



К.т.н., доцент СКГМИ  
С.И. Евдокимов



К.т.н., техн. директор  
ОАО «Электроцинк»  
А.М. Панышин

## Температурная зависимость сил контактных взаимодействий частиц в воде

С.И. Евдокимов, А.М. Панышин

*На основе представлений о различном строении граничного слоя жидкости вблизи полярной и неполярной поверхности рассмотрена температурная зависимость сил в контактах между частицами.*

*Полученные результаты применены к исследованию флотации россыпного золота паровоздушной смесью.*

Основная тема статьи – обсуждение вопросов, связанных с понятием граничных (поверхностных) слоев жидкостей и их роли в устойчивости дисперсных систем.

Ввиду конечности радиуса молекулярного действия каждая фаза изменяет состояние и свойства пограничных с ней слоев соседней фазы определенной толщины. Очевидно [1], что понятие толщины граничного слоя должно ассоциироваться с шириной той зоны, за пределами которой отклонение локальных свойств внутри граничного слоя от их объемных значений становится несущественным. Силы, действующие в этих граничных слоях, называют поверхностными силами. Результатом действия поверхностных сил является изменение надмолекулярной структуры жидкости и состава растворенных в ней веществ вблизи границы с твердой подложкой.

Прямые экспериментальные исследования граничных слоев жидкостей на лиофильных подложках обнаружили резкие отклонения от объемных значений следующих структурно-чувствительных свойств: вязкости, сдвиговой упругости и прочности, коэффициента диффузии, теплового расширения, теплопроводности, теплоемкости и энтальпии, диэлектрической проницаемости и оптической анизотропии [2–4].

Устойчивость дисперсных систем и их коагуляция с образованием дисперсных структур опреде-

ляются силами взаимодействия в контактах между частицами дисперсной фазы. Само взаимодействие частиц представляет собой поверхностное явление, обусловленное нескомпенсированными поверхностными силами. Значение силы (прочности) в контакте между частицами [5]:

$$F_k = p_m D^2 \rho V_s,$$

где  $p_m$  – напряжение (механическое) в точке контакта между частицами, Н/м<sup>2</sup>;  $\rho$ ,  $D$  – плотность (кг/м<sup>3</sup>) и диаметр частиц (м);  $V_s$  – удельный объем осадка, м<sup>3</sup>/кг.

Значение  $V_s$  определяли методом седиментометрии [6, 7], основанным на разделении дисперсной системы твердое-жидкость на две макрофазы с последующим замером объема осадка отделившейся твердой фазы. Осадок формировали на пористой перегородке при кинетическом разрушении суспензии с объемной скоростью  $\mathcal{W}$  и фильтрационном истечении дисперсионной среды. При отсутствии взаимодействия частицы переупаковываются и уплотняются до минимального объема:  $V_s \rightarrow \min$ . Наоборот, если  $F_k \rightarrow \max$ , то каждое столкновение ведет к исчезновению первичных частиц и образованию осадка с ажурной структурой, в которой многократно повторяется элементарная ячейка определенной формы и размера:  $V_s \rightarrow \max$ . При изменении объема осадка форма ячеек (пор) сохраняется, но меняется их размер  $r$ . Частичная  $V$  и мас-

совая  $c$  концентрации суспензии связаны соотношением

$$v = c N = \frac{3}{4} \frac{c \bar{\omega}}{\pi \rho} \int_r^{R_{\max}} \frac{F(R) dR}{R^3} = \varphi(r),$$

где полное число частиц в суспензии  $N$  получается интегрированием равенства

$$\frac{4}{3} \pi R^3 \rho dN = F(R) dR,$$

где  $F(R) dR$  – массовая доля частиц с радиусом  $R$  и функцией распределения по размерам  $F(R)$ .

Приравняв выражения для секундного потока по всем порам осадка в начальный момент времени

$$q(0) = \frac{\pi \Delta p(0)}{8 \mu h} Z \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r^4 dr, \quad (2)$$

и к моменту времени  $t$

$$q(t) = \frac{\pi \Delta p(t)}{8 \mu h} Z \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r^4 P(r, t) dr, \quad (3)$$

полученным из закона Гагена-Пуазейля

$$\frac{\Delta p}{h} = \frac{8 \mu q}{\pi r_{\kappa}^4}, \quad (4)$$

вычислим значение  $p_m$  из выражения:

$$p_m = \Delta p(t) = \Delta p(0) Z \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r^4 dr \left\{ Z \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r^4 P(r, t) dr \right\}, \quad (5)$$

$$\text{где } r_{\kappa} = 2Rf, \quad f = \sqrt{\frac{4Z^2}{\pi} - 2Z + 1},$$

$Z = 3 \div 9$  – координационное число квазирешетки

случайно упакованных сфер;  $P(r, t) = \left(1 - \frac{\pi r^2}{S}\right)^{\varphi(t) \left(t - \frac{H}{v}\right)}$  –

вероятность того, что пора  $r$  в осадке, к которой подходит

$$n(r, t) = \varphi(r) \left(t - \frac{H}{v}\right)$$

будет свободна;  $S$  – площадь нормального сечения осадка;  $H/v$  – время прохождения частицами части аппарата над осадком, где  $v = \omega/S$  – линейная скорость движения суспензии.

Установлено, что при повышении температуры прочность контактов между частицами гидрофильного кварца в воде уменьшается, а между частицами гидрофобного фторопласта – наоборот, увеличивается (рис. 1). Интерпретация результатов опытов возможна с привлечением представлений о различной структуре воды в граничных слоях жидкости вблизи гидрофильной поверхности кварца и гидрофобной поверхности фторопласта.

По Ю.В. Гурикову [8], взаимодействие полярной поверхности с водой проявляется в том, что в непосредственной близости от твердой поверхности, где электрический потенциал велик, происходит прочное связывание молекул воды нескомпенсированными

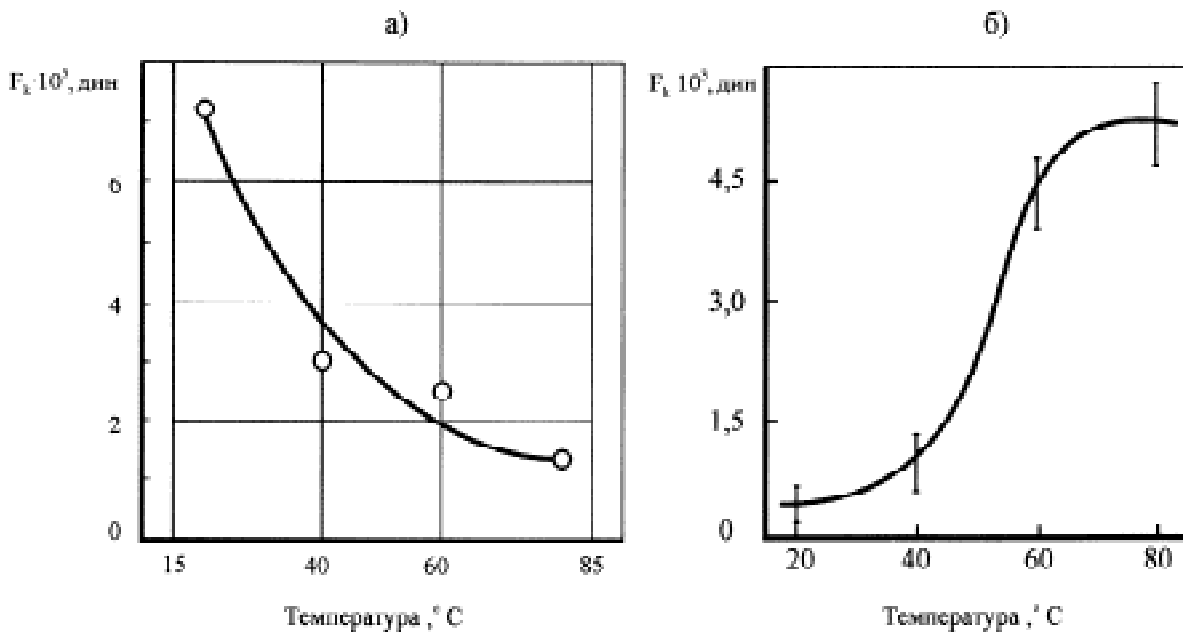


Рис. 1. Зависимость сил контактного взаимодействия между частицами кварца (а) и фторопласта (б) от температуры (точки принадлежат серединам доверительных интервалов).

зарядами на твердой поверхности за счет заполнения пустот тетраэдрического каркаса. Оказалось, что соответствие теории с опытом наблюдается только при допущении существования между первым граничным слоем и объемной жидкостью переходного («подплавленного») слоя с хаотическим расположением диполей (находящегося при более высокой структурной температуре по J. Bernal, R. Fowler) [8, 9]. Пристенный слой образуется за счет молекул переходного слоя, каркас которого превращается в молекулы, не соединенные водородными связями: слой «подплавляется» и его плотность повышается. Наконец, третий, наиболее удаленный слой, образует невозмущенный раствор (объемную фазу). С учетом существования полиморфизма в граничных слоях полярных жидкостей Drost-Hansen W. был введен термин «трехслойная модель» [10]. При перекрывании таких ГС воды возникают силы структурного (гидрофильного) отталкивания (структурная составляющая расклинивающего давления  $P_s > 0$ ) с небольшой силой и энергией взаимодействия в контактах между гидрофильными частицами.

В случае гидрофобной поверхности изменение структуры воды в ГС (понижение плотности и параллельная ориентация диполей) не является следствием ее сильного взаимодействия с поверхностью; наоборот, оно вызывается силами, возникающими внутри самой воды вблизи слабо взаимодействующей с ней поверхностью. Возникающую в результате присутствия неполярного тела структуру можно представить как субмикроскопический айсберг (по D.Ili), образовавшийся вокруг твердой поверхности. Образование одной водородной связи около неполярной поверхности способствует образованию других водородных связей в окрестностях молекулы, и связь распространяет сама себя через соседние молекулы, результатом чего является образование полимолекулярного ассоциата (кластера). Наоборот, разрыв водородной связи провоцирует разрыв соседних водородных связей. Предположение о том, что образование и разрыв водородных связей являются кооперативным процессом, привело Frank Y.S. и Wen W.Y. [11] к представлению о существовании «мерцающих кластеров» молекул в жидкости и, кроме того, к тому что молекулы, соединенные водородными связями в кластерах, отличаются от молекул, находящихся вне кластеров и не соединенных водородными связями. Другие соображения показывают, что прочность водородной связи между молекулами воды увеличивается под влиянием кооперативных эффектов: между тремя молекулами воды существует некоторая сила, которая отсутствует между двумя молекулами.

Свободная энергия  $G$  воды в ГС выше, чем в объеме. При сближении частиц эти слои начнут перекрываться и их суммарный объем уменьшится, а значит, уменьшится и свободная энергия всей системы:  $\partial G/\partial h < 0$ . Чтобы удалить частицы друг от друга, потребуется совершить работу, которая расходуется на то, чтобы перевести дополнительное число молекул воды из объема во вновь образующуюся поверхностную зону. Поэтому частицы ведут себя так, как будто между ними существуют силы притяжения (структурная составляющая расклинивающего давления  $P_s < 0$ ). Явление дополнительного притяжения гидрофобных частиц, причиной которого является изменение энергетического состояния воды вокруг них, называют гидрофобным взаимодействием [12, 13].

Взаимодействие между частицами, определяемое поверхностными силами структурного происхождения, – процесс эндотермический. Повышение температуры увеличивает концентрацию молекул, не соединенных водородными связями [13]. Вследствие стабилизации ГС присутствием частиц его разрушение с ростом температуры идет менее интенсивно, чем в объеме. В результате  $\partial G/\partial h$  ГС убывает с повышением температуры медленнее, чем в объеме, что является причиной роста поверхностных сил структурного происхождения: увеличиваются число и прочность в контактах между гидрофобными частицами и, наоборот, уменьшается прочность контактов между гидрофильными частицами.

На основе сильной температурной зависимости структурных сил разработан новый способ управления флотиремостью минералов. При этом исходили из того, что формирование требуемого для флотации краевого угла смачивания начинается при достижении смачивающей пленкой предельной толщины, характерной в том отношении, что внутри нее локализовано действие поверхностных сил структурного происхождения. Следовательно, для изменения результатов флотации достаточно повысить температуру граничного слоя пузырька, а не всего объема пульпы. Передача структурной информации от поверхностного слоя-матрицы вглубь смачивающей пленки происходит на расстояние, соизмеримое с толщиной диффузной части двойного электрического слоя:  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  мкм [14]. Повышение температуры вглубь объемной фазы на расстоянии, превышающие радиус действия поверхностных сил, утрачивает смысл, приводит к неэкономному расходу тепла. Для локального нагрева ГС пузырька потоки горячего водяного пара и воздуха смешивают в единую струю аэрозоля и подают в центральную трубу импеллера флотомшины. В пульпе об-

Таблица 1.

Результаты аэрозольной флотации россыпного золота ксантогенатом

Наименование плодуркта	Выход, %	Соделжание <i>Au</i> , кг/т	Извлечение <i>Au</i> , %
<i>Au</i> концентлат	0,47	306,2	97,9
Хвосты флотации	99,53	0,031	2,1
Челтый шлик	100,0	1,47	100,0

разуются паровоздушные пузырьки, ГС которых нагреваются за счет тепла, выделяющегося при конденсации пара на их поверхности. Конденсация может вызвать нагрев монослоя воды за  $10^{-7}$  с [15]. Нагрев ГС пузырька, который следует рассматривать как типично гидрофобную частицу [16], и изменение поверхностной плотности создают лучшие, чем в ГС условия для образования водородных связей в объеме, и приводят к образованию структуры ГС с повышенной энтропией.

В производственных условиях (с/а «Золотинка», Колымский р-н) в составе сепарационного комплекса «Шлик-2» при его внедрении ООО «НПП Геос» проведены исследования аэрозольной колонной флотации шлика, полученного при сокращении постели прибора ПГШ-50. Основные сопутствующие золоту в шликке тяжелые минералы – касситерит и сульфиды (табл. 1).

Аэрозольная колонная флотация применена в ходе опытно-промышленных испытаний и внедрения линии для обогащения золотосодержащих песков (Пат. РФ № 2283182) на полигоне с/а в Амурской обл. Питанием флотации были шликки, основной минерал которых – кварц; количество сульфидных минералов составляло ~ 14,7%. Флотацию проводили в колонне диаметром 0,6 м и высотой 7,4 м. Удельный расход аэрозоля на аэрацию  $0,2 \text{ м}^3/(\text{мин} \cdot \text{м}^2)$ , давление воздуха на входе в аэратор 100...120 кПа, а на входе в эрлифт – 70...100 кПа. Расход промывной воды  $0,24 \text{ м}^3$  на  $1 \text{ м}^2$  сечения камеры. Высота слоя пены изменялась от 10 до 100 см, а содержа-

ние твердого в питании – от 25 до 35%. Доля класса – 44 мкм составила 77...87%, в том числе класса – 10 мкм от 14 до 24%. Производительность по пульпе  $0,24 \text{ м}^3/(\text{мин} \cdot \text{м}^2)$ , собиратель (70 г/т) – аэрофлот 208 фирмы «Цианамид» (табл. 2).

В течение двух месяцев за 60 рабочих смен опытно-промышленных испытаний линии по гравитационно-флотационной схеме переработано ~ 20 000  $\text{м}^3$  галечно-эфельных отвалов промприбора ПГШ-50 и выделено 18  $\text{м}^3$  шликков с содержанием 50...100 г/т *Au*. Из них получено 0,2  $\text{м}^3$  черных шликков, содержащих 1% *Au*, из которых с применением сепарации в ферромагнитном коллоиде извлечено 3,2 кг лигатурного золота. Установлено, что на линии извлечение золота составило 72,4%. При работе линии в течение всего промывочного сезона (300 рабочих смен), с учетом количества золота, полученного в сезоне 2003 г. (145,5 кг) на промприборе ПГШ-50, дополнительно извлечено 11% золота.

Опытным путем подтверждено, что применение линии позволяет рентабельно обрабатывать галечно-эфельные отвалы с содержанием золота  $0,3 \text{ г/м}^3$ , в том числе за счет извлечения золота из класса крупности менее 0,25 мм аэрозольной колонной флотацией на > 90%. Эксплуатационные затраты на производство 1 г золота флотацией составляют 2,04 долл. США (16,4% от суммарных издержек на производство 1 г золота на линии), что позволяет получить прибыль в размере 2,47 долл. США/г золота.

Таблица 2.

Результаты аэрозольной флотации россыпного золота аэрофлотом 208

Наименование плодуркта	Выход, %	Соделжание <i>Au</i> , г/т	Извлечение <i>Au</i> , %
<i>Au</i> концентлат	0,64	1528,8	94,7
Хвосты флотации	99,36	0,55	5,3
Селый шлик	100,0	10,4	100,0

## Литература

1. Русанов А.И. Толщина переходных слоев в теории поверхностных явлений // Успехи коллоидной химии: Сборник под ред. П.А. Ребиндера. – М.: Наука, 1973. С. 39–44.

2. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Смачивающие пленки. – М.: Наука, 1984. 160 с.

3. Дерягин Б.В. Некоторые итоги исследований в области поверхностных сил и тонких пленок // Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов: Сборник под ред. Б.В. Дерягина. – М.: Наука, 1974. С. 5–13.

4. **Чураев Н.В.** Поверхностные силы и физикохимия поверхностных явлений // *Успехи химии*, 2004. т. 73, № 1. С. 26–38.
5. **Нейман М.И., Яхнин Е.Д.** Прочность контактов между частицами мелового наполнителя // *Коллоидн. журн.*, 1979. т. XLI, № 5. С. 1025–1028.
6. **Фигуровский Н.А.** Седиментометрический анализ. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1948. 332 с.
7. **Евдокимов С.И.** Повышение эффективности флотации на основе использования паровоздушной смеси: Автореферат дис. ... канд.техн.наук. – Орджоникидзе, 1987. 14 с.
8. **Гуриков Ю.В.** Структура воды в диффузной части двойного слоя // *Поверхностные силы в тонких пленках: Сборник под ред. Б.В. Дерягина*. – М.: Наука, 1979. С. 76–81.
9. **Киселев А.Б., Лиопо В.А., Мецик М.С.** О структуре пленочной воды на поверхности кристаллов слюды // *Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов: Сборник под ред. Б.В. Дерягина*. – М.: Наука, 1974. С. 69–72.
10. **Drost-Hansen W.** – *On the water structure near solid interfaces*. – *Ind. and Eng. Chem.*, 1969, Vol. 61, No. 11, p. 10–47; **Drost-Hansen W.** *Effects of vicinal water on colloidal stability and sedimentation process*. – *J. of Colloid and Interface Science*, Vol. 58, No. 2, February, 1977. P. 251–262; **Drost-Hansen W.** – *Structure and properties of water in biological interfaces*. – N.Y.: Acad press, 1970, 86 p.
11. **Эйзенберг Д., Кауцман В.** Структура и свойства воды. – Л.: Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
12. **Пчелин В.А.** О гидрофобных взаимодействиях в процессе адсорбции дифильных молекул // *ДАН ССР*, 1972. т. 204, №3. С. 637–639.
13. **Nemethy G., Sheraga H.A.** – *Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. I. A model for liquid water*. – *J. Chem. Phys.*, 1962, Vol. 36, No. 12, p. 3382–3401; **Nemethy G., Sheraga H.A.** – *Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. II. Model for the thermodynamic properties of aqueous solutions of hydrocarbons*. – *J. Chem. Phys.*, 1962, Vol. 36, No. 12, p. 3401–3797.
14. **Чураев Н.В.** Влияние поверхностных сил на движение жидкости в пористых средах // *Успехи коллоидной химии: Сборник под ред. П.А. Ребиндера*. – М.: Наука, 1973. С. 78–85.
15. **Кочурова Н.Н., Русанов А.И.** Свойства неравновесной поверхности воды и водных растворов // *Коллоидн. журн.*, 1981, т. XLIII, № 1. С. 36–42.
16. **Лу Шоу-Цзы.** О роли гидрофобного взаимодействия во флотации и флокуляции // *Коллоидн. журн.*, 1990, т. 52, № 5. С. 858–864.

Поздравляем!

УКАЗ  
ПРЕЗИДЕНТА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

О награждении государственными наградами  
Российской Федерации  
За большие заслуги в научной деятельности присвоить  
почетное звание:  
**«ЗАСЛУЖЕННЫЙ ДЕЯТЕЛЬ НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ»**

**БАСИЕВУ Казбеку Даниловичу** – доктору технических наук, профессору, проректору государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)», Республика Северная Осетия-Алания.



**Президент Российской Федерации В. ПУТИН.**  
Москва, Кремль, 3 апреля 2007 год.