

В.С. БІЛЕЦЬКИЙ, П.В. СЕРГЄЄВ, д-ра техн. наук
(Україна, Донецьк, Донецький національний технічний університет)

ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК РІДИНИ НА ТВЕРДІЙ ПОВЕРХНІ У ПРОЦЕСАХ ЗБАГАЧЕННЯ КОРИСНИХ КОПАЛИН

Проблема та її зв'язок з науковими і практичними задачами. Ряд основних і допоміжних процесів збагачення корисних копалин, зокрема, флоатація, селективна флокуляція та агломерація, брикетування, зневоднення та ін., пов'язані з фізико-хімічними явищами у міжфазній зоні "тверде-рідина". Теорії цих процесів, як правило, мають емпіричну чи напівемпіричну основу. Відсутність чітких теоретичних уявлень про механізм формування тонких плівок рідини на твердій мінеральній поверхні, даних про енергію зв'язку в зоні "тверде-рідина" та її складові стримує розробку нових ефективних технологій у збагаченні корисних копалин.

Аналіз досліджень і публікацій. В останні десятиліття ХХ ст. рядом відомих вчених, – Дерягіним Б.В., Овчаренком Ф.Д., Чураєвим М.В., Духіним С.С. [1-4] та ін. були опрацьовані основи фундаментальної теорії про структуру рідини на поверхні твердих тіл. Згідно цієї теорії в міжфазній зоні "тверде-рідина" існує тонкий шар так званої плівкової рідини з аномальними властивостями, за ним слідує шар адсорбційно зв'язаної рідини і на віддаленні від поверхні твердого тіла так званий об'ємний або гравітаційний шар, в якому вплив твердої поверхні на структуру рідини практично не відчувається.

Разом з тим ці фундаментальні положення не отримали достатнього розвитку у теорії і практиці технологічних процесів, зокрема у галузі збагачення корисних копалин. Дослідження у цьому напрямку започатковані нами в роботах [5-7], але мають локальне значення.

Мета цієї роботи – розвиток теоретичних уявлень про структуру рідини на твердій мінеральній поверхні. Зокрема, розгляд теоретико-методологічних підходів до оцінки енергії зв'язку тонкої плівки рідини з мінеральною поверхнею у комплексах "реагент – мінерал", "зв'язуюча речовина – мінерал", "вода – мінерал" тощо.

Виклад матеріалу та результати. Присутність твердої фази обумовлює підвищення міри впорядкованості в прилеглих до твердого тіла елементарних рідинних шарах за рахунок її орієнтуючого впливу. Це, як правило, викликано міжмолекулярними Ван-дер-Ваальсовими силами (дисперсійними, орієнтаційними та індукційними), а також Н-зв'язками та інколи різними хімічними зв'язками. При цьому поблизу поверхні, яка не змочується рідиною її молекули орієнтуються паралельно до неї, а поблизу поверхні, яка змочується – нормально. Останній варіант забезпечує більш щільну упаковку молекул в прилеглих мономолекулярних шарах, що, імовірно, й обумовлює їх аномальні властивості.

Загальні питання технології збагачення

Істотно впливають на структуру рідини поблизу твердої поверхні розчинені речовини. Наприклад, підвищення концентрації електроліту руйнує структуру води поблизу твердої гідрофільної поверхні.

Достатнє опрацювання базової теорії змочуючих плівок Б.В.Дерягіна та ін. дає нам основу для системного підходу до створення ряду прикладних (похідних) теорій технологічних процесів. При цьому основну увагу в кожному окремому випадку треба зосередити на вивченні і конкретизації рівняння сумарної енергії зв'язків у пристінному шарі рідини. Для тонких плівок і прошарків "рідина-мінерал" цю енергію можна знайти через розклинюючий тиск:

$$E_{cv}^{nl} = - \int_{\infty}^h P(h) dh, \quad (1)$$

де $P(h)$ – розклинюючий тиск; h – товщина плівки рідини.

Для $P(h)$ у загальному випадку можна записати:

$$P(h) = P_m(h) + P_e(h) + P_s(h) + P_c(h) + P_a(h), \quad (2)$$

де $P_m(h)$, $P_e(h)$, $P_s(h)$, $P_c(h)$, $P_a(h)$ – відповідно молекулярна, йонно-електростатична, структурна, стерична, адсорбційна складові.

Теоретичний та практичний інтерес являє аналіз змін енергії зв'язку E_{cv}^{nl} при фізико-хімічних впливах на об'єкт "мінерал-рідина", зокрема поверхнево-активними речовинами, пластифікаторами, рН-регуляторами, температурним впливом тощо.

Ізотерми розклинюючого тиску в тонких плівках $P(h)$ можна отримати емпірично або теоретично.

Підставляючи відомі вирази для складових розклинюючого тиску $P_m(h)$, $P_e(h)$, $P_s(h)$, $P_c(h)$, $P_a(h)$ у рівняння (1) після інтегрування маємо.

Для випадку поверхонь з великим потенціалом ($\Psi_0 > 100$ мВ):

$$E_{cv}^{nl} = K_m \cdot \frac{1}{2h_0^2} \pm K_{e1} \cdot \frac{e^{-\chi h}}{\chi} + K_s l_s e^{-h_0/l_s} \pm K_c l_c e^{-h_0/l_c}. \quad (3)$$

Для випадку поверхонь з малим потенціалом ($\Psi_0 < 100$ мВ):

$$E_{cv}^{nl} = K_m \cdot \frac{1}{2h_0^2} \pm K_{e2} \cdot \frac{e^{-\chi h_0}}{\chi} + K_s l_s e^{-h_0/l_s} \pm K_c l_c e^{-h_0/l_c}, \quad (4)$$

де $K_M = \frac{A_0}{6\pi}$, A_0 – константа Гамакера; h_0 – товщина плівки рідини на поверхні мінералу у рівноважному стані; χ – зворотній дебаєвський радіус, $\chi = 1/\lambda$, де λ – протяжність дифузної частини подвійного електричного шару (ПЕШ) на твер-

Загальні питання технології збагачення

дій поверхні; K_s – константа, яка залежить від ступеня впорядкованості молекул рідини у шарі; K_c – константа, яка залежить від стеричної взаємодії молекул рідини у шарі; l_s, l_c – кореляційні довжини; K_{e1}, K_{e2} – коефіцієнти, які знаходять з виразів:

$$K_{e1} = 64 \cdot c_o RT, \quad (5)$$

$$K_{e2} = 2\varepsilon_a \chi^2 \varphi_\delta^2, \quad (6)$$

де c_o – концентрація протийонів ПЕШ; R – газова стала; T – абсолютна температура; ε_a – абсолютна діелектрична проникність рідини; φ_δ – потенціал дифузної частини ПЕШ.

Рівняння (3) і (4) описують ізотерми енергії зв'язку "рідина-мінерал". Вони дозволяють дослідити залежність енергії зв'язку шару рідкої фази з твердою поверхнею від його товщини. Ця енергія визначає міцність адгезійного закріплення рідини на мінеральній поверхні і, отже, ефективність флотації, зневоднення, міцність брикетів, агломератів, флокул.

Розглянемо отримання ізотерм енергії зв'язку "рідина-мінерал" на прикладі тонкої водної плівки на вугільній поверхні. Для цього випадку приймаємо такі значення параметрів і констант: $A = 1 \cdot 10^{-19}$ Дж; $c_o = 1,0$ моль/м³ (що відповідає звичайним концентраціям симетричних електролітів у вуглезбагаченні); $\chi = 1 \cdot 10^8$ м; $R = 8,31$ Дж/(моль · К); $T = 293$ К; $\varphi_\delta = 20$ мВ; $K_s = 2 \cdot 10^7$ Н/м² і $l = 0,7$ нм = $7 \cdot 10^{-10}$ (для гідрофобних поверхонь з $\theta \approx 72^\circ$); $\varepsilon_a = \varepsilon \cdot \varepsilon_o = 82 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} = 7,26 \cdot 10^{-10}$ Ф/м.

Для поверхонь з великим потенціалом за рівнянням (3) маємо:

$$E_{cv}^{nl} = \frac{1 \cdot 10^{-19}}{6 \cdot 3,14} \cdot \frac{1}{2h_o^2} \pm \frac{64 \cdot 1,0 \cdot 8,31 \cdot 293}{1 \cdot 10^8} \cdot e^{-1 \cdot 10^8 \cdot h_o} + 2 \cdot 10^7 \cdot 7 \cdot 10^{-10} \cdot e^{-\frac{h_o}{7 \cdot 10^{-10}}}. \quad (7)$$

Для поверхонь з малим потенціалом за рівнянням (4) маємо:

$$E_{cv}^{nl} = \frac{1 \cdot 10^{-19}}{6 \cdot 3,14} \cdot \frac{1}{2h_o^2} \pm \frac{2 \cdot 7,26 \cdot 10^{-10} \cdot 1 \cdot 10^{16} \cdot 4 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^8} \cdot e^{-1 \cdot 10^8 \cdot h_o} + 2 \cdot 10^7 \cdot 7 \cdot 10^{-10} \cdot e^{-\frac{h_o}{7 \cdot 10^{-10}}}. \quad (8)$$

Після перетворень рівнянь (7) і (8) одержимо:

$$E_{cv}^{nl} = \frac{2,65 \cdot 10^{-21}}{h_o^2} \pm 1,56 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-1 \cdot 10^8 \cdot h_o} + 2 \cdot 10^7 \cdot 7 \cdot 10^{-10} \cdot e^{-\frac{h_o}{7 \cdot 10^{-10}}}, \quad (9)$$

$$E_{cv}^{nl} = \frac{2,65 \cdot 10^{-21}}{h_o^2} \pm 5,81 \cdot 10^{-5} \cdot e^{-1 \cdot 10^8 \cdot h_o} + 2 \cdot 10^7 \cdot 7 \cdot 10^{-10} \cdot e^{-\frac{h_o}{7 \cdot 10^{-10}}}. \quad (10)$$

Загальні питання технології збагачення

За допомогою програмного модуля "MathCAD" нами виконано розрахунок енергії E_{ce}^{nl} за рівняннями (9) і (10) та побудова ізотерм енергії зв'язку $E_{ce}^{nl}(h_o)$. На рисунках 1-3 представлені ізотерми енергії зв'язку для вугільних поверхонь з малим потенціалом при значеннях $h_o = 0,5-5$ нм (рис. 1), $h_o = 5-50$ нм (рис. 2) і $h_o = 50-200$ нм (рис. 3).

Проаналізуємо одержані результати.

При $h = 0,5-5$ нм, що відповідає товщині α -плівок, домінуючими складовими енергії є молекулярна $z(h)$ і структурна $y(h)$, які визначають сумарну енергію зв'язку $\text{sum}(h)$ і $\text{neg}(h)$ у плівковій волозі. Причому $\text{sum}(h)|_{h=0,5-5\text{нм}} \cong \text{neg}(h)$, так як йонно-електростатична складова $f(h) \cong 0$. У всій області $h = 0,5-5$ нм $E_{ce}^{nl} > 0$.

В області значень $h = 5-50$ нм (α і β -плівки) суттєво змінюється співвідношення між окремими складовими E_{ce}^{nl} : структурна складова $y(h)$ практично знижується до "0" при $h = 7-8$ нм. Це відповідає класичним уявленням про структуру води поблизу поверхні. Складова $y(h)$ суттєво впливає на E_{ce}^{nl} тільки в межах α -плівок. В цій області помітно зростає вплив йонно-електростатичної складової $f(h)$, яка при $h > 15$ нм співвимірна з $z(h)$. Таким чином, в області $h > 15$ нм $\text{neg}(h) \cong 0$. Ця обставина дуже важлива з практичної точки зору. Вона показує, що введення у вологий матеріал реагентів-електролітів, що забезпечують однойменний заряд плівок "тверде-вода" і "вода-газ" приводить до нестабільності плівок (для розглядуваних умов при $h > 15$ нм) і, отже, спричиняє суттєве підвищення ефективності зневоднення матеріалу механічними методами.

В області $h = 50-200$ нм (β -плівки і "товсті" плівки) найбільш суттєвою складовою є $z(h)$. Вона в основному визначає як $\text{sum}(h)$ так і $\text{neg}(h)$. При $h > 80-100$ нм значення йонно-електростатичної складової прямує до "0". Цей факт свідчить про те, що при $h > 80-100$ нм (область "товстих" плівок) застосування реагентів-електролітів з метою інтенсифікації зневоднення не має смислу (так як $f(h) \cong 0$).

Таким чином, для розглянутих умов вугілля з малим потенціалом має товщину плівкової вологи в межах до 150-200 нм (до 750 шарів молекул води). В ряді випадків при однойменних зарядах поверхні плівок "газ-вода" і "вода-тверде" $E_{ce}^{nl} < 0$, що обумовлює ефект їх саморуйнування.

Аналогічно можуть бути отримані і проаналізовані ізотерми енергії зв'язку тонких плівок інших рідин на мінеральній поверхні з урахуванням особливостей цих рідин та фізико-хімічних властивостей мінеральної поверхні. Аналіз ізотерм енергії зв'язку допоможе у раціональному виборі флотореагентів, зв'язуючих для брикетування тощо.

$$h := 0.5 \cdot 10^{-9}, 0.6 \cdot 10^{-9} \dots 5 \cdot 10^{-9}$$

$$z(h) := 2.65 \cdot \frac{10^{-21}}{h^2} \quad - \text{молекулярна складова}$$

$$f(h) := 5.81 \cdot 10^{-5} \cdot e^{-10^8 \cdot h} \quad - \text{йонно-електростатична складова}$$

$$y(h) := 1.4 \cdot 10^{-2} \cdot e^{\frac{-h}{7 \cdot 10^{-10}}} \quad - \text{структурна складова}$$

$$\text{sum}(h) := z(h) + f(h) + y(h)$$

$$\text{neg}(h) := z(h) - f(h) + y(h)$$

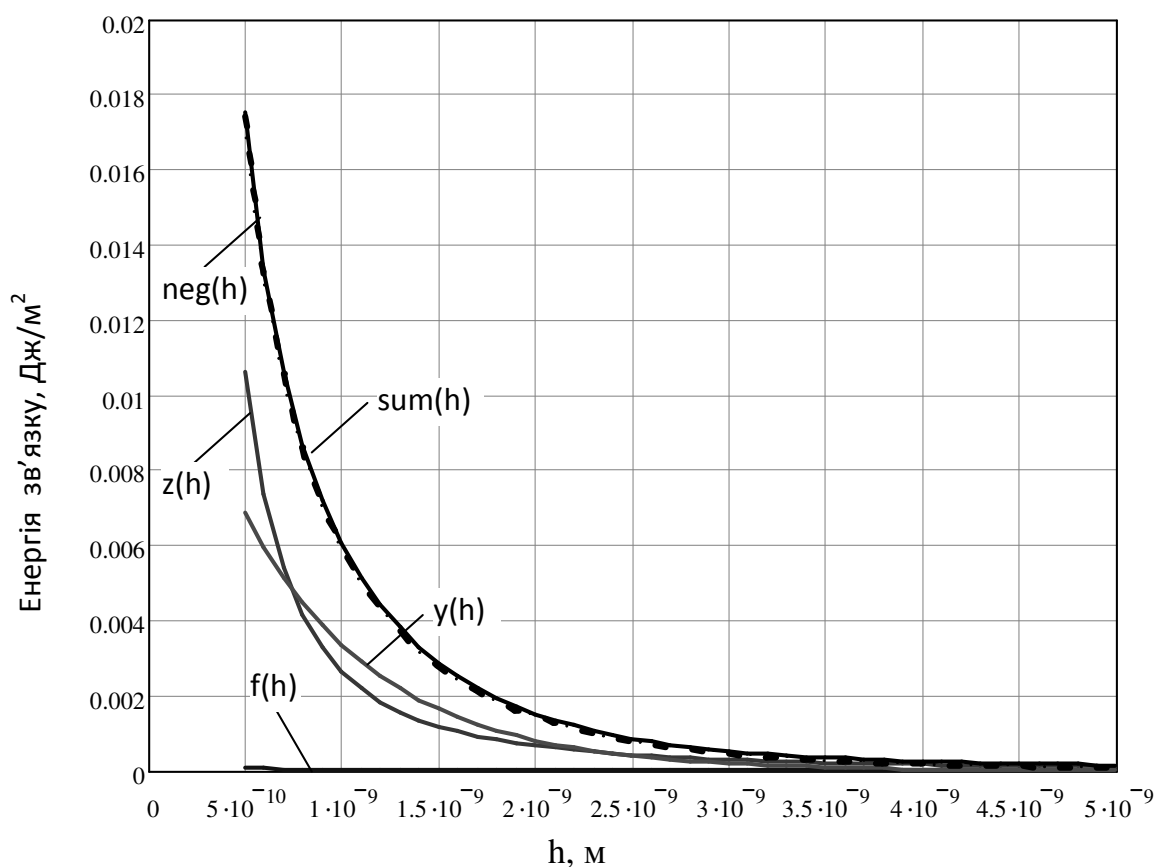


Рис. 1. Ізотерми енергії зв'язку в тонких водневих плівках на вугільній поверхні з малим потенціалом ($h = 0,5-5$ нм)

Загальні питання технології збагачення

$$h := 5 \cdot 10^{-9}, 5.5 \cdot 10^{-9} \dots 50 \cdot 10^{-9}$$

$$z(h) := 2.65 \cdot \frac{10^{-21}}{h^2} \quad - \text{молекулярна складова}$$

$$f(h) := 5.81 \cdot 10^{-5} \cdot e^{-10^8 \cdot h} \quad - \text{йонно-електростатична складова}$$

$$y(h) := 1.4 \cdot 10^{-2} \cdot e^{\frac{-h}{7 \cdot 10^{-10}}} \quad - \text{структурна складова}$$

$$\text{sum}(h) := z(h) + f(h) + y(h)$$

$$\text{neg}(h) := z(h) - f(h) + y(h)$$

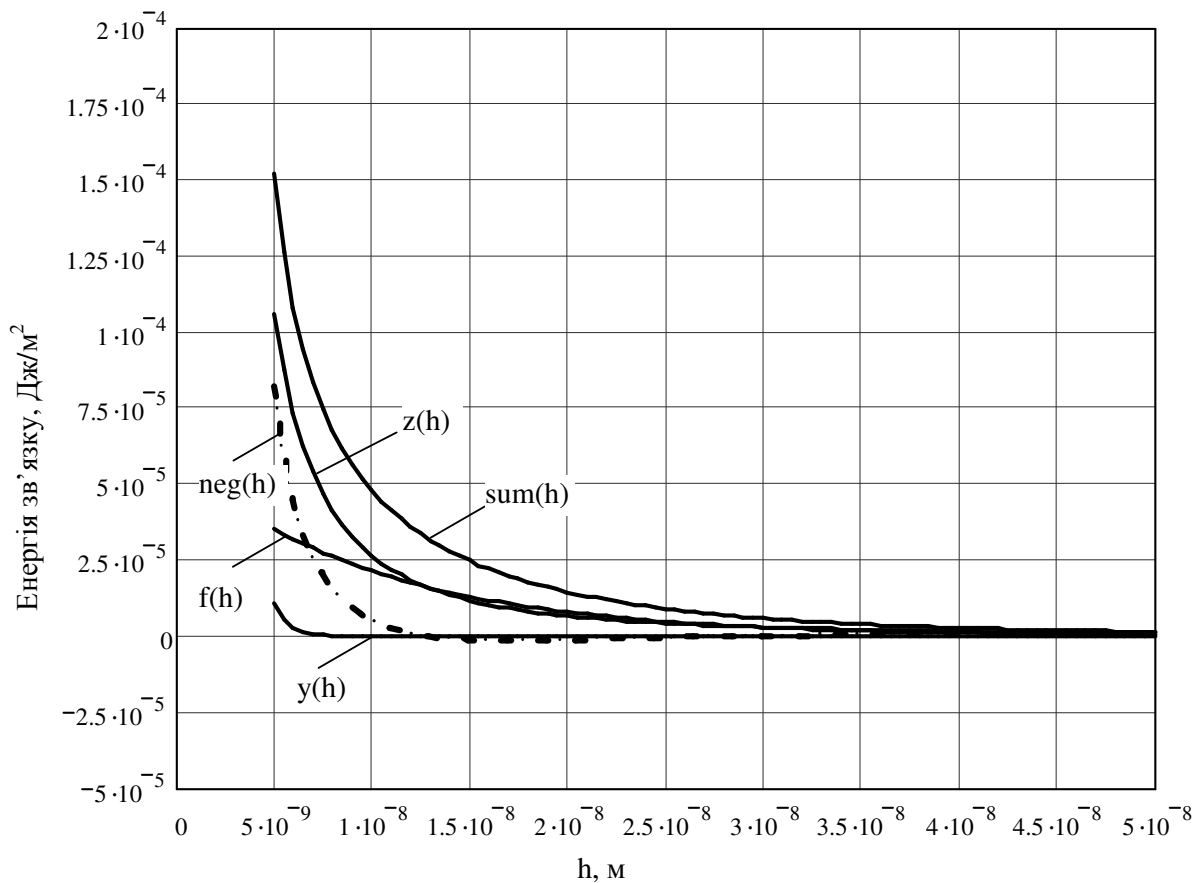


Рис. 2. Ізотерми енергії зв'язку в тонких водневих плівках на вугільній поверхні з малим потенціалом ($h = 5-50$ нм)

$$h := 50 \cdot 10^{-9}, 51 \cdot 10^{-9} \dots 200 \cdot 10^{-9}$$

$$z(h) := 2.65 \cdot \frac{10^{-21}}{h^2} \quad - \text{молекулярна складова}$$

$$f(h) := 5.81 \cdot 10^{-5} \cdot e^{-10^8 \cdot h} \quad - \text{йонно-електростатична складова}$$

$$y(h) := 1.4 \cdot 10^{-2} \cdot e^{\frac{-h}{7 \cdot 10^{-10}}} \quad - \text{структурна складова}$$

$$\text{sum}(h) := z(h) + f(h) + y(h)$$

$$\text{neg}(h) := z(h) - f(h) + y(h)$$

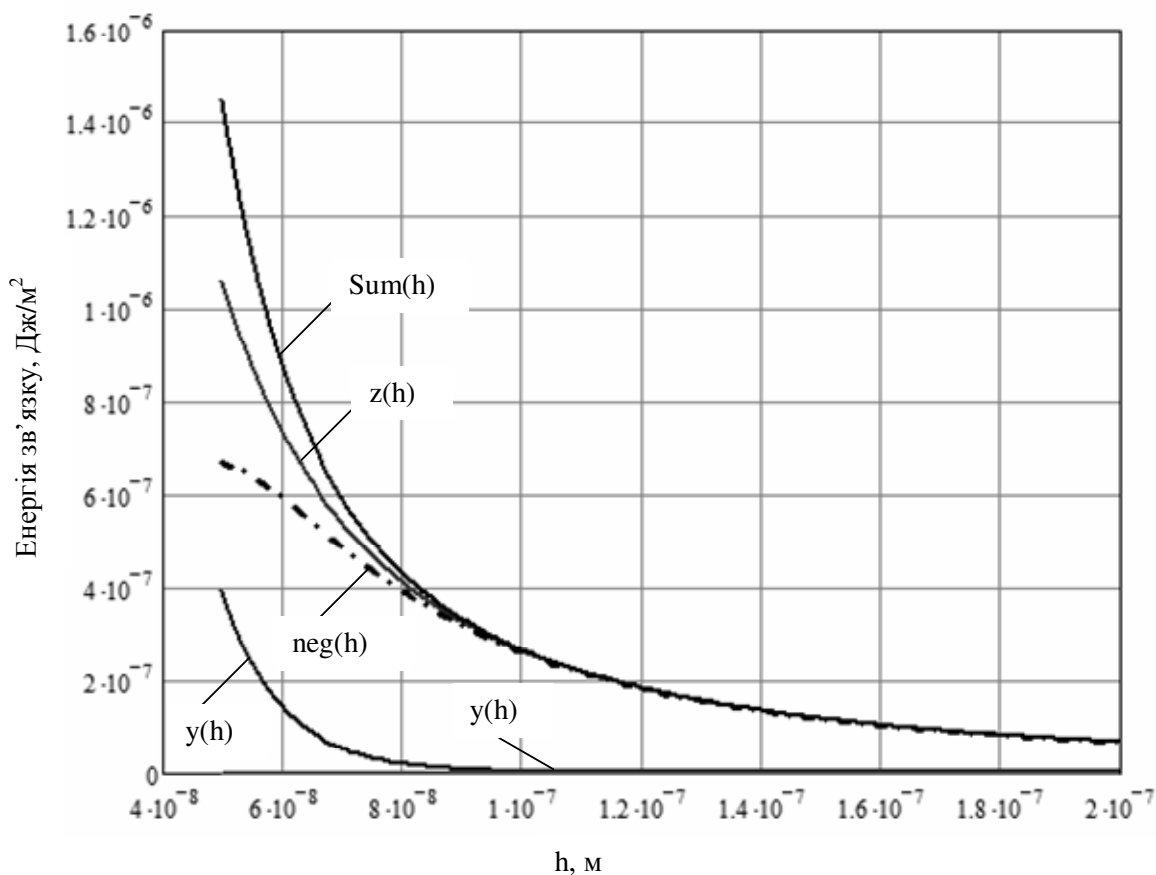


Рис. 3. Ізотерми енергії зв'язку в тонких водневих плівках на вугільній поверхні з малим потенціалом ($h = 50\text{-}200$ нм)

Висновки

1. Запропонований теоретико-методологічний підхід до оцінки енергії зв'язку в тонких плівках рідин на мінеральній поверхні відкриває нові можливості

Загальні питання технології збагачення

дослідження ряду процесів збагачення корисних копалин, в яких має місце адгезійна взаємодія на межі "рідина-тверде", зокрема – фізико-хімічних процесів флотації, пінної сепарації, флокуляції, агломерації, брикетування, а також зневоднення.

2. Опрацьована теоретико-методологічна база може бути використана при дослідженні суміжних технологічних процесів переробки мінеральної сировини, наприклад, при одержанні висококонцентрованих водовугільних суспензій, в хімії горючих копалин, інших технологіях хімічної переробки мінералів із залученням реагентів.

Напрямки подальших досліджень

У подальшому доцільно зосередитися на отриманні та аналізі ізотерм енергії зв'язку в тонких плівках реагентів та зв'язуючих речовин на твердій поверхні різноманітних корисних копалин.

Список літератури

1. **Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Овчаренко Ф.Д.** Вода в дисперсних системах. – М.: Химия, 1989. – 288 с.
2. **Фролов Ю.Г.** Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). – М.: Химия, – 1982. – 400 с.
3. **Духин С.С., Рулев Н.Н., Димитров Д.С.** Коагуляция и динамика тонких пленок. – К.: Наукова думка, 1986. – 226 с.
4. **Дерягин В.Б.** Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. – М.: Наука, 1986. – 206 с.
5. **Білецький В.С., Гаркушин Ю.К.** Фундаментальні уявлення про структуру рідини на твердій поверхні як базові в технологіях переробки мінеральної сировини (тези доповіді) // Матеріали 4-ї Міжнародної міждисциплінарної науково-практичної конференції "Сучасні проблеми науки та освіти", 30 квітня-10 травня 2003, Ялта, АР Крим. – Харків, 2003. – С. 20.
6. **Гаркушин Ю.К., Сергеев П.В., Білецький В.С.** Расчет энергий связей пленочной влаги с поверхностью угля // Химия твердого топлива. –2003. – № 2. – С. 23-30.
7. **Гаркушин Ю.К., Шендрик Т.Г., Білецький В.С., Сергеев П.В.** Застосування дериватографії для оцінки структури води на вугільній поверхні // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2003.– Вип. 18(59). – С. 153-158.

© Білецький В.С., Сергеев П.В., 2010

*Надійшла до редколегії 27.02.2010 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. О.Д. Полуляхом*