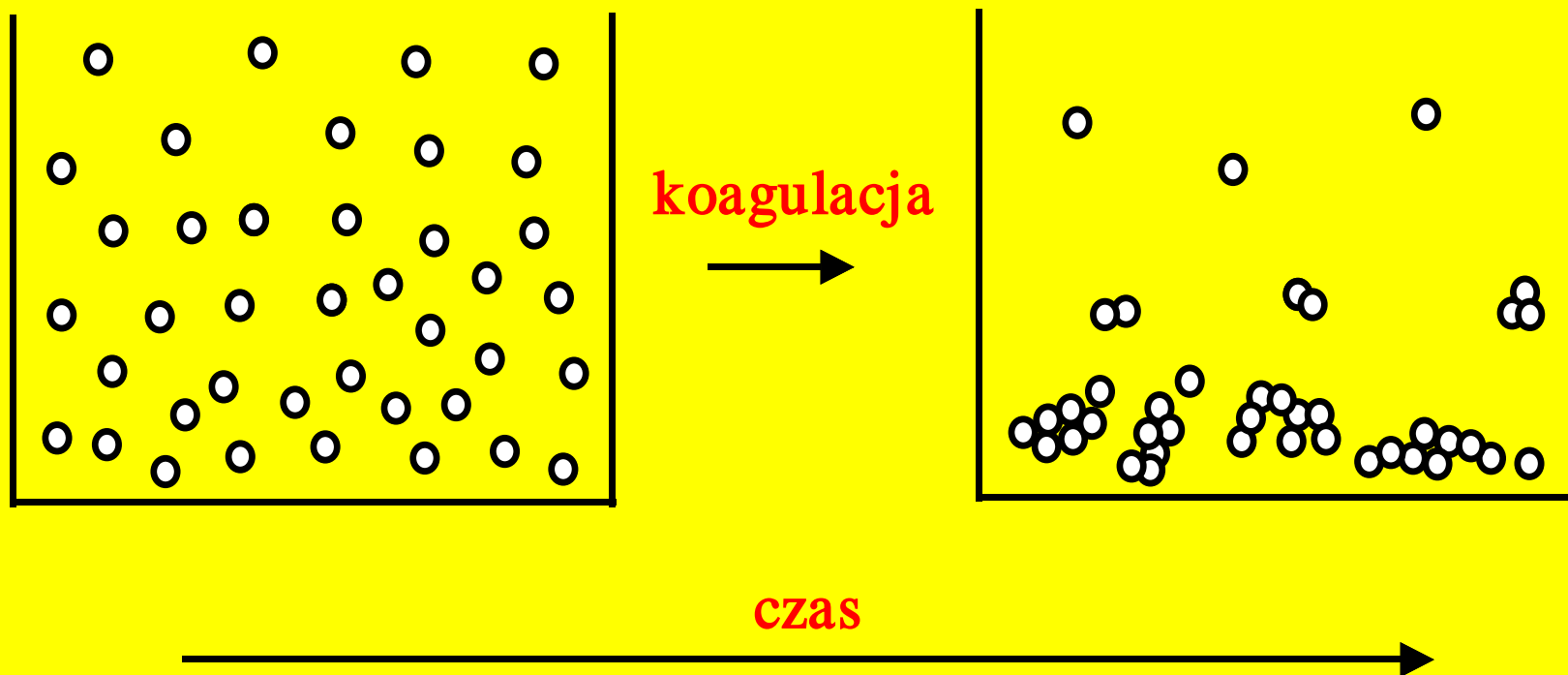


**PODSTAWY
MINERALURGII**

Wykład 14

KOAGULACJA

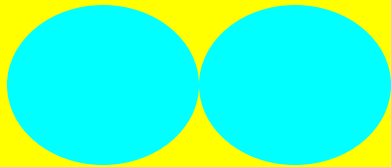
KOAGULACJA



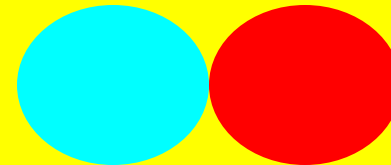
Koagulacja polega na łączeniu się drobnych ziarn w większe zespoły, zwane *koagulami*, opadające na dno naczynia

koagulacja

homokoagulacja



heterokoagulacja

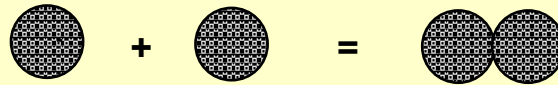


Parametr główny: współczynnik stabilności

W

Opis procesu

(termodynamiczny)



$$\Delta G_k = G_h - G_\infty$$

$$\Delta G_k = \Delta G_{k d} + \Delta G_{k el} + \Delta G_{k s} + \Delta G_{k inne}$$

**Czyli składowe: dyspersyjne (d), elektryczne (el),
strukturalne (s), i inne**

Oddziaływania dyspersyjne

wynikają z kwantowych fluktuacji pola elektromagnetycznego i występują zawsze i wszędzie, nawet w razie braku sił czy pól zewnętrznych. W chwili powstania lokalna fluktuacja staje się źródłem wirtualnych (nierzeczywistych) fal elektromagnetycznych, które nie mają energii. Fale te przemieszczają się także w kierunku granicy fazowej, gdzie ulegają częściowemu załamaniu, tworząc falę przechodzącą przez sąsiadującą fazę po drugiej stronie granicy fazowej i częściowo tworzą falę stojącą, która zanika wykładniczo wraz ze wzrostem odległości od granicy fazowej. W wyniku tego zjawiska pole fali, charakteryzowane tensorem średnio kwadratowych składników pola elektromagnetycznego, jest jednorodne i izotropowe w głębi fazy przy wystarczającej odległości od granicy fazowej. W pobliżu granicy fazowej tensor ten jest jednak niejednorodny i anizotropowy. Jeżeli warstwa rozdzielająca dwie fazy staje się bardzo cienka, obszary przejściowe z niejednorodną dystrybucją pola elektromagnetycznego fluktuacji zaczynają na siebie zachodzić. Wtedy zmianie ulega pole fali, a szczególnie zmienia się składnik tensora, który jest prostopadły do granicy fazowej. Powoduje to zaburzenie równowagi i powstanie ciśnienia rozpórczego lub molekularnego przyciągania, próbującego zmienić grubość warstwy między obiektami lub przerwę między nimi. Przemieszczaniu się oddziaływających faz można wówczas zapobiec tylko przez przyłożenie odpowiedniej siły.

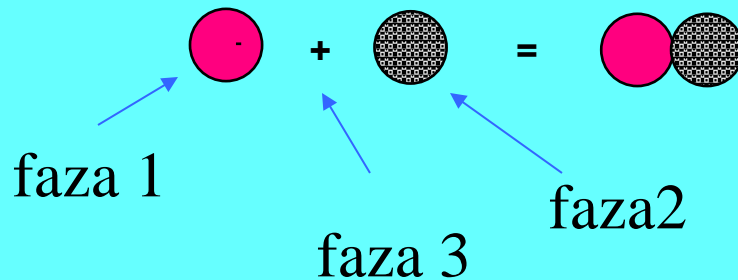
Oddziaływania dyspersyjne

$$\Delta G_{k,d} = \Delta G_{132}^d = V_A = -\frac{A_{132}R}{12H}$$

H – odległość między ziarnami, m

R – promień cząstki, m

A_{132} – stała Hamakera (w dżulach)



Oddziaływania dyspersyjne

Oddziałujące obiekty	Wzór	Jednostki
Dwa atomy	$\Delta G^d = -\frac{C}{H^6} \quad (C \text{ jest stałą})$	J
Dwie sfery	$\Delta G_x^d = -\frac{A_x(R_1 R_2)}{6H(R_1 + R_2)}$	J
Dwie płytki płasko-równoległe	$\Delta G_x^d = -\frac{A_x}{12\pi H^2}$	J/m ²
Sfera i płytka	$\Delta G_x^d = -\frac{A_x R}{6H}$	J
Dwa cylindry (ustawione prostopadle)	$\Delta G_x^d = -\frac{A_x \sqrt{R_1 R_2}}{6H}$	J

Oddziaływania dyspersyjne

Stałe Hamakera

Substancja	A_{11} ($\times 10^{20}$ J)	Substancja	A_{11} ($\times 10^{20}$ J)	Substancja	A_{11} ($\times 10^{20}$ J)
n-pentan (C_5H_{12})	3,8 ^b	mika	10,0 ^b	MoS ₂ (molibdenit)	13,3 ^e , 9,1 ^c
Teflon ($[C_2F_4]_n$)	3,8 ^b	MgO (peryklaż)	10,5 ^c	S (siarka)	23 ^c
Aceton (CH_3COCH_3)	4,1 ^b	CaCO ₃ (kalcyt)	10,1 ^d	Fe ₂ O ₃ (hematyt)	23,2 ^a
Etanol (C_2H_5OH)	4,2 ^b	AsS (realgar)	12 ^c	C (grafit)	23,8 ^a
Woda (H_2O)	4,38 ^a	FeS ₂ (piryt)	12 ^c	SnO ₂ (kasyteryt)	25,6 ^a
n-oktan (C_8H_{18})	4,5 ^b	CaO (wapno)	12,5 ^c	Si (krzem)	25,6 ^a
n-dodekan $C_{12}H_{26}$	5,0 ^b	FeCr ₂ O ₄ (chromit)	14 ^c	FeAsS (arsenopiryt)	27 ^c
n-tetradekan ($C_{14}H_{30}$)	5,0 ^b	ZnS (sfaleryt)	14 ^c	As ₂ S ₃ (auripigment)	28,4 ^a 15 ^c
Benzen (C_6H_6)	5,0 ^b	greenockit (CdS)	15,3 ^f	C (diament)	28,4 ^a
n-heksadekan ($C_{16}H_{34}$)	5,1 ^b	Al ₂ O ₃ (korund)	15,5 ^a	Cu (miedź)	28,4 ^a
Cykloheksan (C_6H_{12})	5,2 ^b	AgI (jodyryt)	15,8 ^a	Ge (german)	30,0 ^a
KCl sylwin	6,2 ^a	Sb ₂ S ₃ (metastibnit)	16 ^c	rutyl (TiO ₂)	31,0 ^a
C_nH_{2n+2} (parafina)	6,3–7,3 ^a	SiO ₂ (kwarc)	16,4 ^a	PbS (galena)	33 ^c
Polistyren	6,5 ^b	BaSO ₄ (baryt)	16,4 ^a	Ag (srebro)	40,0 ^a
CaF ₂ (fluoryt)	7,2	TiO ₂ (anataz)	19,7 ^a	Hg (rtęć)	43,4 ^a
Bornit (Cu_5FeS_4)	7,4 ^c	Cu ₂ S (chalkozyn)	21 ^c	Au (złoto)	45,5–50 ^a
Poli(chlorek winylu)	7,5 ^b	Fe (żelazo)	21,2 ^a	kowelin (CuS)	2,8 ^c (?)
Pirotyn (FeS)	8,4 ^c	Pb (ołów)	21,4 ^a	pentlandyt ($[Fe, Ni]_9S_8$)	3,3 ^c (?)
Talk ($Mg_3[(OH)_2Si_4O_{10}]$)	9,1 ^c	Sn (cyna)	21,8 ^a	chalkopiryt (CuFeS ₂)	3,3 ^c (?)

Oddziaływania dyspersyjne

$$A_{12} \approx \sqrt{A_{11} A_{22}}$$

$$A_{131} = A_{313} \approx A_{11} + A_{33} - 2A_{13} = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}\right)^2$$

$$A_{132} \approx \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}\right)\left(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}\right)$$

$$A_{132} \approx \pm \sqrt{A_{131} A_{132}}$$

Oddziaływania elektrostatyczne

$$\Delta G_{\text{el}} = V_R = \frac{\pi \varepsilon \varepsilon_0 R_1 R_2 (\psi_1^2 + \psi_2^2)}{(R_1 + R_2)} \left\{ \frac{2\psi_1 \psi_2}{(\psi_1^2 + \psi_2^2)} \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa H)}{1 - \exp(-\kappa H)} \right] + \ln [1 - \exp(-2\kappa H)] \right\},$$

ψ_1 – potencjał elektrostatyczny cząstki, V,

ψ_2 – potencjał elektrostatyczny drugiej cząstki,

R_1 – promień sferycznej cząstki, m,

R_2 – promień drugiej cząstki, m,

ε – stała dielektryczna medium (zwykle wody)

ε_0 – przenikalność dielektryczna próżni, $8,854187817 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$

$1/\kappa$ – długość (promień) Debye'a zwana również grubością ewp, m,

H – odległość między oddziaływającymi obiektami, m.

Oddziaływania elektrostatyczne

Geometria	Ograniczenia	Energia oddziaływań V_R
Dwie płaskie płytki	nakładanie	$64kTn_e\kappa^{-1} \tanh^2(0,25\psi) \exp(-\kappa H)$
Dwie sfery	stały potencjał	$2\pi\epsilon\epsilon_0 \left(\frac{kT}{ze}\right)^2 R\psi^2 \ln(1 + \exp[-\kappa H])$
Dwie sfery	stały ładunek	$-2\pi\epsilon\epsilon_0 \left(\frac{kT}{ze}\right)^2 R\sigma_0^2 \ln(1 - \exp[-\kappa H])$
Dwie sfery	liniowe nakładanie	$4\pi\epsilon\epsilon_0 \left(\frac{kT}{ze}\right)^2 \frac{R^2}{H+2R} \psi^2 \exp(-\kappa H)$
Dwie sfery	nakładanie	$32\pi\epsilon\epsilon_0 \left(\frac{kT}{ze}\right)^2 R \tanh^2(0,25\psi) \exp(-\kappa H)$

Oddziaływanie strukturalne

Dla ziarn płaskich

$$\Delta G_S = Kl \exp\left(-\frac{H}{l}\right) = E_S^0 \exp\left(-\frac{H}{l}\right)$$

Dla ziarn sferycznych

$$\Delta G_S = K^* lR \exp\left(-\frac{H}{l}\right)$$

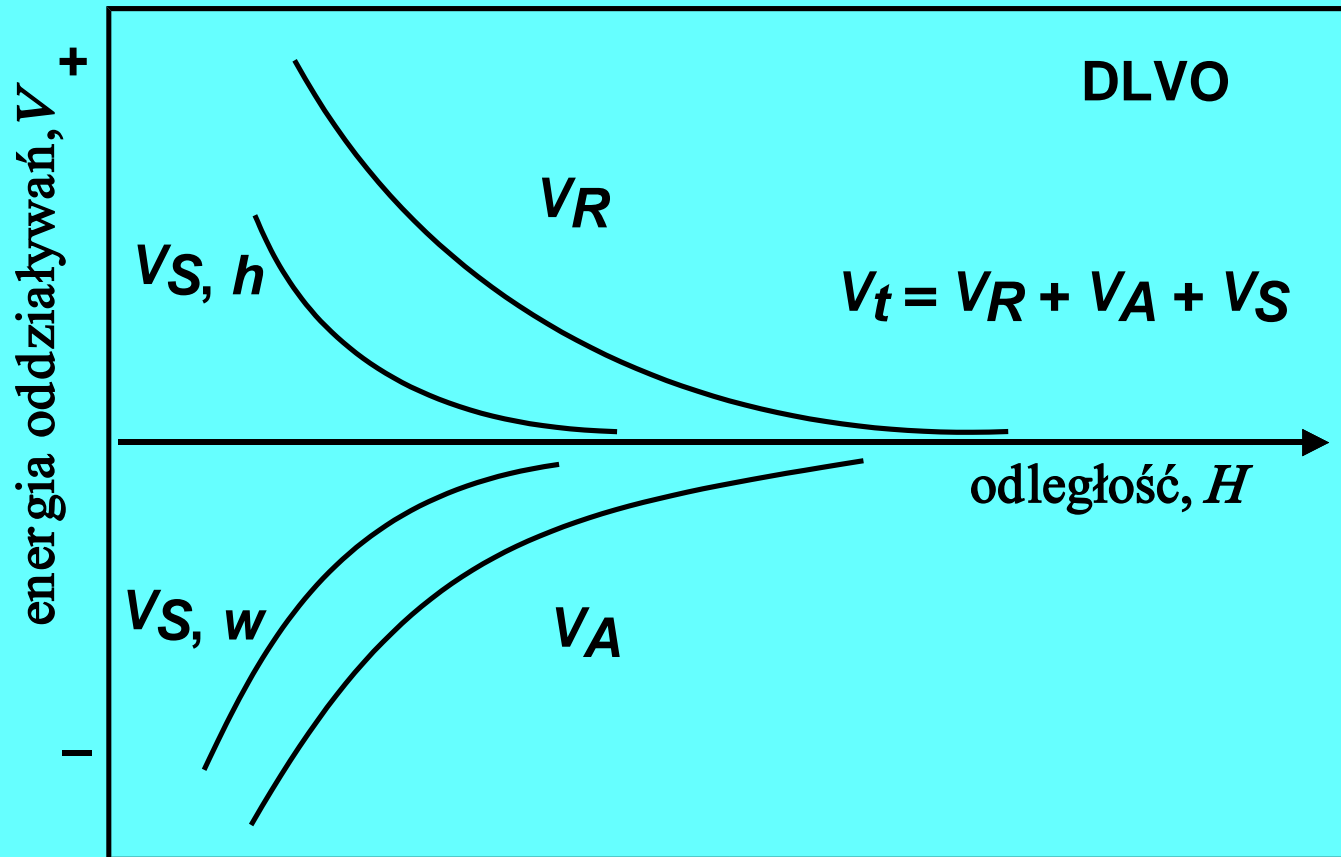
K , K^* , E_S^0 - stałe

l - parametr korelujący oznaczający grubość warstwy zorientowanych molekuł wody przy powierzchni ciała stałego

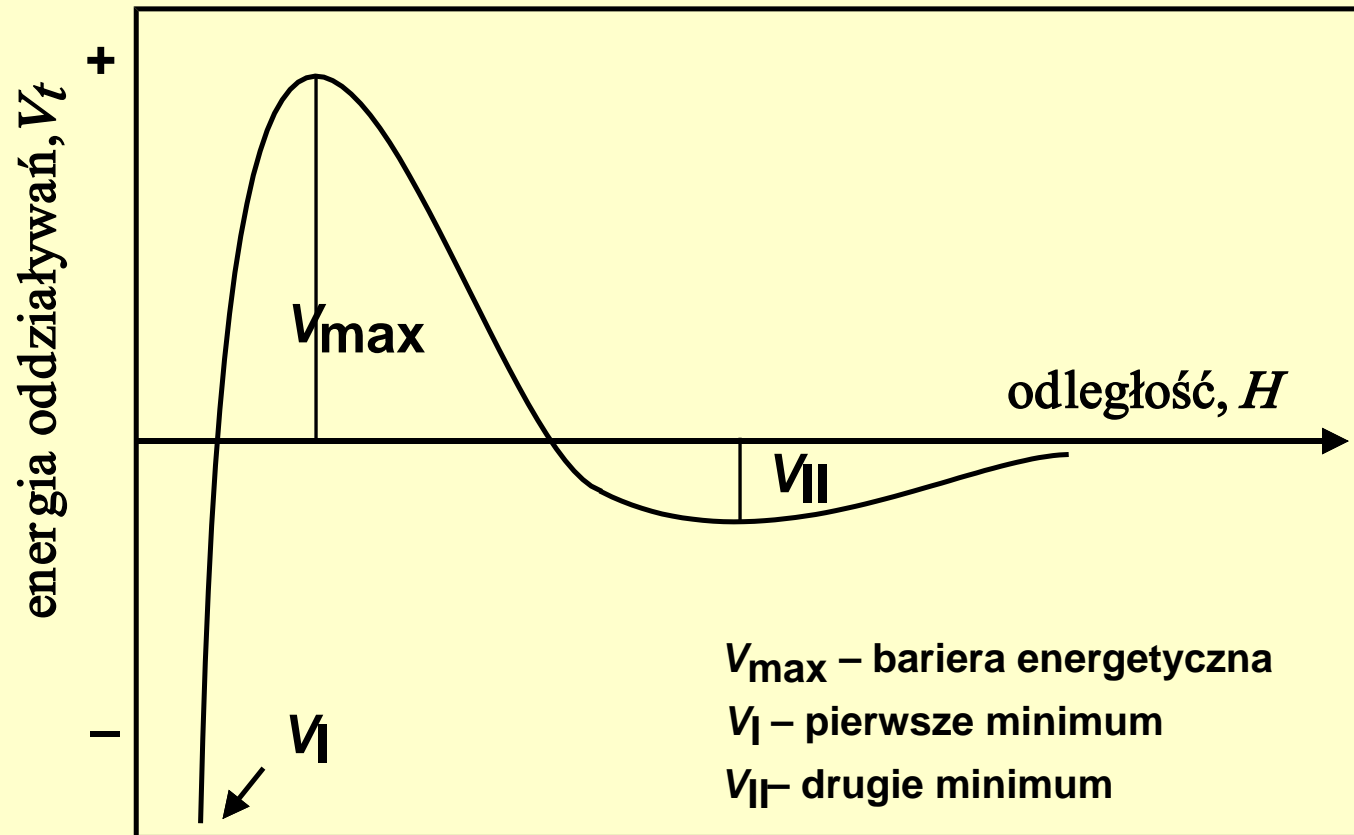
H - odległość między ziarnami

R -promień ziarna

Oddziaływanie sumaryczne



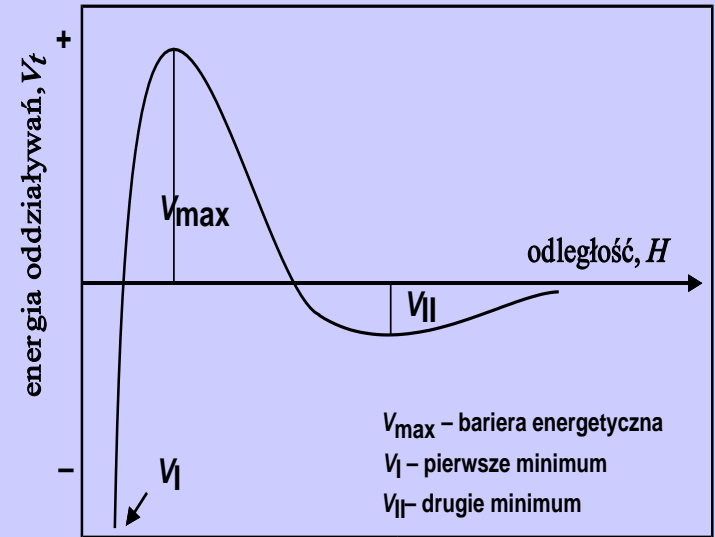
Oddziaływanie sumaryczne



Wskaźnik stabilności W

$$W = 2R \int_{2R}^{\infty} \frac{1}{r^2} \exp \frac{V_t}{kT} dr$$

$$W \approx \frac{1}{2R\kappa} \exp \left(\frac{V_{\max}}{kT} \right)$$



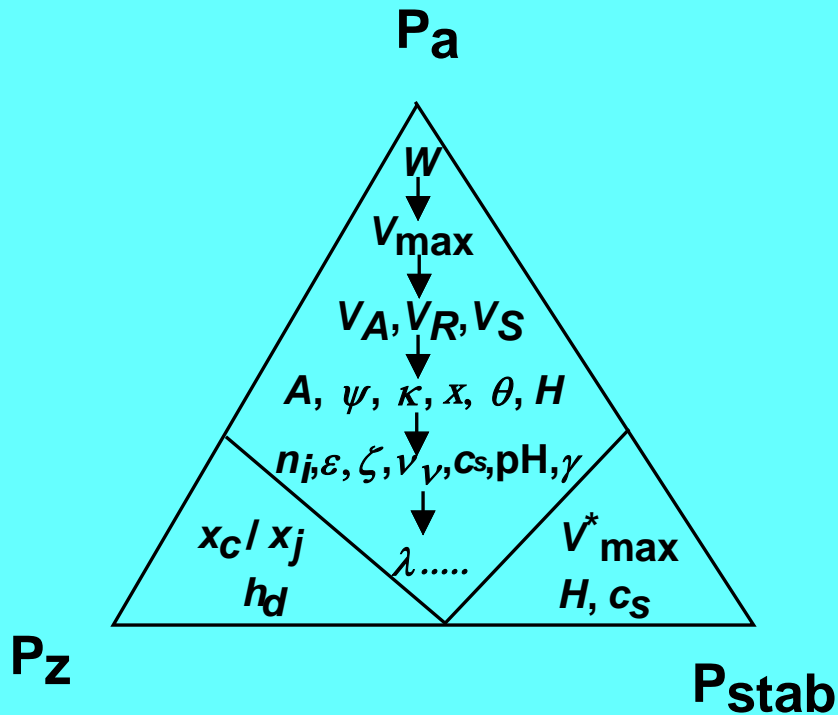
$$W = \frac{\text{liczba zderzeń pomiędzy czastkami}}{\text{liczba zderzeń prowadzących do koagulacji}}$$

Okres półtrwania $t_{1/2}$ hipotetycznej emulsji o rozmiarze kropeł $1\ \mu\text{m}$ z barierą energetyczną V_{max} znajdującą się w odległości jednego promienia od powierzchni kropli (dane według Friberga, 1991)

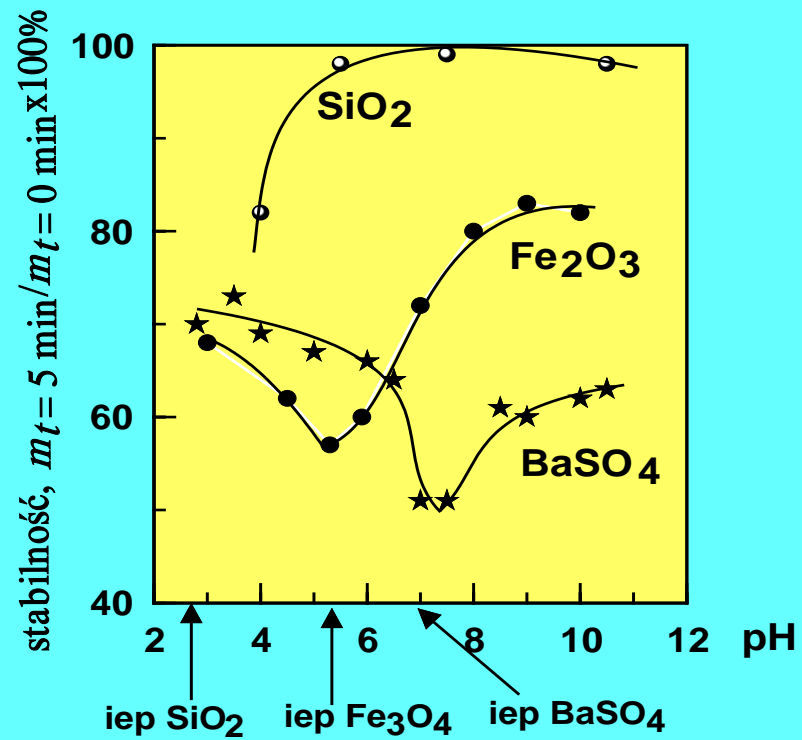
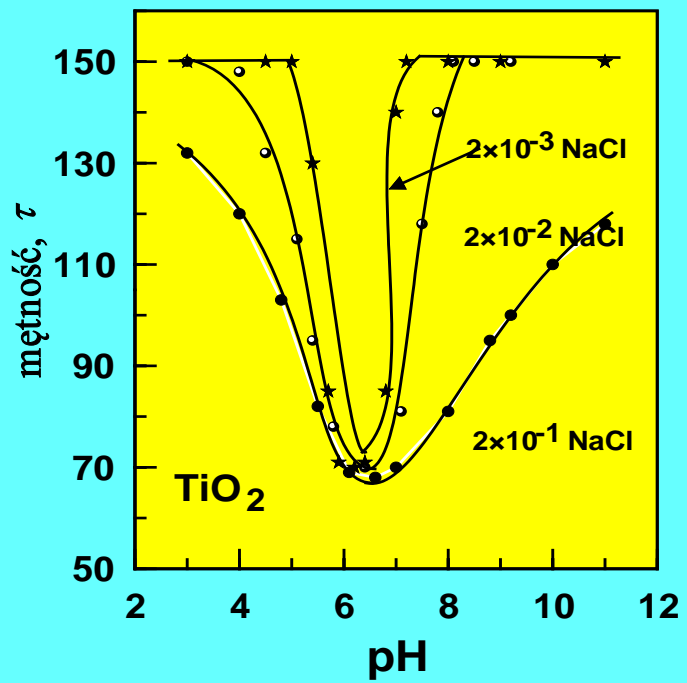
Bariera energetyczna V_{max}/kT (w tzw. jednostkach kT)	$t_{1/2}$	Wskaźnik (liczba) stabilności $W = \exp[0,92\{(V_{\text{max}}/kT) - 1\}]$ (dla $(V_{\text{max}}/kT) \geq 3$)*
0	0,8 sekundy	~ 2
10	2,0 godziny	$3,94 \cdot 10^3$
15	1,3 dnia	$3,92 \cdot 10^5$
17,5	154 dni	$3,91 \cdot 10^6$
20	5,1 lat	$3,90 \cdot 10^7$
50	$5,5 \cdot 10^{13}$ lat	$3,78 \cdot 10^{19}$

Parametr główny: współczynnik stabilności

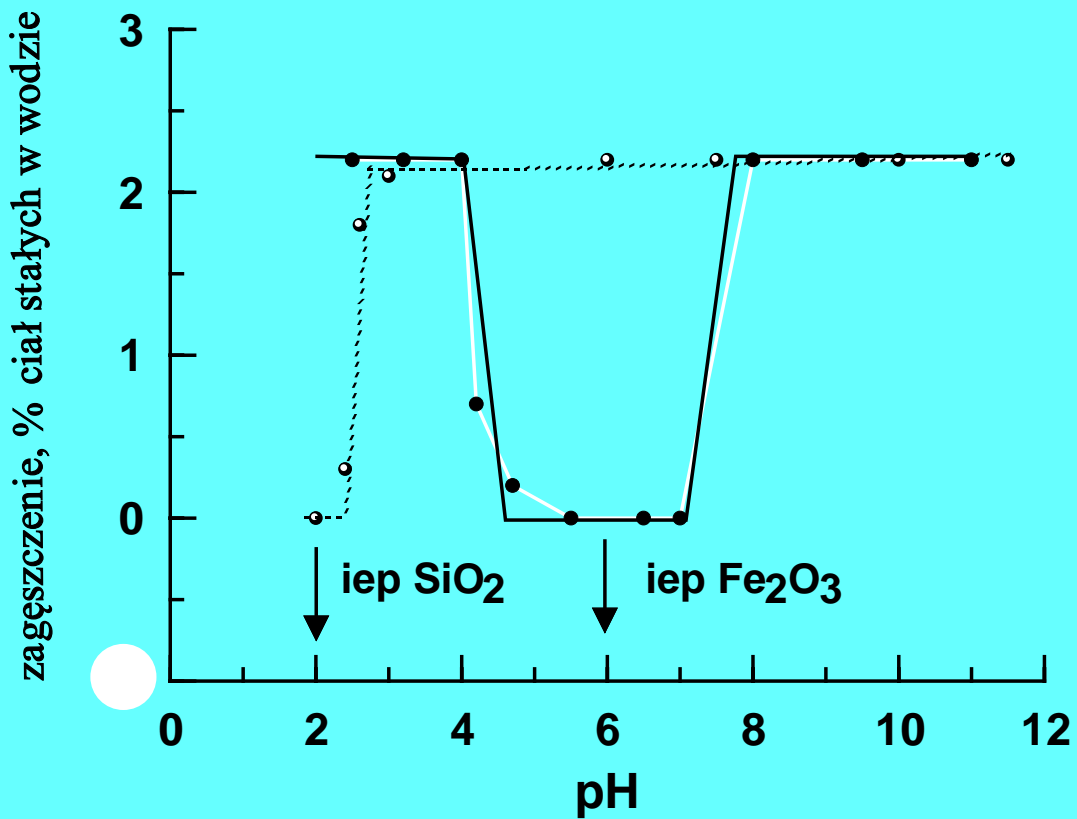
W



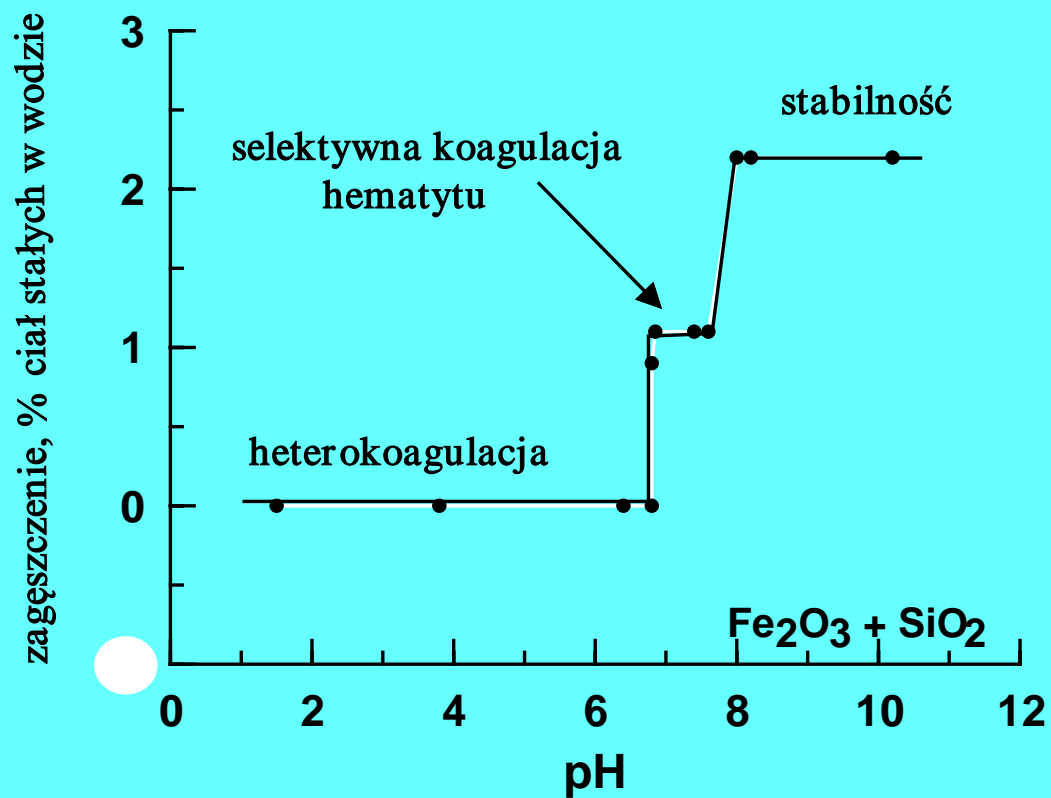
$$P_k = P_z P_a P_{stab}$$



Selektywna koagulacja



Selektywna koagulacja



Selektywna koagulacja

