

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

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, флотації, 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 (похід-

них) 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 суті, рівняння (10) і (11) є математичним описом (моделлю) ізотерм енергії зв'язку «підкладка-тонка плівка». З урахуванням вищевикладеного розкриємо рівняння (10) і (11) приймаючи такі значення параметрів і констант: $A = 1 \cdot 10^{-19}$ Дж [2]; $c_o = 1,0$ моль/м³ (що відповідає звичайним концентраціям симетричних електролітів у вуглезбагаченні); $\chi = 1 \cdot 10^8$ 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 гідрофобних поверхонь 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 поверхонь з великим потенціалом за рівнянням (9) маємо:

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

Для поверхонь з малим потенціалом за рівнянням (10) маємо:

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

Після перетворень рівнянь (11) і (12) маємо:

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

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

За допомогою програмного модуля «MathCAD» виконано розрахунок E_{cs}^{nl} за рівняннями (13) і (14) та побудовані ізотерми енергії зв'язку $E_{cs}^{nl}(h_o)$.

Проаналізуємо отримані результати.

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

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

У області $h = 50-200$ нм (β -плівки і «товсті» плівки) найбільш суттєвою складовою є $z(h)$. Вона в основному визначає як $sum(h)$ так і $neg(h)$. При $h >$

80-100 нм значення йонно-електростатичної складової прагне до «0». Цей факт говорить про те, що при $h > 80-100$ нм (область «товстих» плівок) застосування з метою інтенсифікації зневоднення вологого матеріалу реагентів-електролітів не має сенсу (так як $f(h) > 0$).

При $h = 0,5-5$ нм $z(h)$ і $y(h)$ близькі. У той же час $f(h)$ практично не змінюється. В області $h = 1,3-1,5$ нм всі три складові - $f(h)$, $z(h)$ і $y(h)$ сумірні. У разі однойменних зарядів плівок «газ-вода» і «вода-тверде» плівки товщиною $h > 2$ нм саморуйнується ($E_{cv}^{nl} < 0$). Цей ефект може бути використаний для цілей глибокого зневоднення матеріалів із застосуванням реагентів-електролітів.

При $h = 5-50$ нм структурна складова як і у випадку поверхонь з малим потенціалом практично дорівнює 0. Молекулярна складова $z(h)$ значно менше йонно-електростатичної. У разі однойменних зарядів поверхні плівок також спостерігається ефект їх саморуйнування.

При $h > 100$ нм, тобто в області товстих плівок $E_{cv}^{nl} \cong 0$.

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

Отримані нами вирази для E_{cv}^{nl} будуть використані для дослідження впливу різних чинників на енергію зв'язків у плівковій вологи.

ЛІТЕРАТУРА

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.