

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ ФОРМ ГЛИНИСТЫХ ПЕСКОВ ПРИ КРИОГЕННОЙ ОБРАБОТКЕ: МЕХАНИЗМ И ПОСЛЕДСТВИЯ В ОБЛАСТИ ДЕЗИНТЕГРАЦИИ И ОБОГАЩЕНИЯ

Ширман Г.В.

*ФГБУН ФИЦ «Якутский научный центр» Сибирского отделения Российской академии наук,
Институт горного дела Севера имени Н.В. Черского Сибирского отделения
Российской академии наук, Якутск, e-mail: shirman@inbox.ru*

Статья посвящена исследованию воздействия криогенной обработки на гидрофобные и гидрофильные свойства глинистых песков с целью повышения эффективности их дезинтеграции и обогащения. Эксперименты показали, что криогенная обработка приводит к избирательному разрушению дисперсных образований, где происходят процессы, предваряющие процесс дезинтеграции, при которых разрываются наиболее слабые механические связи, и одновременно происходит пассивация поверхностной энергии, что доказывается проведенными экспериментальными исследованиями по установлению явления гидрофобизации поверхности тонкодисперсных минеральных частиц. Механизм этого процесса обусловлен сложными циклическими явлениями криогенной обработки, такими как кристаллизация и перекристаллизация воды в микротрещинах и порах дисперсных частиц. В результате накопительного эффекта формируются новые поры и пространства внутри конгломератов, что при последующем замораживании образует новую ледяную структуру, способствующую разрыву конгломерата. Важным фактором эффективности криообработки является предварительная насыщенность образцов водой, что придает дезинтеграции объемный характер. Методика исследований включала использование нового метода прямой флотации без собирателей, позволяющего оценить гидрофобность частиц. Эксперименты проводились на лабораторной флотационной машине с использованием пенообразователя для интенсификации процесса флотации. Образцы с определенной исходной влажностью подвергались криогенной обработке с использованием циклов замораживания-оттаивания. Выход пенного продукта исследовался в зависимости от количества циклов и применения пенообразователя. Исследования выявили стабильную динамику процесса гидрофобизации с увеличением эффекта дезинтеграции от цикла к циклу. Криогенная обработка, разрывая связи между частицами и раскрывая поры, позволяет пузырькам воздуха закрепляться на поверхности частиц, усиливая дезинтеграцию в водо-воздушной среде. Явление гидрофобизации при криогенной обработке объясняет высокий эффект дезинтеграции высокоглинистых песков в водо-воздушной среде.

Ключевые слова: промывка, глинистые пески, обогащение, дезинтеграция, криогенная обработка

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 0297-2021-0022, ЕГИСУ НИОКТР № 122011800089-2) с использованием оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН (грант № 13.ЦКП.21.0016).

HYDROPHOBIZATION OF THE SURFACE OF MINERAL FORMS OF CLAY SANDS DURING CRYOGENIC TREATMENT: MECHANISM AND CONSEQUENCES IN THE FIELD OF DISINTEGRATION AND ENRICHMENT

Shirman G.V., Matveev A.I.

*Federal Research Centre The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences N.V. Chersky Mining Institute of the North
of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Yakutsk. e-mail: shirman@inbox.ru*

The article is devoted to the study of the effects of cryogenic treatment on the hydrophobic and hydrophilic properties of clay sands in order to increase the efficiency of their disintegration and enrichment processes. Experiments have shown that cryogenic treatment leads to selective destruction of dispersed formations, where processes occur that precede the process of disintegration, in which the weakest mechanical bonds are broken, and at the same time passivation of surface energy occurs, which is proved by experimental studies to establish the phenomenon of hydrophobization of the surface of finely dispersed mineral particles. The mechanism of this process is due to complex cyclic phenomena of cryogenic treatment, such as crystallization and recrystallization of water in microcracks and pores of dispersed particles. As a result of the cumulative effect, new pores and spaces are formed inside the conglomerates, which, upon subsequent freezing, forms a new ice structure that contributes to the rupture of the conglomerate. An important factor in the efficiency of cryoprocessing is the pre-saturation of samples with water, which gives the disintegration a volumetric character. The research methodology included the use of a new method of direct flotation without collectors, which makes it possible to assess the hydrophobicity of particles. The experiments were carried out on a laboratory flotation machine using a foaming agent to intensify the flotation process. Samples with a certain initial humidity were cryogenically processed using freeze-thaw cycles. The yield of the foam product was studied depending on the number of cycles and the use of the foaming agent. Studies have revealed stable dynamics of the hydrophobization process, with an increase in the disintegration effect from cycle to

cycle. Cryogenic treatment, by breaking the bonds between the particles and opening the pores, allows air bubbles to fix on the surface of the particles, enhancing the process of disintegration in the water-air environment. The phenomenon of hydrophobization during cryogenic treatment explains the high disintegration effect of high-clay sands in the water-air environment.

Keywords: washing, clay sands, enrichment, disintegration, cryogenic treatment

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (topic No. 0297-2021-0022, Unified state information system for recording the results of research and development work No. 122011800089-2) using the equipment of the Center for Collective Use of the Federal research center «Yakut Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences» (grant No. 13.TSKP.21.0016).

Исследования дезинтеграции высокоглинистых песков, содержащих полезные компоненты, представляют большое практическое значение в контексте необходимости их переработки. Существует актуальная потребность в разработке новых технологий и аппаратов для эффективной подготовки такого типа сырья к обогащению. Одним из важных аспектов в этом процессе является дезинтеграция в промывочных устройствах, где основной средой является гидросреда. Взаимосвязь высокоглинистых песков с гидросредой, особенно их размокаемость, играет ключевую роль в определении эффективности дезинтеграции.

Размокаемость дисперсных материалов зависит от различных факторов, таких как структура, вязкость материала [1, с. 97], дисперсность состава, пористость [2, с. 94], начальная влажность [3, с. 58], особенности связи между частицами и число пластичности [4, с. 64]. В динамической среде, помимо перечисленных факторов, эффективность промывки также зависит от предварительной подготовки исходных песков, характера воздействия и режимов промывки, например добавления крупнообломочного материала в промывочный барабан в процессе дезинтеграции [5].

В последнее время изучаются процессы предварительной подготовки высокоглинистых песков, включая криогенную обработку, как один из способов разупрочнения перед дезинтеграцией [6]. Исследования показывают, что циклы замораживания-оттаивания вызывают разнообразные физико-химические, физико-механические и теплофизические процессы, существенно влияющие на состояние структуры и текстуры дисперсного материала [7, 8]. Особенностью Крайнего Севера является возможность проведения такой предварительной обработки с использованием естественных низких температур без значительных финансовых затрат.

Структура мерзлых грунтов, где вода присутствует в виде кристаллизованного

льда, существенно влияет на их свойства после оттаивания и последующей дезинтеграции. При таянии льда в порах грунта уменьшаются льдоцементационные связи, что приводит к снижению вязкости и прочности породы. Процессы уплотнения и набухания частиц в грунте во время оттаивания создают сложную динамику, где сохранение посткриогенной структуры может временно поддерживать поры, не смыкающиеся даже под внешней механической нагрузкой. Важно учитывать эти особенности при дезинтеграции, так как прочность уплотненных глинистых агрегатов может снижаться, что приводит к интенсивному разрушению и диспергации в процессе промывки.

Исследования, проведенные А.С. Курилко [9, с. 90–96] по влиянию циклов замораживания-оттаивания на размокаемость песчано-глинистых пород в статичной среде, показали, что размокаемость увеличивается при уменьшении числа пластичности. После циклической криогенной обработки в дисперсном материале формируется новая структура порового пространства, включая крупные поры, что снижает прочностные свойства материала и его устойчивость к размокаемости. Процессы разрушения мерзлых пород объясняются плавлением ледяных связей при контакте с водой, приводящим к деформации и последующему разрушению образцов на более мелкие комки. С увеличением числа циклов промораживания-оттаивания криогенная текстура становится более густой, комки становятся мельче. При оттаивании в грунт проникает воздух, замещая воду в крупных порах, что также оказывает расклинивающее действие, способствуя размоканию.

Эффективность криогенной обработки существенно влияет на поверхностные свойства дисперсных частиц. В текущем этапе исследований акцент смещен на оценку изменений адгезионных свойств продуктов криогенной обработки высокоглинистых песков в системе гидрофобность-гидрофильность.

Цель исследования заключается в рассмотрении воздействия криогенной обработки на глинистые пески и их свойства гидрофобности и гидрофильности. Для оценки гидрофобности частиц был использован новый метод – метод прямой флотации, исключая применение собирателей и реагентов, специфически взаимодействующих с поверхностью минерала. Этот метод предполагает выделение частиц в пенный продукт, отражающий их истинные, в данном случае гидрофобные, свойства. Для повышения эффективности флотации гидрофобных частиц использовался только пенообразователь, который не влияет на поверхностные свойства, а также создает стабильную трехфазную среду, обладающую высокой удерживающей способностью для минералов в пенном слое.

Материалы и методы исследования

Эксперименты проводились на образцах с начальной влажностью 25%, для которых предварительные лабораторные исследования выявили наиболее выраженное воздействие криогенной обработки на диспергирование в водо-воздушной трехфазной системе.

Эксперименты проводились на лабораторной флотационной машине 240 ФЛ-А с объемом камеры 1,5 л (рис. 1).

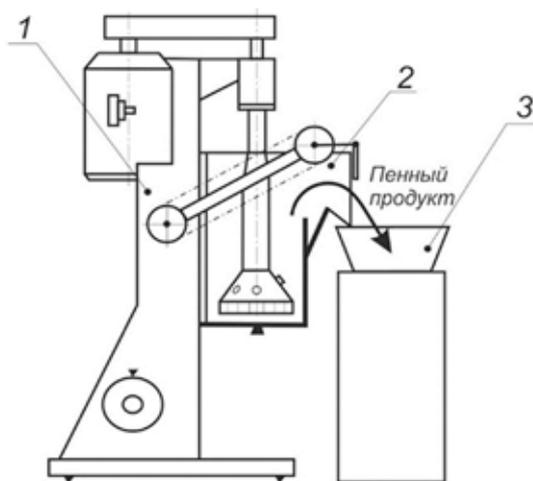


Рис. 1. Экспериментальный стенд:
1 – флотомашина 240-ФЛ-А;
2 – камера флотомашины;
3 – емкость для пенного продукта

Исследования включали в себя тонкодисперсную часть исходных песков фракций -0,2+0 мм (с 60% долей класса 0,020 мм) и -0,1+0 мм (с 70% долей класса 0,020 мм).

Навески по 200 г с влажностью 25% помещались в герметичные контейнеры и подвергались замораживанию при температуре 253 К, с последующим оттаиванием в лаборатории при температуре 293 К. Время промерзания и оттаивания составляло 12–15 ч на каждом этапе, проводилось до четырех циклов, а также изучались образцы без криогенной обработки.

Исходные образцы загружались в камеру флотомашины, где процесс флотации осуществлялся с применением пенообразователя (Т-80, расход 150 г/т) и без него. Пенообразователь подавался в относительно высоких концентрациях для обеспечения стабильной и насыщенной пены. Время перемешивания пенообразователя с водой составляло 3 мин, а время флотации для всех экспериментов было установлено в 15 мин, при водном рН = 6. По завершении эксперимента пенный и камерный продукты высушивались и взвешивались. Процесс представлен на рис. 2.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 3 представлена обобщенная диаграмма, иллюстрирующая выход пенного продукта от флотируемой пробы размером -0,2 мм в зависимости от числа циклов промораживания-оттаивания, как с использованием пенообразователя, так и без него. Данные также сопоставляются с образцами, не подвергшимися криогенной обработке. В результате криогенной обработки исходных образцов размером -0,2 мм выход пенного продукта увеличивается с 11 до 21% без применения пенообразователя и достигает максимума после трех циклов. С использованием пенообразователя данный выход увеличивается с 20 до 35%.

Рисунок 4 представляет сводную диаграмму выхода пенного продукта от флотируемой пробы размером -0,1 мм в зависимости от числа циклов промораживания-оттаивания, как с применением пенообразователя, так и без него. Здесь также проведено сравнение с образцами, не подвергшимися криогенной обработке.

После криогенной обработки исходных образцов размером -0,1 мм выход пенного продукта увеличивается с 21 до 31% без пенообразователя после двух циклов знакопеременной криогенной обработки, а с использованием пенообразователя этот выход возрастает с 29 до 38%, также после двух циклов.



Рис. 2. Процесс работы на флотационной машине ФЛ 240-А

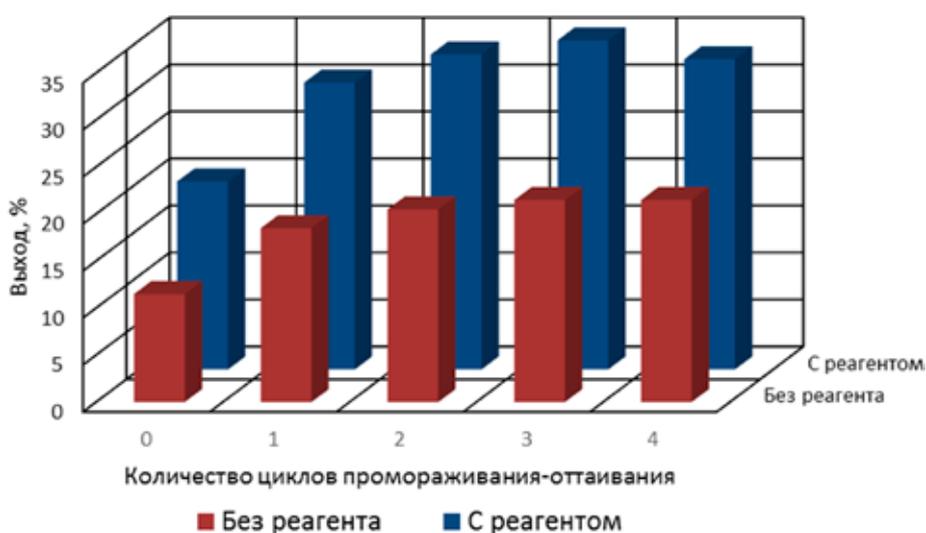


Рис. 3. Выход пенного продукта флотации с использованием пенообразователя и без него в зависимости от количества циклов промораживания-оттаивания при обработке исходных песков крупностью -0,2 мм

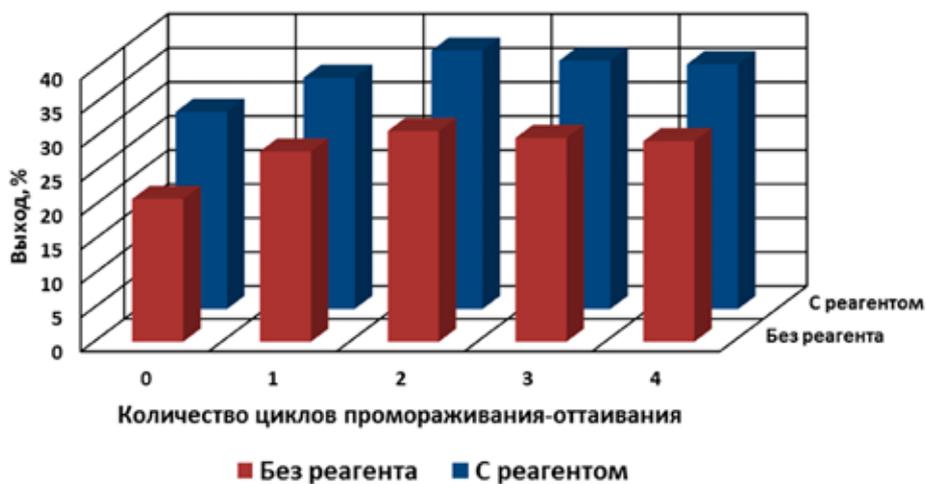


Рис. 4. Выход пенного продукта флотации с использованием пенообразователя и без него в зависимости от количества циклов промораживания-оттаивания при обработке исходных песков крупностью -0,1 мм

Анализ диаграмм демонстрирует значительное воздействие криогенной обработки на выход материалов с пеной, проявляющих гидрофобные свойства в каждом случае. Предварительные исследования подтверждают, что данный показатель имеет свое характерное значение для каждого образца при одинаковых условиях, исключая механический вынос материала с пеной, что указывает на полное извлечение гидрофобных частиц, выделенных в пене.

Кроме того, стоит отметить, что гидрофобность мелкодисперсного материала, полученная таким образом, после оттаивания образца и последующей проморозки, не только сохраняет свои свойства, но и увеличивается при дополнительных циклах промораживания (2–3 цикла). Очевидно, что этот эффект связан с пассивацией поверхностной энергии в процессе криогенной обработки.

Помимо этого, динамика процесса гидрофобизации устойчива и характеризуется тенденцией к усилению эффективности дезинтеграции с каждым циклом. Это влияет на интенсификацию процесса промывки в водовоздушной среде, что ранее было выявлено в предшествующих исследованиях [10].

Заключение

В результате проведенных экспериментов было установлено, что процесс гидрофобизации поверхности всех минеральных форм обладает универсальным характером. Механизм этого явления связан с сложными процессами циклической криогенной обработки, включающими кристаллизацию и перекристаллизацию воды в микротрещинах и порах дисперсных частиц. В процессе циклической криогенной обработки происходит накопительный эффект: расклинивающее давление, вызванное образованием ледяных включений при замерзании, формирует новые поры и пространства внутри конгломератов, при последующем размораживании эти поры заполняются водой, а затем новая ледяная структура разрывает конгломерат. Важным фактором, влияющим на эффективность криообработки, является предварительная насыщенность образцов водой при содержании влаги 25 %, которая придает дезинтеграции объемный характер.

Криогенная обработка приводит к избирательному разрушению полидисперсных образований, где по сути происходят процессы, предваряющие процесс дезинтеграции, при которых разрываются наиболее слабые механические связи, и одновременно происходит пассивация поверхностной энергии,

что доказывается проведенными экспериментальными исследованиями по установлению явления гидрофобизации поверхности тонкодисперсных минеральных частиц.

Криогенная обработка не только разрушает связи между глинистыми частицами, но также, раскрывая поры и трещины на их поверхности, способствует закреплению пузырьков воздуха на них, что дополнительно увеличивает интенсивность процесса дезинтеграции в водо-воздушной среде с выделением тонких частиц в гидросреду.

Явление гидрофобизации минеральной поверхности при криогенной обработке во многом объясняет высокий эффект дезинтеграции высокоглинистых песков в водо-воздушной среде. Вместе с тем требуется в дальнейшем проведение исследований по степени гидрофобизации тех или иных минеральных фаз, а также максимальное применение данного эффекта к задачам дезинтеграции высокоглинистых песков в новых аппаратах дезинтеграции и классификации.

Список литературы

1. Ким М.С., Ким В.Х. Основы механики грунтов: учебное пособие. Вологда: Инфра-Инженерия, 2022. 200 с.
2. Лолаев А.Б., Бутюгин В.В. Инженерная геология и грунтоведение: учебное пособие. Ростов-на-Дону: Феникс, 2017. 350 с.
3. Цытович Н.А. Механика мерзлых грунтов: общая и прикладная: учебное пособие для инженерно-строительных вузов. М: Либроком, 2009. 445 с.
4. Ухов С.Б., Семенов В.В., Знаменский В.В. Механика грунтов, основания и фундаменты. М.: Высш. шк., 2007. 564 с.
5. Ширман Г.В., Матвеев А.И. Особенности дезинтеграции плотных глинистых агрегатов в промывочных машинах барабанного типа при добавлении обломочного материала // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2013. № 12. С. 239–242.
6. Матвеев А.И., Ширман Г.В. Экспериментальные исследования по дезинтеграции глинистых материалов в лабораторной модели промывочного аппарата в водо-воздушной среде после их криогенной обработки // Наука, техника и образование. 2021. № 8. DOI: 10.24411/2312-8267-2021-10802.
7. Вахрин И.С., Кузьмин Г.П. Деформационные характеристики искусственно приготовленных образцов мерзлых грунтов при оттаивании // Успехи современного естествознания. 2020. № 7. С. 70–76.
8. Zhen-Dong Cui, Peng-Peng He, Wei-Hao Yang. Mechanical properties of a silty clay subjected to freezing–thawing // Cold Regions Science and Technology. 2014. Vol. 98. P. 26–34. DOI: 10.1016/j.coldregions.2013.10.009.
9. Курилко А.С. Экспериментальные исследования влияния циклов замораживания-оттаивания на физико-механические свойства горных пород. Якутск: ЯФГУ «Изд-во СО РАН», 2004. 154 с.
10. Матвеев А.И., Ширман Г.В. Исследование влияния криогенной обработки влажных высокодисперсных песков на процесс формирования и разрушения глинистых окатышей при дезинтеграции в барабанных промывочных машинах // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2017. № 2. С. 369–375.