

**В.П. СОКОЛОВА**, канд. техн. наук  
(Украина, Кривой Рог, Государственное ВУЗ "Криворожский национальный университет")

## **ОЦЕНКА РАЗУПРОЧНЕНИЯ ТВЕРДЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕД**

Явление снижения прочности твердого тела в результате физико-химического взаимодействия со средой, получившее название эффекта Ребиндера, универсально, поскольку для любого твердого тела может быть найдена среда, вызывающая изменение прочности. Понижение прочности, вызываемое данной активной средой, определяется понижением поверхностной энергии твердого тела в результате смачивания и различных видов сорбции. При значительной прочности тела в данной среде условие его разрушения при расшатывании структуры по слабым местам описывается уравнением [1]:

$$\beta P_m \delta = \sigma ,$$

где  $P_m$  – прочность;  $\sigma$  – удельная свободная поверхностная энергия;  $\beta$  – безразмерный коэффициент;  $\delta$  – средний размер частиц, участвующих в броуновском движении.

Установлено, что даже не очень больших снижений поверхностной энергии горных пород, которые обуславливаются адсорбцией ПАВ из водных растворов, достаточно для заметного снижения эффективной поверхностной энергии и соответственно энергии или работы разрушения. Правильный выбор ПАВ может обеспечить 10-20%-ный рост показателей по затратам энергии и времени, а при оптимизации параметров – до 20-50%, в некоторых случаях по отдельным характеристикам – вдвое [2].

При подборе эффективных ПАВ для различных технологических процессов, господствует эмпирический подход. По мнению автора работы [3], необходим теоретический подход для априорного выбора ПАВ при разрушении материалов. Имеется обширный экспериментальный материал, показывающий, что в случае, если энтальпия химических реакций твердого тела с окружающей средой составляет несколько десятков килоджоулей на моль, такие среды могут вызывать снижение прочности твердых тел. Это позволяет использовать термохимические данные для подбора активных сред. Однако на этом пути имеется ряд трудностей. Они заключаются в том, что термохимические данные имеются, как правило, только для тех случаев, когда реакция идет до конца – до образования индивидуального соединения, тогда как поверхностные взаимодействия исследованы недостаточно [3].

Рассмотрим некоторые эмпирические методы оценки снижения прочности твердых тел при использовании адсорбционно-активных сред.

В горной промышленности впервые адсорбционное понижение прочности

## **Загальні питання технології збагачення**

было использовано для интенсификации процесса бурения. Результаты исследований влияния растворов ПАВ и электролитов на прочностные свойства песчаников показали, что время седиментации частиц породы в суспензии, состоящей из навески порошка породы определенной фракции и раствора ПАВ, характеризует косвенным образом прочность породы [4]. Скорость седиментации частицы в суспензии связана с толщиной сольватных слоев, образовавшихся на контакте раствора с породой: чем медленнее оседает частица, тем толще сольватные слои, тем устойчивее связь раствора с породой, следовательно, эффективнее действие ПАВ – понизителя прочности. Максимальному времени седиментации частиц в растворе соответствует наибольшее снижение контактной прочности и усилия резания породы в присутствии данного раствора. Так, для катионактивных ПАВ время седиментации составляет 3-17 мин при снижении показателей на 13-23%, для неионогенных – 40-53 мин и 32-37%, для анионактивных – 60-95 мин и 38-55% соответственно.

В этой же работе исследованиями по определению времени впитывания раствора ПАВ в необработанную поверхность образца породы установлено, что время впитывания раствора характеризует интенсивность взаимодействия раствора с породой. Минимальное время впитывания раствора в породу соответствует наибольшему снижению показателей контактной прочности и усилия резания в присутствии раствора. Так, из принятых к исследованию ПАВ анионактивные – наиболее эффективные понизители прочности. Величина снижения контактной прочности и усилия резания достигает 47-50% в присутствии растворов, время впитывания которых составляет 30-70 с. Неионогенные ПАВ снижают прочностные показатели на 30-38% при времени впитывания, равном 90-150 с, катионактивные – соответственно 15-25% и 150-240 с.

Проведенные исследования позволили авторам рассмотренных исследований разработать методические указания по выбору оптимального состава ослабляющей жидкости в зависимости от времени впитывания и времени седиментации, по величине которых можно оценить целесообразность применения того или иного ПАВ в качестве ослабляющей жидкости при механическом разрушении крепких пород [5].

По мнению авторов работы [6], с точки зрения химизма процесса эффективность применения реагентов для уменьшения прочности минералов должна зависеть в общем случае от их способности снижать энергию атомизации кристалла за счет адсорбции реагента на его поверхности. Адсорбция реагента, который не идентичен аниону кристаллической решетки, всегда будет уменьшать симметрию системы. Это приводит к образованию метастабильной решетки, на разрушение которой требуется меньшая энергия. На основании этого можно полагать, что в качестве понизителей прочности минералов наиболее пригодными являются нуклеофильные реагенты с молекулами небольших размеров, которые могут закрепляться на поверхности в нейтральной форме. Данные теоретические предположения были проверены при исследовании измельчаемости известняка, нефелиновой и других руд. Предложено в качестве интенсификатора измельчения использовать N-донорный реагент НДР-1, который при не-

больших расходах позволяет увеличить выход основного класса крупности (-0,071 мм) на 8-12 отн. %.

При оптимизации процесса измельчения руд с использованием разупрочняющих добавок в работе [7] предложено, используя уравнение термодинамики Гиббса, а также экспериментальные данные о затрачиваемой на измельчение удельной энергии и изменении удельной поверхности материала при измельчении, оценивать изменение поверхностного натяжения материалов в исследуемых средах по формуле:

$$\sigma = \frac{E}{\Delta S},$$

где  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения материала;  $E$  – удельная энергия, затраченная на измельчение;  $\Delta S$  – изменение удельной поверхности материала.

Расчетное значение  $\sigma$  может служить параметром контроля эффективности разупрочняющей добавки.

Для изучения разупрочняющего действия растворов ПАВ на углях и вмещающих породах исследовалась адсорбция ПАВ на их поверхности в работе [8]. Количество адсорбированного ПАВ определялось по разности концентраций его в исходном и отфильтрованном равновесном растворе, полученном после внесения порошка угля в исходный раствор. Определение концентрации ПАВ в растворе проводилось интерферометрическим методом. Количество адсорбированного ПАВ относилось к величине поверхности адсорбента, измеряемого по методу воздухопроницаемости. На основании экспериментальных данных построены изотермы адсорбции ПАВ на угле и песчанике. По изотермам адсорбции установлена адсорбционная способность различных ПАВ. Так, например, по адсорбционной способности к бурому углю ПАВ располагаются в следующий ряд: катионактивные > неионогенные > анионактивные. Аналогичная картина наблюдается и для песчаника, однако величина адсорбции ПАВ на породе значительно меньшая, чем на углях. Для каменного угля (марки Г) адсорбционная способность ПАВ располагается в ряд: анионактивные > неионогенные > катионактивные.

Для определения прочности угля и породы при действии адсорбирующихся ионов раствора авторы работы [8] использовали метод определения прочности на одноосное растяжение образцов неправильной формы. Влияние среды изучалось путем измерения прочности образцов, разрушаемых непосредственно в растворе, содержащем определенную концентрацию известных ионов ПАВ.

Рассмотренные методы оценки разупрочняющего действия активных сред громоздки, связаны с выполнением большого объема экспериментальных исследований, с необходимостью применения разнообразного оборудования и аппаратуры, методов определения тех или иных свойств, значительного количества проб исследуемого материала.

## Загальні питання технології збагачення

Автором статті пропонується метод оцінки разупрочнення при діянні на тверду поверхню адсорбційно-активних серед по змненню енергії Гіббса.

Проаналізуємо пониження поверхноної енергії твердого тела в результаті смачивання. Одним із критерієв оцінки смачивання і растекання жидкості по твердй поверхноні являється крайовй угал смачивання  $\theta$ , косинус которого зв'язан з поверхнонним натяженням твердого тела  $\sigma_{\text{тг}}$ , смачиваючої жидкості  $\sigma_{\text{жг}}$  і межфазним натяженням между твердим телом і жидкостью  $\sigma_{\text{жг}}$  известним уравнением Юнга:

$$\sigma_{\text{тг}} = \sigma_{\text{тж}} + \sigma_{\text{жг}} \cos \theta.$$

Для того чтобы получить зависимость угла смачивання от концентрации ПАВ (разупрочняющей добавки)  $C$ , продифференцируем уравнение Юнга по  $C$  [9, 10]:

$$\frac{d\sigma_{\text{тг}}}{dC} = \frac{d\sigma_{\text{тж}}}{dC} + \frac{d\sigma_{\text{жг}}}{dC} \cos \theta + \sigma_{\text{жг}} \frac{d \cos \theta}{dC}$$

или

$$\frac{d\sigma_{\text{тг}}}{dC} - \frac{d\sigma_{\text{тж}}}{dC} = \frac{d\sigma_{\text{жг}}}{dC} \cos \theta + \sigma_{\text{жг}} \frac{d \cos \theta}{dC}.$$

Из последнего уравнения видно, что изменение косинуса угла смачивання с внесением ПАВ в систему обусловливается тремя факторами: изменением поверхностных натяжений на межфазных границах жидкость – газ, твердое – газ и твердое – жидкость. Зависимости поверхностного натяжения жидкости и  $\cos \theta$  от концентрации ПАВ (см. правую часть уравнения) определяются экспериментальными методами. Левая часть уравнения содержит не определяемую экспериментально разность изменений поверхностного натяжения твердое – газ и твердое – жидкость, связанную с адсорбцией ПАВ на твердом теле.

Умножив левую и правую части уравнения на величину  $\frac{C}{RT}$ , получим

$$\frac{C d\sigma_{\text{тг}}}{RT dC} - \frac{C d\sigma_{\text{тж}}}{RT dC} = \frac{C d\sigma_{\text{жг}}}{RT dC} \cos \theta + \sigma_{\text{жг}} \frac{C d \cos \theta}{RT dC}.$$

С учетом энергии Гиббса [11]  $G = -\frac{C d\sigma}{RT dC}$ , уравнение приобретает вид

$$\Delta\Gamma_T = \frac{1}{RT} \left( \sigma_{жг} \frac{d \cos \theta}{d \ln C} + \cos \theta \frac{d \sigma_{жг}}{d \ln C} \right).$$

Преобразованное уравнение Юнга с учетом уравнения Гиббса можно использовать для количественной оценки снижения свободной энергии на границе твердое – жидкость  $\Delta\Gamma_T$ .

Экспериментально не определяемая величина  $\Delta\Gamma_T$  рассчитывается, исходя из зависимостей  $\sigma_{жг}$  и  $\cos \theta$  от концентрации растворов – разупрочнителей  $C$ . Поверхностное натяжение на границе раздела фаз жидкость – газ можно определить, например, методом отрыва кольца на тензиометре Дю-Нуи; краевой угол смачивания – с помощью микроскопа с угломером. По экспериментальным данным строятся изотермы поверхностного натяжения и угла смачивания в полулогарифмических координатах, соответственно,  $\sigma_{жг} - \ln C$  и  $\cos \theta - \ln C$ . Тангенсы углов наклона касательных, проведенных к изотермам для каждого значения концентрации раствора  $C$ , равны значениям

$$\frac{d \cos \theta}{d \ln C} \quad \text{и} \quad \frac{d \sigma_{жг}}{d \ln C}.$$

Максимальная величина  $\Delta\Gamma_T$  определит оптимальную (максимально снижающую поверхностную энергию) разупрочняющую добавку.

Таким образом, не прибегая к многочисленным трудоемким экспериментальным исследованиям, можно оценить эффективность разупрочняющих добавок по изменению энергии Гиббса при действии на твердую поверхность адсорбционно-активных сред.

Данная работа будет продолжена в направлении экспериментального подтверждения теретически обоснованного рекомендуемого метода оценки разупрочнения при измельчении твердых полезных ископаемых.

### **Список литературы**

1. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия: Избранные труды. – М.: Наука, 1978.
2. Овчаренко Ф.Д., Перцов Н.В. Применение поверхностно-активных веществ в горной промышленности // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем: Сб. науч. трудов. – Киев: Наукова думка, 1986. – С. 3-5.
3. Перцов Н.В. Механизмы действия поверхностно-активных веществ при разрушении материалов // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем: Сб. науч. трудов. – К.: Наукова думка, 1986. – С. 5-11.
4. Кусов Н.Ф., Эдельштейн О.А., Шоболова Л.П. Применение адсорбционно-активных сред для понижения сопротивляемости горных пород разрушению // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем // Сб. науч. трудов. – К.: Наукова думка, 1986. – С. 41-46.
5. Методические указания по выбору поверхностно-активных веществ и исследованию

## **Загальні питання технології збагачення**

их влияния на ослабление горных пород применительно к работе проходческих комбайнов. – М., 1983. – 11 с.

6. Влияние добавок поверхностно-активных веществ на эффективность измельчения в шаровых мельницах / В.И. Рябой, В.А. Лукницкий, Л.Ф. Биленко и др. // Обогащение руд. – 1991. – № 3. – С. 10-12.

7. Мельникова Т.Н., Ятлокова Н.Г., Литвинова Н.М. К вопросу оптимизации процесса измельчения руд // Обогащение руд. – 2006. – № 4. – С. 5-7.

8. Воронков Г.Я., Марцинкевич Г.И., Исаева И.Ю. Роль электроповерхностных и адсорбционных свойств угля и породы в проявлении эффекта Ребиндера // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 1990. – № 1. – С.109-112.

9. Абрамзон А.А., Головина Н.Л., Зайченко Л.П. Влияние поверхностно-активных веществ на краевой угол // Коллоидный журнал. – 1978. – Том XL, № 2. – С. 311-314.

10. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.

11. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1982. – 400 с.

© Соколова В.П., 2014

*Надійшла до редколегії 19.09.2014 р.  
Рекомендовано до публікації д.т.н. П.І. Піловим*