

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.794

МЕХАНИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ФЛОКУЛЯЦИОННЫХ СТРУКТУР ПОД ДЕЙСТВИЕМ СДВИГА

В. Е. Вигдергауз, Г. Ю. Гольберг

*Институт проблем комплексного освоения недр РАН,
E-mail: vigderg@mail.ru, gr_yu_g@mail.ru,
Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

На основании анализа состояния предельного напряжения флокуляционных структур при сдвиге определены максимальные значения силы и напряжения, при которых сохраняется мостиковая связь между частицами твердой фазы структуры. Данные реологических исследований позволили установить, что по характеру течения флокуляционные структуры, образующиеся в суспензиях концентрата и отходов флотации углей, близки к жидкообразным псевдопластичным системам. Экспериментальные значения предельного динамического напряжения сдвига в зависимости от дозировки флокулянта сопоставимы с теоретически рассчитанными и отличаются от последних не более чем на 25 %.

Флокуляционные структуры, предельное напряжение сдвига, реология, псевдопластичность

Синтетические полимерные флокулянты находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в том числе в переработке минерального сырья, для интенсификации процессов разделения твердой и жидкой фаз суспензий различных продуктов обогащения: шламов, концентратов, отходов флотации, шахтных вод и т. д. Повышение эффективности названных технологий возможно на основании глубокого изучения закономерностей образования и свойств флокуляционных структур в статических и динамических условиях. Особенно важно выявление закономерностей механической деструкции флокул в процессах перемешивания с флокулянтами и последующей транспортировки суспензий, поскольку при разрушении флокуляционных структур технологические показатели разделения суспензий существенно ухудшаются. До настоящего времени механизм деструкции флокул под действием сдвига остается не вполне выясненным.

Повышение эффективности разделительных технологий с применением флокулянтов может быть обеспечено на основе анализа динамических характеристик флокуляционных структур и разработки научно обоснованных методов управления свойствами названных объектов и процессами флокуляции.

Цель настоящей работы — определение закономерностей деструкции флокулов для обоснования рациональных режимов флокуляционного кондиционирования суспензий продуктов обогащения.

Для выполнения поставленной цели предусматривалось следующее:

- теоретический анализ механизма разрушения флокуляционных структур при сдвиге;
- экспериментальное исследование реологических характеристик суспензий продуктов обогащения углей с применением флокулянта.

По нашему мнению, решение задачи о механизме деструкции флокулов целесообразно осуществлять на основе методов и подходов физико-химической механики, изучающей свойства дисперсных систем в динамических условиях.

Основы теории разрушения структур в дисперсных системах разработаны П. А. Ребиндером [1] и Н. Б. Урьевым [2–6]. В данных работах закономерности разрушения структурированных дисперсных систем рассматриваются на основе анализа сил межчастичного взаимодействия в динамических условиях (вибрация или сдвиг). Для коагуляционных структур, образующихся в системах с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой, предполагается, что прочность структуры обусловлена главным образом силами молекулярного притяжения. Экспериментальные методы исследования динамических характеристик структурированных дисперсных систем описаны достаточно подробно и включают определение комплекса параметров, позволяющих всесторонне оценить поведение дисперсной системы с известными свойствами в разнообразных динамических условиях [3–4]. На основании теоретических представлений физико-химической механики и полученных экспериментальных данных для различных структурированных дисперсных систем в работах Н. Б. Урьева обоснованы методы управления свойствами данных систем, заключающиеся в следующем:

- добавка реагентов (главным образом поверхностно-активных веществ);
- механические воздействия;
- сочетание вышеуказанных методов.

В результате достигается разрушение структур и существенное увеличение текучести дисперсных систем, что особенно важно в технологиях, требующих минимальных затрат энергии на транспортирование дисперсных систем. В настоящей работе решается обратная задача — сохранение структур при сдвиговом течении.

Жидкообразные системы, содержащие агрегаты частиц твердой фазы, рассмотрены в работах [1–3]. Структура агрегатов — коагуляционная. Основным методом исследования названных систем является получение и анализ полных реологических кривых на ротационных вискозиметрах. Рассматриваются следующие зависимости:

- кривая течения: зависимость напряжения сдвига τ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (или $\dot{\gamma}$ от τ);
- кривая вязкости: зависимость вязкости η от $\dot{\gamma}$.

Одним из важнейших параметров, характеризующих описанные системы, является предельное динамическое напряжение сдвига $\tau_{пр}$, т. е. максимальное значение τ , при котором агрегаты не разрушаются. Это дает основания полагать, что величина $\tau_{пр}$ является мерой прочности флокуляционных структур. По сути, предельное напряжение сдвига зависит от физико-химических характеристик твердой фазы суспензии и полимера и не зависит (по крайней мере, формально) от площади поверхности частиц, поскольку данная величина выражается как отношение силы сдвига к площади проекции агрегата на базовую плоскость.

Из опубликованных за последние годы работ известны аналитические выражения для предельного напряжения сдвига. Уравнение, разработанное на основании теории ДЛФО, согласно [7–8]:

$$\tau_{\text{пр}} = \frac{\varphi K(\varphi)}{24\pi d} \left(\frac{A}{h^2} - \frac{24\pi\epsilon_0\epsilon\kappa\zeta^2}{1 + e^{\kappa h}} \right), \quad (1)$$

где φ — объемная концентрация твердой фазы; $K(\varphi)$ — координационное число; d — диаметр частицы; A — константа Гамакера; h — расстояние между частицами; ϵ_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость; ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость; κ — параметр Дебая; ζ — электрокинетический потенциал.

Отмечается, что в соответствии с приведенным уравнением максимальное значение $\tau_{\text{пр}}$ отвечает изоэлектрической точке ($\zeta = 0$); это подтверждено экспериментальными данными.

Недостатки данного выражения заключаются в следующем.

1. По теории ДЛФО в расчетах корректно использовать величину потенциала поверхности, а не электрокинетического потенциала.

2. Не учтены гидрофобная и стерическая составляющие энергии взаимодействия.

3. Также не учитывается следующее обстоятельство: флокуляционные структуры при прочих равных условиях характеризуются более высокими значениями предельного напряжения сдвига и модуля упругости (следовательно, большей прочностью) по сравнению с коагуляционными [9]. Это обусловлено взаимным притяжением частиц твердой фазы и макромолекул полимера. Определяющее значение могут иметь водородные связи [10] (вероятно, для неионных полимеров) или электростатическое притяжение — для анионоактивных и катионоактивных полимеров [11].

Для определения предельного динамического напряжения сдвига флокуляционных структур необходимо рассмотреть характер взаимодействия частиц твердой фазы с макромолекулами ионогенного полимера. Согласно [11], вначале конформация макромолекулы — статистический клубок. В дальнейшем происходит распрямление макромолекулы и конформация становится близкой к фибриллярной. При сравнительно малой степени заполнения адсорбционного монослоя макромолекула располагается на поверхности частицы, образуя петли и хвосты [12]. С увеличением концентрации полимера в адсорбционном слое количество сегментов макромолекул, связанных с поверхностью, сокращается. Изложенное относится к состоянию покоя; при этом взаимное расположение частиц и макромолекул произвольное и не поддается формальному описанию. При воздействии на флокулу сдвигового усилия расстояние между частицами увеличивается; соответственно макромолекулы вытягиваются, причем количество точек контакта макромолекулы с поверхностью может изменяться [10, 13, 14].

По данным исследований, полученным в последние годы методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) [15, 16], сила притяжения между макромолекулами и поверхностью твердой фазы с увеличением расстояния между ними уменьшается не непрерывно, а скачкообразно. Это дает основание полагать, что под действием внешней силы, отодвигающей друг от друга поверхности, связанные мостиками из макромолекул, происходит последовательный отрыв отдельных макромолекул от поверхности. При этом расстояние между поверхностями (h_k) вплоть до отрыва всех адсорбированных макромолекул составляет порядка несколько сотен нанометров (до 1 мкм и даже больше против 10–30 нм в состоянии покоя флокулы). Следовательно, в данном случае силы взаимодействия между частицами весьма слабые (расчетные

значения по теории ДЛФО — порядка $10^{-13} - 10^{-14}$ Н против $5 \cdot 10^{-11} - 5 \cdot 10^{-10}$ Н для системы “полимер–поверхность твердой фазы” по данным АСМ) и их действием можно пренебречь. Прочность структуры, таким образом, определяется силой взаимодействия полимера с поверхностью и количеством точек контакта макромолекул с поверхностью n_k .

Рассмотрим взаимодействие полимера с поверхностью. Применяемые в настоящее время флокулянты, как правило, ионогенные, т. е. содержат заряженные функциональные группы. Последние, в свою очередь, притягиваются заряженными функциональными группами поверхности. Даже в случае, когда знак заряда упомянутых групп одинаков, возможно сближение полимера и поверхности на расстояние, сопоставимое со значениями диаметров ионов. При этом электростатическая связь осуществляется посредством противоионов адсорбционной части двойного электрического слоя [11]. Расчет выполнен на основании исходных данных по диаметрам ионов и в соответствии с формулами, приведенными в работе [17]. Установлено, что при взаимодействии двух однозарядных функциональных групп сила электростатического притяжения составляет порядка 1–2 пН ($1 \text{ пН} = 10^{-12}$ Н). В то же время сумма сил молекулярного и гидрофобного притяжения не превышает 0.4–0.5 пН. Следовательно, прочность контакта поверхности твердой фазы и полимера определяется главным образом электростатическим притяжением заряженных функциональных групп.

Величину n_k практически невозможно получить аналитическим путем. Предположим, что в состоянии, соответствующем началу отрыва макромолекулы от поверхности (далее по тексту — состояние предельного напряжения), величина n_k принимает минимальное возможное значение, равное 1 (в расчете на одну макромолекулу). Тогда при известных значениях дозы полимера d_ϕ , его молекулярной массы M , диаметра статистического клубка d_k , содержания твердой фазы в суспензии C_T , плотности твердой фазы ρ_T и диаметра частиц d можно рассчитать количество макромолекул N_M , адсорбированных частицей диаметром d , по модифицированной формуле [18]:

$$N_M = \frac{\pi}{6} \frac{\rho_T C_T}{\rho_T - C_T} \frac{d_\phi N_a}{M_\phi} (6d^2 d_k + 12dd_k^2 + 8d_k^3). \quad (2)$$

При рассмотрении состояния предельного напряжения принимаем следующие допущения.

1. Предположим, что величина напряжения сдвига одинакова по всему объему флокулы. Целесообразно рассмотреть систему, состоящую из двух одинаковых сферических частиц диаметром d , связанных мостиками из макромолекул полимера.

2. Рассматривается передняя (по направлению действия внешней силы) частица.

3. Рассматриваются только макромолекулы, определяющие прочность системы при сдвиге, т. е. обращенные в сторону соседней частицы. Количество таких макромолекул принято равным $N_M / 2$.

4. Угол сдвига условно принят $\sim 90^\circ$.

5. Расстояние между частицами считаем пренебрежимо малым по сравнению с диаметром частиц.

Расчетные кривые зависимости предельного напряжения сдвига от диаметра частиц для угольного флотационного концентрата ($C_T = 200 \text{ кг/м}^3$, $\rho_T = 1400 \text{ кг/м}^3$, потенциалопределяющие группы — гидроксильные) с применением в качестве флокулянта частично гидролизо-

ванного полиакриламида ($M = 1.5 \cdot 10^7$ кг/кмоль, $d_k = 4.6 \cdot 10^{-7}$ м, потенциалопределяющие группы — карбоксильные) представлены на рис. 1.

Видно, что величина предельного напряжения сдвига при дозе флокулянта 50–200 г/т для частиц диаметром свыше 10 мкм составляет порядка 0.5–2.5 Па. Следует отметить, что при увеличении диаметра частиц свыше 10–15 мкм при данной дозировке флокулянта величина $\tau_{пр}$ практически не изменяется. Расчетное значение силы в состоянии предельного напряжения 40–400 пН, что согласуется с экспериментальными данными, приведенными в работах [15–16].

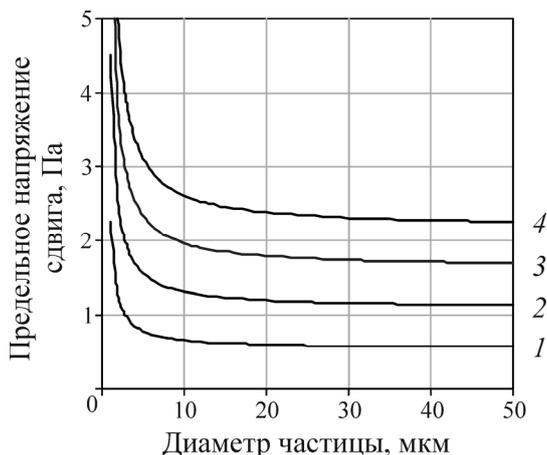


Рис. 1. Зависимость предельного напряжения сдвига от диаметра частиц для угольного флотационного концентрата при следующей дозировке полиакриламидного флокулянта, г/т: 1 — 50; 2 — 100; 3 — 150; 4 — 200

Экспериментальные исследования выполнены на суспензиях концентрата и отходов флотации ЦОФ “Печорская” (содержание твердого соответственно 190 и 140 кг/м³). Гранулометрический состав данных продуктов определяли методом лазерной дифракции. Интегральные кривые распределения по крупности твердой фазы приведены на рис. 2. Среднее арифметическое значение диаметра частиц данных продуктов 30–40 мкм.

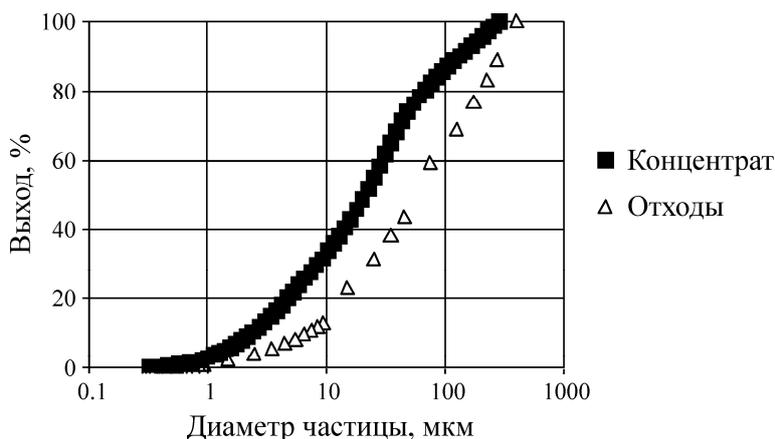


Рис. 2. Интегральные кривые распределения по крупности частиц продуктов флотации

Реологические характеристики суспензий определены на ротационном вискозиметре Брукфилда (модель MCR-302) производства фирмы “Anton Paar” [19]. В качестве флокулянта при-

менялся частично гидролизованный полиакриламид с молекулярной массой порядка $1.5 \cdot 10^7$ кг/кмоль.

Реологические кривые исследованных продуктов представлены на рис. 3.

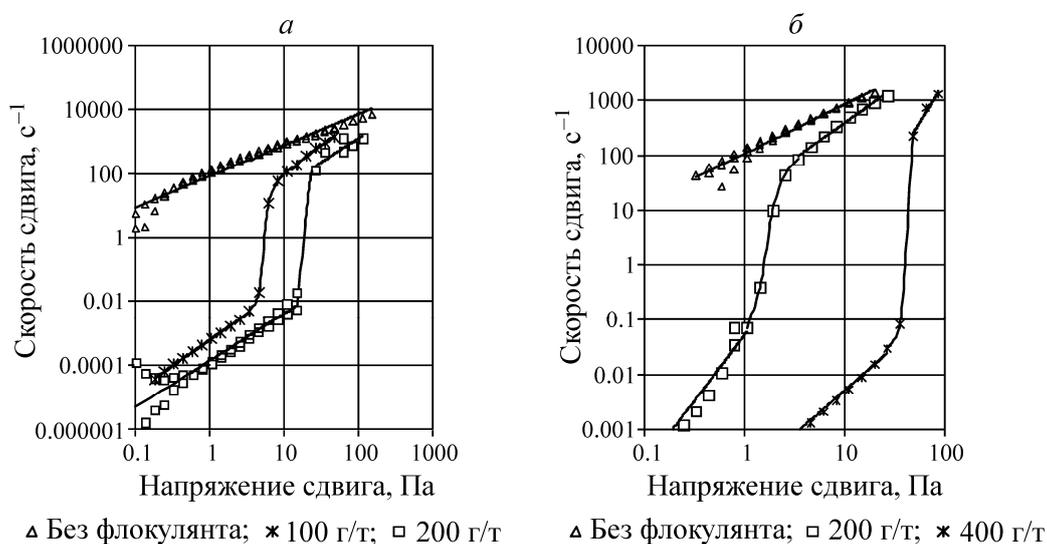


Рис. 3. Реологические кривые суспензий продуктов флотации углей: *a* — концентрата; *б* — отходов

Как видно на рис. 3, по характеру течения суспензии исследованных продуктов без добавки флокулянта близки к ньютоновским жидкостям. Кривые течения в данном случае монотонные, без заметных скачков и перегибов. Это позволяет сделать следующий вывод: в суспензиях указанных продуктов при данных концентрациях не происходит образования структур.

Кривые течения исследованных продуктов с применением флокулянта имеют три явно выраженных участка:

- 1) прямолинейный со сравнительно небольшим тангенсом угла наклона (вязкость порядка $10^3 - 10^4$ Па·с);
- 2) участок скачкообразного возрастания скорости сдвига (примерно на 3–4 порядка) при сравнительно небольшом увеличении напряжения сдвига (на 1–15 Па);
- 3) прямолинейный; тангенс угла наклона на 3–4 порядка больше по сравнению с участком (1), т. е. вязкость суспензии снижается примерно до 10^1 Па·с.

Анализ полученных кривых течения для сфлокулированных суспензий на основе представлений П. А. Ребиндера и Н. Б. Урьева позволяет сделать вывод о том, что по характеру течения данные системы близки к жидкообразным псевдопластичным. Участок (1) соответствует неразрушенной структуре флокул. Участок (2) — область эффективной вязкости: происходит разрушение структур, в результате вязкость системы скачкообразно снижается. Участок (3) — течение суспензии с полностью разрушенными структурами. Значение $\tau_{пр}$ в зависимости от дозы флокулянта для флотационного концентрата составляет 0.5–3.0 Па (рис. 4); эта величина по порядку согласуется с теоретически рассчитанной, причем расчетные значения отличаются от экспериментальных не более чем на 25 %. Кроме того, значения угла сдвига, определенные по результатам опытов, для состояния предельного напряжения составили не менее 80° . Это подтверждает изложенные предположения о механизме разрушения флокуляционных структур.

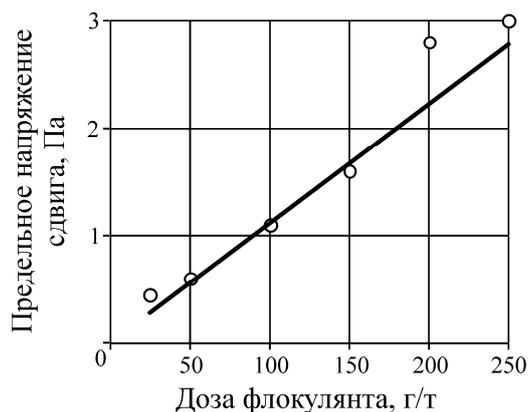


Рис. 4. Зависимость предельного напряжения сдвига от дозы флокулянта для флотационного концентрата: точки — экспериментальные значения; прямая — расчетные

ВЫВОДЫ

1. Прочность флокуляционных структур при сдвиге определяется главным образом силами электростатического притяжения заряженных функциональных групп макромолекул полимера и поверхности твердой фазы; расчетное значение силы притяжения 1–2 пН на один контакт частицы и полимера.

2. В состоянии предельного напряжения флокулы при сдвиге расстояние между частицами твердой фазы увеличивается до 100–1000 нм против 10–30 нм в состоянии покоя. При этом сила притяжения между частицей и макромолекулами составляет 40–400 пН, а предельное динамическое напряжение сдвига для частиц диаметром свыше 10 мкм — 0.5–2.0 Па.

3. По характеру течения суспензии концентрата и отходов флотации углей без применения флокулянта близки к ньютоновским жидкостям; с применением флокулянта — к псевдопластичным жидкостям.

4. Экспериментальные значения предельного динамического напряжения сдвига для флотационного концентрата в зависимости от дозы флокулянта составляют 0.5–3.0 Па; это согласуется по порядку с теоретически рассчитанным, причем расхождение не превышает 25 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах // Физико-химическая механика. Избр. труды. — М., 1979.
2. Урьев Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. — М.: Химия, 1980.
3. Урьев Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. — М.: Химия, 1988.
4. Урьев Н. Б., Потанин А. А. Текучесть суспензий и порошков. — М.: Химия, 1992.
5. Урьев Н. Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем // Успехи химии. — 2004. — Т. 73. — № 1.
6. Урьев Н. Б., Кучин И. В. Моделирование динамического состояния дисперсных систем // Успехи химии. — 2006. — Т. 75. — № 1.
7. Scales P. J. Shear Yield Stress of Partially Flocculated Colloidal Suspensions, Peter J. Scales, Stephen B. Johnson, Thomas W. Healy, Prakash C. Kapur, AICHE Journal, 1998, Vol. 44, No. 3.

8. **Zhongwu Zhou, Peter J. Scales, David V. Boger.** Chemical and physical control of the rheology of concentrated metal oxide suspensions, *Chemical Engineering Science*, 2001, Vol. 56, No. 9.
9. **McFarlane A. J., Addai-Mensah J., and Bremmell K.** Rheology of flocculated kaolinite dispersions, *Korea-Australia Rheology Journal*, 2005, Vol. 17, No. 4.
10. **Matthew L. Taylor, Gayle E. Morris, Peter G. Self, and Roger St. C. Smart.** Kinetics of Adsorption of High Molecular Weight Anionic Polyacrylamide onto Kaolinite: The Flocculation Process, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, Vol. 250, No. 1.
11. **Christopher M. Fellows, William O. S. Doherty.** Insights into Bridging Flocculation, *Macromolecular Symposia*, 2006, Vol. 231.
12. **Tadros T.** Interaction forces between particles containing grafted or adsorbed polymer layers, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, Vol. 104.
13. **Heiko Haschke, Mervyn J. Miles, and Vasileios Koutsos.** Conformation of a Single Polyacrylamide Molecule Adsorbed onto a Mica Surface Studied with Atomic Force Microscopy, *Macromolecules*, 2004, Vol. 37, No. 10.
14. **Biggs S.** Steric and Bridging Forces between Surfaces Bearing Adsorbed Polymer: an Atomic Force Microscopy Study, *Langmuir*, 1996, Vol. 11.
15. **Wei Sun, Jun Long, Zhenghe Xu, and Jacob H. Masliyah.** Study of Al(OH)₃-Polyacrylamide-Induced Pelleting Flocculation by Single Molecule Force Spectroscopy, *Langmuir*, 2008, Vol. 24, No. 24.
16. **Shuxun Cui, Chuanjun Liu, and Xi Zhang.** Simple Method to Isolate Single Polymer Chains for the Direct Measurement of the Desorption Force, *Nano Letters*, 2003, Vol. 3, No. 2.
17. **Israelachvili J. N.** Intermolecular and surface forces. Second edition, London: Academic Press, 1992.
18. **Рубинштейн Ю. Б., Яровая О. В., Гольберг Г. Ю., Новак В. И.** Обоснование применения полиакриламидных флокулянтов для селективного разделения угольных шламов // *Изв. вузов. Горн. журн.* — 2011. — № 2.
19. <http://www.anton-paar.com/MCR-Rheometer-Series/Rheometer>

Поступила в редакцию 26/II 2013