© Л.А. Попова, 2007

УДК 622.7

Л.А. Попова

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСА ЧАСТИЦА-ПУЗЫРЕК В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА ФЛОТАЦИИ УГЛЕЙ

Семинар № 24

Изучение литературы по вопросам флотационной активности органических соединений различного состава и строения их молекул за последние 50 лет показало, что по этому вопросу существуют две принципиально важные и наиболее противоречивые точки зрения. Первая утверждает, что в основе флотационной активности реагентов по отношению к углям лежит «соответствие структур молекул» реагентов и макромолекул угольной поверхности.

Вторая утверждает, что практически уголь можно сфлотировать любым реагентом независимо от его состава и структуры, важно, чтобы он имел оптимальные значения растворимости в воде и летучести.

Эти две концепции были сформулированы в шестидесятые годы прошлого столетия сотрудниками крупнейших институтов, а именно, ВУХИН (Циперович М.В. и его последователи) и Институт физической химии АН СССР (Таубман А.В., Янова Л.П. и др.). Высказанные точки зрения не являются взаимоисключающими, но базируются на разных физических законах. В дальнейшем работы по выбору реагентов проводились, в основном, в двух направлениях с уклоном к какому-либо одному утверждению и попытками теоретического сближения этих крайних точек зрения.

Точка зрения о соответствии структур базируется на общей теории электромагнетизма и следующего из нее принципа резонансного поглощения энергии электромагнитного поля при взаимодействиях (соотношение (1)).

Теоретическая база основных концепций взаимодействий углей с реагентами

I «Соответствие структур» молекул реагентов и органической массы углей (ОМУ)

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega_{рез}, \qquad (1)$$

где ω_1 и ω_2 - частоты собственных колебаний электронов, реализующих взаимодействие двух молекул или комплексов.

при $\varepsilon = \eta\omega$

$$\varepsilon_1 \approx \varepsilon_2, \qquad (2)$$

где ε, ε_1, ε_2 - кванты энергии, испускаемые и поглощаемые при взаимодействии.

II Отсутствие необходимости «соответствия структур» молекул реагентов и ОМУ.

$$\Delta S \rangle 0$$

$$\Delta S = \int_Q \frac{\delta Q}{T},$$

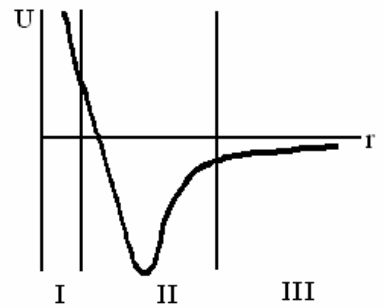

Рисунок 1 Потенциальная кривая электромагнитных взаимодействий.

где ΔS - изменение энтропии системы; δQ - тепловой эффект взаимодействия; T - абсолютная температура системы.

При этом, если иметь в виду дискретность значений энергии электромагнитного поля, то можно утверждать необходимость соответствия энергий состояния электронов, реализующих взаимодействие (соотношение (2)). Вторая точка зрения базируется на законах молекулярной физики, т.е. в основе лежит второе начало термодинамики и закон возрастания энтропии (соотношение (3)).

В принципе сближение этих точек зрения возможно как объяснение происходящего на общетеоретической основе. В этом случае, в первом направлении необходимо определиться с тем, что такое уголь, т.е. как его можно представить в виде химической структуры; во втором – вопрос так или иначе упирается в состав и строение молекул реагента, но тогда он выходит за рамки законов молекулярной физики.

В последние 10-15 лет углехимики в международном масштабе остановились на наиболее общем мнении о том, что уголь следует считать как систему кластеров различной степени развития. Это представление и совокупность сведений о конкретном макромолекулярном составе органической массы дали возможность использования моделей ОМУ. Появилась возможность квантово-химического анализа электромагнитных процессов органической массы углей (ОМУ) с реагентами.

Теоретически считается, что все виды электромагнитных взаимодействий описываются потенциальной кривой (рис. 1).

При этом общепризнано, что взаимодействие углей с реагентами относится к второй и третьей областям этой кривой, и наиболее прочными считаются происходящие по водородной связи и диполь – дипольные, как по ориентационному, индукции-онному, так и дисперсионному механизмам.

В областях II и III потенциальной кривой потенциальная энергия поля отрицательна, а это значит, что электроны, реализующие взаимодействия, находятся в потенциальной яме взаимодействующих молекул. Описание состояния этих электронов возможно только средствами квантовой химии и, именно, методом молекулярных орбиталей (МО).

Были произведены квантово – химические расчеты фрагментов угольной поверхности и молекул реагентов различного состава и строения. Эти расчеты позволили определить энергии верхней занятой МО (ВЗМО), нижней свободной МО (НСМО), степень локализации электронной плотности, модули дипольных молекул, а так же дали возможность представить энергетические состояния электронов в виде диаграмм (рис. 2).

Из диаграмм следует:

- взаимодействия не являются зависящими только от величины локальных зарядов, т.е. только от степени смещения электронной полотности;

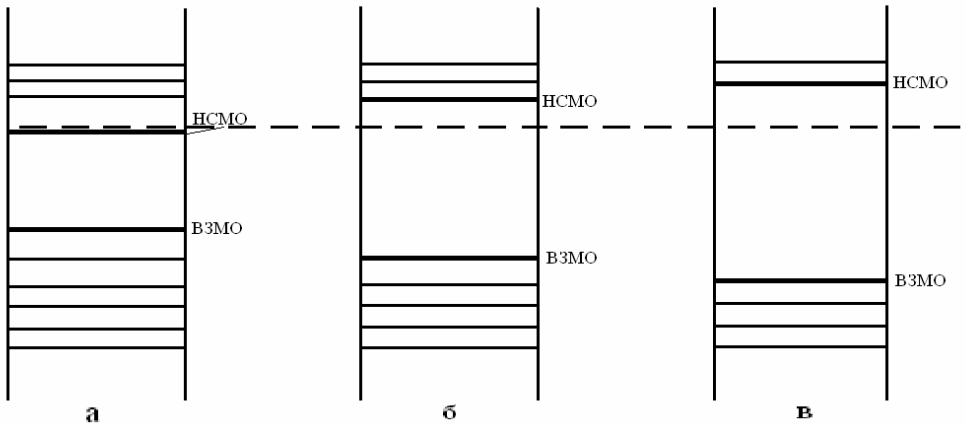

Рисунок 2 – Энергетические уровни электронов на ВЗМО и НСМО в молекулах:
а – ОМУ (Гс); б – 4,4 диметил – 1,3 – диоксана; в – воды.

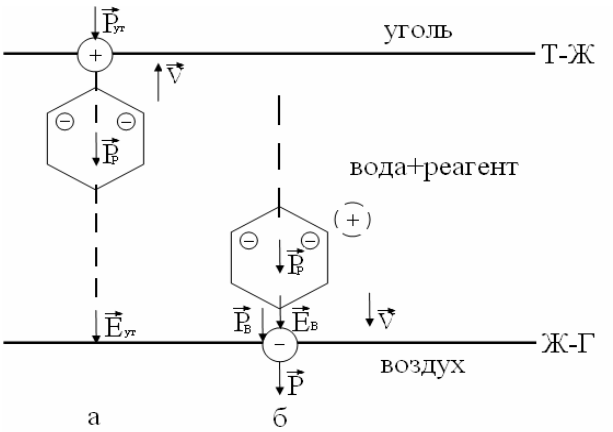

Рисунок 3 Схема перемещений молекул реагента к границам раздела и взаимной ориентации векторов, определяющих этот процесс.
а-на границе раздела твердое-раствор;
б-на границе раздела раствор-газ.

- в большей мере результат взаимодействия определяется наличием общей молекулярной орбитали, энергия которой была бы меньше энергии соответствующих атомных орбит взаимодействующих молекул, а силы, возникающие при взаимодействии, в этом состоянии были бы силами притяжения;

- преобладающими в перекрывании являются ВЗМО, следовательно у всех молекул при взаимодействиях друг с другом преобладает функция донора. При этом у угля она выражена меньше всего и изменяется в ряду уголь < реагент < вода.

С учетом изложенного и влияния молекулярных электростатических полей, графически механизм распределения реагента по межфазным границам и ориентация его молекул в монослое могут быть представлены так, как показано на рис. 3.

Таким образом, хронологически:

- на стадии образования новых границ раздела твердое – реагент и реагент – газ определяющими являются термодинамические параметры, а именно, растворимость реагента в воде, его летучесть и абсолютная температура сис-

темы, обусловливающие адсорбцию реагента на границах раздела;

- соответствие структур молекул и активность локальных зарядов становятся достаточно действенными для молекул реагента в совокупности образующих новую границу раздела, при этом процесс взаимодействия многократно ускоряется молекулярными электростатическими полями активных центров ОМУ ($\varepsilon_{уг.}$=3,7÷ 3,8 против $\varepsilon_{в}$ = 35 ÷ 55);

- при этом взаимодействие реагентов происходит быстрее всего и стабильнее на участках поверхности в наибольшей мере сходных по составу и структуре с молекулами реагента;

- ориентация молекул в монослое определяется в значительной мере и конфигурацией профиля поверхности, т.е. характером ее шероховатости, а также склонностью молекул к взаимодействию друг с другом и с водой. ГИАБ

Коротко об авторах

Попова Л.А. – Магнитогорский государственный технический университет.

ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ

Автор	*Название работы*	*Специальность*	*Ученая степень*
СИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНДУСТРИАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ			
КУТЦАР Татьяна Михайловна	Разработка пространственно-планировочных решений для независимого ведения горно-подготовительных и очистных работ в пределах геологического участка	25.00.22	к.т.н.