частиц в сторону наибольшей интенсивности можно назвать диэлектрорефорезом.

В качестве среды можно применять перечисленные в табл. XVIII.2 жидкости или их смеси в соотношении, обеспечивающем необходимую величину диэлектрической постоянной. Большинство перечисленных жидкостей летучи и токсичны. Поэтому с ними надо работать в вытяжном шкафу и при температуре не выше 24° С.

Смешением жидкостей можно получить промежуточные ДП жидкости. Если, например, на каждые 5 мл метилового спирта, углерода добавлять по 0,1 мл метилового спирта, то можно получить жидкости, у которых ДП будет возрастать на 0,5—0,6.

Если диэлектрическая постоянная минерала неизвестна, то определяют ее следующим образом. В небольшой кристаллизатор наливают из бюретки 5 мл четыреххлористого углерода и вносят несколько частиц минерала. В раствор погружают электроды, представляющие собой тонкие стальные иглы, полированные до зеркального блеска и вмонтированные в эбонитовый патрон (рис. XVIII.5).

После погружения электродов включают электрический ток напряжением 400—600 В от вторичной обмотки трансформатора. При поднесении электродов к минеральным частицам последние, если их диэлектрическая постоянная выше ДП жидкости, притянутся к электродам. Затем ДП жидкости постепенно увеличивают приливанием метилового спирта по 0,1 мл, проверяя после каждого приливания и перемешивания жидкости поведение минеральных частиц.

Когда будет замечено отталкивание частиц от электрода, производят повторное более точное определение. Для этого берут такую смесь, в которой на 0,1 мл метилового спирта меньше той смеси, при которой замечено отталкивание. Если наблюдается притяжение частиц к электродам, начинают добавлять метиловый спирт по каплям (по 0,015 мл), наблюдая после каждой добавки и перемешивания поведение минеральных частиц. Если визуально такое наблюдение затруднено, кристаллизатор переносят на столик бинокулярного микроскопа. Отмечают количество капель, при котором замечено отталкивание,

Рис. XVIII.5. Электроды - иглы в эбонитовом патроне

Таблица XVIII.2

Диэлектрические постоянные (ДП) некоторых жидкостей

Жидкость	ДП	Жидкость	ДП
Вода	81	Фенол	9,7
Диметилсульфат	55	Хлороформ	5,2
Нитробензол	36,5—37,9	Бензол	2,3
Этиловый спирт	26,8	Четыреххлористый угле- род	2,4
Керосин	2—3,1	Метиловый спирт	33,7
Пиридин	12		

и ближайшее количество капель, при котором наблюдалось притяжение зерен, вычисляют для каждой смеси ДП и берут среднее арифметическое, равное ДП минерала.

Диэлектрическую постоянную вычисляют по формуле

$$ДП = \frac{2,24 \cdot 5 + 33,7 (0,1n + 0,015n_1)}{5 - (0,1n + 0,015n_1)}, \quad (XVIII.1)$$

где n — число приливаний по 0,1 мл;

n_1 — число капель метилового спирта.

Для определения ДП жидкостей и их смесей можно пользоваться минералами с известной ДП.

Минералы, у которых ДП отличается на 1,5—2 и более, могут легко разделяться методом диэлектрической сепарации.

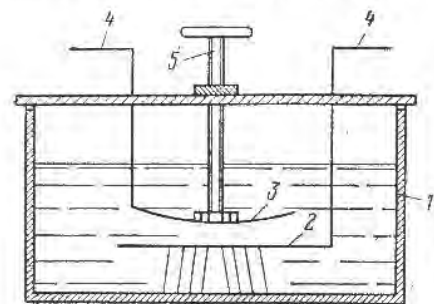


Рис. XVIII.6. Схема диэлектрического сепаратора КазИМСа

Разделение минералов с помощью игл (см. рис. XVIII.5) проводят следующим образом. Берут смесь минеральных зерен, из которой предварительно другими методами удалены минералы-проводники, и помещают в маленький кристаллизатор диаметром около 20 мм. Кристаллизатор с минералами и другой такой же пустой помещают в третий кристаллизатор большего размера — диаметром около 45 мм — и заливают жидкостью с определенной ДП. В кристал-

лизатор с минералами погружают электроды, включают ток и приставшие к электродам зерна переносят в другой, рядом стоящий пустой кристаллизатор, не вынимая электроды из жидкости, и снимают напряжение. После того как зерна отстанут от электродов, операцию повторяют до тех пор, пока не будут выделены все зерна данного минерала.

Расстояние между концами электродов около 1 мм. Удобнее электроды делать раздвижными, чтобы расстояние между концами можно было изменять и тем варьировать условия разделения.

Игольчатыми электродами можно разделять зерна до 20 мкм.

Для получения больших количеств минерального порошка [23] можно использовать сепаратор КазИМСа (рис. XVIII.6).

В стеклянной ванночке 1 с диэлектрической жидкостью, имеющей ДП $= \epsilon_{ж}$, установлен на подставке латунный диск 2 диаметром 50 мм. Крышка ванночки съемная, изготовлена из оргстекла. Через нее пропущена шпилька 5 с резьбой, на конце которой укреплен диск 3 диаметром 40 мм.

Зазор между электродами изменяется вращением шпильки. К дискам через провода 4 подведен переменный ток 50 Гц, напряжением E до 10 000 В, регулируемый автотрансформатором.

Если на нижний диск поместить смесь минеральных частиц, то частицы с ДП $> \epsilon_{ж}$, т. е. имеющие в результате поляризации больший дипольный момент, чем диполи среды, будут притягиваться в направлении возрастания градиента dE/dx , т. е. к центру, и останутся на диске. Частицы с ДП $< \epsilon_{ж}$, наоборот, будут выталкиваться в направлении уменьшения dE/dx , т. е. к периферии диска, в ванночку. Меняя $\epsilon_{ж}$ и напряжение E , можно выделить последовательно минералы с возрастающей ДП.

Чем больше разность $\epsilon_{ж} - \epsilon$, тем сильнее сила F , выталкивающая частицы:

$$F = \epsilon r^3 \frac{\epsilon_{ж} - \epsilon}{\epsilon_{ж} + 2\epsilon} E \frac{dE}{dx}, \quad (XVIII.2)$$

где r — расстояние между электродами.

ГЛАВА XIX

ОБЕЗВОЖИВАНИЕ

Суспензии принято разделять на два типа. У первых при отстаивании образуется четкая граница раздела твердое (осадок) — жидкость, у вторых граница раздела отсутствует.

Эффективность расслоения суспензий первого типа характеризуют по скорости перемещения границы раздела осадок — жидкость, а второго — по изменению концентрации твердого в сливе от времени отстаивания.

Исследование суспензий первого типа. Для опытов берут свежий, полученный в процессе обогащения продукт, не подвергающийся сушке. Масса твердого для опыта должна быть примерно 100 г. Так как в процессе испытаний все продукты содержат воду, то предварительно определяют массу твердого в пробе, взятой для испытаний. Для этого берут мерный литровый цилиндр и взвешивают его. Затем в цилиндр смывают взятую для испытаний пробу продукта, доводят водой до определенного объема и снова взвешивают. Если масса пустого цилиндра P_1 , а с пульпой P_2 , плотность твердого, определенная заранее, δ , объем пульпы в цилиндре V , мл, то масса твердого

$$P = \frac{\delta (P_2 - P_1 - V\delta_{ж})}{\delta - \delta_{ж}}, \quad \text{г} \quad (XIX.1)$$

и масса или объем воды

$$\delta_{ж} V_{ж} = P_2 - P_1 - P, \quad (XIX.2)$$

где $\delta_{ж}$ — плотность воды, равная 1 г/см³.

Опыты по определению скорости осаждения проводят при определенном $Ж : T = R$.

Общее количество воды в пульпе должно быть R ; недостающее количество воды добавляют или при избытке сливают из цилиндра.

На цилиндре с внешней стороны наклеивают вертикально узкую полосу миллиметровой бумаги. Содержимое цилиндра перемешивают многократным переворачиванием, после чего цилиндр ставят на стол и одновременно пускают секундомер. Через некоторое время в большинстве случаев появляется ясно заметная граница осаждающегося твердого, выше которой находится светлый слой воды.

На цилиндре отмечают границу оседающей массы твердого и замечают продолжительность образования этого слоя. В дальнейшем наблюдают скорость опускания границы твердого и через определенные промежутки времени отмечают его границу. Вначале оседание

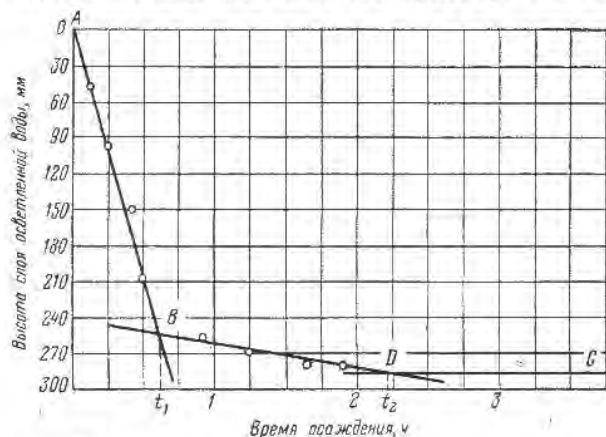


Рис. XIX.1. Графическое изображение результатов наблюдений за скоростью осаднения пульпы в цилиндре

твердого происходит быстро, и интервалы времени, через которые делаются отметки на цилиндре, выражаются в минутах; затем оседание замедляется, и интервалы начинают выражать в часах. Последняя отметка делается через 24 ч от начала опыта. Результаты наблюдений записывают в таблицу или строят график (рис. XIX.1). По оси ординат откладывают путь, пройденный границей твердого, или высоту слоя чистой воды над твердым, а по оси абсцисс — время отстаивания в часах. Через точки, нанесенные на графике, можно провести три прямые, соответствующие трем зонам в стусителе. Первая от начала координат AB характеризует скорость свободного падения, или скорость осветления; прямая BD соответствует зоне уплотнения, или зоне сжатия; наконец, прямая DC , проведенная параллельно оси абсцисс через точку, соответствующую продолжительности осаднения 24 ч, характеризует конечное сжатие пульпы. Точкой B отмечен переход из зоны осветления в зону сжатия. Эта точка показывает, что через определенное время отстаивания пульпа занимает объем V_1 при отношении $Ж : Т = R_1$. Аналогично точка D показывает, что через время отстаивания t_2 пульпа займет объем V_2 , при этом $Ж : Т = R_2$.

Если цилиндр градуированный, то величину объемов V_1 и V_2 находят непосредственно по отсчету на цилиндре. Тогда

$$R_1 = \frac{V_1 \delta - P}{\delta P} \delta_{ж}; \quad (XIX.3)$$

$$R_2 = \frac{V_2 \delta - P}{\delta P} \delta_{ж}. \quad (XIX.4)$$

Если высота H_2 слоя чистой воды в точке B , выраженная в метрах, получена за время $t_1/24$, суток (в часах), то скорость осветления

$$v = \frac{24H}{t_1}, \text{ м/сутки}. \quad (XIX.5)$$

Следовательно, с 1 м^2 площади стусителя в сутки сольется $V \text{ м}^3$ воды.

Если исходная пульпа имела отношение $Ж : Т = R$, то на каждую тонну суточной производительности фабрики нужно удалить в слив стусителя $(R_1 - R_2) \text{ т}$ воды. Отсюда необходимая площадь стусителя

$$П = \frac{R_1 - R_2}{\delta_{ж} v K_1}, \text{ (м}^2 \cdot \text{сутки)/т}, \quad (XIX.6)$$

где K — коэффициент запаса, учитывающий неравномерность работы стусителя и равный 0,7—0,8.

В описанном методе, предложенном Коу и Клевенджером в 1916 г., для выбора стусителя необходимо было ставить ряд опытов при различном $Ж : Т$. Другой метод [24], при котором достаточно одного опыта, состоит в определении скорости осаднения твердого в разбавленной пульпе и построении кривой $H - t$. По оси ординат откладывают высоту осветленного слоя H , а по абсциссе — соответствующее время осветления t .

Если опыт проведен с пульпой при отношении $Ж : Т = R$, то для другого $Ж : Т = R_x$ скорость осветления (осаднения) твердого найдется следующим образом. Выразим содержание твердого в пульпе в виде концентрации C в весовых единицах, например в кг/л или т/м^3 . Пусть в первом опыте концентрация была C , а высота столба пульпы H_0 . Скорость осветления раствора в зоне свободного падения $v = dH/dt$ определится как тангенс угла наклона касательной к кривой осаднения твердого, проведенной из точки ординаты H . Эта касательная совпадает с начальным прямолинейным участком кривой осаднения, если таковой имеется.

Для определения скорости осаднения v_x при другой концентрации C_x надо определить H_x из уравнения

$$C_x H_x = C_0 H_0, \quad (XIX.7)$$

откуда

$$H_x = \frac{C_0 H_0}{C_x}.$$

Отложив по ординате H_x , проведем из этой точки касательную к кривой осаждения; тангенс угла наклона этой касательной равен скорости осаждения v_x при концентрации C_x . Таким образом можно определить скорость осаждения при любой заданной концентрации твердого.

Как было показано выше, площадь сгустителя Π определяется по формуле (XIX.6).

Заменяв $R = \delta_{ж}/C$, найдем

$$\Pi = \frac{C_k - C_x}{C_k C_x v_{жK}}. \quad (\text{XIX.8})$$

Определив Π для нескольких концентраций при постоянной конечной C_k , выбираем оптимальное Π . Вычисления можно упростить, если использовать графический метод расчета (рис. XIX.2).

Для этого по экспериментально полученным данным при разжиженной пульпе ($\mathcal{H} : T = 10 : 1$) строят кривую осаждения при C_0 и H_0 , а затем задаются концентрацией C_x , при которой будет происходить сгущение.



Рис. XIX.2. График для определения площади сгустителя по кривой осаждения твердого в пульпе:

A — опытная кривая скорости осветления пульпы

$C_0 H_0 / \tau_k$. Отсюда необходимая площадь сгустителя на 1 т твердого

$$\Pi = \frac{\tau_k}{C_0 H_0}, \quad (\text{м}^2 \cdot \text{сутки})/\text{т}. \quad (\text{XIX.9})$$

Если H_k окажется выше критической точки перехода из зоны свободного падения в зону сжатия, то полученное τ_k максимально и других определений с более жидкими пульпами делать не нужно.

Если же H_k ниже критической точки, то касательную надо проводить через критическую точку и пересечение ее с прямой, проведенной через H_k , даст максимальное τ_k , по которому определяется максимальное значение удельной площади сгустителя $\Pi_{\max}$ [25].

Исследование суспензий второго типа. Для определения потерь твердого со сливом проводят опыты в стеклянной трубке диаметром 23—25 мм и рабочей длиной 1,8 м (для ускорения работы лучше иметь несколько таких трубок). Нижний конец трубки плотно закрывают пробкой. Трубка устанавливается вертикально.

В трубку до отметки 1,8 м заливают пульпу. Через определенный промежуток времени, например после 15 мин отстаивания сифоном отбирают столб слива высотой 0,3 м, а после этого до первоначальной отметки доливают свежую пульпу. С принятым интервалом вся операция неоднократно повторяется в течение первого часа.

В течение второго часа операция проводится с интервалом, например 30 мин. Последующие опыты можно проводить с интервалом в один и несколько часов.

Отсифоненные сливы фильтруют, осадок высушивают и определяют массу сухого материала. По результатам опытов определяют потери твердого со сливом при разной площади сгущения. Скорость удаления слива $v_{\text{сл}}$ определяют делением высоты столба слива 0,3 м на интервал времени. Удельная производительность по сливу $Q_{\text{сл}}$ численно соответствует скорости удаления слива, умноженной на 24.

Количество слива $W_{\text{сл}}$, полученного с 1 т твердого, как и ранее, равно $(R_k - R_0)/\gamma_{\text{ж}}$. Потери со сливом подсчитываются умножением содержания твердого в сливе на количество слива $W_{\text{сл}}$ с 1 т твердого.

Удельную площадь сгущения Π определяют делением количества слива с 1 т твердого $W_{\text{сл}}$ на удельную производительность $Q_{\text{сл}}$.

Для трудно осветляемых пульп необходимо провести опыты с добавлением флокулянтов — полиакриламида, панга и других при расходе 5, 10, 20 г/т и т. д. Добавлять слабый раствор флокулянта нужно порционно с перемешиванием после каждой добавки.

Определение высоты сгустителя. В сгустителе занятый объем делится на следующие зоны: 1 — зона осветленной жидкости; 2 — зона питания (иногда ее называют зоной свободного осаждения твердой фазы); 3 — зона уплотнения или сжатия и 4 — зона разгрузки (коническая часть сгустителя, где находятся гребки).

Общая высота сгустителя соответственно равна

$$H = H_1 + H_2 + H_3 + H_4. \quad (\text{XIX.10})$$

Высота зоны осветления H_1 всегда равна величине заглубления питающего патрубка (0,5—0,6 м). Высоту зоны питания H_2 чаще всего принимают равной от 0,3 до 0,6 м. Высота зоны сжатия H_3 должна быть такой, чтобы обеспечить минимальную продолжительность пребывания пульпы в зоне при изменении отношения $\mathcal{H} : T$ в пульпе от R_1 до R_2 . Среднее отношение $\mathcal{H} : T$ в зоне сжатия $\frac{R_1 + R_2}{2} = R_{\text{ср}}$.

Отсюда объем пульпы в зоне сжатия на 1 т составит

$$V = \frac{1}{\delta} + \frac{R_{\text{ср}}}{\delta_{\text{ж}}}. \quad (\text{XIX.11})$$

Так как на каждую тонну в сутки приходится площадь Π , м^2 , а продолжительность сгущения до R_2 составляет $t_2/24$ суток, то необходимая высота зоны сжатия равна

$$H_3 = \frac{t_2 \left(\frac{1}{\delta} + \frac{R_{cp}}{\delta_{ж}} \right)}{24\Pi}, \quad (\text{XIX.12})$$

Высоту зоны разгрузки определяют по формуле

$$H_4 = \frac{D}{2} \operatorname{tg} \alpha, \quad (\text{XIX.13})$$

где D — диаметр цилиндрической части сгустителя;

α — угол конусности его днища, равный 12° .

Опыты по фильтрованию проводят на лабораторном вакуум-филт্রে (рис. XIX.3). Схема фильтровальной установки показана на рис. XIX.4. Фильтр представляет металлическую (бронзовую, алюмилиевую) воронку конической формы, внутри которой припаяны или вставлены в уровень с ее бортами радиальные перегородки. На воронку укладывают круг фильтровальной ткани большего диаметра, чем воронка. Ткань затягивают зажимным кольцом, обработанным также на конус. Воронку трубкой соединяют с ресивером, который с другой стороны присоединен к вакуум-насосу. На ресивере установлен манометр. Фильтр соединяют с ресивером через тройник с двумя кранами. Один из отводов тройника соединен трубкой с выхлопной трубой вакуум-насоса, на которой выше присоединения трубки также установлен кран.

Для опытов готовят пульпу с $\text{Ж} : \text{Т} = 1 : 1$ и помещают в сосуд большего диаметра, чем фильтр. Пульпу поддерживают во взвешенном состоянии перемешиванием механической мешалкой или (в крайнем случае) лопаткой (см. рис. XIX.4). Проверяют все соединения трубок, край 7 закрывают, а краны 3 и 8 открывают, пускают в действие вакуум-насос и фильтр погружают в пульпу. Одновременно пускают секундомер и наблюдают продолжительность наращивания кека на фильтре. Через определенный промежуток времени фильтр вынимают и через кек просасывают воздух (также в течение определенного времени). По истечении срока просасывания воздуха край 7 открывают, а краны 3 и 8 закрывают и кек отдувают в приемник. После продувки в течение определенного времени (несколько секунд) снова закрывают край 7, открывают краны 3 и 8 и цикл повторяют сначала. Проводят пущное число циклов.

На описанной установке можно решить ряд задач для улучшения работы фабричного фильтровального отделения.

Испытание фильтровальной ткани. В одинаковых условиях проводят опыты с образцами испытуемых тканей и определяют массу кек и содержание в нем влаги, а также отмечают показания манометра и чистоту фильтрата в ресивере. Ткань, обеспечивающая более толстый и сухой кек при чистом сливе, очевидно, является лучшей.

Определение производительности (фильтра. Фабричный цикл фильтра состоит из трех фаз: наращивание кека на фильтре в пульпе, сушка кека просасыванием через него воздуха и отдувка кека. В зависимости от глубины корыта фильтра и степени его заполнения распределение времени на операции за один оборот фильтра может быть различно; его принимают исходя из условий работы данной фабрики. Например, фильтр делает один оборот за 5 мин и на наращивание кека идет 30% всего цикла, т. е.

1 1/2 мин, а на просасывание воздуха 60%, т. е. 3 мин, и на отдувку 10%, или 1/2 мин. Исходя из этого намечают продолжительность отдельных операций при проведении лабораторного опыта. Повторив цикл получения кека на лабораторном фильтре несколько раз, взвешивают

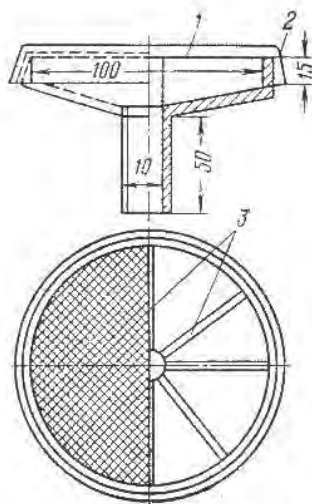


Рис. XIX.3. [Лабораторный вакуум-фильтр:

1 — фильтровальная ткань; 2 — зажимное кольцо; 3 — радиальные опоры для откачки

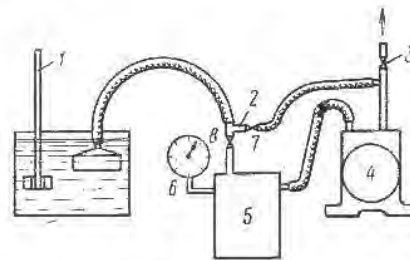


Рис. XIX.4. Установка лабораторного вакуум-филтра:

1 — мешалка; 2 — тройник; 3, 7 и 8 — краны;
4 — вакуум-насос; 5 — ресивер; 6 — манометр

сначала сырой ке́к, затем высушенный при температуре 110°C . Если масса сухого ке́ка P , г, а фильтрующая площадь S , см^2 и продолжительность одного цикла 1 мин, то 11-часовая производительность фильтра будет

$$II = \frac{0,6P}{S_{\bar{t}}}, \text{ T/M}^2. \quad (\text{XIX.14})$$

Определение влияния скорости вращения на производительность фильтра и влажность кека. С испытуемым материалом проводят серии опытов при постоянных условиях, распределив время одного цикла между отдельными операциями на наращивание кека (30%), сушку воздухом (60%) и отдувку (10%), с общей продолжительностью цикла, например, 3, 5, 7 и 10 мин. Определяют в каждой серии производительность фильтра на 1 м^2 (т/ч) и содержание влаги в кеке. Результаты опытов можно представить графически, отложив по оси абсцисс продолжительность

одного цикла (в минутах), а по оси ординат — производительность (в т/ч) и содержание влаги (в %) в концентратах. По кривым определяют наивыгоднейшую продолжительность одного цикла t , мин. Отсюда частота вращения фильтра в 1 ч

$$n = \frac{60}{t}. \quad (\text{XIX.15})$$

Определение влияния количества твердого в пульпе, поступающей на фильтр, на его производительность и на содержание влаги в кеке. При всех прочих постоянных условиях проводят серии опытов с питанием, содержащим различное количество твердого, и определяют наиболее выгодное отношение Ж : Т в пульпе, поступающей на фильтр, обеспечивающее наибольшую производительность и меньшую влажность.

Подобным же образом определяют влияние других факторов: температуры пульпы, добавок различных реагентов и крупнозернистого материала, распределение времени цикла между отдельными операциями и др.

Определение сопротивления фильтровальной ткани и удельного сопротивления кека по В. М. Говоркову. Процесс фильтрования во времени можно представить следующим уравнением:

$$\frac{\alpha r}{2} V_{\phi} + R = \frac{\Delta p \tau_{\phi}}{V_{\phi}}, \quad (\text{XIX.16})$$

где α — сопротивление слоя осадка толщиной 1 м;

r — удельное сопротивление кека, кгс/(м²·мин);

V_{ϕ} — объем фильтрата на 1 м² площади фильтра за время τ_{ϕ} от начала фильтрации, м³;

R — сопротивление ткани, кгс/(м²·мин);

Δp — перепад давления, кгс/м².

Здесь $\alpha = h_{\phi}/V_{\phi}$, если h_{ϕ} — толщина кека за время τ_{ϕ} , м.

Если проводить опыты с различным временем фильтрации и измерять за различные периоды фильтрования τ и Δp (последнее должно быть по возможности постоянным), то можно вычислить по формуле (XIX.16) величину $\Delta p \tau_{\phi}/V_{\phi}$.

Если в формуле (XIX.16) вместо α подставить его значение h_{ϕ}/V_{ϕ} , то получим

$$\frac{r h_{\phi}}{2} + R = \frac{\Delta p \tau_{\phi}}{V_{\phi}} = \frac{R + (R + r h_{\phi})}{2}, \quad (\text{XIX.17})$$

т. е. величина $\Delta p \tau_{\phi}/V_{\phi}$ — есть среднее арифметическое из сопротивления ткани в начале фильтрования, когда $\tau = 0$, и конечного сопротивления ткани и кека ($R + r h$) при τ_{ϕ} . Если по уравнению (XIX.16) построить график, отложив по оси абсцисс V_{ϕ} , полученные для каждого τ от начала фильтрования, а по оси ординат $\Delta p \tau/V_{\phi}$, то получим прямую линию. При $\tau = 0$ и $h = 0$ прямая отсечет на

ординате отрезок R , равный сопротивлению фильтровальной ткани. Каждой точке на прямой соответствует ордината, равная $R + r h_{\phi}/2$.

По разности можно определить величину $r h/2$, а замерив h , можно вычислить r .

Если кек сжимаем, то его удельное сопротивление можно определить по формуле

$$r = r_1 (\Delta p)^s, \quad (\text{XIX.18})$$

где показатель степени s — постоянная, зависящая от свойств кека, а r_1 — удельное сопротивление при $\Delta p = 1$ кгс/м².

Если по вышеописанной методике определить удельное сопротивление r_1 при постоянном давлении Δp_1 , а другой серией опытов определить r_2 при давлении Δp_2 , то

$$\frac{r_1}{r_2} = \left(\frac{\Delta p_2}{\Delta p_1} \right)^s. \quad (\text{XIX.19})$$

Отсюда

$$s = \lg \left(\frac{r_1}{r_2} \right) / \lg \left(\frac{\Delta p_2}{\Delta p_1} \right). \quad (\text{XIX.20})$$

Зная s , вычисляют значение r из уравнения (XIX.18).

Пользуясь данной методикой, можно провести испытания различных фильтровальных тканей.

Если для опытов взята чистая новая ткань, то при повторении опытов поры ее постепенно будут забиваться тонким материалом и сопротивление будет возрастать. В этом случае при построении графика получится кривая, которая кроме прямолинейного участка в начальной части при малых τ будет иметь изогнутый участок. В этом случае величина R равна ординате, соответствующей точке перегиба кривой и переходу в прямолинейный участок.

Данный метод можно использовать для определения влияния различных факторов на засоряемость ткани и изменение ее сопротивления.

Приложение 1

Распределение Стьюдента. Значения t $P=95\%$

f	t	f	t	f	t
4	2,776	8	2,306	30	2,042
5	2,571	9	2,262	50	2,008
6	2,447	10	2,228	100	1,984
7	2,365	20	2,086	∞	1,960

Приложение 2

Критические значения отношения F при доверительной вероятности $P=95\%$

f_1	f_2										
	4	6	8	10	15	20	30	40	50	100	∞
6	4,53	4,28	4,15	4,06	3,94	3,87	3,81	3,77	3,75	3,71	3,67
7	4,12	3,87	3,73	3,63	3,50	3,44	3,38	3,34	3,32	3,28	3,23
8	3,84	3,58	3,44	3,34	3,21	3,15	3,08	3,05	3,03	2,98	2,93
9	3,63	3,37	3,23	3,13	3,00	2,93	2,86	2,82	2,80	2,76	2,71
10	3,48	3,22	3,07	2,97	2,84	2,77	2,70	2,67	2,64	2,59	2,54
16	3,01	2,74	2,59	2,49	2,35	2,28	2,20	2,16	2,13	2,07	2,01
20	2,87	2,60	2,45	2,35	2,20	2,12	2,04	1,99	1,96	1,9	1,84
26	2,74	2,47	2,32	2,22	2,07	1,99	1,90	1,85	1,82	1,76	1,69
30	2,69	2,42	2,27	2,16	2,01	1,93	1,84	1,79	1,76	1,69	1,62
50	2,56	2,29	2,13	2,02	1,87	1,78	1,69	1,63	1,6	1,52	1,44
100	2,46	2,19	2,03	1,92	1,77	1,68	1,57	1,51	1,48	1,39	1,28
∞	2,37	2,09	1,94	1,83	1,66	1,57	1,46	1,40	1,35	1,24	1,0

Приложение 3

Критические значения отношения G при доверительной вероятности $P=95\%$

m	f								
	4	5	6	8	10	16	30	144	∞
5	0,544	0,507	0,478	0,439	0,412	0,365	0,307	0,251	0,200
6	0,480	0,445	0,418	0,382	0,357	0,314	0,261	0,212	0,167
7	0,431	0,397	0,373	0,338	0,315	0,276	0,228	0,183	0,143
8	0,391	0,360	0,336	0,304	0,283	0,246	0,202	0,162	0,125
9	0,358	0,329	0,307	0,277	0,257	0,223	0,182	0,145	0,111
10	0,331	0,303	0,282	0,254	0,235	0,203	0,166	0,131	0,100
15	0,242	0,220	0,203	0,182	0,167	0,143	0,114	0,089	0,067
20	0,192	0,174	0,160	0,142	0,130	0,111	0,088	0,068	0,050
30	0,138	0,124	0,114	0,100	0,092	0,077	0,060	0,046	0,033
60	0,077	0,068	0,055	0,050	0,041	0,032	0,023	0,023	0,017
120	0,042	0,037	0,034	0,029	0,027	0,022	0,017	0,012	0,008

Приложение 4

Критические значения χ^2 при надежности $P=95\%$ и числе степеней свободы f

f	χ^2	f	χ^2	f	χ^2
4	9,49	8	15,51	15	25,0
5	11,07	9	16,9	20	31,4
6	12,59	10	18,3	30	43,8
7	14,07				

К разделу первому

1. Барский Л. А., Пляксин И. Н. Критерии оптимизации разделительных процессов. М., «Наука», 1967. 117 с.
2. Барский Л. А., Рубинштейн Ю. Б. Кибернетические методы в обогащении полезных ископаемых. М., «Недра», 1970, с. 85—146.
3. Барский Л. А. Применение ЭВМ для исследования руд на обогащаемость. — «Цветные металлы», 1962, № 9, с. 8—11.
4. Барский Л. А., Сорокин М. М. Технология обогащения полезных ископаемых в 2000 году. — «Итоги науки и техники. Обогащение полезных ископаемых» т. 6, 1972, с. 5—35 (ВИНИТИ).
5. Барский Л. А. Шкалы обогащаемости для предварительного выбора технологических схем. — Научн. сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, вып. 47, 1968, с. 84—97.
6. Барский Л. А., Дорохина С. Н. Поиск и анализ информации по обогащению полезных ископаемых. М., 1970, с. 28—40 (СФТГП, ИФЗ АН СССР).
7. Деркач В. Г., Копычев П. А. Специальные методы обогащения полезных ископаемых. М., Металлургиядат, 1966. . . . с.
8. Олофинский Н. Ф. Электрические методы обогащения. М., «Недра», 1970. 550 с.
9. Эйгелес М. А. Основы флотации несulfидных минералов. М., «Недра», 1964. 407 с.
10. Митрофанов С. И. Селективная флотация. М., Госгортехиздат, 1964. 584 с.
11. Применение электрохимических методов в процессе флотации. М., 1971, 71 с. (Цветметинформация). Авт.: Р. Ш. Шафеев, В. А. Чантурия и др.
12. Павлович В. И., Фоменко Т. Г., Погарцев Е. М. Определение показателей обогащения углей. М., «Недра», 1966, 140 с.
13. Гуляхин Е. В. Исследование процесса разделения оловосодержащих руд в тяжелых суспензиях. — «Цветные металлы», 1968, № 5, с. 26—27.
14. О построении автоматической системы для комплексного управления производством. — «Цветная металлургия», 1965, № 10, с. 28—30. Авт.: И. А. Буровой, Г. А. Австрих и др.
15. Козин В. З., Троиц А. Е. К вопросу об оценке эффективности ведения процесса при автоматизации процессов обогащения. — Изв. вузов, «Горный журнал», 1963, № 10, с. 7—11.
16. Барский Л. А., Рейзлин А. С. Статистическое приведение извлечения при обогащении руды для формулировки критерия оптимизации процесса. — В кн.: Физико-химические методы повышения эффективности процессов переработки минерального сырья. М., 1973, с. 98—107 (СФТГП ИФЗ АН СССР).

К разделу второму

1. Шенк Х. Теория инженерного эксперимента. М., «Мир», 1972. 381 с.
2. Зайдель А. И. Элементарные оценки ошибок измерений. М., «Наука», 1965. 80 с.
3. Румшинский Л. З. Математическая обработка результатов измерений. М., «Наука», 1971. 192 с.
4. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. М., Физматгиз, 1960. 420 с.
5. Барский Л. А., Рубинштейн Ю. Б. Кибернетические методы в обогащении полезных ископаемых. М., «Недра», 1970, с. 146—310.
6. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М., «Мир», 1969. 247 с.
7. Шупов Л. И. Прикладные математические методы в обогащении полезных ископаемых. М., «Недра», 1972. 167 с.
8. Урбах В. Ю. Биометрические методы. М., «Наука», 1964. 415 с.
9. Барский Л. А., Захарова Э. П. К вопросу об оценке ошибки баланса вещества в разделительных процессах. — «Заводская лаборатория», 1972, № 10, с. 1228—1231.
10. Захарова Э. П., Панева В. И., Барский Л. А. К вопросу об оценке влияния погрешностей химанализа и взвешивания на точность составления баланса металлов на обогатительной фабрике. — «Цветные металлы», 1972, № 2, с. 68—71.
11. Барский Л. А., Рейзлин А. С. Статистический анализ исходных предположений планирования экстремальных экспериментов в условиях промышленной флотации. — Изв. вузов, «Цветная металлургия», 1973, № 6, с. 3—6.
12. Козин В. З. Методы исследования в обогащении, Свердловск, 1973, с. 130. (Свердловский горный институт).
13. Шупов Л. П., Ярусова О. В. Математические методы составления баланса металла на горно-обогатительных комбинатах. Киев, 1968. 34 с. (Механообчермет).
14. Хикс Ч. Р. Основные принципы планирования экспериментов. М., «Мир», 1967. 402 с.
15. Финни Д. Дж. Введение в теорию планирования экспериментов. М., «Наука», 1970, . . . с.
16. Веселая Г. Н. О применении многомерного регрессионного анализа при исследовании технологических процессов. — «Заводская лаборатория», 1966, № 3, с. 327—329.
17. Цыпкин Я. З. Адаптация и обучение в автоматических системах. М., «Наука», 1968. 400 с.
18. Фельдбаум А. А. Основы теории оптимальных автоматических систем. М., «Наука», 1966. 623 с.
19. Адлер Ю. П. Введение в планирование эксперимента. М., «Металлургия», 1969. 157 с.
20. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М., «Наука», 1965. 340 с.
21. Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М., «Наука», 1971. 283 с.
22. Эшби У. Введение в кибернетику. М., ИЛ, 1959, . . . с.
23. Маркова Е. В., Лисенков А. Н. Планирование эксперимента в условиях неоднородностей. М., «Наука», 1973, с. 15—120.
24. Повышение эффективности метода случайного баланса. — «Заводская лаборатория», 1966, № 1, с. 53—58. Авт.: Р. И. Слободникова, В. Л. Фрейдлина, З. С. Лашина, В. В. Налимов.

К разделу третьему

1. Митрофанов С. И. Исследование полезных ископаемых на обогатимость. М., Госгортехиздат, 1962, с. 7—85.
2. Плаксин И. Н. Опробование и пробирный анализ. М., Металлургия, 1947, 267 с.
3. Пожарицкий К. Л. Опробование месторождений цветных металлов и золота. М., Металлургия, 1947, 280 с.
4. Хан Г. А. Опробование и контроль на обогатительных фабриках. М., Металлургия, 1958, с. 13—114.
5. Краснов Д. А. Теоретические основы и расчетные формулы определения веса проб. М., «Недра», 1969, 126 с.
6. Локонов М. Ф. Опробование на обогатительных фабриках. М., Госгортехиздат, 1961, 276 с.
7. Саградян А. Л., Суворовская Н. А. Контроль технологического процесса флотационных фабрик. М., «Недра», 1964, с. 7—27.
8. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. М., Физматгиз, 1960, 420 с.
9. Сальников Г. П. Некоторые вопросы анализа неоднородных материалов. Красноярск, 1971, с. 28—31 (Труды Сибиретметпроекта, вып. 4).
10. Юшко С. А. Методы лабораторного исследования руд. М., «Недра», 1971, 344 с.
11. Глаголев А. А. Геометрические методы количественного анализа агрегатов под микроскопом. М., Гостеоиздат, 1941, 264 с.
12. Константинова-Шлезингер. Люминесцентный анализ. М., Физматгиз, 1961, 399 с.
13. Калилин И. Д., Кузнецов А. К. Автоматические регистрирующие весы. — «Журнал физической химии», 1958, № 7, с. 1358—1360.
14. Волюнский И. С. Определение рудных минералов под микроскопом в отраженном свете. М., «Недра», 1966, 349 с.
15. Вахромеев С. А. Руководство по минералогии. Иркутск, 1956, 264 с.
16. Гайдеурайх Г. Оценка промышленных результатов обогащения полезных ископаемых. Пер. с нем. М., Госгортехиздат, 1962, с. 6—114.
17. Барский Л. А., Плаксин И. Н. Критерии оптимизации разделительных процессов. М., «Недра», 1967, 118 с.
18. Мушлов Л. Б. Определение и оценка результатов обогащения на углеобогащательных машинах. М., Госгортехиздат, 1963, 166 с.
19. Rapou G. Use of wachability cures in magnetic separation of ores. 7th International Mineral Process Congress, 1964.
20. Карелин Б. А., Луцкий В. К. Методы и аппаратура для измерения размеров частиц. М., 1966, 61 с. (Цветметинформация).
21. Ходаков Г. С. Основные методы дисперсионного анализа порошков. М., Стройиздат, 1968, 128 с.
22. Коузов П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и взмесьченных материалов. М., «Химия», 1971, 280 с.
23. Определение размеров частиц тонкодисперсных суспензий полимерных материалов. — «Заводская лаборатория», 1966, № 3, с. 305—307. Авт.: В. И. Соколов, Б. Л. Хавкин, А. А. Русакова, И. В. Михайлов.
24. Дерягин Б. В., Власенко Г. Я. Поточно-ультрамикрофотометрический метод дисперсионного анализа. — «Коллоидный журнал», т. XVIII, вып. 4, с. 249—259.
25. Вульфсон В. К., Иванов Л. М., Стахеев Ю. И. К методике экспрессного гранулометрического анализа с высокой разрешающей способностью. — «Заводская лаборатория», 1966, № 10, с. 1226—1230.
26. Соминский Д. С., Ходаков Г. С. Прибор для определения поверхности дисперсных материалов методом БЭТ. М., Промстройиздат, 1957, 8 с.
27. Бочкарев Р. Г., Ковригина Ю. П. О механизме флокуляции суспензии полиакриламидом. — «Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых», 1967, № 3, с. 23—25.

28. Самыгин В. Д., Лившиц А. К. Исследование флокулирующего действия флотационных реагентов. — В кн.: Усовершенствование реагентных режимов флотации. М., 1964, с. 129—147. (Цветметинформация).

29. Самыгин В. Д., Лившиц А. К., Алимова Р. Э. Прибор для изучения селективной флокуляции. — В кн.: Разработка флотационных режимов и оптимальных условий флотационного обогащения руд цветных металлов. М., 1970, с. 25—27. (Цветметинформация).

30. Алексеева Р. К., Крамов А. С., Сахаров В. Н. — «Щетная металлургия», 1967, № 4, с. 21—23.

31. Ваксмундский А., Шиманьский Э. Пер. с нем. «Рогники химии», т. 39, вып. 5, 1965.

32. Бергер Г. С., Лернер В. Н., Шелестов М. С. Новый прибор для определения флокуляции минеральных зерен в водных суспензиях. — В кн.: Материалы коллоквиума по теории флотации. Алма-Ата. «Наука», 1970 с. 181—185.

33. Абрамов А. А. Электрохимические измерения при исследовании поверхности минералов и растворов. — «Обогащение руд», 1965, № 4, с. 44.

34. Долженкова А. Н. Определение электрокинетического потенциала протекания. — «Обогащение руд», 1967, № 1, 35 с.

35. Рыскин М. Я., Кокарев Г. А., Митрофанов С. И. — В кн.: Исследование обогатимости руд цветных металлов. М., 1965, с. 80 (Цветметинформация).

36. Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш., Чантурия В. А. Взаимосвязь между энергетическим строением кристаллов минералов и их флотационными свойствами. Доклад на VIII Международном конгрессе по обогащению полезных ископаемых, Т. II, Л., 1968, с. 235—245.

К разделу четвертому

1. Казыцына Л. А., Куплетская Н. В. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., «Высшая школа», 1971, 263 с.
2. Методы спектрального анализа. М., изд-во МУ, 1962, 489 с. Авт.: А. А. Бабушкин, П. А. Бажулин, Ф. А. Королев и др.
3. Никомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., «Мир», 1966, 320 с.
4. Белаи Л. Инфракрасные спектры молекул. М., ИЛ, 1963, 350 с.
5. Накаиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., «Мир», 1965, 350 с.
6. Исследование ксантогенатов тяжелых металлов в ИК-спектре. — В кн.: Материалы коллоквиума по теории флотации. Алма-Ата, «Наука», 1970, 194 с. Авт.: А. И. Моисеева, Г. Д. Протопопова, М. М. Цепкина, Г. С. Бергер.
7. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М., «Мир», 1969, 514 с.
8. Киселев А. В., Лыгин В. И. Энергетические и спектральные проявления специфической молекулярной адсорбции. — В кн.: Современные проблемы физической адсорбции. М., «Наука», 1970, с. 132—151.
9. Филимонов В. П. Исследование природы спектров физической адсорбции методом ИКС. — В кн.: Современные проблемы физической адсорбции. М., «Наука», 1970, с. 116—131.
10. Лантев С. Ф., Краснухина А. В. О структуре соединений олеиновой кислоты с некоторыми металлами. — В кн.: Материалы коллоквиума по теории флотации.
11. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. Под ред. А. В. Киселева и В. П. Древинга. М., изд-во МГУ, 1973, 448 с.
12. Шехтер Л. И., Мясников И. А., Пшежецкий С. И. Исследование связи между люминесценцией, каталитическими и адсорбционными свойствами. Изв. АН СССР, сер. физ. Т. XX, 1957, № 5, с. 664—666.

13. Глебов Ю. М., Карташева В. Н., Карасева Э. Т. Применение метода люминесценции для изучения адсорбции апольярных собирателей на минералах. — «Обогащение руд», 1970, № 5, с. 39.
14. Конинов О. В., Барский Л. А., Ратмирова Л. И. Исследование механизма депрессии при флотации разновидностей флюорита силикатом натрия методом люминесцентной спектрофотометрии. — «Изв. вузов, Горный журнал», 1973, № 8, с. 172—178.
15. Возможности метода ИК-спектроскопии для анализа сточных вод предприятий цветной металлургии. — В кн.: Методы очистки промышленных сточных вод. Т. 2. Алма-Ата, 1972, с. 209—215. Авт.: Э. В. Полетаев, А. Т. Влагина, Г. Н. Богусевич, Л. Н. Куличенко.
16. Керригтон А., Мак-Леглен Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М., «Мир», 1970. 418 с.
17. Ципидишвили Г. В. Исследование свойств физически адсорбированного вещества магнитными методами. — В кн.: Основные проблемы теории физической адсорбции. М., «Наука», 1970, с. 207—222.
18. Соложенкин П. М. Стабильные неорганические радикалы в минералах и их роль в процессе флотации. — В кн.: Материалы коллоквиума по теории флотации. Алма-Ата, «Наука», 1970. 194 с.

К разделу пятому

1. Абрамов А. А. Прибор для флотации малых количеств минералов. Механобр. — «Обогащение руд», 1960, № 1, с. 46.
2. Бергер Г. С. и др. Новые приборы, аппараты и методы исследований по обогащению полезных ископаемых, 1960 (ЦИНТИ ГНТК Сов. Мин. Казах. ССР).
3. Чертилин Б. С., Самыгин В. Д., Рыский М. Я. Изучение флотуемости минеральных частиц в потоках различного направления. — «Цветная металлургия», 1972, № 1, с. 27.
4. Илюшинева Г. В. Аэрация пульпы перед флотацией сульфидов. — «Цветные металлы», 1946, № 2, с. 25—32.
5. Поднек А. К., Эмануилова Э. Н. О механизме взаимодействия ксантогенатов с сульфидами при флотации. Л., 1939. («Труды ин-та «Механобр»).
6. Шведов Д. А., Андреева А. И. Влияние окисления на флотацию сульфидных минералов. Л., 1937. («Труды ин-та «Механобр», вып. 2).
7. Бессонов С. В., Плаксин И. Н. Влияние кислорода на флотуемость галенита и халькопирита. Изв. АН СССР, ОТН, 1954, № 1, с. 000.
8. Эйголес М. А. Основы флотации несulfидных минералов. М., «Металлургиздат», 1950. 407 с.
9. Глембоцкий В. А., Классен В. П., Плаксин И. Н. Флотация. М., «Недра», 1974. 385 с.
10. Эйголес М. А., Волова М. Л. Кинетическое исследование роли собирателя при флотационном прилипании. — «Цветные металлы», 1960, № 11, с. 18—22.
11. Физико-химия флотационных процессов. М., ОНТИ, 1933. 208 с. Авт.: П. А. Ребиндер и др.
12. Айвазов Б. В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М., «Высшая школа», 1973, с. 208.
13. Лурье Ю. Ю., Рыбников А. И. Методы химического анализа производственных и сточных вод. М., Госстройиздат, 1953. 176 с.
14. Саградян А. Л. Контроль технологического процесса флотационных фабрик. М., Metallurgizdat, 1954. 247 с.
15. Добердеев И. Х., Венкова М. Д., Меркулова М. С. Применение полярографии на твердых электродах с мембраной для определения растворенного кислорода. М., «Металлургия», 1972. 156 с.
16. Непосредственные электроды. Под ред. Р. Дарста. М., «Мир», 1972. 426 с.

17. О методике исследования сорбции флотационных реагентов смесями минералов. — «Обогащение руд», 1959, № 5, с. 42. Авт.: О. С. Богданов, Н. С. Михайлова, А. К. Поднек, В. Я. Хайман.
18. Методы радиографического анализа взаимодействия реагентов с минералами. — В кн.: Обогащение полезных ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 138. Авт.: И. Н. Плаксин, В. И. Тюрикова, С. П. Зайцева и др.

К разделу шестому

1. Гуляхкин Е. В. К выбору методики исследования руд на обогащаемость в тяжелых суспензиях. 1966. с. 15—18. (Ученые записки ЦНИИОлово, № 2).
2. Гуляхкин Е. В. Изучение условий регулирования свойств суспензии из гранулированного ферросилиция, 1967, с. 22—29. (Ученые записки ЦНИИОлово, № 1).
3. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика. М., «Знание», 1958. 64 с.
4. Методы улучшения физико-механических свойств структурированных суспензий. М., «Наука», 1968, с. 91—167. Авт.: В. И. Классен, В. И. Литовко, Г. Д. Краснов, Э. С. Благова.
5. Гуляхкин Е. В. Исследование вопросов обогащения оловянных руд в тяжелой суспензии. Дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. М., ИОТТ, 1971. 157 с.
6. Краснов Г. Д. О возможности повышения эффективности обогащения руд в тяжелых суспензиях путем применения колебаний. — В кн.: Обогащение руд в тяжелых суспензиях на предприятиях цветной металлургии. М., 1970, с. 31—33 (Цветметинформация).
7. Фомин Я. П. Основные параметры отсадки. Л., 1960, с. 28—42. (Труды ин-та «Механобр»).
8. Исаев И. Н. Параметры и производительность концентрационных столов. — «Обогащение руд», 1959, № 1, с. 18—21.
9. Верховский И. М., Шохин В. Н. О движении минеральных зерен в суспензии. — «Обогащение руд», 1958, № 6, с. 17—21.
10. Бадаев Ю. С. Некоторые особенности движения тел в тяжелых суспензиях. — «Обогащение руд», 1960, № 6, с. 10—12.
11. Ляценок П. В. Гравитационные методы обогащения. М., ГОПТИ, 1940, с. 49—95.
12. Полькин С. И. Обогащение руд и россыпей родных металлов. М., «Недра», 1967, с. 49—95.
13. Беренгилова В. В., Беренгилов В. И. Применение винтовых сепараторов при опробовании россыпных редкометаллических месторождений. «Разведка и охрана недр», 1963, № 6, с. 20—30.
14. Савкин И. С. Использование метода кипящего слоя (аэросуспензии) для процессов гравитационного обогащения, 1960, с. 52—60. (ПИИЖелезобетон).
15. Крутий В. В., Скородский В. Е. Электро-магнитные сепараторы для обогащения слабомагнитных руд и россыпей. М., «Недра», 1968, 175 с.
16. Деркач В. Г. Специальные методы обогащения полезных ископаемых. М., «Недра», 1966. 308 с.
17. Кармазин В. И. Современные методы магнитного обогащения руд черных металлов. М., Госгортехиздат, 1962. 659 с.
18. Кармазин В. В., Кармазин В. И., Бинкевич В. А. Магнитная регенерация и сепарация при обогащении руд и углей. М., «Недра», 1968. 200 с.
19. Кармазин В. И. и др. Магнитные и специальные методы обогащения полезных ископаемых (Инструкции к лабораторным работам). 1967, 87 с. (Днепропетровский горный институт).

20. Деркач В. Г., Нофаль А. Э., Галевская Т. И. Процесс мокрой сепарации слабомagnetных руд на лабораторном фильтр-сепараторе. — «Обогащение руд», 1968, № 3, с. 22—26.
21. Олофинский Н. Ф. Электрические методы обогащения полезных ископаемых. М., «Недра», 1970. 450 с.
22. Пляксин И. Н., Олофинский Н. Ф., Норкин В. В. Электросепарация железных руд. — В кн.: Обогащение руд и углей. М., Академиздат, 1963, с. 63—80.
23. Бергер Г. С. и др. Новые приборы, аппараты и методы исследований по обогащению полезных ископаемых. 1960, с. 41. (ЦИНТИ ГНТК Сов. Мин. Казах. ССР).
24. Talmage W. P., Fitch E. B. Determinating thickener unit areas. — «Industr. Engng. Chem.», 1955, January, p. 38.
25. Скобеев И. К. Определение площади сгущения и оптимальных размеров сгустителей с учетом гидравлического режима их работы. М., Госгортехиздат, 1961, с. 101—107 («Труды Иргиредмета», вып. 10).

- Адгезия 142
Агрегативная устойчивость 137
Агрегация частиц 17, 137
— суспензии 137
Адекватность модели 30, 51, 54, 62, 72
Адсорбция 16, 17, 268, 271
Анализ Вальда 35, 36
— грапулометрический 8, 107, 114, 115
— дисперсионный 44—50, 66, 75, 77
— капельный 104, 105
— корреляционный 50—53, 56, 57
— люминесцентный 102—104
— микроскопический 97, 104—109
— минералогический 7, 8, 81, 91, 96
— пленочный 104
— радиографический 112, 113
— регрессионный 50—56
— рентгеноструктурный 144
— ситовый 81, 92, 93, 115
— термический 110—112
— фракционный 143—167, 283
— химический 19, 42—44, 81, 89, 92, 109
— электронографический 144
Анализатор амплитудный 125—127
— магнитный 313—315
Аэрация 9

Баланс материальный 40, 41
— металла 19, 20
— невязка 42, 43
Бромформ 146

Варнация 33—45, 57, 58
Варьирования интервал 60, 62, 63, 70—72
— шаг 70—72
Вероятность 27, 29—32, 51
— доверительная 28, 29, 31, 37, 40
— ошибки 28, 31

Масса проб минимальная 89—91
— — необходимая 167
— — объемная 167
Весы торсионные 110, 251
Взаимодействие 55, 56
— коэффициент 56, 62, 63
— эффект 55, 56, 61—66, 70, 73
Вибрация 293, 294, 303
Вискозиметр 287—289
— капиллярный 287—290
— ротационный 287—290
Вкрапленность 8, 81, 90, 91, 105—109
Восприимчивость магнитная 11, 161—167
Воспроизводительность опытов 7, 27
Воздействие физическое 16
— — магнитное 16
— электрохимическое 16
Второй момент 210
Выборка случайная 30, 31, 45, 56
— минимальная 43, 44
Выход 19—22
— линия 152
— класса 150
Выход концентрации 19—22, 44
— фракции 40
Выщелачивание 17, 18
— бактериальное 8, 17, 18
Вязкость общая 287—290
— пластическая 287—290
— структурная 287, 290

Гидравлическая классификация 123
Гидроциклон 10, 39
Гранулометрический анализ импульсный 125
— — — Дерягина 125, 126
— — — Коултера 127
— — — Мездрякова 127
— — — оформления результатов 136

Дезагрегация 137
Декантация 18
Делить рифленый 95, 96
Дисперсия выборочная 28, 62, 73
— — — воспроизводимости 28, 30, 54, 63, 72
— — — распределения 27, 91
— — — шумового поля 53, 67
Доверительный интервал 29—33, 59
Доводка 17, 18, 21, 34
Дозатор пузырьков воздуха 223, 224
Дробилка 93, 94

Жесткость известковая 255
— карбонатная 255
— магниевая 255
— некарбонатная 255
Жидкость тяжелая 144
— Сушина — Рорбаха 145
— Туле 145

Закон Гаусса 27, 32, 158, 159
— Ламберта — Бера 139, 184
— Стокса 118
— Шведова — Вингама 287
Зольность угля 150
— концентрата 151
— хвостов 151
— элементарных фракций 150, 151

Извлечение 8, 19—23, 34, 35, 40, 48
— технологическое 42—44
— товарное 41, 43, 44
— во фракцию 151
Измельчение 8—10, 25, 64, 81, 93
Изодинamik Франца 161—163
Ионный обмен 17, 18, 259
— состав 16, 259
Испиратель вибрационный 93, 95
— дисковый 93, 94

Квартование 95
Кислород определение 257, 258
Классификация 294, 301, 318, 321
— электрическая 317
Коагуляция 137
Колебания агармоничные 182—184
— асимметричные 182—184
— валентные 182—184
— деформационные 182—184
— основные или фундаментальные 182—184
— симметричные 182—184
— число 182—184
Кондиционирование пульпы 229
Константа экранирования 207
Конус разделительный 291, 292
Концентрат 9, 15, 19—23, 40—44, 157
Концентрация остаточная 270, 271

— равновесная 270, 271
Корреляция 50
Коэффициент активности 259, 266
— кинетики флотации 24
— корреляция 40, 44, 51
— равнопадаемости 294, 295
— регрессии 62—64, 70, 72, 77
— селективность 24, 260
Критерий Барского 23
— Белоглазова 23, 24
— Бурового 25
— Годена 24
— Козина — Тропа 26
— оптимизации 23—25
— Стивенса — Колина 23
— Хенкока 23
— Хеннера 23
— Экономический 25
— статистический Баргмута 39, 40, 46
— — Кохрена 37, 38
— — Пирсона 31, 32, 38, 39
— — Стюдента 29—34, 36, 57, 62, 67
— — Фишера 31, 32, 36, 37, 50, 54, 55, 62, 67, 72
Кювета ИК-спектров 192—194

Люминесценция катодная 102—104
— минералов 102
— реагентов 102
— — поглощения 102—104

Магнитная восприимчивость 161—167
— — сепарации 11, 310
— — сила 161, 163

Магнитный момент ядра 202, 203
— — — электрона 202, 203
— — резонанс электронный 204
— — ядерный 204

Мариотта сосуд 130
Масло амальгамное (углеводороды) 230
Мельница шаровая 93, 217—219
— — — вибрационная 93, 95

Мембрана 258
Метод Зайделя — Гаусса 57
— капиллярный 287
— крутого восхождения (Бокса — Уилсона) 69
— линейный 106
— наименьших квадратов 53—56
— потенциометрического титрования 267
— ротационный 287—290
Метод случайного баланса 66—68
— стандартного препарата 98, 106
— стандартных добавок 286
— точечный 98, 105
— шарика падающего 287—290
— электродных потенциалов 265

— электромагнитный 288
Микроскоп металлографический 99—101
— минералогический 98—102, 104—107
Модель квадратичная 44, 73
— линейная 69
— математическая 51, 55, 56, 59
— статистическая 51, 53—56
Монослой 132, 133

Навеска 149, 300, 307
Напряженность магнитного поля 161, 311—315

Обдирка 9
Обертон 183
Обжит 9, 10, 17, 18
Обогащение 8, 17, 18, 27, 30, 81
— гравитационное 8, 9, 11, 12, 283
— магнитное 10, 11, 13, 310
— предварительное 8, 18, 25, 301, 308

— флотационное 15, 216
— электрическое 10, 11, 316
Обогащаемость 8—11, 19, 20, 93, 144
— кривая 22, 150

Обработка магнитная 16
— реагентами 15—17, 227—229
— термическая 16, 18
— ультразвуковая 16
— электрохимическая 16

Окислительно-восстановительный потенциал 16, 170

Олеиновая кислота 229
Операция контрольная 9
— перечистная 9, 235
— разделительная 20, 21

Опробование 40, 43, 48, 81
— бороздовое 83—85
— вычерпыванием 85, 87, 93
— керновое 84, 85
— лупочное 82—84
— месторождения 82

Орбиталь несвязывающая 181
— разрыхляющая 181
— связывающая 181

Отсадка 8, 10, 294—300, 308
Оценки адекватности модели 30, 51, 54
— информативности модели 54, 55
— обогащаемости 96
— статистическая 27, 31
— эффективности 20—27

Ошибка воспроизводимости 27, 30, 40, 44—48, 59, 62
— грубая 27, 30
— измерения 27, 40—46
— — косвенного измерения 40—44
— систематическая 27, 45

— случайная 27, 29, 42, 43, 53

Пена 246—248
Пепообразователь 246
Петелька делительный стакан 147
Пептизация 137
Пикнометр 168
Пишеточный метод (метод весовых проб) 119—121

План экспериментов 61
— комбинированный 73—75
— насыщенный 65
— сверхнасыщенный 65—68
— факторный полный 61—64, 71, 73

План факторный дробный 64—66
Планирование экспериментов 52, 57
— — — в области оптимума 70, 72, 73, 79

— — латинские квадраты 73—75
— — матрица 61—65, 68—72, 77—80

— — ортогональное 63, 64, 73
— — симплексное 78—80
— — факторное 61—65, 77
— — эволюционное 77, 78

Плотность 10, 89, 91, 97
— определение 92, 147
— разделения 152—156, 160, 161
— суспензии 70, 286, 291
— фракции 144

Площадь сгущения удельная 329, 330
Погрешность 41, 43, 44
— средняя квадратичная 43

Поверхность внешняя 128
— измерения методом адсорбции 132—135
— — — воздухопроницаемости 128—132

— — — Дерягина 131
— — — сорбции из раствора 134, 135
— — — теплот смачивания 135

Подвижность ионов 260
Полоса поглощения характерная 184
Полупромышленная установка, 9, 76

Пористость 169
Постель 297—300
Потенциал измерения 169
— окислительно-восстановительный 16, 170

— — — полный 169
— — — пузырьков 251
— — — электродный 169, 170
— — — электрокинетический 169

Проба 81—96, 283, 286
— гранулометрический 81, 144
— минералогическая 81
— перемешивание 93—96
— представительная 88—91

Предисловие	3
Введение	6

Раздел первый

Обогатимость полезных ископаемых и ее оценка

Глава I. Методы обогащения полезных ископаемых и их классификация	8
§ 1. Стадия исследования на обогатимость	8
§ 2. Обогатимость минералов гравитационными, магнитными и электрическими методами	9
§ 3. Классификация минералов по флотуемости	15
§ 4. Химико-металлургические операции в схемах обогащения руд	17
Глава II. Критерии оптимизации при исследовании на обогатимость	19
§ 1. Расчет выходов и извлечений по балансу металлов	19
§ 2. Оценка эффективности технологических операций	20
§ 3. Оценка эффективности технологических схем	24

Раздел второй

Статистические методы планирования и обработки результатов экспериментов

Глава III. Статистическая оценка достоверности и сравнение результатов экспериментов	27
§ 1. Оценка ошибок измерений	27
§ 2. Статистические критерии различия	30
§ 3. Оценка ошибки косвенных измерений и выходных параметров обогащения	40
§ 4. Дисперсионный анализ	44
§ 5. Корреляционный и регрессионный анализы экспериментальных данных	50
Глава IV. Статистические методы планирования экспериментов	57
§ 1. Традиционный и статистический методы планирования экспериментов	57
§ 2. Факторный эксперимент и дробные реплики	61
§ 3. Насыщенные и сверхнасыщенные планы для отсеивания незначимых факторов	65
§ 4. Метод крутого восхождения	69
§ 5. Комбинаторные многоуровневые планы	73
§ 6. Оптимизирующие эксперименты на промышленных и полупромышленных установках	76

Раздел третий

Отбор пробы и ее предварительные исследования

Глава V. Отбор пробы для исследования	81
§ 1. Виды проб полезного ископаемого	81
§ 2. Способы опробования месторождений	82
§ 3. Масса представительной пробы	88
§ 4. Подготовка пробы к исследованию	92
Глава VI. Минералогический анализ	96
§ 1. Микроскопический анализ	97
§ 2. Люминесцентный анализ	102
§ 3. Химические методы диагностики минералов	104
§ 4. Измерение размеров минеральных включений	105
§ 5. Специальные виды анализа	110

Глава VII. Анализ гранулометрического состава и методы измерения поверхности	114
§ 1. Основные понятия. Общие правила проведения анализов	114
§ 2. Ситовый анализ	115
§ 3. Седиментационные методы	118
§ 4. Импульсный гранулометрический анализ	125
§ 5. Методы измерения поверхности	128
§ 6. Оформление результатов гранулометрического анализа	136
§ 7. Исследование агрегативной устойчивости минеральных суспензий и пульп	137

Глава VIII. Фракционный анализ руд и углей	143
---	-----

§ 1. Исследование распределения сродков по классам крупности	144
§ 2. Построение кривых обогатимости	150
§ 3. Распределение фракций по продуктам обогащения и кривые разделения	156
§ 4. Магнитный фракционный анализ и кривые обогатимости в магнитном поле	161

Глава IX. Определение физических характеристик минералов и руд	167
---	-----

§ 1. Определение плотности и пасынной массы	167
§ 2. Определение электрических характеристик поверхности минералов в водной среде	169
§ 3. Определение электрических характеристик полупроводниковых минералов	176

Раздел четвертый

Исследование поверхностных свойств минералов

Глава X. Исследование поверхностных свойств минералов и адсорбции методами ультрафиолетовой (УФ), инфракрасной (ИК) спектроскопии	179
§ 1. Физические основы методов	179
§ 2. Влияние поверхности на спектры адсорбированных молекул	189
§ 3. Основные узлы приборов для снятия спектров в оптической области	190
§ 4. Техника приготовления образцов для ИК спектроскопии	192
§ 5. Люминесцентная спектроскопия	195
§ 6. Возможные области исследований и примеры применения спектральных методов в обогащении	196

Глава XI. Исследование поверхностных свойств минералов и адсорбции методами ЯМР и ЭПР	202
--	-----

§ 1. Основные понятия	202
§ 2. Основные характеристики спектров ЯМР и ЭПР и связь их с электронным строением жидкостей, твердых тел и адсорбируемых молекул	205
§ 3. Измерение спектров протонного магнитного резонанса	211
§ 4. Влияние поверхности на спектры ЯМР и ЭПР	212

Раздел пятый

Флотационное обогащение

Глава XII. Флотационные испытания	216
§ 1. Подготовительные операции	216
§ 2. Лабораторные флотационные машины	219
§ 3. Определение оптимальных значений факторов при флотации руды	226
§ 4. Исследование флотуемости чистых минералов	237

Глава XIII. Испытания флотационных реагентов	242
§ 1. Оценка собирателей	242
§ 2. Оценка пенообразователей	246
Глава XIV. Анализ жидкой фазы пульпы	253
§ 1. Анализ содержания органических веществ в воде	253
§ 2. Жесткость воды	254
§ 3. Определение содержания кислорода в воде	256
§ 4. Применение погосективных электродов для определения ионного состава воды и жидкой части пульпы	258
Глава XV. Изучение взаимодействия флотационных реагентов с поверхностью минералов.	263
§ 1. Изучение адсорбции флотационных реагентов по изменению их концентрации в растворе	268
§ 2. Изучение кинетики адсорбции	275
§ 3. Применение специальных методов исследования	278

Раздел шестой

Гравитационные, магнитные и электрические методы обогащения. Процессы обезвоживания

Глава XVI. Гравитационное обогащение	283
§ 1. Схемы гравитационного обогащения	283
§ 2. Обогащение тяжелых суспензий	284
§ 3. Отсадка	294
§ 4. Обогащение на плоскости и в струе	301
§ 5. Пневматические гравитационные аппараты	308
Глава XVII. Магнитная сепарация	310
§ 1. Сухая магнитная сепарация	310
§ 2. Мокрая магнитная сепарация	414
§ 3. Магнитная фильтрация на полиградиентных сепараторах	315
Глава XVIII. Электрическая сепарация	316
§ 1. Методы электрической сепарации	316
§ 2. Электростатические сепараторы	320
§ 3. Диэлектрическая сепарация	324
Глава XIX. Обезвоживание	327
Приложения	336
Список литературы	338
Предметный указатель	345

*Спиридон Иванович Митрофанов, Лев Абрамович Барский,
Виктор Дмитриевич Самозин*

Исследование полезных ископаемых на обогатимость

Редактор издательства *И. Д. Балашова*
Технический редактор *А. Е. Матвеева*

Переводчик художника *Г. А. Петрова*
Корректор *Н. А. Соколова*

Сдано в набор 16/IV 1974 г. Подписано в печать 16/VIII 1974 г. Т-15149
Формат 60×90^{1/16}. Бумага № 2. Печ. л. 22,0. Уч. изд. л. 25,11
Тираж 6000 экз. Заказ № 994/3645—II. Цена 1 р. 04 к.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19
Ленинградская типография № 6 «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете
Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
196006, г. Ленинград, Московский пр., 91.