

Физико-химические основы обогащения полезных ископаемых

**Установочная лекция для студентов группы
ГД(ОП)з-17-1,2**

Ведущий преподаватель: доцент кафедры
химии Дабижа О.Н.

Краткое содержание курса «Физико-химические основы обогащения полезных ископаемых»

- Химическая термодинамика избирательного выщелачивания минералов. Кинетика процессов выщелачивания. Основы жидкостной экстракции. Экстракционные процессы в химическом обогащении. Химическое строение твердых веществ.
- Активное состояние твердофазных реагентов и продуктов. Дисперсные системы и их свойства. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.
- Термодинамика поверхностных явлений на плоской границе раздела. Смачивание и растекание, когезия и адгезия. Адсорбция. Адсорбционные равновесия. Адсорбция из растворов. Адсорбция поверхностно-активных веществ и полимеров.
- Электрокинетические явления. Устойчивость дисперсных систем. Двойной электрический слой. Получение и очистка дисперсных систем.

Контрольная работа

- выполняется в виде конспекта ответов на два теоретические вопросы и расчетных задач (номер варианта выбирается по таблице – см. на сайте ЗабГУ в установочных материалах)
- оформляется в тетради 18 листов, на титульный лист наклеивается типовая этикетка с указанием ФИО, группы, номера варианта
- При написании полных ответов на контрольные вопросы следует давать определения терминов, объяснять величины, входящие в уравнения, приводить графики и схемы. Решение задач должно быть структурировано и содержать краткое условие, решение с формулами, расчетами, единицами измерений, ответ. Примеры задач с решениями имеются в установочных материалах.

Типовые замечания по оформлению контрольной работы (выдержки из отзывов преподавателя на контрольные работы)

- Текст содержит символы и знаки, (например, Ю-9), обрывки фраз типа "в главе 19 указывалось..." Где в работе глава 19? Проверьте написание формул на стр. 17,18, например $[Ir@Sn...]$. В формулах проверьте наличие нижних индексов там, где это необходимо.
- Все формулы, уравнения и таблицы в работе следует пронумеровать по порядку упоминания в тексте (1), (2), (3) и т.д.. Нумерация рисунков в работе — тоже сквозная. Рис. 1. Название, Рис. 2. Название, Таблица 1. Название, Таблица 2. Название и т.д. Рисунок с клеткой не нужен - не биологические аспекты рассматриваем.
- В списке литературы нет ни одного (!) рекомендованного источника. На стр. 12 есть ссылка [88] и где в списке литературы к контрольной работе этот номер. Список литературы оформить по ГОСТ 7.1-2003.
- Выравнивание должно быть по ширине, цвет шрифта - черный, одинаковый междустрочный интервал. Объем ответа на 1 вопрос в среднем составляет 4-5 страниц — не больше.
- Дисциплина техническая, предполагает применение физических законов, а уравнений в контрольной работе очень не хватает.

Перечень вопросов для подготовки к зачету

1. Термодинамический анализ процессов растворения и выщелачивания минералов.
2. Основы и современное состояние учения о кинетике выщелачивания.
3. Влияние радиационных эффектов на кинетику растворения минералов.
4. Кинетика электрохимических процессов выщелачивания.
5. Тенденции развития учения о кинетике выщелачивания.
6. Термодинамика и кинетика процесса экстракции.
7. Основные понятия экстракции. Механизмы экстракции. Типы экстрагентов.
8. Селективная экстракция ценных компонентов из многокомпонентных растворов.
9. Экстракционное выщелачивание.
10. Понятие остова твердого тела.
11. Основные пути получения активных твердых тел.
12. Химия кластеров: классификация и строение.
13. Зонная теория твердого тела².
14. Природа поверхностных центров твердых тел. Твердые кислоты и основания.
15. Природа активного состояния твердых тел.
16. Активирование твердофазных реагентов изменением их химической и термической предистории, введением микродобавок.

Перечень вопросов для подготовки к зачету

17. Механическая и механохимическая активация твердых веществ.
18. Активирование реакционных смесей в процессе твердофазного взаимодействия
19. Управление химическими реакциями в твердой фазе.
20. Особые термодинамические свойства поверхности раздела.
21. Метод слоя конечной толщины. Термодинамика поверхностных явлений Гиббса.
22. Методы получения и очистки дисперсных систем.
23. Поверхностно-активные и инактивные вещества.
24. Смачивание и растекание, когезия и адгезия.
25. Адгезия между твердыми телами.
26. Кривизна поверхности. Уравнение Лапласа. Уравнение Кельвина.
27. Адсорбция. Поверхностная активность.
28. Изотерма Ленгмюра.
29. Современная модель мицеллы.
30. Капиллярные явления. Теория и описание явлений капиллярной конденсации.
31. Смачивание и краевые углы. Теория смачивания.
32. Седиментация. Седиментационно-диффузионное равновесие.
33. Факторы, влияющие на адсорбцию. Адсорбция неэлектролитов.

Перечень вопросов для подготовки к зачету

34. Теории адсорбции Поляни, БЭТ, Фрейндиха.
35. Закономерности и основные теории обменной адсорбции (работы Ганса, Гапона, Никольского).
36. Типы ионитов. Ионный обмен. Мембранный потенциал.
37. Адсорбционные равновесия. Виды адсорбции.
38. Дисперсные системы: аэолзоли, пены, эмульсии, суспензии.
39. Адсорбция поверхностно-активных веществ и полимеров. Состояние поверхностных пленок.
40. Электрокинетические явления: электрофорез, электроосмос, потенциал протекания, потенциал оседания.
41. Теория Гельмгольца, Гуи-Чепмена, Штерна.
42. Теория броуновского движения.
43. Уравнение Эйнштейна-Смолуховского.
44. Диффузия. Законы Фика.
45. Дисперсные системы. Очистка дисперсных систем: диализ, ультрафильтрация.
46. Устойчивость дисперсных систем.
47. Факторы агрегативной устойчивости.
48. Теория ДЛФО.
49. Коагуляция дисперсных систем. Скорость коагуляции.
50. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.

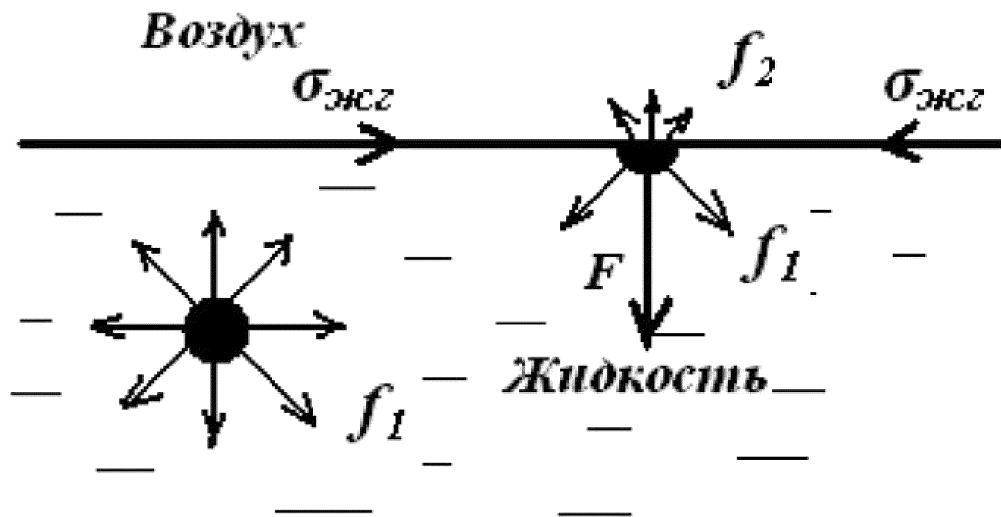
Список литературы

- 1. Черняк Абрам Самуилович. Химическое обогащение руд / Черняк Абрам Самуилович. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва : Недра, 1976. - 296 с.
- 2. Розман, Герман Аронович. Современные представления о строении и свойствах твердых тел : учеб. пособие / Розман Герман Аронович. - Ленинград, 1975. - 119 с.
- 3. Щукин, Евгений Дмитриевич. Коллоидная химия : учебник / Щукин Евгений Дмитриевич. - 5-е изд., испр. - Москва: Высшая школа, 2007. - 443 с.
- 4. Гавронская, Юлия Юрьевна. Коллоидная химия: Учебник и практикум / Гавронская Юлия Юрьевна; Гавронская Ю.Ю., Пак В.Н. - М.: Издательство Юрайт, 2016. – 287.
- 5. Марков, Вячеслав Филиппович. Коллоидная химия. Примеры и задачи : Учебное пособие / Марков Вячеслав Филиппович; Марков В.Ф., Алексеева Т.А., Брусницына Л.А., Маскаева Л.Н. - М. : Издательство Юрайт, 2017. - 186. - Ссылка на ресурс: <https://www.biblio-online.ru/book/CE25ECC1-1D58-4052-AE92-0B18DB912D87>.
- 6. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии : учебник для вузов / Д. А. Фридрихсберг. - 2-е изд., перераб. и доп. - Ленинград : Химия, 1984. - 368 с.
- 7. Зимон, Анатолий Давыдович. Адгезия жидкости и смачивание / Зимон Анатолий Давыдович. - Москва : Химия, 1974. - 412 с
- 8. Кудряшева, Надежда Степановна. Физическая и коллоидная химия : Учебник и практикум / Кудряшева Надежда Степановна; Кудряшева Н.С., Бондарева Л.Г. - 2-е изд. - М. : Издательство Юрайт, 2017. - 379.

Базы данных, информационно-справочные и поисковые системы

- 1. Левченков С.И. Физическая и коллоидная химия. - Режим доступа: URL: http://physchem.chimfak.rsu.ru/Source/PCC/Colloids_1.htm.
- 2. Книги и учебники по химии твердого тела. - Режим доступа: URL: <http://www.twirpx.com/files/chidnustry/solid/>.
- 3. Открытая химия (образовательный электронный ресурс) - Режим доступа: URL: <http://chemistry.ru/textbook/content.html>.
- 4. Электронная библиотека учебных материалов по химии. - Режим доступа: URL: <http://www.chem.msu.su/rus/elibrary/>.
- 5. Общая, неорганическая и органическая химия, решение задач и другое. - Режим доступа: URL: http://neochemistry.ru/zadachki2/index.php?option=com_frontpage&Itemid=1.
- 6. Химический каталог - статьи, учебники, учебные пособия к разделу «химия» . - Режим доступа: URL: <http://www.ximicat.com/>.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ЕГО ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ



$$f_1 - f_2 = F; \quad \frac{F}{s} = P_M$$

P_M – внутримолекулярное давление

Энергетическое определение поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение (σ) – работа обратимого изотермического процесса, затраченная на образование единицы площади поверхности раздела фаз:

$$\sigma = - \left[\frac{\delta W_{равн}}{ds} \right]_{p,T}$$

Силовое определение поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение – сила, направленная тангенциально (параллельно) к поверхности и приходящаяся на единицу длины периметра, ограничивающего эту поверхность.

Физическая сущность – поверхностные молекулы стремятся уйти вглубь конденсированной фазы, тем самым, сжимая поверхность.

Термодинамическое определение поверхностного натяжения

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq$$

При постоянных T, p, n_i, q имеем:

$$\sigma = \left[\frac{\partial G}{\partial s} \right]_{p,T,n_i,q} = \left[\frac{\partial G}{\partial s} \right]_{p,T,n_i} = \left[\frac{\partial U}{\partial s} \right]_{S,V,n_i} = \left[\frac{\partial H}{\partial s} \right]_{S,p,n_i} = \left[\frac{\partial A}{\partial s} \right]_{T,V,n_i}$$

Поверхностное натяжение - частная производная от любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности при постоянных соответствующих параметрах.

Любая термодинамическая система стремится уменьшить свою поверхностную энергию.

$$G^S = \sigma \cdot S$$

Избыточная поверхностная энергия может уменьшиться за счет:

- ❖ уменьшения площади поверхности: сферическая форма капель (сглаживание поверхности), объединение частиц (коагуляция, агрегация, коалесценция).
- ❖ уменьшения поверхностного натяжения: адсорбция, адгезия, смачивание, образование ДЭС;

Единицы измерения поверхностного натяжения

Энергетическая единица измерения – Дж/м², силовая – Н/м.

Для воды при 293 К:

$$\sigma_{H_2O} = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} / \text{м}^2 = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Н} / \text{м}$$

$$\text{СИ: } \text{Дж} / \text{м}^2 = \text{Н} \cdot \text{м} / \text{м}^2 = \text{Н} / \text{м}$$

Значения поверхностного натяжения (удельной поверхностной энергии) некоторых веществ на границе с воздухом

| Вещество | T, К | σ , мДж/м ² | Вещество | T, К | σ , мДж/м ² |
|-----------------|------|-------------------------------|---------------|------|-------------------------------|
| Гелий (ж) | 3 | 0,22 | Серебро (ж) | 1273 | 920 |
| Бензол | 298 | 28,2 | *Серебро (т) | 1023 | 1140 |
| Муравьиная к-та | 298 | 36,3 | *Железо (т) | 298 | 3959 |
| Вода | 298 | 71,96 | *Вольфрам (т) | 298 | 6814 |
| Ртуть | 298 | 473,5 | *Алмаз | 298 | 11400 |

* - представлены величины удельной поверхностной энергии

Межфазное натяжение на границе воды ($\epsilon = 81$) с жидкими органическими веществами.

| Вещество (ж ₂) | ϵ | $\sigma_{\text{вода/ж}_2}$, мДж/м ² |
|----------------------------|------------|---|
| Бензол | 2,27 | 34,4 |
| Хлороформ | 4,72 | 33,8 |
| Анилин | 35,97 | 4,8 |
| Крезол | 42,4 | 3,9 |

Влияние температуры на поверхностное натяжение растворов

Т.к. с ростом температуры расстояние между молекулами увеличивается, то с увеличением температуры поверхностное натяжение индивидуальных жидкостей уменьшается:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p < 0$$

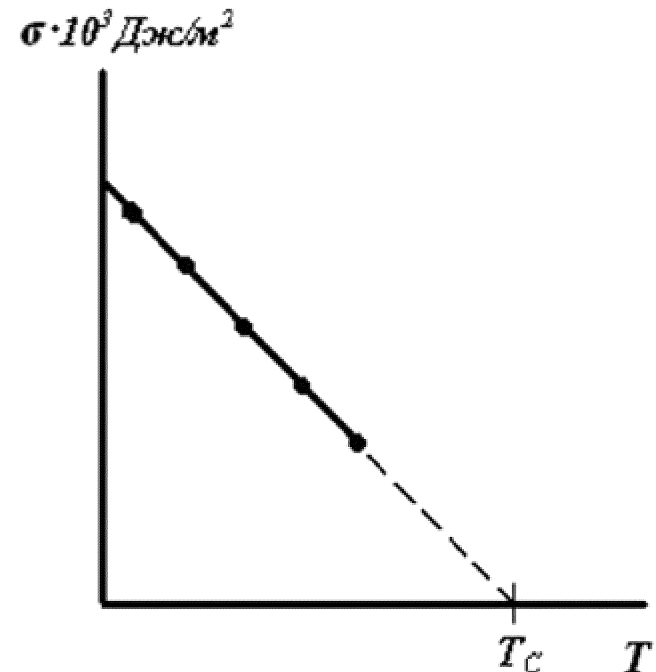
Для большинства неполярных жидкостей зависимость $\sigma=f(T)$ близка к линейной и выражается уравнением:

$$\sigma_T = \sigma_0 - \alpha \Delta T$$

где: α – температурный коэффициент поверхностного натяжения

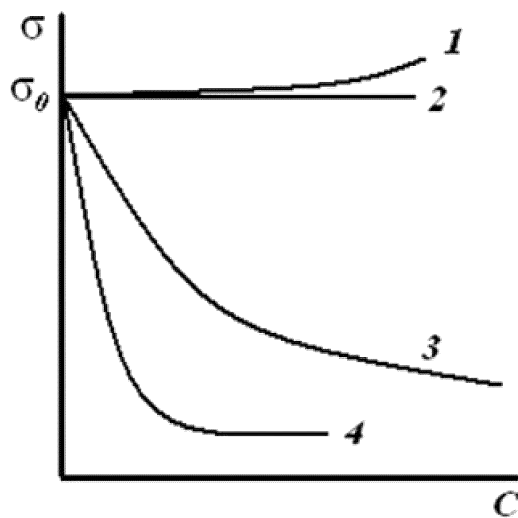
$$\alpha = -\frac{\partial \sigma}{\partial T}$$

Для многих веществ температурные коэффициенты поверхностного натяжения находятся в пределах от -0,1 до -0,2 мДж/(м²К).



Влияние природы и концентрации растворенного вещества на поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение раствора σ отличается от поверхностного натяжения чистого растворителя σ_0 . Зависимость σ от концентрации растворенного вещества при $T = const$ называют **изотермой поверхностного натяжения**. Для водных растворов различают несколько типов изотерм поверхностного натяжения.



Изотермы поверхностного натяжения:

1 и 2 – поверхностно – инактивные вещества (ПИВ);

3 – поверхностно – активные вещества (ПАВ);

4 – мицеллообразующие (коллоидные) ПАВ.

Зависимость поверхностного натяжения от полярности (диэлектрической проницаемости) жидкости

| Вещество | ϵ | σ , мДж/м ² |
|-------------------|------------|-------------------------------|
| Диэтиловый эфир | 4,3 | 17,2 |
| Этанол | 24,2 | 21,6 |
| Диметилсульфоксид | 45 | 42,9 |
| Вода | 81 | 72,75 ¹⁵ |

Поверхностная активность – это способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя.

$$g = - \frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$$

$\Delta\sigma$ - изменение поверхностного натяжения,

$$\sigma_{\text{р-ра}} - \sigma_{\text{р-ля}}, \text{ Дж/м}^2$$

ΔC – изменение концентрации,

$$C_{\text{р-ра}} - C_{\text{р-ля}}, \text{ моль/дм}^3.$$

$$\Delta\sigma = \sigma_{\text{р-ра}} - \sigma_{\text{р-ля}}$$

1. Поверхностно-активные в-ва (ПАВ) $\downarrow \sigma$

$$\sigma_{\text{р-ра}} < \sigma_{\text{р-ля}} \quad \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} < 0$$

2. Поверхностно-инактивные в-ва (ПИВ) $\uparrow \sigma$

$$\sigma_{\text{р-ра}} > \sigma_{\text{р-ля}} \quad \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} > 0$$

3. Поверхностно-неактивные в-ва (ПНВ)

$$\sigma_{\text{р-ра}} = \sigma_{\text{р-ля}}$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = 0$$

Правило Дюкло-Траубе:

Поверхностная активность веществ одного и того же гомологического ряда возрастает приблизительно в 3 раза при увеличении углеводородной цепи на одну группу CH_2 . При этом поверхностное натяжение их растворов уменьшается.

| Вещества | Классы соединений |
|---|--|
| Поверхностно-активные в-ва (ПАВ) | Спирты; карбоновые кислоты; сложные эфиры; амины |
| Поверхностно-инактивные в-ва (ПИВ) | Неорганические кислоты; соли; основания; аминокислота (глицин). |
| Поверхностно-неактивные в-ва (ПНВ) | Сахароза |

Адсорбция на подвижной границе раздела фаз

