

Докт. техн. наук, професор Білецький В.С.,
Докт. техн. наук, професор Сергєєв П.В.

Донецький національний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ СТАНУ І ХАРАКТЕРИСТИК МІНЕРАЛЬНИХ ТОНКОДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ „ТВЕРДЕ-РІДИНА”

Викладено результати дослідження стану і характеристик мінеральних тонкодисперсних систем „тверде-рідина” з позицій теорії ДЛФО та теорії гетерокоагуляції. Показано, що застосування теорії ДЛФО для аналізу енергетичного стану твердої фази колоїдних та грубодисперсних систем, до класу яких можна зарахувати пливуні, бурильні розчини, висококонцентровані водовугільні суспензії, водо-глинисті, водо-породні суміші тощо дозволяє пояснити природу явищ, які мають місце при зміні речовинного складу, крупності і поверхневого потенціалу частинок твердої фази. Встановлено умови при яких дисперсна система мінеральних частинок агрегативно нестійка, що спричиняє незворотню коагуляцію частинок і різку зміну реологічних характеристик системи.

Постановка проблеми. Задача визначення стану і характеристик мінеральних тонкодисперсних сумішей, їх агрегативної і седиментаційної стійкості виникає в ряді галузей, зокрема в механіці гірських порід (наприклад, стійкість і поведінка пливунів), бурових технологіях (характеристики бурильних розчинів), при гідравлічному транспортуванні корисних копалин (характеристики висококонцентрованих водовугільних суспензій, водо-глинистих, водо-породних сумішей тощо), при переробці і збагаченні корисних копалин (підготовчі, основні та допоміжні процеси, зокрема, грохочення, флотація, зневоднення і уловлювання мулистих фракцій та ін.), грудкуванні мінеральної сировини (брикетування, обкочування, екструзія).

На сьогодні всі перелічені і аналогічні задачі в кожній галузі вирішуються локально і різними методами, в основному емпіричними. Відсутність системного підходу стримує розвиток як теоретичних уявлень про відповідні процеси так і практичних аспектів їх реалізації.

На нашу думку універсальним підходом до визначення стану і характеристик мінеральних тонкодисперсних сумішей може бути теорія стійкості ліофобних колоїдних та грубо дисперсних систем Дерягіна – Ландау – Фервея – Овербека (теорія ДЛФО) та теорія гетерокоагуляції Б.В.Дерягіна. [1-4]

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Прикладні дослідження по застосуванню теорії ДЛФО та теорії гетерокоагуляції для визначення стану і характеристик мінеральних тонкодисперсних сумішей, полімерних колоїдних систем здійснювалися рядом дослідників [5-7]. Як правило, відомі роботи стосуються окремих вузьких галузей і конкретних питань, наприклад

агрегативної стійкості висококонцентрованих водовугільних суспензій, латексів тощо.

Мета статті – дослідження стану і характеристик мінеральних тонкодисперсних сумішей „тверде-рідина” з позицій теорії ДЛФО та теорії гетерокоагуляції.

Виклад основного матеріалу. Згідно теорії ДЛФО, агрегативна стійкість рідинно-мінеральної суспензії визначається результатом сумісної дії міжмолекулярних ван-дер-ваальсових сил притягання та іонно-електростатичних сил відштовхування між однойменно зарядженими вугільними частинками [1]. Залежно від балансу цих сил в зоні контакту виникає або позитивний розклинюючий тиск, що перешкоджає коагуляції мінеральних частинок, або негативний, сприяючий цій коагуляції. Згідно теорії ДЛФО сумарна енергія E_c взаємодії двох сферичних мінеральних частинок у рідині (наприклад, воді), може бути визначена за рівнянням [3]:

$$E_c = E_{el} + E_m = 2\pi \cdot \varepsilon_a \cdot r \cdot \varphi_\delta^2 \cdot \ln[1 + \exp(-\chi \cdot h)] - \frac{A \cdot r}{12h}, \quad (1)$$

де ε_a - абсолютна діелектрична проникність води ($\varepsilon_a = 7,26 \cdot 10^{-10}$ Ф/м); d – діаметр контактуючих мінеральних зерен, м; φ_δ - потенціал дифузної частини подвійного електричного шару (ПЕШ) на поверхні мінеральних частинок, В; χ - зворотний дебаєвський радіус, $\chi = 1/\lambda$, де λ - довжина дифузного шару ПЕШ (для більшості випадків $\chi = 1 \cdot 10^8$ м⁻¹); h – відстань між мінеральними зернами, м; A - константа Гамакера, Дж.

Типовий приклад залежності $E_c(h)$ приведений на рис. 1. Як видно, на дуже малих відстанях (десяті частки нанометра) між частинками виникає притягання, що обумовлює необоротну їх коагуляцію в первинному енергетичному мінімумі. На середніх відстанях ($h \approx 1-100$ нм) між мінеральними частинками виникає електростатичний бар'єр відштовхування.

На великих відстанях має місце вторинний енергетичний мінімум, обумовлений тим, що степенева функція $E_m(h)$ убиває значно повільніше, ніж експонента (E_{el}). В результаті між частинками виникає дальня взаємодія – притягання. Частинки при цьому фіксуються на відстані h_{em} , що відповідає вторинному енергетичному мінімуму. Як наголошується в роботі [4], в більшості випадків $h_{em} \approx 100$ нм.

Необоротна коагуляція мінеральних частинок можлива лише при зникненні (або істотному зниженні) енергетичного бар'єру відштовхування за рахунок стиснення ПЕШ.

Розглянемо окремі випадки використання теорії ДЛФО для аналізу стану і характеристик тонкодисперсних сумішей, їх агрегативної і седиментаційної стійкості. При цьому слід зазначити, що реальні мінеральні дисперсні системи, як правило, складаються з високодисперсних фракцій крупністю до сотень нм, які, власне і надають суміші колоїдні властивості, і одночасно з

більш крупних фракцій – для глин порядку 10 мкм, для вугілля до 100 мкм і т.д.

На рис. 2 наведені одержані нами на основі рівняння (1) криві $E_c(h)$ для колоїдних частинок різного діаметру при потенціалі частинок $\varphi = 100$ мВ і константі Гамакера $A = 3,5 \cdot 10^{-19}$ Дж. Як видно, зі збільшенням крупності зерен збільшується енергетичний бар'єр їх відштовхування. Це обумовлює зростання агрегативної стійкості, так як цей бар'єр перешкоджає швидкій і незворотній коагуляції глобул в “першій потенціальній ямі”.

На рис. 3 подані криві $E_c(h)$ при зміні потенціалу поверхні колоїдних частинок в межах 20-100 мВ. Криві $E_c(h)$ наведено для найменш стійких до агрегації частинок з $d_s = 50$ нм.

Аналіз одержаних кривих показує, що зростання потенціалу колоїдних зерен приводить до появи і збільшення енергетичного бар'єру їх відштовхування. Цей бар'єр з'являється при $\varphi \approx 50$ мВ. При $\varphi < 50$ мВ колоїдні системи втрачають агрегаційну стійкість. Тверда фаза цих систем під дією дисперсійних ван-дер-ваальсових взаємодій незворотно коагулює.

Зауважимо, що поверхневий потенціал φ залежить від фізико-хімічних характеристик поверхні твердої фази (тобто наявності, складу та концентрації поверхневих функціональних груп), а також інтенсивності та характеру іонообмінних процесів на межі „тверде-рідина” (що в свою чергу, залежить також від процесів дисоціації поверхневих йоногенних сполук та йонного складу рідини).

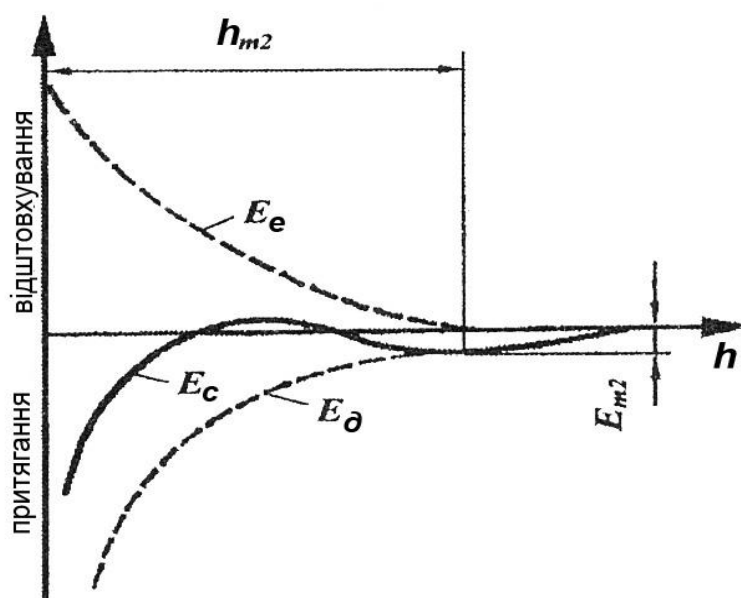


Рис. 1 Криві потенційної енергії взаємодії двох частинок в залежності від відстані між ними.

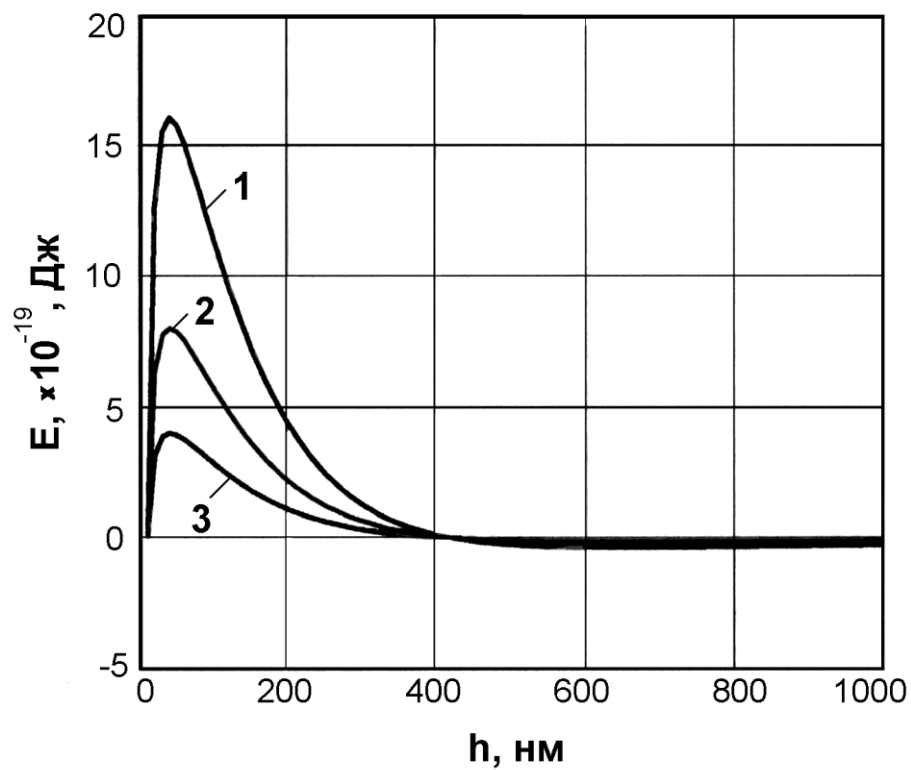


Рис. 2. Залежності енергії взаємодії двох колоїдних частинок від відстані між ними при різних їх діаметрах:
1- 100 нм; 2 - 50 нм; 3- 25 нм.

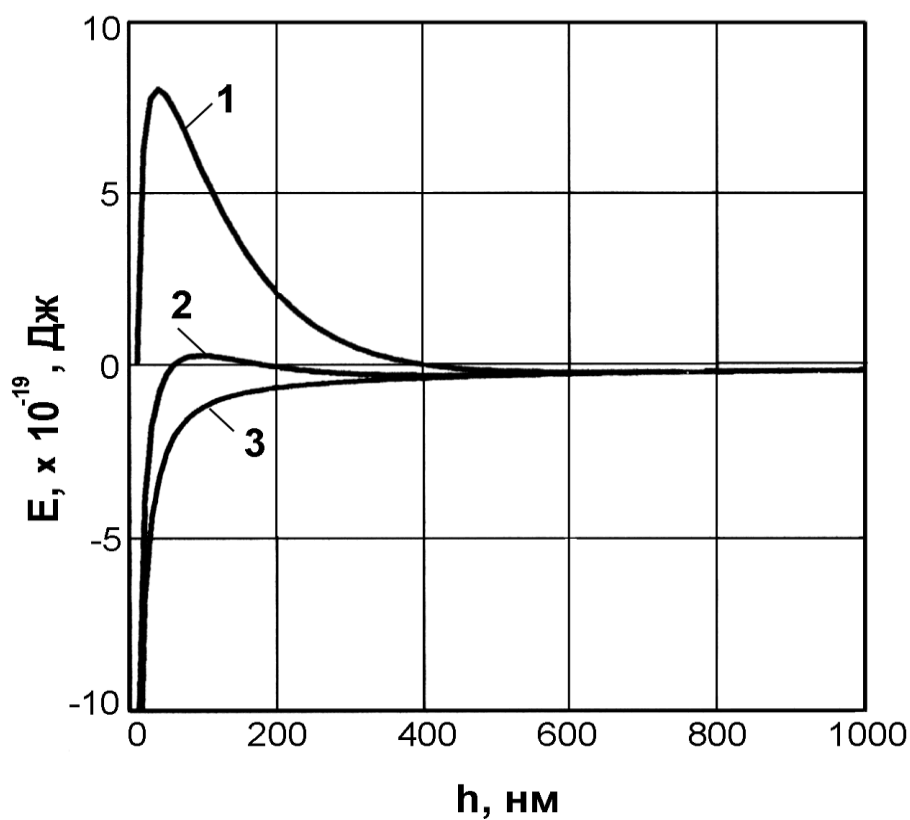


Рис. 3. Залежності енергії взаємодії двох колоїдних частинок ($d_3 = 50$ нм) від відстані між ними при різних потенціалах частинок: 1 - 100 мВ; 2 - 50 мВ; 3 - 20 мВ.

Як показують наші дослідження [5-7], для грубодисперсних систем (крупність частинок 0-50 мкм) характер залежностей $E_c(h)$ зберігається при дещо інших рівнях енергій взаємодії частинок.

Відмічені закономірності характерні для колоїдних та грубодисперсних систем з частинками однакової природи і, відповідно, однакового поверхневого потенціалу ϕ .

Розглянемо тепер випадок, коли тверда фаза представлена мінеральними зернами різної природи. Основними факторами, які визначають поведінку частинок у подібній коагульованій структурі є: крупність частинки, гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні частинок, загальний та електрокінетичний потенціал цієї поверхні, параметри подвійного

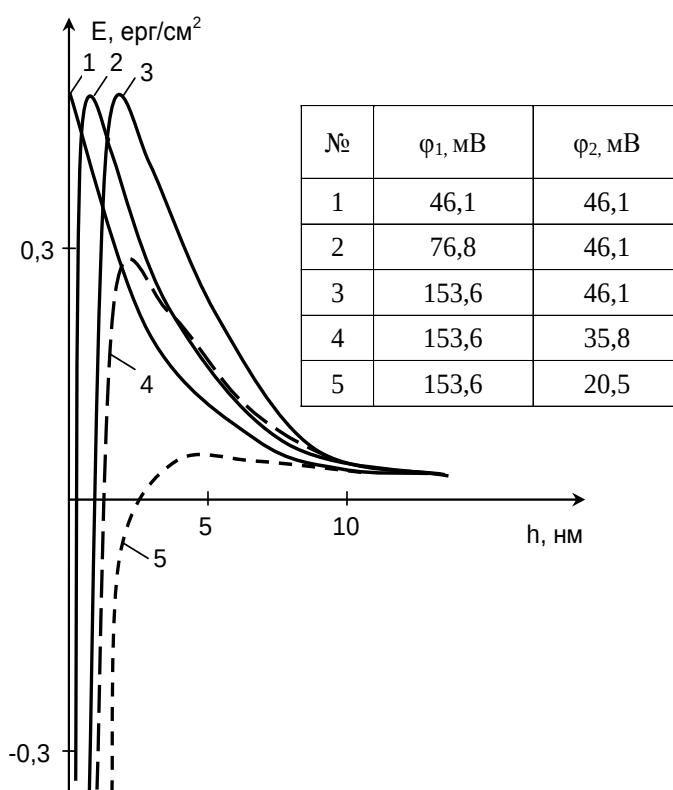


Рис. 4. Залежності енергії йонно-електростатичної взаємодії вугільних частинок ВВВС з різними поверхневими потенціалами (ϕ_1 та ϕ_2) згідно теорії гетерокоагуляції Б.В.Дерягіна.

електричного шару (ПЕШ) на твердій поверхні. Характеристики коагульованої тиксотропної системи в цілому визначаються “глибиною” E_{m2} та координатою h_{m2} другої енергетичної ями (мінімуму) (рис. 1) суміжних частинок. [3]. Згідно з теорією електростатичної взаємодії гетерогенних частинок з різними потенціалами поверхні (теорія гетерокоагуляції Б.В. Дерягіна) висота енергетичного бар’єру відштовхування визначається більш низьким потенціалом, а значення більшого потенціалу збільшує радіус дії сил відштовхування. Таким чином, явище незворотної коагуляції зерен твердої фази визначається наявністю частинок з малим потенціалом, що більш вірогідно для більш гідрофобних частинок, які мають зазвичай менші

потенціали поверхні ніж мінеральні. Частинки з більшим потенціалом визначають відстань на якій спостерігається незворотня коагуляція у першому мінімуму (рис. 4). [8].

Висновки:

1. Застосування теорії ДЛФО для аналізу енергетичного стану твердої фази колоїдних та грубодисперсних систем (наприклад, пливунів, бурильних розчинів, висококонцентрованих водовугільних суспензій, водо-глинистих, водо-породних сумішей тощо) дозволяє пояснити природу явищ, які мають місце при зміні речовинного складу, крупності і поверхневого потенціалу частинок твердої фази.
2. Як показує виконаний аналіз одержаних нами енергетичних кривих $E_c(h)$, при відносно малих поверхневих потенціалах мінеральних частинок ($\varphi < 50$ мВ) дисперсна система агрегативно нестійка. Це приводить до незворотної коагуляції частинок, розшарування суспензії (суміші), різкої зміни реологічних характеристик системи.
3. У випадку, коли тверда фаза представлена мінеральними зернами різної природи явище незворотної коагуляції зерен твердої фази визначається наявністю частинок з малим потенціалом, що більш вірогідно для гідрофобних зерен.

Проведений вище аналіз стосується статичних умов тонкодисперсних мінеральних сумішей „тверде-рідина”. У подальшому слід розглянути поведінку цих сумішей у динамічному режимі – при пересуванні в ламінарних та турбулентних потоках.

Література

1. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986, 206 с.
2. Гельфман М. И., Ковалевич О. В., Юстратов В. П.. Коллоидная химия. СПб: "Лань", 2004. - 336 с.
3. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988. — 464 с.
4. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.:Химия. 1984. — 368 с.
5. Круть О. А. Аналіз енергетичного стану твердої фази водовугільної суспензії з позицій теорії ДЛФО / О. А. Круть, В. С. Білецький, П. В. Сергєєв // Збагачення корисних копалин. – 2006. – № 24 (65). – С. 14–19.
6. Круть О. А. Фізико-хімічні аспекти технології водовугільного палива /О.А.Круть, В. С. Білецький, П. В.Сергєєв // Збагачення корисних копалин. – 2010. – Вип. 43(84). – С. 98–106.
7. Сергєєв П.В., Білецький В.С. Селективна флокуляція вугільних шламів органічними реагентами. (монографія). - Донецьк: Східний

видавничий дім, Донецьке відділення НТШ, "Редакція гірничої енциклопедії", 2010. - 240 с.

8. Шульце Х., Цихос Х. Исследования тонких пленок жид кости на поверхности кварца при различных потенциалах на границах раздела // Сб. «Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов». М.: Наука, 1974, С. 118-123.