

УДК 622.79: 622.793

Т.А. ОЛІЙНИК, д-р техн. наук, проф., Л.В. СКЛЯР, канд. техн. наук, доц.,
М.О. ОЛІЙНИК, аспірант, П.С. ДРОЖЕВСЬКА, магістрант
Криворізький національний університет

ОБГРУНТУВАННЯ МЕХАНІЗМУ ЗАКРІПЛЕННЯ АНІОННОГО ФЛОКУЛЯНТУ НА ПОВЕРХНІ ЧАСТОЧОК ВІДХОДІВ ЗБАГАЧЕННЯ МАГНЕТИТОВИХ КВАРЦИТІВ ПАТ «ПІВНГЗК»

Сьогодні досить актуальним технічним та екологічним завданням є зменшення об'єму відходів гірничо-збагачувальних підприємств, які щорічно складаються в хвостосховища. Виходом з цієї ситуації може бути скорочення об'ємів відходів збагачення руд на ГЗК за рахунок зменшення в них вмісту вологи. Для швидкого і повного виходу вологи з тонко-дисперсних суспензій, до яких відносяться відходи збагачувальних фабрик, їх доцільно обробляти реагентом-флокулянтном. У зв'язку з цим обгрунтування нових режимів флокуляції тонкодисперсної сировини за рахунок застосування аніонних та катіонних флокулянтів для скорочення об'ємів хвостосховищ та очищення стічних вод ПАТ «ПІВНГЗК» є актуальним практичним завданням. У роботі приведено результати розробки технології згущення відходів збагачення магнетитових кварцитів ПАТ «ПІВНГЗК» для цього був проведений підбір оптимального флокулянта, що проводився в лабораторних умовах за загальноприйнятою. Підбір оптимального флокулянта проводився в лабораторних умовах за загальноприйнятою методикою в стандартних циліндрах, по кінетиці відстоювання після етапів змішування і утворення пластівців. Вивчалась флокулююча дія слабо-аніонного Magnafloc338. Вивчення процесу утворення флокулу проводилось на хвостах ПАТ «ПІВНГЗК». Лабораторні дослідження суспензії відходів показали, що вміст твердих домішок склав 10195 мг/л. В результаті проведених досліджень встановлено, що для осадження мінеральних частинок у суспензіях відходів без флокулянта необхідно до 50 хв., а з флокулянтном для осадження мінеральних частинок достатньо 3 хв.

Проблема та її зв'язок з науковими та практичними завданнями. Сьогодні досить актуальним технічним та екологічним завданням є зменшення об'єму відходів гірничо-збагачувальних підприємств, які щорічно складаються в хвостосховища.

Вода хвостосховищ характеризується високим рівнем мінералізації (до 10-12 г/л) і підвищеним вмістом важких металів. Унаслідок того, що хвостосховища підіймаються над місцевістю, відбувається постійна міграція різних мінеральних включень та важких металів у ґрунтові води прилеглих територій. Одночасно має місце значне перевантаження хвостосховищ технічною суспензією, що може призвести до прориву дамби та затоплення прилеглих територій промисловою суспензією, тобто до екологічної катастрофи. Виходом з цієї ситуації може бути скорочення об'ємів відходів збагачення руд на ГЗК за рахунок зменшення в них вмісту вологи. Для швидкого і повного виходу вологи з тонко-дисперсних суспензій, до яких відносяться відходи збагачувальних фабрик, їх доцільно обробляти реагентом-флокулянтном [1].

У зв'язку з цим обгрунтування нових режимів флокуляції тонко-дисперсної сировини за рахунок застосування аніонних та катіонних флокулянтів для скорочення об'ємів хвостосховищ та очищення стічних вод ПАТ «ПІВНГЗК» є актуальним практичним завданням.

Аналіз досліджень і публікацій. Під флокуляцією необхідно мати на увазі агрегацію частинок, що спричинюється поверхнево-активними речовинами і супроводжується гідрофобізацією поверхні частинок (або, принаймні, частини її) [2].

В рідких дисперсних системах (золях, суспензіях, емульсіях, латексах) флокуляція викликається спеціальними добавками - флокулянтами і реагентами, котрі ліофобізують поверхню частинок, а також тепловим, механічним та іншими зовнішніми впливами. У присутності флокулянтів та ліофобізуючих реагентів відбувається зчеплення частинок дисперсної фази й виникнення просторів дисперсних структур [3].

Сьогодні висловлено багато різних припущень про механізм утворення агрегатів твердих частинок високомолекулярними речовинами. Процес адсорбції відбувається у дві стадії:

спочатку кожна макромолекула прикріплюється кількома сегментами до однієї частинки (первинна адсорбція);

потім вільні сегменти закріплюються на поверхні інших частинок, пов'язуючи їх полімерними містками (вторинна адсорбція) [4].

Можливі різні механізми закріплення макромолекул флокулянтів на поверхні частинок. Флокулянтами називають природні або синтетичні хімічні сполуки, які при введенні в дисперс-

ну систему можуть утворювати механічні зв'язки між частинками твердої фази і викликати, завдяки цьому, дестабілізацію системи [5].

Неіоногенні поліелектроліти закріплюються на частинках за допомогою полярних груп (найчастіше гідроксильних) завдяки утворенню водневих зв'язків між воднем гідроксилу і киснем, азотом та іншими атомами, що знаходяться на поверхні частинок. Наявність водневих зв'язків встановлено експериментально за допомогою інфрачервоної спектроскопії. Хоча енергія водневого зв'язку значно менше енергії хімічного зв'язку, велика кількість гідроксильних груп сприяє міцному закріпленню молекул флокулянта.

Аніонні флокулянти здатні закріплюватися на поверхні часток не тільки за допомогою водневих зв'язків, а й завдяки хімічній взаємодії (хемосорбції) аніонів з катіонами, що знаходяться на поверхні частинок.

Катіонні поліелектроліти, крім утворення агрегатів за механізмами, аналогічним вищевикладеним, сприяють флокуляції завдяки нейтралізації негативного заряду частинок.

Слід зазначити, що флокуляція тонкодисперсних частинок може бути досягнута тільки за допомогою вимушеного градієнта швидкості і нерівномірного відстоювання. Частинки в рідині можуть об'єднуватися разом за допомогою вимушеного градієнта швидкості. Частинки, що швидко рухаються, досягнуть повільних в певному полі швидкостей. Якщо частинки, що стикаються, агрегують, то утворюється більша частка, яку легше видалити з пульпи за допомогою гравітаційного розділення. У разі флокуляції, яка відбувається завдяки нерівномірному осадженню, більші частинки досягають більш дрібних частинок в процесі гравітаційного осадження. Коли дві частинки стикаються і злипаються, утворюється більша частка, яка осідає в суспензії, що зневоднюється, з більшою швидкістю, ніж вихідні частинки.

Для пояснення флокулюючої дії водорозчинних полімерів (у тому числі й (спів) полімерів акриламід) на частинки дисперсної фази використовують, головним чином, два механізми [6].

Перший - механізм нейтралізації флокуляції. Він пов'язаний зі зниженням ефективного заряду і потенціалу частинок дисперсної фази (ДФ) при адсорбції на них макроіонів. Цей механізм по суті аналогічний коагуляції нейтралізації. Більшість авторів слідом за Ла Мером [7,8] віддають перевагу другому (мостовому) механізму. Згідно [7,8] макромолекули адсорбованого флокулянта утворюють своєрідні містки між дисперсними частинками, пов'язуючи їх в єдиний ансамбль - флокули.

Місткова модель флокуляції припускає, що, по-перше, окремі сегменти макромолекул адсорбуються на активних центрах частинок дисперсної фази (ДФ), і, по-друге, що знаходяться в глибині розчину хвості і петлі полімеру закріплюються на вільних ділянках інших частинок. У цьому випадку важливо, щоб довжина петель і хвостів перевищувала радіус дії електростатичних сил відштовхування [7,9,10,11].

Прихильники теорії флокуляції нейтралізації вважають, що макромолекули флокулянта зв'язуються з поверхнею часток дисперсної фази (ДФ), розвертаючись на ній з утворенням великої кількості контактів, і формують ділянки з високою щільністю зарядів, створюючи тим самим так звану «мозаїчну» структуру поверхні. При цьому флокуляція настає в результаті нейтралізації поверхневого заряду під дією Ван-Дер-Вальсових електростатичних сил [12,13].

У чистому вигляді ця модель може здійснюватися тільки для олігомерів і тільки в разі різноманітних зарядів полімеру і поверхні частинок дисперсної фази (ДФ).

Внесок кожного з механізмів в бруто-процес флокуляції залежить від цілого ряду чинників, оскільки навіть для однієї і тієї ж конкретної системи дисперсної фази (ДФ) - поліелектроліт залежно від кількості реагенту і концентрації локалізованих центрів адсорбції на частинках може переважати мостовий або механізм нейтралізації [14,15,16]. Утворення містків є основною причиною флокуляції у випадках однойменно заряджених частинок і макромолекул, а також для полімерів високої молекулярної маси. Тільки мостовий механізм може пояснити найбільш важливі закономірності флокуляції, а саме флокуляцію незарядженими полімерами, зростання ефекту флокуляції при підвищенні молекулярної маси полімерів, та ін. [17,18,19]. Тому цілком природно, що процес флокуляції безпосередньо залежить від здатності макромолекул поліелектролітів адсорбуватися на поверхні частинок дисперсної фази (ДФ).

Характерною особливістю адсорбції макромолекул є те, що кількість абсорбуючого полімеру зазвичай у багато разів перевершує кількість, необхідну для утворення мономолекулярного шару. Більшість теорій припускає, що полімерна ланцюг знаходиться у вигляді послідовно-

тей сегментів, безпосередньо контактують з поверхнею часток дисперсної фази (ДФ) і простягаються в розчин петель і хвостів.

У першому шарі поблизу поверхні частинок дисперсної фази (ДФ) щільність сегментів висока.

У другому, пухкому, шарі звернених у розчин хвостів і петель концентрація сегментів істотно менше, і тяжіння сегментів до поверхні частинок дисперсної фази (ДФ) невелика. Цей шар має значно більшу товщину, ніж перший.

Передбачається стрибкоподібне зміна щільності сегментів на кордоні шарів і постійне зменшення її в міру віддалення від поверхні. З підвищенням концентрації полімеру посилюється конкуренція між адсорбує макромолекулами, що призводить до зменшення розмірів пов'язаних з поверхнею сегментів і зростання величини петель і хвостів.

Адсорбція високомолекулярних сполук в більшості випадків носить незворотній характер, тому що одночасний розрив всіх численних контактів макромолекули з поверхнею частинок малоймовірний.

Сили, що викликають адсорбцію, можуть мати різну природу. У загальному випадку це можуть бути Ван-Дер-Вальсові або міжмолекулярні сили - іонні та ковалентні. Адсорбція поліелектролітів (на відміну від адсорбції незаряджених полімерів) відрізняється ще й тим, що тут на процес адсорбції істотний вплив роблять електростатичні сили взаємодії між полімером і часткою. У багатьох системах ці сили можуть відігравати вирішальну роль у процесах адсорбції та флокуляції.

Швидкість і величина адсорбції залежать від багатьох факторів: хімічної природи і концентрації адсорбенту і адсорбату, складу і властивостей розчинника і температури. Велике значення мають характеристики полімеру, такі як молекулярна маса, щільність зарядів, гнучкість і рухливість макромолекули в цілому і окремих її частин (сегментів) та ін. Вплив молекулярної маси полімеру (М) на величину адсорбції виражено зазвичай в тим більшою мірою, чим вище жорсткість макромолекулярного клубка. У більшості робіт відзначається збільшення адсорбції із зростанням молекулярної маси полімеру (М). Присутні в дисперсійному середовищі органічні сполуки й неорганічні солі здатні значною мірою пригнічувати адсорбцію поліелектролітів в результаті конкурентної адсорбції та інших причин. У ряді випадків адсорбція при введенні добавок, навпаки, зростає. Зміна температури впливає на адсорбцію поліелектролітів насамперед у зв'язку зі зміною гнучкості і рухливості макромолекул у розчині. Температура впливає також на розчинність полімеру, термодинамічну якість розчинника, на конкуруючу з адсорбцією полімеру адсорбцію розчинника. Вплив полімерів на стійкість дисперсної фази середовища визначається їх адсорбцією на поверхні дисперсної фази і параметрами адсорбційних шарів, що сформувались. Адсорбція макромолекул полімеру - перша фаза флокуляції, багато в чому визначає умови і ступінь протікання даного процесу. Для правильного розуміння механізму флокуляції та управління їм необхідно мати дані про питому адсорбції ВМС на поверхні дисперсної фази і про структуру адсорбційних шарів. У поняття структури адсорбційних шарів входять такі величини, як загальна величина адсорбції, ступінь заповнення поверхні полімерів, число пов'язаних з поверхнею сегментів (ланок) і товщина адсорбційного шару.

Постановка завдання. Метою цієї роботи є обґрунтування нових режимів флокуляції тонко-дисперсної сировини для розробки технології згущення відходів збагачення магнетитових – кварцитів ПАТ «ПівнігЗК».

Викладення матеріалу та результати. Підбір оптимального флокулянта проводився в лабораторних умовах за загальноприйнятою методикою в стандартних циліндрах, по кінетиці відстоювання після етапів змішування і утворення пластівців.

Вивчалась флокулююча дія слабо-аніонного Magnafloc 338.

Вивчення процесу утворення флокул проводилось на хвостах ПАТ «ПівнігЗК».

Лабораторні дослідження суспензії відходів показали, що вміст твердих домішок склав 10195 мг/л. У результаті проведених досліджень встановлено, що для осадження мінеральних частинок у суспензіях відходів без флокулянта необхідно до 50 хв., а з флокулянтом для осадження мінеральних частинок достатньо 3 хв.

Встановлено, що витрати флокулянта Magnafloc 338, при якому досягається максимальний ефект флокуляції, суттєво залежить від концентрації суспензії і катастрофічно збільшується з 6-

8 г/т до 60-80 г/т при переході від розбавлених (25-50 г/л) до концентрованих (100-150 г/л) суспензій [1].

Оптимальна доза флокулянта визначалася технологічним аналізом (пробне флокулювання в циліндрі місткістю 1 л) і становила в різні періоди від 3 до 9 мг/л. Робочий діапазон рН досліджуваного флокулянта 1-14, що відповідає технологічним вимогам процесу нейтралізації, що відбувається при рН=9,5-11.

Для обґрунтування механізму дії флокулянта визначалася кількість адсорбованого полімеру. Для вимірювання товщини адсорбційного шару в досліджуваному процесі використовувався метод віскозиметрії. Вимірювання в'язкості водного розчину «Магнофлок338» проводили у віскозиметрі з навитим капіляром і висячим рівнем [20].

Діаметр капіляра 1,1 мм, довжина 770 мм, обсяг вимірювального кульки 4,5 мл.

Залежність кількості адсорбованого полімеру від молекулярної маси (М) дає цінну інформацію про структуру адсорбційних полімерних шарів, про число центрів адсорбції на одиницю площі і енергії зв'язку на одну молекулу. Оскільки визначені на досвіді величини адсорбції являють собою питому адсорбцію полімеру (Г) багатьох фракцій, то за допомогою звичайних вимірювань рівноважної концентрації високомолекулярних сполук (ВМС) в розчиннику не можна зробити висновок про переважної адсорбції тієї чи іншої фракції полімеру і відповідно про міцність зв'язку з поверхнею молекул певного розміру. Молекулярно-масовий розподіл даного полімеру в розчині і в поверхневому шарі може відрізнятись, тому наведені у більшості робіт залежно адсорбції від питому адсорбцію полімеру (Г) слід розглядати лише як наближені. Більш правильні дані про характер залежності Г можна отримати при вивченні переважної, або витискаючої, адсорбції, контролюючи молекулярно-масовий розподіл ВМС в рівноважному розчині до і після адсорбції, а також при використанні в досліді зразків розсортованих по фракціям (з вузьким молекулярно-масовим розподілом молекул в межах фракцій) полімерів [1,5].

Частіше в якості причини флокуляції розглядають утворення полімерних містків між дисперсними частками через макромолекули адсорбованого високомолекулярного з'єднання. За допомогою даного механізму запропонованого Ла Мером [13], вдається пояснити, що при флокуляції дисперсійними неіонними і зарядженими полімерами спостерігається утворення в присутності високомолекулярних сполук ВМС об'ємистих і пухких опадів, зростання флокулюючої дії полімерів у міру збільшення їх молекулярної маси.

При цьому чим вище молекулярна маса (М), тим більше розміри пов'язаних з поверхнею полімерних клубків або довше входять в рідку фазу петлі і хвости, тобто більше вірогідність контакту периферійних сегментів адсорбованої макромолекули з сусідніми частинками. Визначено, що для «Magnafloc 338» вона становить $3,8 \times 10^6$.

Механізм взаємодії полімеру з твердою поверхнею мінеральних часток являє собою фізико-хімічний процес, результатом якого є адсорбція молекул полімеру і зниження ζ -потенціалу. Вимірювання зниження ζ -потенціалу проводили за допомогою плоскої комірки для мікроелектрофорезу.

Відомо, що в силу взаємного відштовхування суспендованих частинок зумовлюють значення ζ -потенціалу їх і відстань між ними. Але також відомо, що склад розчину на кордоні з твердою частинкою впливає на величину і знак ζ -потенціалу.

Додавання електролітів, яким є флокулянт «Magnafloc 338», з протилежним зарядом зменшує ζ -потенціал частинок до величин, що забезпечують коагуляцію. У даному випадку величина ζ -потенціалу становила $-20 \div (-30)$ мВ (рис. 1).

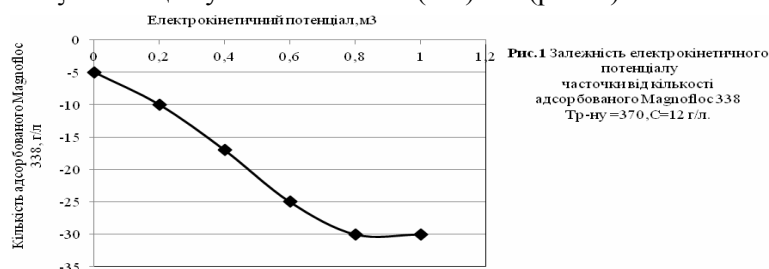


Рис. 1 Залежність електрокінетичного потенціалу часточки від кількості адсорбованого Magnafloc 338. Тр-ну=370, С=12 г/л.

Рис. 1. Залежність електрокінетичного потенціалу часточки від кількості адсорбованого Magnafloc 338. Тр-ну=370. С= 12 г/л

Ефект зниження ζ -потенціалу зростає із збільшенням валентності іона і концентрації електроліту. Безперечним є те, що аніоноактивні поліелектроліти, яким є

«Magnafloc 338», агрегує мінеральні частинки, знижуючи їх ζ -потенціал; без зниження заряду

частинок флокуляція скрутна [21]. При взаємодії з мінеральними поверхнями лінійні макромолекули закріплюються завдяки іонного обміну і водневим зв'язкам з утворенням різних поверхневих комплексів на активних адсорбованих центрах, якими є функціональні групи, конденсовані ядра, бічні ланцюги, поверхневі оксиди і мінералізовані ділянки поверхні.

Міцність закріплення однієї полярної групи полімеру невелика, але їх багато і сумарна енергія зв'язків досить велика.

Правильна орієнтація лінійних молекул «Magnafloc 338» як сополімеру поліакриламіді і їх велика асиметричність сприяють адсорбції сегментів з утворенням міцних містків і швидкому збиранню частинок у флокули.

Для розглянутої дисперсної системи в присутності флокулянта «Magnafloc 338» визначено параметри адсорбційного шару при величині адсорбції $2,4 \text{ мг/м}^2$ і товщині адсорбційного шару $h=38 \text{ нм}$, що дозволяє стверджувати наявність місткового механізму.

Висновки та напрямок подальших досліджень. Отже, проаналізувавши вищезазначену інформацію можна дійти висновку, що для флокуляції відходів виробництва ПАТ «ПівніГЗК» найефективніше застосовувати аніонний флокулянт Magnafloc338.

Ефективна флокуляція концентрованих (100-150 г/л) «хвостових» суспензій досягається при витратах флокулянта більше 30 г/т.

При визначенні механізму флокуляції аніонного флокулянту Magnafloc 338 встановлено, що при флокуляції частинок відходів збагачення магнетитових кварцитів ПАТ «ПВНГЗК» має місце містковий механізм флокуляції, а величина адсорбції реагенту та товщина адсорбційного шару на поверхні частинок залежить від часу контакту аніонного флокулянта з дисперсними частинками системи, що характеризує процес встановлення рівноважної структури адсорбційного шару.

Список літератури

1. Г.В Губін, В.І Мулявко Технологія сухого складування хвостів / Олійник Т.А , Губін Г.В, Мулявко В.І //Збагачення корисних копалин. – Дніпропетровськ. – 2010.- Вип.43- С.-5.
2. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1970-638с.
3. Евстратова К.И., Курин А.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, А.А. Курин, Е.Е. Малахова // М.: Высшая школа, 1990.
4. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия / Р.А. Хмельницкий // М.: Высшая школа, 1988. - 397 с.
5. Ребиндер П.А. Избранные труды. Т. 1,2. М.: Наука, 1978-79.
6. Кульский Ф.М. Основы химии и технологии воды. Киев.: Наукова думка, 1991.-568 с.
7. Баран А.А. Полимерсодержащие дисперсные системы. - К.: Наук. думка, 1986.-204 с.
8. V. K. La Mer. Coagulation Symposium Introduction // J. Coll. Sei. 1964. - V. 19. №4. -P 291-294.
9. Flocculation of suspended solids from aqueous solutions: ПАТ. 5035808 США, МКИ С 02 F 1/54/ Hassick Denis E., Miknevis Joseph P. № 405907; заявл. 12.9.89. опубл. 30.7. 91. НКІ 210/728.
10. Sarkar N ,Teot A.S. Coagulation of Negatively Chared Colloidsby Anionic Polyelektrolytes Colloid a. Interface Sei., 1973. - 43. № 2. - P 370-381.
11. Gregory J / Preprints of the Inter Conf "Polymersin colloidal systems", Sept.7-9,Eindhoven., 1987.-P.102-111.
12. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. - Л.: Химия, 1987. -208 с.
13. Николадзе Г.И., Минц Д.М., Кастальский А.А. Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения. - М.: Высшая школа, 1984.С.368.
14. Guyot P., Pndebert R. Flocculation departicules colloidales parles polymères hydrosolubles / J. Chim. Phys. Etpphys. - chim. Biol. 1990. - 87.№ 11-12. P 1859-1899.
15. Вейцер Ю.М., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды. М.: Стройиздат, 1984, -201 с.
16. Otsubo J., Watanade K. Arheological studies on flocculation / ColloidsandSurfaces. -1990.- 50.-P.341-352.
17. Lecourtier J., Lee L.T. Adsorption of Polyacrylamides on siliceous minerals //Colloid sand Sarfaces. - 1990.. -47, № 7. - P. 219-231.
18. Morgan L. J., Levina S.M., Tompson J.S. The behavior of polyelectrolytead sorption on Hn // Adv. Fane Part. Process. : Proc. Int. Symp., May. 10. 1990/- NewYorkets., 1990. - P. 237- 249.
19. Brahimi Brahim, Lalbe Pierre, Reverdy Gilbert. Study of the adsoftion of cations surfactants on aqueous Laponiteclay suspension sandlaponiteclay modified electrodes // Langmuir. - 1992. - 8, № 8. - P. 1908-1918.
20. О.І. Єгурнов Особенности флокуляции тонких частиц при осаждении хвостов горно-обогажительных комбинатов с помощью контейнеров / Т.А Олійник, Л.В Складар, М.О Олійник , О.І Єгурнов // Збагачення корисних копалин .-. Кривий Ріг. – 2012. - Вип. 12. – С-5.
21. Кузькин С.Ф., Небера М.В. Синтетические флокулянты в процессах обезвоживания. М.: Гостехиздат, 1963.- 188 с.

Рукопис подано до редакції 02.04.15