

ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЗМОЧУВАННЯ ТА ПРОСОЧУВАННЯ ДИСПЕРСНИХ МІНЕРАЛІВ

Манк В.В., Стеценко Н.О.

(Представлено дійсним академіком НАН України Ф.Д. Овчаренко)

Серед ліофільних характеристик дисперсних мінералів особливе місце займає їх здатність до змочування, тобто взаємодії поверхні дисперсної фази з рілинами, що складають дисперсійне середовище. Інтенсивність цієї взаємодії легко визначається вимірюванням кута змочування, але в випадку існування твердих тіл в дисперсному стані визначення кута змочування стає неможливим. В [1] запропоновано використовувати визначення кінетичного коефіцієнту змочування, що безпосередньо зв'язаний з явищем просочування капілярів дисперсних матеріалів.

Явище капілярного просочування або капілярного підняття рідини в одиночних молекулярних капілярах добре вивчене [2,3]. Змочування та просочування капілярно-пористих систем з урахуванням форми капілярів, товщини плівки, що змочує поверхню твердого тіла, температури, вологості середовища та ін. факторів розглянуто в [3-6].

Для описання змочування капілярно-пористих дисперсних середовищ користуються спрощеними моделями, в яких пори тіла між твердими сферичними частками являють собою циліндричні капіляри, що проходять через всю дисперсію, в той час як реально вони виглядають як трикутники з поступовою зміною їх попереку від мінімального до максимального значення. Радіуси вписаних кіл в самому вузькому та ширшому місцях трикутної пори відповідно дорівнюють $0,133 r$ та $0,388 r$, де r - радіус сферичних дисперсних часток [5]. Архітектуру в цих випадках можна розглядати як систему послідовно з'єднаних капілярів, що періодично звужуються та розширюються. Цікаво було перевірити можливість використання існуючих теорій капілярного просочування для описання процесів змочування реальних тонкодисперсних матеріалів.

Мета цієї роботи - вивчення закономірностей протікання процесів

змочування та просочування дисперсій глинистих мінералів, а саме палигорськіту та сапоніту, водою та парафіновими маслами. Використовувалася методика, описана в [6].

Залежність підняття води та парафінового масла від часу t в дисперсіях сапоніту та палигорськіту приведені на рис. 1,2. На рис.2 наведена також теоретична крива згідно з рівнянням (1), отриманим у [7]:

$$T = \frac{16 X}{1 - X/H} \quad (1)$$

де $T = \frac{t}{\tau}$; $\tau = \frac{\eta R}{4 \sigma}$; $X = \frac{4 x}{R}$; $H = \frac{4 h}{R}$; η - в'язкість рідини, R - радіус капіляру, σ - поверхневий натяг, h - максимальна висота капілярного підняття, x - довжина капіляру.

Можна бачити, що теоретична крива дуже добре описує експериментальні дані для капілярного просочування масла як для палигорськіту, так і для сапоніту, які практично однакові. На відміну від цього, капілярне просочування водою дещо повільніше в дисперсіях сапоніту, ніж палигорськіту. Тут може давати ознаки явище набухання, яке при просочуванні парафіновими маслами не має місця.

Проведемо кількісну оцінку ефектів, що спостерігаються при просочуванні. Якщо середній розмір часток дисперсії мінералів складає 0,38 мм, то радіуси можливих міжчасткових пор, згідно з [5], знаходяться в межах 0,06-0,11 мм. З другого боку, висота капілярного підняття води складає 149 мм, а масла - 80 мм. Поверхневий натяг води дорівнює $\sigma=723$ дин/мм, а для парафінового масла, виміряний статистичним методом - 350 дин/мм. Підставимо відомі параметри в рівняння (2) для описання висоти капілярного підняття h :

$$h = \frac{2 \sigma}{\rho g R} \quad (2)$$

де ρ - густина рідини. Маємо $R = 0,1$ мм для води і $R=0,09$ мм для масла. Отже, отримані розміри капілярів в дисперсіях мінералів, що розраховані по даним капілярного просочування, знаходяться в межах розмірів, оцінених з модельних уявлень про міжчасткові пори.

В приведених вище оцінках висоти максимального підняття рідин в дисперсіях мінералів ми не враховували кут змочування, тобто в рівнянні (2) вважали, що рідина повністю змочує поверхню мінералів. Якщо для води це повністю виправдовується, то парафінове масло змочується поверхнею тільки частково. Для однієї і тієї ж дисперсії висота капілярного підняття визначається поверхневим натягом та кутом змочування. Тому відношення цих висот для рідин з різним поверхневим натягом можна використати для оцінки кута змочування. Враховуючи, що

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{\sigma_1 \cos \theta_1}{\sigma_2 \cos \theta_2} \cdot \cos \theta_1 = 1 \quad (3)$$

де θ — кут змочування, маємо

$$\cos \theta_2 = \frac{h_2}{h_1} \cdot \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \quad (4)$$

Підставляючи отримані експериментальні дані в цю рівняння, отримуємо $\cos \theta = 0,9$, або $\theta = 23,7^\circ$. Малий кут змочування вказує на велику здатність такої гідрофобної рідини, як парафінове масло до взаємодії з поверхнею глинистих мінералів. Це може бути пов'язане з тим фактом, що поверхня природних мінералів частково покрита органічними домішками, які гідрофобізують ліофобні колоїди. На ці ж чинники звертали увагу автори [8] при вивченні змочування глинистих мінералів.

Таким чином, проведений аналіз результатів вивчення висоти капілярного підняття рідин в дисперсіях мінералів вказує на можливість використання цієї методики для оцінки пористої міліаграткової структури дисперсії та здатність до змочування поверхні часток.

Дуже важливим для практики є також аналіз кінетики змочування, яка вивчається по кількості рідини, що просочилася в дисперсію мінералу за певний час. Ці дані важливі для оцінки швидкості адсорбційних та каталітичних процесів, що відбуваються в складних водних та органічних сумішах в присутності дисперсних мінералів, процесів витіснення рідин з пористої структури та побудови модельних уявлень про ці процеси.

На рис. 3 приведені дані по кінетиці просочування сапоніту водою

та парафіновим маслом. Видно, що отриману кінетичну криву можна поділити на 2 етапи: за перші 5-10 сек рідини дуже швидко самовільно поглинаються дисперсіями мінералів, а потім швидкість поглинання дуже мала. Аналогічні результати були отримані в [9] для кінетики поглинання води ілітом, каоолінітом та монтмориллонітом. Відзначено, що чим більше води в складі глинистого мінералу, тим з меншою швидкістю відбувається її поглинання на другому етапі.

На рис.3 можна виділити також проміжний або перехідний етап, який продовжується 1-5 хв. Можна вважати, що цього часу достатньо, щоб повністю заповнити міжчастковий простір дисперсії мінералу, що дуже важливо для розробки режимів змішування твердих дисперсних матеріалів з рілинами в технологічних процесах.

Другий повільний етап капілярного просочування супроводжується дифузійною рідиною в тонких порах часток адсорбенту. Так, якщо припустити швидкість дифузії рідини $2 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, то для переміщення рідини на відстань розміру вимірного циліндру 12 мм, згідно з рівнянням Ейнштейна, потрібно час біля 20 годин. Так як дифузія в порах значно повільніша, ніж в об'ємі, то цей час буде ще більший, що і спостерігається в наших експериментах. Об'єм рідини, що поглиналася мінералами, повільно збільшувався на протязі двох діб. Це підтверджує дифузійний механізм заповнення мікропор адсорбенту в процесі самовільного поглинання рідини.

Об'єм рідини, що поглинається міжчастковим простором дисперсії сапоніту, складає $0,7 \text{ см}^3/\text{см}^3$ для води і $0,55 \text{ см}^3/\text{см}^3$ для масла. Цей показник визначається і маслостікістю мінералу. Відзначимо, що і питома площа поверхні сапоніту, визначена по адсорбції води з парів, в 1,5 рази більша, ніж при адсорбції гексану.

Згідно з рівнянням (5), що описує кінетику капілярного підняття

$$x = \sqrt{\frac{6 R}{\pi \eta}} \cdot \sqrt{t} \quad (5)$$

залежність об'єму рідини, що поглинається дисперсією мінералу, повинна описуватися лінійною залежністю в координатах $V=f(\sqrt{t})$. В

дійсності, така залежність виправдовується в проведених нами експериментах (рис.4). Етапи швидкого та повільного поглинання води тут чіткіше розділяються. Цікаво відзначити вплив вологості адсорбенту на характер поглинання рідин. Як слідує з рис.4, зі збільшенням вологості мінералу темп просочування тільки незначно зменшується на першій стадії процесу просочування і також зменшується кількість рідини, що поглинена дисперсією мінералу на цій стадії. Таке зменшення еквівалентне кількості води, що адсорбувалася мінералом.

Таким чином, гідрофілізація поверхні мінералу за рахунок адсорбції води в моношарі не дуже позначається на здатності до змочування неполярними рідинами. Більш різких змін можна чекати при значно більших вологостях мінералу, коли мікропори будуть заповнюватися водою. Це було показано в [10], де вивчалася змочування дисперсій кремнезему, оксиду алюмінію та тefлону різними рідинами. В [11] відзначається різке зменшення коефіцієнта дифузії води в порах сорбентів при певній вологості, який при більших вологостях знову зростає. Можна зробити висновок, що при певній вологості на поверхні дисперсних мінералів утворюються змочуючі плівки [12,13], які відіграють суттєву роль в масопереносі через капілярно-пористі системи. Розширення досліджень по змочуванню різних мінералів в широкому інтервалі умов дозволить розкрити механізм цього явища.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксольруд Г.А., Альтшулер М.А. Введение в капиллярно-химическую технологию. - М.: Химия, 1983. - 263 с.
2. Дарин В.Г. Физико-химическая гидродинамика. - М.: Физматгиз, 1959. - 699 с.
3. Наховичин С.В., Манк В.В., Чуйко А., Шиманский А.П. Коэффициент смачивания высокодисперсного кремнезема водой. // Коллоид. журн. - 1992, - т.54, № 3. - с. 141-144.
4. Van Remortere P., Toos P. Spontaneous Liquid/Liquid Displacement in a Capillary. // J. Coll. Interf. Sci. - 1993, - v.160, - №2. - p.397-404.
5. Дыков А.В. Теория сушки. - М.: Энергия, 1983. - 472 с.
6. Круглицкий Н.П., Наховичин С.В. Методические разработки применения ПАВ для повышения нефтеотдачи нефтяных пластов. - Киев: Наук. думка, 1983. - 46 с.
7. Van Remortere P., Toos P. The Kinetics of Wetting: The Motion of a Three Phase Contactline in a Capillary. // J. Coll. Interf. Sci. - 1991, - v. 141, №2. - p. 348-359.
8. Schrader M.E., Yarly S. Wettability of Clay Minerals. // J. Coll. Interf. Sci. - 1990, - v.136, №1. - p.85-94.
9. White W.A., Pichler E. Water Sorption Characteristics of Clay Minerals. // Illinois State Geol. Survey Cir. - 1959, №2. - p.266-270.
10. Наховичин С.В., Манк В.В., Чуйко А.А., Шиманский А.П. Смачивание гидрофобного кремнезема и тефлона водными растворами спиртов. // ДАН СССР. - 1992, - т.323, №4. - с. 253-257.
11. Боровский В.Ф., Бакова Г.П., Кремнев О.А., Шелиманов В.А. Исследования коэффициента потенциалпроводности при различных температурах материалов. // Сб. Теплофизич. свойства веществ. - К.: Наук. думка, 1966. - с. 44-51.
12. Дарин В.В., Чураев Н.В. Смачивающие пленки. - М.: Наука, 1984. - 160 с.
13. Абрамен А.М., Лигтван И.И., Чураев Н.В. Массоперенос в природных дисперсных системах. - Минск: Наука і техника, 1992. - 288 с.

Рис.1. Капілярне просочування палигорськіту/1/ та сапоніту /2/ водою. Фракція мінералів 0,25-0,5 мм. Температура 20°C.

Рис.2. Залежність висоти підняття парафінового масла в дисперсіях палигорськіту /1/ та сапоніту /2/ від часу. /3/ - теорія. Фракція мінералів 0,25-0,5 мм. температура 20°C.

Рис.3. Кінетика просочування сапонітової породи Варварівського родовища Хмельницької обл. /свердловина 46/2/ водою /1/ та парафіновим маслом /2/. Розміри вимірного циліндру $d = 10$ мм; $l = 12$ мм; $V = 960$ мм³. Насипна густина мінералу 0,96 кг/м³.

Наважка 1 г мінералу.

Рис. 4. Кінетика капілярного просочування палигорськіту парафіновим маслом. Фракція мінералу 0,1-0,25 мм. Температура 20°C. Вологість 0,22 /1/; 0,1 /2/; 0,07 /3/; 0,01 г/г /4/.



