

Канд.техн.наук Ю.К. Гаркушин
Канд.техн.наук П.В. Сергеев
Докт.техн.наук В.С. Белецкий

ФУНДАМЕНТАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО СТРУКТУРУ РІДИНИ НА ТВЕРДІЙ ПОВЕРХНІ ЯК БАЗОВІ В ТЕХНОЛОГІЯХ ПЕРЕРОБКИ МІНЕРАЛЬНОЇ СИРОВИНИ

В останні десятиліття ХХ ст. рядом відомих вчених (Дерягін Б.В., Овчаренко Ф.Д., Чураєв М.В., Духін С.С. та ін.) були опрацьовані основи фундаментальної теорії про структуру рідини на поверхні твердих тіл. Згідно неї 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 останнє не впливає на структуру рідини (об'ємний шар рідини). Присутність твердої фази обумовлює підвищення міри впорядкованості в прилеглих до твердого тіла елементарних рідинних шарах за рахунок її орієнтуючого впливу. Це викликано дальнодіючими міжмолекулярними ван-дер-ваальсовими силами (дисперсійними, орієнтаційними та індукційними), а також Н-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. Істотно впливають на структуру рідини поблизу твердої поверхні розчинені речовини. Наприклад, підвищення концентрації електроліту руйнує структуру води поблизу твердої гідрофільної поверхні.

В технологіях переробки мінеральної сировини ми весь час стикаємося з структурами «тверде-рідина» – у брикетуванні, грануляції, агломерації, флокуляції, флотажі, при зневодненні продуктів збагачення тощо. Разом з тим теорії цих процесів, як правило, мають емпіричну чи напівемпіричну основу.

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 пристінній рідині. Для тонких плівок і прошарків цю енергію можна знайти через розклинюючий тиск:

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

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

Для $\Pi(h)$ у загальному випадку можна записати:

$$\Pi(h) = \Pi_m(h) + \Pi_e(h) + \Pi_s(h) + \Pi_c(h) + \Pi_a(h) \quad (2)$$

де $\Pi_m(h)$, $\Pi_e(h)$, $\Pi_s(h)$, $\Pi_c(h)$, $\Pi_a(h)$ - відповідно молекулярна, йонно-електростатична, структурна, стерична, адсорбційна складові.

Теоретичний та практичний інтерес являє аналіз змін енергії зв'язку $E_{св}^{nl}$ 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 $\Pi(h)$ можна отримати емпірично або теоретично.

По существу, уравнения (10) и (11) являются математическим описанием (моделью) изотерм энергии связи «подложка-тонкая пленка». С учетом вышеизложенного раскроем уравнения (10) и (11) принимая такие значения параметров и констант: $A = 1 \cdot 10^{-19}$ Дж [2]; $c_o = 1,0$ моль/м³ (что соответствует обычным концентрациям симметричных электролитов в углеобогащении); $\chi = 1 \cdot 10^8$ м [2]; $R = 8,31$ Дж/(моль · К); $T = 293$ К; $\varphi_\delta = 20$ мВ [2]; $K_s = 2 \cdot 10^7$ Н/м² и $l = 0,7$ нм = $7 \cdot 10^{-10}$ (для гидрофобных поверхностей с $\theta \approx 72^\circ$ [1]); $\varepsilon_a = \varepsilon \cdot \varepsilon_o = 82 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} = 7,26 \cdot 10^{-10}$ Ф/м.

Для поверхностей с большим потенциалом по уравнению (9) имеем:

$$E_{св}^{nl} = \frac{1 \cdot 10^{-19}}{6 \cdot 3,14} \cdot \frac{1}{2h_o^2} \pm \frac{64 \cdot 1,0 \cdot 8,31 \cdot 293}{1 \cdot 10^8} \cdot e^{-1 \cdot 10^8 \cdot h_o} + 2 \cdot 10^7 \cdot 7 \cdot 10^{-10} \cdot e^{-\frac{h_o}{7 \cdot 10^{-10}}} \quad (11)$$

Для поверхностей с малым потенциалом по уравнению (10) имеем:

$$E_{св}^{nl} = \frac{1 \cdot 10^{-19}}{6 \cdot 3,14} \cdot \frac{1}{2h_o^2} \pm \frac{2 \cdot 7,26 \cdot 10^{-10} \cdot 1 \cdot 10^{16} \cdot 4 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^8} \cdot e^{-1 \cdot 10^8 \cdot h_o} + 2 \cdot 10^7 \cdot 7 \cdot 10^{-10} \cdot e^{-\frac{h_o}{7 \cdot 10^{-10}}} \quad (12)$$

После преобразований уравнений (11) и (12) имеем:

$$E_{св}^{nl} = \frac{2,65 \cdot 10^{-21}}{h_o^2} \pm 1,56 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-1 \cdot 10^8 \cdot h_o} + 2 \cdot 10^7 \cdot 7 \cdot 10^{-10} \cdot e^{-\frac{h_o}{7 \cdot 10^{-10}}} \quad (13)$$

$$E_{св}^{nl} = \frac{2,65 \cdot 10^{-21}}{h_o^2} \pm 5,81 \cdot 10^{-5} \cdot e^{-1 \cdot 10^8 \cdot h_o} + 2 \cdot 10^7 \cdot 7 \cdot 10^{-10} \cdot e^{-\frac{h_o}{7 \cdot 10^{-10}}} \quad (14)$$

С помощью программного модуля «MathCAD» произведены расчет $E_{св}^{nl}$ по уравнениям (13) и (14) и построение изотерм энергии связи $E_{св}^{nl}(h_o)$. На рисунке 2 даны изотермы энергии связи для угольных поверхностей с малым потенциалом при значениях $h_o = 0,5-5$ нм (рис.2а), $h_o = 5-50$ нм (рис.2б) и $h_o = 50-200$ нм (рис.2в).

Проанализируем полученные результаты.

При $h = 0,5-5$ нм, что соответствует толщине α -пленок, доминирующими составляющими энергии являются молекулярная $z(h)$ и структурная $y(h)$, которые определяют суммарную энергию связей $sum(h)$ и $neg(h)$ в пленочной влаге. Причем $sum(h)|_{h=0,5-5\text{нм}} \cong neg(h)$, так как ионно-электростатическая составляющая $f(h) \cong 0$. Во всей области $h = 0,5-5$ нм $E_{св}^{nl} > 0$.

В области значений $h = 5-50$ нм (α и β -пленки) существенно меняется соотношение между отдельными составляющими $E_{св}^{nl}$: структурная составляющая $y(h)$ практически снижается до «0» при $h = 7-8$ нм. Это соответствует классическим представлениям о структуре воды вблизи поверхности. Составляющая $y(h)$ существенно влияет на $E_{св}^{nl}$ только в пределах α -пленок. В этой области заметно возрастает влияние ионно-электростатической составляющей $f(h)$, которая при $h > 15$ нм соизмерима с $z(h)$. Следовательно, в области $h > 15$ нм $neg(h) \cong 0$. Это обстоятельство весьма важно с практической точки зрения. Оно показывает, что введение во влажный материал реагентов-электролитов, обеспечивающих одноименный заряд пленок «твердое-вода» и «вода-газ» приводит к нестабильности пленок (для данных условий при $h > 15$ нм) и, следовательно, существенному повышению эффективности обезвоживания материала механическими методами.

В области $h = 50-200$ нм (β -пленки и «толстые» пленки) наиболее существенной составляющей является $z(h)$. Она в основном определяет как $sum(h)$ так и $neg(h)$. При $h > 80-100$ нм значение ионно-электростатической составляющей стремится к «0». Этот факт говорит о том, что при $h > 80-100$ нм (область «толстых» пленок) применение с целью интенсификации обезвоживания влажного материала реагентов-электролитов не имеет смысла (так как $f(h) \cong 0$).

Изотермы энергии связей в пленочной влаге для поверхностей с большими потенциалами ($\psi > 100$ мВ), к которым в частности относятся окисленные угли, представлены на рис.3.

При $h = 0,5-5$ нм $z(h)$ и $y(h)$ близки. В то же время $f(h)$ практически не изменяется. В области $h = 1,3-1,5$ нм все три составляющие - $f(h)$, $z(h)$ и $y(h)$ соизмеримы. В случае одноименных зарядов пленок «газ-вода» и «вода-твердое» пленки толщиной $h > 2$ нм саморазрушаются ($E_{св}^{nl} < 0$). Этот эффект может быть использован для целей глубокого обезвоживания материалов с применением реагентов-электролитов.

При $h = 5-50$ нм структурная составляющая как и в случае поверхностей с малым потенциалом практически равна 0. Молекулярная составляющая $z(h)$ значительно меньше ионно-электростатической. В случае одноименных зарядов поверхности пленок также наблюдается эффект их саморазрушения.

При $h > 100$ нм (рис.3в), т.е. в области толстых пленок $E_{св}^{nl} \cong 0$.

Таким образом, для рассмотренных условий угли как с большим, так и с малым потенциалом имеют толщину пленочной влаги в пределах до 150-200 нм (до 750 слоев молекул воды). В ряде случаев при одноименных зарядах поверхности пленок «газ-вода» и «вода-твердое» $E_{св}^{nl} < 0$, что обуславливает эффект их саморазрушения.

Полученные нами выражения для $E_{св}^{nl}$ будут использованы для исследования влияния различных факторов на энергию связей в пленочной влаге.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Овчаренко Ф.Д. Вода в дисперсных системах. - Москва: Химия, 1989. - 288 с.
2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). - Москва: 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.

Фундаментальні уявлення про структуру рідини на твердій поверхні як базові в технологіях переробки мінеральної сировини : (тези доп.) / В. С. Білецький, Ю. К. Гаркушин // Сучасні проблеми науки та освіти : матеріали 4-ї Міжнар. міждисциплінар. наук.-практ. конф., 30 квіт.–10 трав. 2003 р., Ялта, АР Крим. – Х., 2003. – С.20.

