Seria: GÓRNICTWO z, 190

Nr kol. 1088

Piotr SOBEL

WPŁYW SIŁ ADHEZJI NA PRZEBIEG PROCESU AGLOMERACJI SFERYCZNEJ

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki teoretycznych rozważań, dotyczących przebiegu podstawowego aktu aglomeracji, tj. łączenia się częstek fazy olejowej i częstek mineralnych. Można go rozdzielić na trzy podstawowe fazy, tj.: zderzenie, adhezja i oderwanie częstek. Każda z tych faz indywidualnie wpływa na efektywność procesu. W niniejszym artykule omówiono proces adhezji częstek mineralnych i kropli oleju.

WPROWADZENIE

Proces aglomeracji sferycznej można opisać poprzez charakterystykę poszczególnych procesów cząstkowych. Podstawowy akt procesu aglomeracji, tj. łączenie się cząstki mineralnej i kropli oleju determinowany jest trzema subprocesami:

- a) zderzenie cząstki minerału z kroplą oleju,
- b) adhezja cząstki minerału do kropli oleju,
- c) oderwanie się cząstki minerału od kropli oleju.

Analiza procesu aglomeracji powinna zawierać charakterystykę i opis tych trzech subprocesów. Podstawowym zagadnieniem dla procesu aglomeracji sferycznej jest odpowiedź na pytanie, w jakich warunkach częstka minerału połączy się z kroplą oleju po ich zderzeniu?

W niniejszych rozważaniach nie rozpatrujemy innych procesów częstkowych, wpływających na proces łączenia się tych dwóch faz, a skoncentrujemy się na samym procesie adhezji.

Wielkością determinującą zajście procesu adhezji jest:

- a) czas indukcji,
- b) czas kontaktu.

Czes indukcji jest określany jako wielkość krytyczna, w sposób zasadniczy decydująca o zajściu procesu adhezji. W przypadku gdy czes kontaktu jest większy od czasu indukcji, możliwy jest proces adhezji. Czyli można powiedzieć, że o zajściu procesu decydują te dwie wielkości. Istnieje jeszcze problem związany z krytyczną grubością H_o cienkiego filmu oraz energii, potrzebnej do jego rozerwania. Rozerwanie warstwy cienkiego filmu związane jest z czynnikami, które można podzielić na dwiej upy.

W grupie pierwszej zawierają się czynniki fizykochemiczne, związane z własnościami powierzchniowymi, zarówno cząstek minerału, jak i fazy olejowej, na które można wpływać poprzez zastosowanie związków powierzchniowo czynnych.

G upa druga zawiera czynniki fizyczne, takie jak, rozmiar cząstek minerału i fazy olejowej oraz warunki hydrodynamiczne. Czynniki fizykochemiczne były s. roko badane przez Dieriagina [1] oraz Schultza [2]. Aplan i współpracownicy [3] poprzez pomiar kąta zwilżania w układach węgiel – ciecze o różnym napięciu powierzchniowym – powietrze wyznaczyli metodą Zismana [4] krytyczne napięcia powierzchniowe węgli, których średnią wartość określono na 45 mJ/m² i stwierdzili, że w praktyce nie zależy ona od typu węgla. Wyznaczaniem średniej swobodnej energii powierzchniowej węgli zajmowali się również Jańczuk i inni [5, 6], opierając się na pomiarach kąta zwilżania. Cytowane wyniki badań sugerują, że składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej węgla jest równa zeru, lub jej wielkość jest nieistotna w stosunku do składowej dyspersyjnej.

W przedstawionych badaniach spróbowano znaleźć zależność między pracą adhezji (czynniki fizykochemiczne) a parametrami zderzenia częstki mineralnej z fazą olejową (czynniki fizyczne).

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Parametrami, opisującymi proces zderzenia, przyjęto graniczny kąt zderzenia i adhezji – d_{gr.adh.} i prędkość zderzenia się częstek V^X. Pracę adhezji określono na podstawie równania Younga i Dupre [7]

 $u_{a0}^{0} = \gamma_{a0}^{*} (1 + \cos 0)$

Ponieważ stosowana w pomiarach faza olejowa nie rozpuszcza się w wodzie, możemy powiedzieć, że przyjęta metodyka pomiaru kąta "O" i rodzaj badanego minerału (gdzie wartość $0 > 90^{\circ}$) pozwala prawidłowo obliczyć wielkość W_{go}° [8, 9]. We wzorze (1) występuje wartość T_{ow} tj. napięcie powierzchniowe na granicy fazy olejowej i wodnej, którą należy dokładnie określić. Model zderzenia cząstek fazy mineralnej i olejowej przedstawiono na rys.1. Jest to przypadek ogólny, gdy wielkość $h < r_m + r_o$, gdzie:

h - jest odległością torów cząstek,
 r_m i r_o - odpowiednio średnica cząstki fazy olejowej i mineralnej,
 oc - kąt zderzenia.

W przedstawionym na rys. 1 modelu dla uproszczenia przyjęto, że jedna z cząstek biorących udział w zderzeniu nie porusza się (V_ = 0). Składowe prędkości V_o, tj. V_r i V_s odpowiedzialne są za efektywność procesu adhezji. Składowa V_r jest tutaj nośnikiem energii niezbędnej do rozerwania filmu cieczy między cząstkami, natomiast składowa V_s jest odpowiedzialne za ich rozerwanie poprzez pokonanie siły adhezji.



Rys. 1. Model ogólny zderzenia cząstki mineralnej z kroplą oleju w warunkach, gdy $h < r_m + r_o$ Fig. 1. General model of the collision of a mineral particle with a drop of oil, when $h < r_m + r_o$ Z wykonanych wcześniej pomiarów wynika, że średnica cząstek fazy olejowej waha się w granicach $(\frac{2}{3}:1)$ r_m, tzn. że jej maksymalny promień jest równy promieniowi cząstki mineralnej r_m. Po przyjęciu prędkości względnej zderzających się cząstek jako V = 1 oraz uwzględniając rzeczywiste ich wymiary, na rys. 2 przedstawiono schemat rozkładu prędkości składowych V_r i V_a.

Należy zaznaczyć, że o zajściu procesu adhezji decyduje energia, czyli w powyższych rozważaniach uwzględniać należy masę zderzających się cząstek. W efekcie końcowym nie zmieni się charaktertych zależności a jedynie wielkości bezwzględne.

Na podstawie przedstawionego wykresu możemy określić, przy jakim kącie zderzenia wielkość siły odrywu w wyniku działania składowej V_s będzie większa od siły adhezji, jak również przy jakiej wartości tego kąta cząst ka jest zdolna rozerwać cienki film w wyniku działania składowej V_.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W tej części postawiono za cel określenie wartości oraz wielkości zmian pracy adhezji, w zależności od użytych związków powierzchniowych, jak również wartości sił decydujących o możliwości rozorwania "cienkiego filmu" między fazą mineralną a olejową.

Na własności "cienkiego filmu" rzutują trzy rodzaje sił:

- sily elektrostatyczne,
- siły Van der Waelsa,
- siły strukturalne.

W wyniku działania tych sił, które określa się mianem ciśnienia rozpierającego, cząstka – która chce go przerwać – musi posiadać odpowiednią energię, tzw. "energię przejścia" (V $_{kr}^{x}$). W omawianym układzie mamy do czyγ, N_s 0/ ~ [°] 40 60 Im + Formin. Im +romax = 2rm

nienia z oddziaływaniem cząstek węgla i fazy olejowej (w naszym przypadku nafty) w ośrodku wodnym,

Rys. 2. Wykres rozkładu prędkości V_e i V_r w funkcji kąta zderzenia "ď°" lub odległości torów ruchu cząstek zderzających się "h" (w stosunku do wymiarów cząstek,

krzywa "a" - krzywa max. wartości V_r, krzywa "b" - krzywa *a*in. wartości $\rm V_{\Gamma},\ krzywa$ "c" – krzywa max. wartości $\rm V_{g},\ krzywa$ "d" – krzywa min. warto
– tości $\rm V_{g}$

Fig. 2. Diagram of the distribution of the velocities Vs i Vr in the function of the angle of collision & or the distance of the trajectories of the movement of the colliding particles h (in relation to the particle sizes)

curve "a" - curve with the max. value of V, curve "b" - curve with the min. value of Vr, curve "c" - curve with the max. value of V8, curve "d" - curve with the min. value of V_s

W trakcie zbliżania się cząstek do siebie zaczynaję oddziaływać siły dyspersyjne. Naszym celem jest określenie ich wielkości.

Równanie określające siły przyciągania między cząstkami koloidalnymi wyprowadził H.C. Hamaker.

Dla cząstek kulistych, których promień jest znacznie większy od odległości między nimi, otrzymał przybliżone równanie

 $V_D^X = -\frac{A \cdot a}{12 \cdot d}$ gdy $a >> d_o$

gdzie:

a - promień cząstek,

- d odległość cząstek,
- A stała Hamakera,



(2)

W równaniu (2) stałą "A" należy zastępić tzw. złożoną stałą Hamakera [10]. Oznaczając

```
węgiel – indeksem 1,
naftę – indeksem 2,
wodę – indeksem 3,
```

otrzymamy:

$$A_{132} = A_{12} + A_3 - A_{13} - A_{23},$$

$$A_3 = 6.4 \times 10^{-20} \text{ J},$$

$$A_{13} = 60 \times 10^{-20} \text{ J},$$

$$A_{23} = 0.37 \times 10^{-20} \text{ J}.$$
(3)

Do pełnego określenia wartości A₁₃₂ brakuje nam stałej A₁₂. Można przyjąć że wartość ta kształtuje się pomiędzy 60 – 99 x 10⁻²⁰J. Przyjmując jej wartość maksymalną, tj. 99 . 10^{-20} J, określimy minimalnę wartość V_D^x. Podstawiając dane cząstkowe (4) do równania (3), otrzymamy, że

$$A_{132} = 45 \cdot 10^{-20}$$
 (5)

po podstawieniu wartości (5) do (1), otrzymamy

$$V_{k}^{X} = V_{D}^{X} = \frac{45 \cdot 10^{-20}}{12} \cdot \frac{a}{d} [J].$$
 (6)

Wartość $\frac{8}{0}$ w równaniu (6) można obliczyć przy założeniu, że zasięg sił dyspersyjnych wynosi około 1 . 10^{-20} m, zaś wielkość częstki zderzającej się średnio ok. 20 µm = 2 . 10^{-5} m. Wobec tego

$$\frac{a}{d} = 2 \cdot 10^7$$
 (7)

podstawiając wartość (7) do równania (6), otrzymujemy:

$$V_{k}^{X} = 4 \times 10^{-20} \times 2 \times 10^{7} [J],$$
 (8)
 $V_{k}^{X} = 8 \cdot 10^{-13} [J].$

Aby pokonać siły dyspersyjne, cząstki muszą posiadać energię kinetyczną większą od $V_{\rm L}^{\rm X}$

 $E_{k} > V_{D}^{x}$, $E_{L} = \frac{m_{1} \cdot V_{kr}^{2}}{2} > V_{D}^{x}$.

Po podstawieniu danych do równania (9) otrzymujemy

$$V_{kr} = \sqrt{\frac{A_{132}}{8 \cdot 3c \cdot a^2 \cdot d \cdot \rho_k}}$$

gdzie:

a = 20 $\cdot 10^{-6}$ m, d = 1,7 $\cdot 10^{-9}$ m, $\rho_{k} = 224 \text{ kg/m}^{3}$, $A_{132} \approx 45 \cdot 10^{-20}$ J,

wówczas:

$$V_{kr} \cong 6,85 . 10^{-3} [m/s],$$

 $V_{kr} \cong 7 [cm/s].$

Z przedstawionego obliczenia wynika, że w przypadku częstek węgla oraz kropli nafty, składowa V, zderzenia musi przekraczać wartość 7 cm/s.

Następnym etapem badań było określenie pracy oadhezji częstek węgla oraz fazy olejowej – nafty.

W pierwszej fazie okroślono napięcie powierzchniowe nafty, oraz wody jako fazy rozpraszającej. Do wyznaczenia tych wielkości przyjęto metodykę stosowaną przez Browna i McCornicka [11] i obliczono według wzoru:

$$\frac{\vec{6}_1}{\vec{6}_2} = \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)^{\frac{2}{3}}.$$
(10)

Obliczone wg wzoru (10) napięcie międzyfazowe i powierzchniowe obarczone jest błędem w granicach 1%. Wyniki tych pomiarów zamieszczono w Tabelach 1 i 2.

Tabela 1

Wartości napięcia powierzchniowego oznaczonego metoda ważenia kropli

Układ faz	Temperatura [°c]	Napięcie po- wierzchniowe [dyn/cm ²]	Ciężar właściwy przyjęty do po- miaru [g/dcm ³]
Woda – powietrze	23	72,20	0/1,0
Nafta - powietrze	23	25,76	0,776/0
Nafta - woda	23	34,56	0,776/1,0

(9)

Tabela 2

Napięcie powierzchniowe nafty z różną ilością związków powierzchniowo czynnych

Lp.	Związek po- wierzchniowo czynny dozowany do nafty	Napięcie nafty [d	powierzch yn/cm ²]	powierz [mol /c	itężenie z chniowo c lcm ³]	wiązków zynnych
		0	10 ⁻⁷	10 ⁻⁵	10-3	10 ⁻²
1	Kwas oleinowy	25,76	25,80	25,94	26,30	27,01
2	Kwas pelargonowy	25,76	25,84	26,03	26,32	27,44
3	Kwas kapronowy	25,76	25,90	26,11	26,31	27,76
4	Kwas stearynowy	25,76	25,96	26,30	27,20	28,02

Kyniki pomiarów tabeli 1 i 2 stanowiły podstawę do obliczenia napięcia międzyfazowego nafta + związek powierzchniowo czynny/woda. Posłużono się w tym przypadku prawem Antonowa [12], zmodyfikowanego przez Gooda [13] na wartość napięcia międzyfazowego.

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2 \oint (\gamma_a \cdot \gamma_b)^{\frac{1}{2}}$$
(11)

Vedług Gooda współczynnik ∲ wynosi od 0,5-0,95. Ponieważ nie znano war~ tości ∱, wyznaczono ją eksperymentalnie przez pomiar kilkunastu napięć międzyfazowych 🍞 i wyznaczono jego wartość średnią

Tabela 3

Napięcie międzyfazowe układu woda/nafta + związek powierzchniowo czynny

Lp.	Zwięzek powierzch- niowo czynny dozo- wany do nafty	Napięc [dyn/c	ie między m ²]	fazowe powie [mol/	Stężenie erzchniowo dcm ³]	związków czynnych
		0	10 ⁻⁷	10 ⁻⁵	10-3	10-2
1	Kwas oleinowy	35,56	34,44	34,40	34,31	34,16
2	Kwas pelargonowy	35,56	34,23	34,35	34,31	34,07
3	Kwas kapronowy	35,56	34,41	34,36	34,31	34,00
4	Kwas stearynowy	35,56	34,40	34,31	34,12	33,95

		K ta	UK 2014	alna al	Draav Dr						
	Zwiazak nowierzch-			(₀ 0)							
Lp.	niowo czynny doda-						CZ	gzenie z ynnego w	wiązku p nafcie	(mol/dc	n
	Many ou many		Weglel	próbka	I			Wegtel	próbka	II	
		0	10-7	10-5	10-3	10-2	0	10-7	10-5	10-3	10-2
	Kwes oleinowy C ₁ 8 ^H 34 ^O 2	120,8	119,6	125,0	125,0	130,0	115,8	116,7	124,2	124,2	132,5
N	Kwas pelargonowy Cg ⁴ 18 ⁰ 2	120,8	122,9	127,9	139,1	136,6	115,8	122,5	127,5	142,5	141,6
ro.	Kwas kapronowy C ₁₆ H ₁₂ O ₂	120,8	126,6	129,2	131,7	134,6	115,8	137,0	130,0	129,2	136,7
4	Kwas stearynowy C ₁ 8 ^H 36 ^O 2	120,8	131,3	139,5	145,0	162,1	115,8	132,5	140,8	149,6	157,1
				_							

Wyniki pomisrów kąta zwilżenie próbek węgla przez naftę

Tabela 4

Ρ. Sobel

290

ŝ
4
1
å
60
⊢

Praca adhezji pomiędzy węglem a naftę w wodzie, w zależności od stężenia i rodzaju zwięzku powierzchniowo czynnego dodawanego do nafty

	Związek powierzch-		Praca adhe	zji W ₈₀ próbki I.	/próbki II	
Гр.	niowa czynny doda- wany do nafty	S	tężenie związku	powierzchniowo c	zynnego [mol/dcm	3]
		O	10-7	10-5	10-3	10-2
Ч	Kwas oleinowy	52,2556 49,6015	51,4513 49,9145	54,1310 53,7356	53,9894 53,5951	56,1176 53,2382
N	Kwas pelargonowy	52,2556 49,6015	52,8228 52,6218	55,4506 55,2610	60,2433 61,5299	58,7015 60,7704
Cu	Kwas kapronowy	52, 2556 49,6015	54,9260 55,5759	56,0165 56,4462	57,1340 55,9949	57,8732 58,7442
4	Kwas stearynowy	52,2556 49,6015	57,1041 57,6403	60, 3995 60, 8983	62,0695 63,5490	66,2566 65,2242

Wpływ sił adhezji...

Wyznaczone tą drogą napięcia międzyfazowe przedstawia tabela 3. Równocześnie przeprowadzono pomiary kąta zwilżania próbek węgla oraz minerałów towarzyszących przez naftę, przy użyciu związków powierzchniowo czynnych metodą uwięzionego pęcherzyka. Wyniki tych pomiarów przedstawiono w tabeli 4.

Wykorzystując pomiary kąta O zamieszczone w tabeli 4, oraz wartości napięć międzyfazowych (patrz tabela 2 i 3) obliczono prace adhezji W so układu nafta/próbki węgla. Przy obliczeniu tych wielkości korzystano ze wzoru (1). Wyniki pomiarów zamieszczono w tabeli 5.

Zamieszczone w tabeli 5 wyniki obliczeń pracy adhezji są wartościami średnimi kilkunastu pomiarów i można przyjąć, że obarczone są niewielkim błędem.

PODSUMOWANIE

W prezentowanym artykule przedstawiono cykl badań, który ma na celu określenie warunków technologicznych, najkorzystniejszych dla przebiegu procesu aglomeracji sferycznej węgla.

Przedstawiona badania mają na celu określenie parametrów fizycznych procesu, zepewniających proces łączenia ziarn w aglomerety (adhezja cząstek fazy olejowej do cząstek węgla), oraz ograniczenie procesu ich destrukturyzacji. Proces destrukturyzacji związany jest ze składową V_s prędkości zderzenia V_o (rys. 1). Przekroczenie pewnej granicznej wartości przez tę składowę spowoduje niszczenie agregatu. Wartość graniczna składowej V_s zależna jest od wartości pracy adhezji $\frac{W}{so}$, jak również wartości pracy kohezji fazy olejowej.

W dalszych badaniach zostanie podjęta próba ustalenia zależności między pracą adhezji, kohezji i warunkami dynamicznymi a efektywnością procesu aglomeracji.

LITERATURA

[1]	Dieriagin B.W. et all: Kinetic theory of flotation of small particles. Surface and Colllid Science, 13 pp. 71-113, 155225K, 1984.
[2]	Schultz H.J.: Physico-chemical Elementary Processes in Flotation, Elsevier Science Publishers, New York, pp. 78–141, 1983.
[3]	Aplan F.F. et all: Recent Developments in Separation Science vol. IV, Eds. N.N. Li, R.B Long S.A. Stern.
[4]	Zisman W.A.: Contact Angle Wettability and Adhesion Advances in Che- mistry, Serie 43, Eds. Foweks F.M., American Chemical Society, Washington 1964.
5	Jańczuk B.: Przem. Chem. 61, 119, 1982.
6	Staszczuk P. i inni: Przem. Chem. 65, 1986.
[7]	Dupre A.: Theorie Mecanique de la Chaleur s. 368, Paryż 1969.

Wplyw sil adhezii

- [8] Philips M.C., Ridiford A.C.: The Specific Free Surfaces Energy of Parafinic Solids. J. of Colloids and Interface Science, 22, (2), pp. 149, 1966.
 [9] Markins W.D.: The Physical Chemistry of Surface Films. N.Y. Reinhold
- Publishing Corp. pp. 280-282, 1952.
- [10] H, Sontag: Koloidy, PIW, s. 97, Warszawa 1982.
- 11 Brwon R.C., McCornik F.: Phil. Mag. 39, 420, 1948.
- 12 Antonow G.: J. Chem. Phys. 1, 753, 1933.
- [13] Good R.J., Girifalco L.A. et all: J. Phys. Chem. 62, 1418, 1958.

влияние сил адгезии на ход процесса сферической агломерации

Резюме

В статье представлены результаты теоретических рассуждений относительно прохождения основного акта агломерации, т.е. соединения частиц масляной фазы и минеральных частиц. Можно его разделить на три основные фазы, т.е.: столкновение, адгезию и отрыв частиц. Каждая из этих фаз нидивидуально влияет на эффективность процесса. В настоящей статье обсуждается процесс адгезии минеральных частиц и капель масла.

THE EFFECT OF ADHESION FORCES ON THE PROCESS OF SPHERICAL AGGLOMERATION

Summary

The paper presents the results of theoretical considerations concerning the procedure of the fundamental act of agglomeration, i.e. the linking of the oil-phase particles with mineral ones. It can be divided into three fundamental phases, wiz. collision, adhesion and the breakaway of the particles. The present paper deals with the adhesion of mineral particles and drops of oil.