

УДК 544.77.052.5

**В. В. Костик<sup>1</sup>, Вл. В. Костик<sup>2</sup>, А. Н. Софронков<sup>1</sup>, В. В. Менчук<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Одесский государственный экологический университет,  
кафедра химии окружающей среды, ул. Львовская 15, Одесса, 65016, Украина,  
e-mail: vvkostik888@ukr.net

<sup>2</sup>Одесский отдел по вопросам экспертизы и исследований СЛЭИ ГФС,  
ул. Гайдара 21<sup>а</sup>, Одесса, 65078, Украина

<sup>3</sup>Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, 2  
Дворянская ул., г. Одесса, 65026, Украина,  
e-mail: menchuk@onu.edu.ua

### КОЛЛОИДНО-ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФЛОТАЦИИ ХРОМА(VI) С НОСИТЕЛЕМ

Проведены теоретические и экспериментальные исследования закономерностей гидродинамического взаимодействия частиц сублата и коллективно всплывающих пузырьков в модельной и реальной системе при флотации хрома(VI) с носителем – суспендированным парафином. Выявлен экстремальный характер зависимости гидродинамического взаимодействия от размера и плотности частиц сублата, позволяющий прогнозировать оптимальный расход носителя. Экспериментально определены величины эффективности захвата пузырьками частиц сублата при извлечении хромата бария флотацией с носителем.

**Ключевые слова:** хром, флотация с носителем, дисперсная система, коллоидно-гидродинамическое взаимодействие, кинетическая теория флотации.

Одним из перспективных методов водоочистки является флотация с носителем. Суть метода состоит в том, что загрязняющие воду ионы или молекулы (коллигенды) осаждают подходящим реагентом и отделяют флотацией после добавления носителя – частиц, образующих с осадком флотоактивный комплекс (сублат) [1]. Экологичность и экономичность такого способа флотации очевидна из тех соображений, что в нем необязательно использовать собиратели – поверхностно-активные вещества (ПАВ), обычно применяемые при извлечении осадков. В качестве носителя могут служить ионообменные смолы, активированный уголь, древесные опилки и другие частицы, обладающие собственной флотуемостью. Ранее [2] нами было предложено использовать в качестве носителя парафин, диспергированный в воде с помощью ультразвука. Парафин дешев, химически инертен, обладает природной гидрофобностью и легко отделяется от сфлотированного коллигенда, что позволяет многократно использовать его для очистки воды.

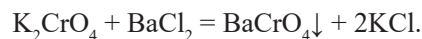
Согласно кинетической теории флотации [3–5] малые частицы (10–30 мкм) закрепляется на поверхности всплывающего пузырька в результате дальнего (ДГВ) и ближнего (БГВ) гидродинамических взаимодействий. К сожалению, исследованию стадий сближения и закрепления частиц сублата на пузырьках, обычно лимитирующих процесс флотации, посвящено мало практических работ. В этой связи, изучение взаимодействий в транспортной стадии процесса представляется актуальным и перспективным, так как позволит выявить резервы повышения эффективности флотационной очистки воды.

В работе [6] изучены коллоидно-химические закономерности флотации хромата бария с помощью суспендированного парафина показавшие, что суммарная энергия молекулярного и электростатического взаимодействия между пузырьками и частицами сублата обеспечивает достаточно высокую степень очистки воды.

Настоящая работа предпринята с целью исследования влияния инерционных сил на коллоидно-гидродинамические взаимодействия частиц сублата и коллективно всплывающих пузырьков в процессе флотации хрома(VI) с носителем – суспендированным парафином.

### **МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Объектом исследования служил раствор хромата калия ( $K_2CrO_4$ ), содержащий  $5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л хрома(VI). Осаждение хрома(VI) осуществляли хлоридом бария ( $BaCl_2$ ), добавляя его раствор ( $1,25 \cdot 10^{-2}$  моль/л) к исследуемому в количестве стехиометрически необходимом для протекания реакции по уравнению:



Радиус образующихся частиц хромата бария (коллигенда), соответствующий математическому ожиданию по данным дисперсного анализа (рис. 1б), составлял 3,2 мкм.

В качестве носителя использовали гомогенизированный парафин, который вводили в исследуемый раствор в виде 1%-ной водной суспензии, полученной путем ультразвукового диспергирования. Усредненный радиус частиц суспензии парафина составлял 1,5 мкм [6].

Флотационную обработку растворов проводили на пневматической установке, основной частью которой являлась стеклянная колонка высотой 8 см и диаметром 2,5 см. Дном колонки и одновременно генератором пузырьков воздуха служил фильтр Шотта №4. В опытах придерживались следующей последовательности: в колонку заливали 25 мл исследуемого раствора, устанавливали расход воздуха равным  $5,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , добавляли раствор хлорида бария и, после барботажа в течение одной минуты, вводили заданный объем суспензии парафина. Флотацию проводили в течение 15 мин. Обработанные флотацией растворы анализировали на содержание хрома(VI) по стандартной методике [7]. Долю хромата ( $\alpha$ ), извлеченного флотацией, рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0}, \quad (1)$$

где  $C_0$  и  $C$  – концентрация ионов хрома(VI) в растворе до и после флотации, соответственно.

Экспериментальные величины эффективности захвата ( $E$ ) частиц сублата пузырьками воздуха при разных расходах носителя рассчитывали по формуле [5]:

$$E = \frac{4 \cdot \bar{R} \cdot k}{3 \cdot q} \cdot \left( 1 + 2.32 \cdot \frac{\sigma^2}{R^2} \right), \quad (2)$$

где  $q$  – скорость барботажа воздуха через пористую пластинку Шотта;  $R$  и  $\sigma^2$  –

математическое ожидание величины радиуса пузырьков (285 мкм) и дисперсия ( $7,0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2$ ) в распределении пузырьков, значения которых определяли при обработке результатов дисперсного анализа (рис.1а);  $k$  – константа скорости флотационного процесса, которую рассчитывали по формуле [8]

$$k = \frac{\alpha}{\tau} \left( 1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{3} \right), \quad (3)$$

где  $\tau$  – время флотации.

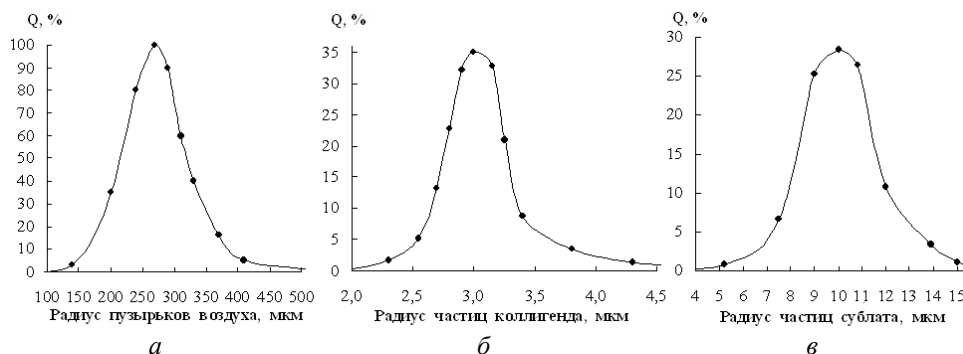


Рис.1. Кривые распределения по размерам: пузырьков воздуха (а), частиц коллигенда (б) и частиц сублата (в) при оптимальном расходе носителя.

Закономерности коллоидно-гидродинамических взаимодействий пузырька и частицы сублата с учетом ее инерционности исследовали, принимая во внимание результаты работы [6] свидетельствующие, что возникающие поверхностные силы при столкновении частиц носителя с коллигендом и частиц сублата с пузырьком не препятствуют их взаимодействию. При этом считали, что столкновение частицы коллигенда (хромата бария) с  $n$  числом частиц носителя (парафина) приводит к образованию условно сферической частицы сублата, эффективный радиус ( $r_{ef}$ ) которой рассчитывали с учетом толщины пленки воды, сохраняющейся между частицами при их коагуляции. Согласно [9], толщина зазора между коагулирующими частицами зависит от концентрации электролитов в системе и может составлять  $10 \cdot \chi^{-1}$ , поэтому

$$r_{ef} = \sqrt[3]{(r_k + 5 \cdot \chi^{-1})^3 + (r_n + 5 \cdot \chi^{-1})^3 \cdot n}, \quad (4)$$

где  $r_k$  и  $r_n$  – усредненный радиус частиц, соответственно коллигенда и носителя,  $\chi$  – дебаевский радиус, равный  $1,0 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$  [6];  $n$  – число частиц носителя в частице сублата. Исходя из масс частиц коллигенда и носителя, рассчитывали усредненную плотность частицы ( $\rho_s$ ):

$$\rho_s = \frac{m_k + m_n \cdot n}{v_k + v_n \cdot n}, \quad m_k = v_k \cdot \rho_k, \quad m_n = v_n \cdot \rho_n, \quad (5)$$

где  $m_k$ ,  $v_k$  и  $\rho_k$ ;  $m_n$ ,  $v_n$  и  $\rho_n$  – масса, объем и плотность, соответственно « $k$ » – частиц хромата бария ( $4,5 \text{ г/см}^3$ ) и « $n$ » – парафина ( $0,897 \text{ г/см}^3$ ).

Ниже показано, что по данным дисперсного анализа (кривая распределения приведена на рис.1в) математическое ожидание радиуса частицы сублата составляет 10,4 мкм, а в расчетах эффективного радиуса частицы для оптимального расхода носителя по формуле (4) – 10,5 мкм. Это дает основание считать, что радиусы частиц, которые задавали в модельной системе, удовлетворительно соответствовал размерам частиц сублата, образующихся в реальной флотационной системе.

Гидродинамический режим всплывания коллектива пузырьков, генерируемых фильтром Шотта при заданном расходе воздуха, оценивали по величине критерия Рейнольдса (Re)

$$Re = \frac{2 \cdot R \cdot U_k}{\nu},$$

где  $\nu$  – кинематическая вязкость среды;  $U_k$  – коллективная скорость пузырьков, которую определяли по методике, описанной в [10].

Эффективность столкновения ( $E_{St}$ ) частицы с поверхностью пузырька (характеризует БГВ) рассчитывали по формуле, полученной авторами работы [11]:

$$E_{St} = \frac{E_0}{\vartheta} (C + D \cos \theta) \sin^2 \theta \left\{ 1 + \frac{4 \cdot \sigma}{9 \cdot \beta \cdot (C + D \cdot \cos \theta) \cdot \sin^2 \theta} \left[ C^2 \left( \frac{1 - \cos^3 \theta}{3} - 1 + \cos \theta \right) + \frac{C \cdot D}{2} \cdot \sin^4 \theta - D^2 \left( \frac{1 - \cos^3 \theta}{3} - \frac{1 - \cos^5 \theta}{5} \right) \right] \right\}, \quad (6)$$

здесь  $E_0$  – эффективность захвата частицы пузырьком по эффекту зацепления (характеризует ДГВ), которую находили по формуле, предложенной в [12] для условий переходного гидродинамического режима ( $1 < Re < 100$ )

$$E_0 = \frac{2 \cdot r_{ef}}{R} \cdot \vartheta; \quad (7)$$

где  $r$  – радиус частицы;  $\vartheta$  – коэффициент, учитывающий степень заторможенности поверхности пузырька:

$$\vartheta = \left[ 1 - \left( \frac{C - \sqrt{C^2 + 3D^2}}{3D} \right)^2 \right] \cdot \left[ \frac{2C + \sqrt{C^2 + 3D^2}}{3} \right]; \quad (8)$$

$C$  и  $D$  – константы, зависящие от числа Рейнольдса пузырька (приведены в работе [12]);  $\theta$  – угол, отсчитываемый от верхнего полюса пузырька и соответствующий точке соприкосновения частицы с его поверхностью, определяли по формулам

$$\cos \theta = \sqrt{1 + \beta^2} - \beta, \quad \beta = \frac{2 \cdot E_0}{9 \cdot K}, \quad K = St \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho_s}, \quad (9)$$

где  $\Delta \rho = \rho_s - \rho_l$  – разность усредненной плотности частицы сублата ( $\rho_s$ ) и плотности среды ( $\rho_l$ );  $St$  – безразмерный критерий Стокса, характеризующий отношение величин инерционной силы и вязкого сопротивления среды при осаждении частицы на поверхность всплывающего пузырька:

$$St = \frac{2 \cdot \rho_s \cdot U_k \cdot r_{ef}^2}{9 \cdot R \cdot \eta}, \quad (10)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость среды.

### АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для того чтобы раскрыть механизм коллоидно-гидродинамического взаимодействия частицы с коллективно всплывающим пузырьком, был проведен анализ изменения величин безразмерных критериев, используемых при описании гидродинамической стадии флотации в зависимости от размера и плотности частиц, задаваемых в модели флотационной системе.

Так, из формул (7) и (8) следует, что величина критерия эффективности захвата по эффекту зацепления ( $E_0$ ) является, по сути, количественной оценкой вероятности столкновения частицы с поверхностью пузырька в зависимости от ее размера и состояния поверхности пузырька.

Для расчета значений  $E_0$  принимали радиус пузырька равный 295 мкм. В работе [10] показано, что пузырьки такого размера генерирует фильтр Шотта №4 при продавливании воздуха со скоростью 0,055 см/с через дистиллированную воду, где они всплывают с коллективной скоростью 9,8 см/с в переходном гидродинамическом режиме ( $Re = 57$ ). Этой величине  $Re$  соответствуют значения констант  $C = 1,02$  и  $D = -0,5$ , подстановка которых в формулу (8) дает поправочный коэффициент  $\vartheta$ , равный 1,08.

На рис.2 приведена зависимость эффективности зацепления ( $E_0$ ) пузырьком от задаваемых размеров частиц ( $r_{ef}$ ). Эффект зацепления (см. зависимость  $E_0$ ) линейно возрастает от значения  $2,4 \cdot 10^{-2}$ , для частицы радиусом 3,2 мкм (частица коллигенда), до величины  $9,3 \cdot 10^{-2}$  – характерной для частицы сублата радиусом 12,8 мкм. На рис.2 также приведена кривая  $St$ , отражающая зависимость величины критерия Стокса от размера частиц, задаваемых в исследуемой модели. Представленная зависимость вначале убывает, достигая минимума при эффективном радиусе частицы равном 3,8 мкм, а затем возрастает от  $3,3 \cdot 10^{-3}$  до  $1,2 \cdot 10^{-2}$  при увеличении радиуса частиц.

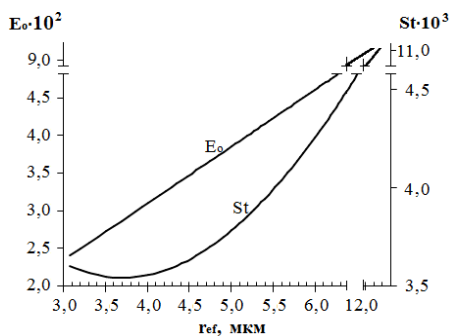


Рис. 2. Зависимость эффективности зацепления ( $E_0$ ) сублата пузырьком и величины критерия Стокса ( $St$ ) от размера частиц ( $r_{ef}$ ).

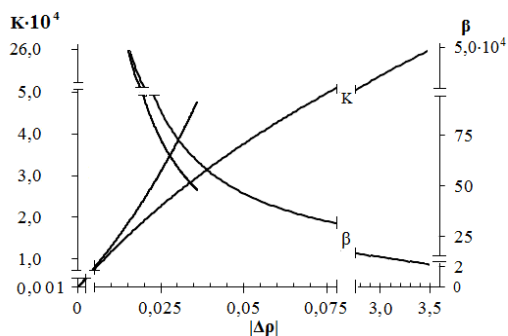


Рис. 3. Зависимость безразмерных критериев ( $K$ ) и ( $\beta$ ) от величины  $|\Delta\rho|$ .

Далее, из формул (9) следует, что для определения предельной траектории движения частицы, в гидродинамическом поле коллективно всплывающего пузырька, используются три взаимосвязанных безразмерных критерия –  $\beta$ ,  $E_0$  и  $K$ .

Критерий  $K$ , представляет собой число Стокса (10) с поправочным коэффициентом  $\Delta\rho/\rho_s$ , т.е. изменение значений его пропорциональны квадрату радиуса частицы (см. (10)) и  $\Delta\rho$  (величины  $\Delta\rho$ , в случае относительно крупных частиц задаваемых в исследуемой модели, имеют отрицательные значения, поэтому в расчетах критерия  $K$  принимали  $\Delta\rho$  по модулю). На рис.3 приведена зависимость значений критерия  $K$  от величины  $|\Delta\rho|$ . Минимальное значение  $K = 3,5 \cdot 10^{-7}$  получено при  $|\Delta\rho| = 4,0 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>, соответствующем частицам сублата с  $r_{ef} = 10,9$  мкм. Увеличение  $|\Delta\rho|$  приводит к повышению значений критерия  $K$ . При этом на кривой  $K$  наблюдаются верхняя и нижняя восходящие ветви, которые характеризуют влияние сил, преобладающих в гидродинамическом взаимодействии частицы и всплывающего пузырька. Увеличение критерия по верхней восходящей ветви кривой  $K$  свидетельствует о преобладании в гидродинамическом взаимодействии вязкого сопротивления среды, что обусловлено ростом значения  $|\Delta\rho|$  за счет уменьшения усредненной плотности сублата до 0,9662 г/см<sup>3</sup> при увеличении эффективного радиуса его частицы до максимально заданного. Нижняя восходящая ветвь кривой  $K$  характеризует преобладание в механизме гидродинамического взаимодействия инерционных сил, обусловленных увеличением  $|\Delta\rho|$  за счет возрастающей массы частицы сублата при уменьшающемся радиусе ее вплоть до размера частицы коллигенда. Максимальное значение критерия  $K$ , равное  $2,6 \cdot 10^{-3}$ , получено для частицы с  $|\Delta\rho| = 3,5$  г/см<sup>3</sup>.

Значения критерия  $\beta$ , согласно формуле (9), обратно пропорциональны величинам  $K$ , поэтому кривая  $\beta$ , как это видно на рис.3, также имеет две ветви, но уже нисходящие. С увеличением  $|\Delta\rho|$  (при уменьшении  $r_{ef}$ ) по верхней нисходящей ветви кривой значения критерия  $\beta$  уменьшаются от  $\sim 5,0 \cdot 10^4$  до 2, а по нижней – до 48, что обусловлено, как обсуждалось выше, особенностями коллоидно-гидродинамических взаимодействий при изменении значений критерия  $K$ .

На рис. 4 и 5 приведены зависимости величины эффективности столкновения ( $E_{st}$ ) и угла  $\theta^\circ$ , отвечающего точке касания частицей сублата поверхности пузырька, от значений  $K$ , определяющих механизм гидродинамического взаимодействия частицы с пузырьком, и величин  $E_o$ , которые его не учитывают.

Как видно на рис.4, преимущественно прямолинейные зависимости  $E_{st}$  и  $\theta^\circ$  преломляются при минимальном значении критерия  $K = 3,5 \cdot 10^{-7}$ . Здесь, при  $E_{st} = 7,6 \cdot 10^{-2}$ , частица сублата сталкивается с поверхностью пузырька практически на его экваторе (угол  $\theta^\circ$  близок к  $90^\circ$ ). Увеличение критерия  $K$  приводит как к возрастанию эффективности столкновений до величины  $9,0 \cdot 10^{-2}$ , так и к их убыли до значения  $1,5 \cdot 10^{-2}$  (на рис.4 не показано). Это обусловлено преобладанием в механизме гидродинамического взаимодействия частицы с пузырьком влияния: в первом случае, вязкого сопротивления среды, во втором – инерционных сил.

Так, увеличение  $E_{st}$ , при возрастающем значении  $K$  за счет вязкого сопротивления среды, объясняется тем, что частица сталкивается с поверхностью пузырька главным образом благодаря увеличению их размеров. В этом легко убедиться, сравнивая величины угла  $\theta^\circ$  (см. рис.4) при одинаковых значениях  $K$ . Видно, что при увеличении критерия  $K$ , характерном для взаимодействия пузырька и частиц с уменьшающейся плотностью и увеличивающимся радиусом, угол касания  $\theta^\circ$  ближе к  $90^\circ$ .

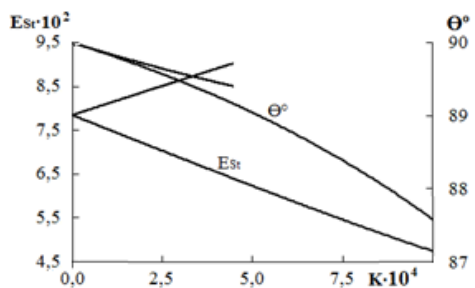


Рис. 4. Влияние величины критерия  $K$  на эффективность столкновения ( $E_{st}$ ) и угол касания ( $\theta^\circ$ ) частиц поверхности пузырька.

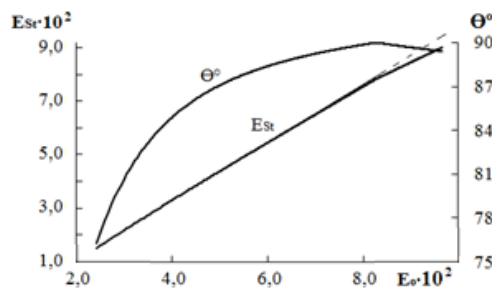


Рис. 5. Влияние величины эффективности захвата ( $E_o$ ) на эффективность столкновения ( $E_{st}$ ) и угол  $\theta^\circ$ .

Убыль  $E_{st}$  при возрастающей роли инерционных сил объясняется увеличением  $K$  в результате роста плотности и уменьшения радиуса частиц сублата. При этом предельная траектория движения частицы приближается к оси пузырька и угол касания поверхности пузырька (см. на рис. 4 зависимость  $\theta^\circ$ ) смещается от экватора к его верхнему полюсу.

На рис. 5 приведены зависимости  $E_{st}$  и угла  $\theta^\circ$  от величины эффективности захвата по эффекту зацепления ( $E_o$ ). Здесь видим, что при увеличении  $E_o$  эффективность столкновения (см. кривую  $E_{st}$ ) частицы с пузырьком почти линейно увеличивается. На кривой  $\theta^\circ$  имеется экстремум (близкий к  $90^\circ$ , соответствующий экватору пузырька) в области значения  $E_o$ , равном  $8,3 \cdot 10^{-2}$ . При этих же величинах  $E_o$  зависимость  $E_{st}$  отклоняется от линейности – эффективность столкновений начинает уменьшаться. Характерные изменения  $E_{st}$  и угла  $\theta^\circ$ , свидетельствующие как об увеличении, так и уменьшении вероятности столкновения частицы с пузырьком, вызваны, как показано выше, преобладающими силами в механизме коллоидно-гидродинамических взаимодействий.

Таким образом, в результате исследования модели флотационной системы выявлены закономерности совместного действия ДГВ и БГВ, указывающие на существование значений радиуса и плотности частиц, благодаря которым столкновение их с поверхностью пузырька заданного размера происходит в точке близкой к его экватору. Экватор всплывающего пузырька является наиболее благоприятной зоной для закрепления частицы – здесь линии тока жидкости, обтекающие пузырек, искривляются и как бы прижимают частицу к его поверхности [5].

Экстремальный характер гидродинамических взаимодействий частиц с пузырьком позволяет использовать выявленные закономерности для прогнозирования расхода носителя, который можно представить как отношение массы частиц носителя в сублате к массе частицы коллигенда –

$$\text{Расход носителя} = \frac{n \cdot \rho_n \cdot r_n^3}{\rho_k \cdot r_k^3} = \frac{n \cdot \rho_n \cdot V_n}{\rho_k \cdot V_k} = \frac{n \cdot m_n}{m_k}.$$

На рис. 6 приведены кривые зависимости изменения относительной величины эффективности столкновения ( $E_{st}/E_o$ ), критерия  $K$  и угла  $\theta^\circ$  от расхода носителя.

Как видно на рис.6, кривая  $E_{st}/E_o$  имеет экстремум при расходе носителя 7,2 г/г  $BaCrO_4$ .

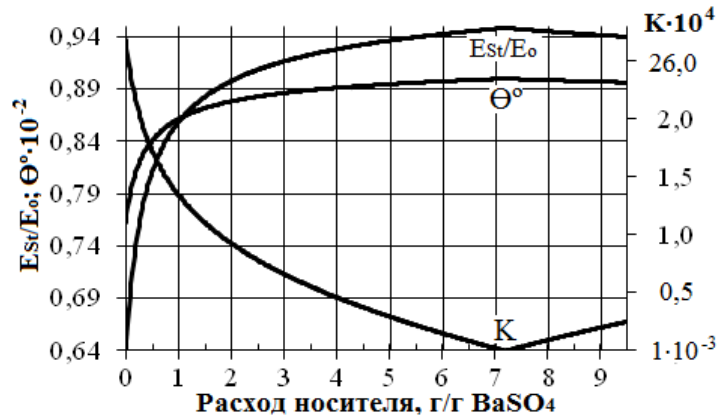


Рис. 6. Зависимость величин относительной эффективности столкновения ( $E_{st}/E_o$ ), инерционных сил ( $K$ ) и угла  $\theta$  от расхода носителя (г/г  $BaCrO_4$ ).

Сопоставляя ход кривых, приведенных на рис.6, видим, что максимальное значение  $E_{st}/E_o = 0,95$  совпадает с минимумом критерия  $K$  (см. кривую  $K$ ), который обусловлен снижением отрицательного влияния инерционных сил на гидродинамическое взаимодействие между частицей и пузырьком. При этом угол касания частицей поверхности пузырька приближается к  $90^\circ$  (см. кривую  $\theta$ ). Дальнейшее увеличение расхода носителя приводит к образованию частиц сублата большего размера и меньшей плотности, для которых возрастают силы вязкого сопротивления среды, о чем свидетельствуют увеличивающиеся значение критерия  $K$ . Такие частицы сублата касаются поверхности пузырька ближе к его верхнему полюсу (кривая  $\theta$ ) и могут уноситься потоком жидкости, обтекающим всплывающий пузырек. Оптимальный расход носителя, как показали расчеты, соответствует образованию практически безынерционных частиц сублата с усредненной плотностью  $0,998 \text{ г/см}^3$ .

В табл. 1 приведены результаты экспериментальных исследований влияния расхода носителя (суспендированного парафина) на степень флотационного извлечения хромата бария ( $\alpha$ ). Как следует из приведенных данных, при относительно небольших расходах носителя сублат вообще не флотируется. Это объясняется образованием частиц сублата малого размера с высокой плотностью, осаждению которых на поверхность пузырька препятствуют, как это обсуждается в работе [13], инерционные силы. Расход носителя сверх оптимальных количеств снижает флотационное извлечение, что обусловлено образованием в системе крупных частиц сублата с малой плотностью, которые, как было показано выше, сталкиваясь с пузырьком выше его экватора, срываются с его поверхности потоком обтекающей жидкости. Согласно опытным данным лучше всего флотируются практически безынерционные частицы сублата, плотность которых составляет  $1,008 \text{ г/см}^3$ .



Таблица 1

**Влияние расхода носителя на степень флотационного извлечения хромата бария и экспериментальные значения  $E$  и  $E/E_{03}$**

Расход носителя, (г/г BaCrO <sub>4</sub> )	Степень извлечения	Эффективность захвата (E)	Относительная эффективность захвата (E/E <sub>03</sub> )
3,8	0	0	0
4,0	0,01	9,19E-06	1,39E-04
4,4	0,03	2,76E-05	4,09E-04
4,8	0,07	6,45E-05	9,27E-04
5,2	0,16	1,49E-04	2,08E-03
5,5	0,35	3,41E-04	4,71E-03
5,8	0,78	9,35E-04	1,27E-02
6,1	0,95	1,27E-03	1,68E-02
6,3	0,98	1,33E-03	1,75E-02
6,55	0,98	1,32E-03	1,72E-02
6,9	0,96	1,29E-03	1,65E-02
7,2	0,94	1,25E-03	1,58E-02
7,5	0,92	1,20E-03	1,50E-02
7,8	0,90	1,16E-03	1,43E-02

В табл.1 приведены также значения эффективности захвата (E) пузырьками воздуха частиц сублата, полученные при подстановке экспериментальных данных в формулы (2) и (3). Экспериментальные значения эффективности захвата (E) имеют небольшие величины. Также небольшие значения, как видно из приведенных в табл.1 данных, имеют величины относительной эффективности захвата (E/E<sub>03</sub>), для определения которых эффективность зацепления (E<sub>03</sub>) находили по формуле (7) при характерных для экспериментов параметрах пузырьков: R = 285 мкм и  $\vartheta = 1,03$ . По нашему мнению, небольшие относительно теоретических значений величины эффективности захвата объясняются тем, что полученные по экспериментальным данным критерии взаимодействия между частицами и пузырьками учитывают как гидродинамические, так и молекулярные, электростатические и другие силы, обусловленные поверхностными явлениями в коллоидной системе.

Следует отметить, что авторы работы [14], определяя эффективность захвата при безреагентной флотации малых частиц нефтяной эмульсии на основе экспериментальных данных относительно функции степени извлечения, также получили небольшое значение эффективности захвата, равное  $3,8 \cdot 10^{-4}$  и величины относительной эффективности захвата –  $9,8 \cdot 10^{-3}$ . Полученные результаты авторы публикации объясняют тем, что на элементарный акт флотации существенное влияние оказывают взаимодействия извлекаемых частиц с вторичным двойным слоем пузырьков.

## **ВЫВОДЫ**

В результате исследования закономерностей коллоидно-гидродинамических взаимодействий при флотации с носителем частиц хрома бария было установлено:

- 1) эффективность гидродинамических взаимодействий пузырька заданного размера с частицей зависит от плотности (инерционности) и размера последней;
- 2) экстремальный характер изменения значений критериев, характеризующих гидродинамические взаимодействия, можно использовать при выборе оптимального расхода частиц носителя;
- 3) малые инерционные частицы можно с высокой эффективностью извлечь флотацией без собирателя (ПАВ) применяя для этой цели подходящий носитель способный образовать с коллигендом безынерционные частицы сублата.

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Гольман А.М.* Ионная флотация. М.: Недра, 1982. – 144 с.;
2. А. с. 1758007 от 1 мая 1992, С 02 F 1/24. Способ флотационного выделения ионов хрома(VI). *Скрылев Л.Д., Костик В.В., Бабинец С.К., Бельдид М. Г. Б. И.* 32 от 1992.
3. *Дерягин Б.В., Духин С.С., Рулёв Н.Н.* О роли гидродинамического взаимодействия во флотации мелких частиц // Коллоидн. ж. – 1976, – Т. 38, №2. – С. 251-257.
4. *Дерягин Б.В., Духин С.С., Рулёв Н.Н.* Кинетическая теория флотации малых частиц // Успехи химии. – 1982. – Т. 41, № 1. – С.92 - 118.
5. *Дерягин Б.В., Духин С.С., Рулёв Н.Н.* Микрофлотация: Водоочистка, обогащение. – М.: Химия, 1986. – 112 с.
6. *Костик В.В., Сазонова В.Ф., Костик Вл.В., Менчук В.В.* Коллоидно-химические закономерности очистки воды от хрома(VI) флотацией с носителем // Вісник ОНУ. Хімія. – 2015. – Т.20, № 4. – С.48-59.
7. *Унифицированные методы анализа вод* //Под ред. Ю. Ю. Лурье. – М.:Химия, 1973 – 376 с.
8. *Рубинштейн Ю.Б., Филиппов Ю.А.* Кинетика флотации. М.: Недра, 1980. – 375 с.
9. *Духин С.С.* Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев: Наук. думка, 1975. – 186 с.
10. *Ильина В.О., Костик В.В., Чернякова Ю.Г.* Гидродинамические характеристики газожидкостных систем, образующихся при диспергировании воздуха с помощью стеклянных фильтров Шота № 4 // Вісник ОДЖУ. – 2015. – №19. – С.176-181.
11. *Духин С.С., Рулёв Н.Н., Лещов Е.С., Еремова Ю.Я.* Отрицательное влияние силы инерции на кинетику флотации малых частиц и флотационную водоочистку // Химия и технология воды. – 1981. – Т.3, №5. – С.387-395.
12. *Рулёв Н.Н., Лещов Е.С.* Эффективность флотационного захвата мелких безынерционных частиц пузырьком газа, всплывающим при умеренных числах Рейнольдса // Коллоидн. ж. – 1980. – Т.42, № 6. – С.1123-1127.
13. *Духин С.С., Рулев Н.Н., Димитров Д.С.* Коагуляция и динамика тонких пленок /– Киев: Наук. думка, 1986. – 232 с.
14. *Рулёв Н.Н., Ососков В.К., Скрылев Л.Д.* Эффективность флотационного захвата мелких капель нефтяной эмульсии пузырьком воздуха при флотации //Коллоидн. ж. – 1977. – Т.39, №3. – С.590-594.

Стаття надійшла до редакції 20.09.2018

**В. В. Костік<sup>1</sup>, Вл. В. Костік<sup>2</sup>, А. Н. Софронков<sup>1</sup>, В. В. Менчук<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Одеський державний екологічний університет, кафедра хімії навколишнього середовища, вул. Львівська 15, Одеса, 65016, Україна, e-mail: vvkostik888@ukr.net

<sup>2</sup>Одеський відділ з питань експертизи та досліджень СЛЕД ДФС, вул. Гайдара 21а, Одеса, 65078, Україна

<sup>3</sup>Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

## **КОЛОЇДНО-ГІДРОДИНАМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ФЛОТАЦІЇ ХРОМУ (VI) З НОСІЄМ**

У роботі представлені теоретичні та експериментальні дослідження закономірностей колоїдно-гідродинамічних взаємодій малої частинки та колективно спливаючої повітряної бульбашки в модельній та реальній системі з використанням тонкодиспергованого парафіну, як носія частинок ВаCrO<sub>4</sub>.

Проведено теоретичні дослідження закономірностей гідродинамічної взаємодії малої частинки (радіусом від 3,2 до 12,8 мкм) з бульбашкою (радіусом 295 мкм), яка спливає в колективі аналогічних бульбашок. Визначено значення безрозмірних критеріїв, які запропоновані авторами кінетичної теорії флотації для оцінки ефективності зіткнення частинки (з урахуванням її інерції) і пухирця повітря, спливаючого в перехідному гідродинамічному режимі (Re = 57).

В результаті теоретичних досліджень моделі флотаційної системи встановлені закономірності дальнього і ближнього гідродинамічних взаємодій частинки і бульбашки, які показують, що механізм таких взаємодій залежить від радіусу частинки і її густини. Показано, що екстремальний характер гідродинамічних взаємодій малої частинки з бульбашкою дозволяє теоретично обґрунтувати оптимальну кількість носія для флотації дрібних частинок. Так, наприклад, розрахунки показали, що для флотації хрому(VI) з використанням тонкодисперсного парафіну як носія оптимальна кількість парафіну відповідає 7,2 г/г ВаCrO<sub>4</sub>.

Визначено експериментальні значення ефективності захоплення частинок бульбашками повітря, що характеризують спільний вплив як гідродинамічних, так і інерційних сил, а також молекулярні, електростатичні та інші сили взаємодії, що виникають внаслідок поверхневих явищ у подібних колоїдних системах. Отримані експериментальні значення ефективності захоплення співпадають з даними дослідників, які вивчали флотацію малих часток без застосування флотаційних реагентів.

Теоретичні та експериментальні дані, отримані в даній роботі, добре узгоджуються між собою.

**Ключові слова:** хром, флотація з носієм, дисперсна система, колоїдно-гідродинамічна взаємодія, кінетична теорія флотації.

**V. V. Kostik<sup>1</sup>, V. V. Kostik<sup>2</sup>, A. N. Sofronkov<sup>1</sup>, V. V. Menchuk<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Odessa State Ecological University, Department of Environmental Chemistry, str. Lviv 15, Odessa, 65016, Ukraine, e-mail: vvkostik888@ukr.net

<sup>2</sup> Odessa department for expertise and research SLID GFS, str. Gaidar 21a, Odessa, 65078, Ukraine

<sup>3</sup>Odessa National University I.I. Mechnikova, 2 Dvoryanskaya Str., Odessa, 65026, Ukraine, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

## **COLLOID-HYDRODYNAMIC REGULATIONS OF THE FLOTATION CHROM (IV) WITH VIOLATION**

This paper presents theoretical and experimental studies of the regularities of colloid-hydrodynamic interactions of small particles and a collectively rising air bubble in a model and real system using finely dispersed paraffin as a carrier of BaCrO<sub>4</sub> particles.

Theoretical studies of the regularities of hydrodynamic interactions of a collectively popping bubble (with a radius of 295 μm) with small particles (with a radius of 3.2 to 12.8 μm) have been carried out. The values of dimensionless criteria were determined with the help of which the efficiency of collision of particles (taking into account their inertia) and the bubble of air rising in water in the transient hydrodynamic regime (Re = 57) was estimated.

As a result of theoretical studies of the model of the flotation system, regularities of long-range and near-field hydrodynamic interaction of particles and a bubble are established, which show that the mechanism of such interactions depends on the radius of the particle and its density. It was found that particles with a small radius (from 3.2 μm) and a relatively high density (from 4.5 g/cm<sup>3</sup>) collide with the bubble surface (as a result of the predominance of inertial forces in the hydrodynamic interaction mechanism) above its equator. In this region, which is unfavorable for fixing particles on the bubble surface, relatively large particles whose density is smaller than the density of the medium also collide, and the radius exceeds 10.9 μm, which is due to the prevalence of viscous drag forces of the medium. It is shown that the extreme nature of the hydrodynamic interactions of particles with a bubble allows us to theoretically justify the optimum amount of carrier for the flotation of small particles. Thus, for example, calculations showed that for flotation of chromium (VI) using finely dispersed paraffin as a carrier, the optimal amount of paraffin corresponds to 7.2 g/g BaCrO<sub>4</sub>.

The experimental values of the capture efficiency of particles by air bubbles, characterizing the joint effect of both hydrodynamic and inertial forces, as well as molecular, electrostatic and other interaction forces arising as a result of surface phenomena in similar colloidal systems are determined. At optimal paraffin consumption (6.3 g/g BaCrO<sub>4</sub>), the capture efficiency was 1.3×10<sup>-3</sup>, and the relative capture efficiency (calculated as the ratio of this value to the capture efficiency in the collision without taking into account the hydrodynamic interaction of the particle with the bubble) is 1.8×10<sup>-2</sup>. The obtained experimental values of capture efficiency agree with the data of the researchers who studied the flotation of small particles without the use of flotation reagents. It has been experimentally established that when about 4.0 g/g of BaCrO<sub>4</sub> carrier is added to the system, then chromium(VI) is not floated at all. A carrier that exceeds the optimum amount somewhat reduces the efficiency of chromium(VI) flotation.

Theoretical and experimental data obtained in this paper are in good agreement.

**Keywords:** chromium, carrier flotation, dispersesystem, colloid-hydrodynamic interaction, kinetictheoryofflotation.

## REFERENCES

1. Golman A.M. *Ion flotation*. Moscow, Nedra, 1982, 144 p. (in Russian)
2. A. s. 1758007 of May 1, 1992, C 02 F1/24. *The method of floatation of chromium ions (VI)*. Skrylev L.D., Kostik V.V., Babince S.K., Beldy M.G. WOULD. 32 from 1992. (in Russian)
3. Deryagin B.V., Dukhin S.S., Rul'ev N.N. *On the role of hydrodynamic interaction in the flotation of fine particles*. Colloid. J. 1976, vol.38, no 2, pp.251-257. (in Russian)
4. Deryagin B.V., Dukhin S.S., Rul'ev N.N. *Kinetic theory of flotation of small particles*. Uspekhi chemistry, 1982. vol.41, no 1, pp.92 - 118. (in Russian)
5. Deryagin B.V., Dukhin S.S., Rul'ev N.N. *Microflotation: Water treatment, enrichment*. Moscow, Chemistry, 1986, 112 p. (in Russian)
6. Kostyk V.V., Sazonova V.F., Kostik V.I.V., Menchuk V.V. *Colloidal-chemical regularities of water purification from chromium (VI) by flotation with a carrier*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2015, vol. 20, no 4, pp.48-59. (in Russian)
7. *Unified methods of water analysis*. Ed. Yu.Yu. Lurie. Moscow, Chemistry, 1973, 376 p. (in Russian)
8. Rubinshtein Yu.B., Filippov Yu.A. *Kinetics of flotation*. Moscow, Nedra, 1980, 375 p. (in Russian)
9. Dukhin S.S. *Electrical conductivity and electrokinetic properties of disperse systems*. Kiev, Naukova. dumka, 1975, 186 p. (in Russian)
10. Ilyina V.O., Kostik V.V., Chernyakova Yu.G. *Hydrodynamic characteristics of gas-liquid systems formed when air is dispersed with the help of glass filters Shota № 4*. Bulletin of the ODECU, 2015, no 19, pp.176-181. (in Russian)
11. Dukhin S.S., Rul'ev N.N., Leschov E.S., Yermova Yu.Ya. *Negative influence of inertia force on the kinetics of flotation of small particles and flotation water purification*. Chemistry and water technology, 1981, vol. 3, no 5, pp. 387-395. (in Russian)
12. Rul'ev N.N., Leschov E.S. *Efficiency of the flotation capture of small inertial particles by a gas bubble popping up at moderate Reynolds numbers*. Colloid. J., 1980, vol. 42, no 6, pp. 1123-1127. (in Russian)
13. Dukhin S.S., Rul'ev N.N., Dimitrov D.S. *Coagulation and Dynamics of Thin Films*. Kiev, Naukova. dumka, 1986, 232 pp. (in Russian)
14. Rul'ev N.N., Ososkov V.K., Skrylev L.D. *Efficiency of flotation capture of small droplets of oil emulsion with air bubble during flotation*. Colloid. J., 1977, vol. 39, no 3, pp. 590-594. (in Russian)