

УДК 661.83:618.8

Ф. Ф. Можейко, Т. Н. Поткина, В. В. Шевчук, С. Ч. Стефанович
Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ
ГЛИНИСТО-СОЛЕВЫХ ДИСПЕРСИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЗАЩИТНЫМИ
РЕАГЕНТАМИ-ДЕПРЕССОРАМИ**

Для повышения скорости осветления глинисто-солевых дисперсий, модифицированных в процессе флотации хлорида калия большим количеством карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), предложено использовать соли многовалентных металлов. Введение солей железа и алюминия в суспензию, депрессированную КМЦ, улучшает флокулирующее действие полиакриламида (ПАА) и повышает скорость осветления суспензий. Применение солей железа и алюминия в сочетании с ПАА в операциях обезвоживания глинисто-солевых шламов, образующихся при флотационном обогащении калийных солей, позволяет не только повысить скорость осветления суспензий, но и получить более чистые оборотные растворы. Показано, что при обработке суспензий солями железа чистые осветленные растворы получаются при более низких расходах, чем в случае применения солей алюминия. Для повышения эффективности обезвоживания глинисто-солевых суспензий предложено при флотации сильвинитовой руды частично заменять дорогостоящую и дефицитную КМЦ низкомолекулярными мочевиноформальдегидными смолами.

Ключевые слова: дисперсия, глина, обезвоживание, депрессор, карбоксиметилцеллюлоза, хлорид железа, алюминий сернокислый.

F. F. Mozheyko, T. N. Potkina, V. V. Shevchuk, S. Ch. Stsefanovich
Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus

**INTENSIFICATION OF DEHYDRATION OF CLAY-SALT DISPERSION
MODIFIED BY MACROMOLECULAR PROTECTING REAGENT-DEPRESSOR**

To enhance the rate of clarification of clay-salt dispersions modified by large amount of carboxymethylcellulose (CMC) in the process potassium chloride flotation, it was proposed to use salts of multivalent metals. The introduction of iron and aluminum salts in suspension depressed by CMC improves polyacrylamide (PAA) flocculating effect and increases the rate of clarification of suspensions. The use of iron and aluminum salts in combination with PAA for dehydration of clay-salt slurries produced in the process of potassium salts flotation enrichment, can not only increase the speed of suspensions clarification, but also to get more clean working solutions. It is shown that to obtain the clean clear solutions it is required the lower consumption of iron salts than in the case of aluminum salts. To improve the efficiency of clay-salt suspensions dehydration it was suggested to replace partially the expensive and deficit CMC on the low-molecular urea-formaldehyde resin in the flotation sylvinitic ore.

Key words: dispersion, clay, dehydration, depressor, carboxymethylcellulose, iron chloride, aluminium sulphate.

Введение. В процессе получения калийных удобрений флотационным методом наряду с твердыми галитовыми хвостами образуются также отходы в виде жидких глинисто-солевых дисперсий, составляющие 5–7% от количества перерабатываемой руды и содержащие 40–60% жидкой фазы. Жидкая фаза представлена насыщенным по KCl и NaCl раствором, поэтому вместе с жидкой фазой ежегодно сбрасывается 60–150 тыс. т KCl. Глинисто-солевые шламы калийного производства складываются на поверхности земли на специально сооруженных шламохранилищах, занимающих большие площади пахотных земель и являющихся наиболее опасным источником засоления окружающих территорий.

В решении сложных проблем складирования и хранения жидких глинисто-солевых дисперсий важное место занимает интенсификация процесса их обезвоживания. От эффективности процесса обезвоживания зависят основные технико-экономические показатели процесса флотации калийных руд в оборотных растворах, величина потерь KCl с глинисто-солевыми дисперсиями, объем образующихся избыточных растворов на шламохранилищах и связанное с этим решение сложных вопросов защиты почв и водоемов от засоления отходами калийного производства.

Специфической особенностью процесса обезвоживания глинисто-солевых шламов при флотационном обогащении калийных солей

является то, что при флокуляции глинистых шламов предшествует обработка их защитными реагентами-депрессорами. В качестве последних, как правило, применяют высокомолекулярные водорастворимые соединения типа натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), которые образуют на поверхности частиц структурированные защитные пленки и понижают адсорбцию дефицитных собирателей – аминов – глинистыми примесями. Также при обработке глинисто-солевых пульп реагентами-депрессорами вследствие преобразования молекулярной природы и свойств поверхности твердой фазы изменяются их основные коллоидно-химические свойства: устойчивость, фильтрация, дисперсность, гидрофильность, структурно-механические характеристики и др. Изучение этих свойств и изыскание способов их регулирования имеет важное значение при отработке оптимального реагентного режима схем обезвоживания.

Основная часть. Применяемая для депрессии глинистых шламов КМЦ является хорошим реагентом-депрессором при флотации калийных руд. Однако наряду с ее высокой стоимостью и дефицитностью она имеет и свои недостатки, в частности, после применения ее в процессе флотации резко ухудшается эффективность последующих процессов обезвоживания суспензий. Проявляя явно выраженное стабилизирующее действие, особенно на концентрированные глинисто-солевые суспензии, КМЦ вследствие пептизирующего действия на алюмосиликатные частицы ухудшает качество осветленного слоя. При небольшом расходе этого реагента в сливе появляется коллоидная муть, представленная нефлокулированными тонкодисперсными частицами, концентрация которых возрастает с увеличением расхода КМЦ. Обладая высокой удельной поверхностью, эти частицы адсорбируют преобладающую часть собирателя, что осложняет технологию процесса флотации.

Добавки полиакриламида (ПАА) для осаждения глинисто-солевых шламов, обработанных КМЦ, несколько повышают скорость осветления, однако при этом также возрастает мутность осветленного слоя суспензии. Это вызвано тем, что молекулы ПАА повышают гидрофилизацию алюмосиликатных частиц, гидрофилизированных предварительной обработкой КМЦ, в результате снижается взаимодействие их в растворе.

Нами установлено, что соли железа и алюминия могут найти применение для повышения скорости осветления глинисто-солевых дисперсий, модифицированных большим количеством КМЦ. Введение в суспензию, обработанную

КМЦ, даже небольших добавок этих солей приводит к резкому увеличению скорости ее осветления, причем в определенной зависимости от содержания в ней реагента-депрессора. Как видно из рис. 1, при одном и том же расходе сернокислого алюминия более высокими скоростями осветления отличаются суспензии, обработанные большим количеством КМЦ. Таким образом, при использовании неорганических солей железа и алюминия наблюдается противоположный эффект, чем при применении ПАА. Ранее показано [1], что эффективность этого флокулянта закономерно снижается с ростом содержания КМЦ в суспензии.

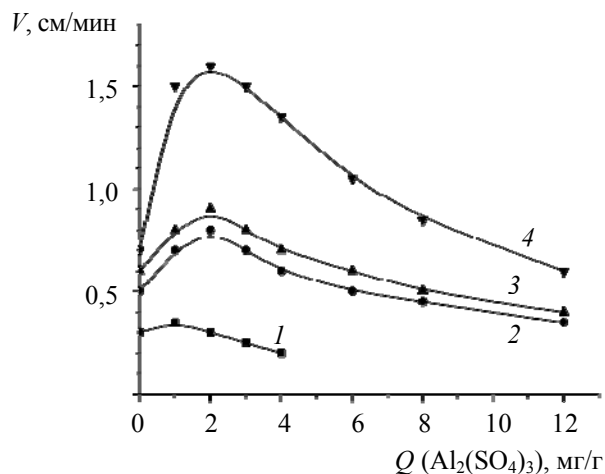


Рис. 1. Зависимость скорости осветления 5%-й глинистой суспензии, депрессированной различным количеством КМЦ, от расхода $Al_2(SO_4)_3$: 1 – без КМЦ; 2 – 10 мг/г нерастворимого остатка; 3 – 20 мг/г нерастворимого остатка; 4 – 40 мг/г нерастворимого остатка

Известно [2], что высокомолекулярные органические реагенты-полиэлектролиты с большим числом ионогенных функциональных групп в макромолекуле адсорбируются на твердой поверхности только частью функциональных групп. Другая часть групп адсорбированной молекулы обращена в дисперсионную среду. Благодаря их гидратации вокруг глинистых частиц создается защитная оболочка. Если наличие защитной оболочки на поверхности глинистых частиц является необходимым условием проведения флотации катионоактивными собирателями, то для последующей агрегации минеральных взвесей высокомолекулярными флокулянтами типа ПАА это является существенным препятствием.

По нашему представлению улучшение процесса обезвоживания глинисто-солевых шламов под действием небольших количеств гидролизующихся солей Fe и Al достигается при обстоятельствах, описанных ниже. Во-первых,

ионы трехвалентных металлов вступают в химическое взаимодействие со свободными карбоксильными группами макромолекул КМЦ, находящимися на поверхности отдельных глинистых частиц, и за счет возникновения мостиковой связи способствуют усилению агрегации частиц дисперсной фазы. Во-вторых, эффективное осветление глинистых суспензий обусловливается соосаждением (гетерокоагуляцией) образующихся при гидролизе солей коллоидных частиц гидроокисей железа и алюминия с тонкодисперсной фракцией глинистых шламов. При этом с частицами карбонатной глины взаимодействуют в основном продукты гидролиза солей, а не ионы трехвалентных металлов.

При модифицировании глины КМЦ увеличивается количество активных ОН- и СООН-групп на ее поверхности, и таким образом по мере увеличения расхода КМЦ наблюдается усиление взаимодействия частиц глины с гидроокисями железа и алюминия благодаря возникновению новых водородных связей.

Изменение скорости осветления глинистых суспензий под действием солей Fe и Al зависит не только от концентрации КМЦ, состава дисперсной фазы и содержания солей, но и от степени полимеризации КМЦ. Опытами установлено, что при постоянном расходе FeCl_3 скорость осветления обработанных КМЦ суспензий возрастает с увеличением степени полимеризации де-

прессора. Это вызвано тем, что с увеличением молекулярного веса КМЦ, а следовательно, и длины незакрепленной части макромолекулы, увеличивается количество глинистых частиц, которое может быть собрано во флокулу ионами железа и алюминия или частицами их гидроокисей.

Предварительное введение в депрессированную КМЦ суспензию солей Fe и Al позволяет в последующем интенсифицировать флокулирующее действие ПАА и повысить в несколько раз скорость осветления суспензий (рис. 2). Это объясняется частично тем, что по мере повышения содержания солей в суспензии происходит падение величины отрицательного заряда поверхности частиц нерастворимого остатка, обработанных КМЦ, вследствие нейтрализации его положительно заряженными катионами Fe и Al. Применение солей железа и алюминия в сочетании с ПАА в операциях обезвоживания глинисто-солевых шламов, образующихся при флотационном обогащении калийных солей, позволяет не только повысить скорость осветления суспензий, но и получить более чистые оборотные растворы. На рис. 2, б показана зависимость мутности осветленных слоев суспензии, обработанных КМЦ, различным количеством сернокислого алюминия от расхода ПАА. Введение в суспензию небольших количеств солей Fe и Al резко снижает мутность осветленного слоя суспензии.

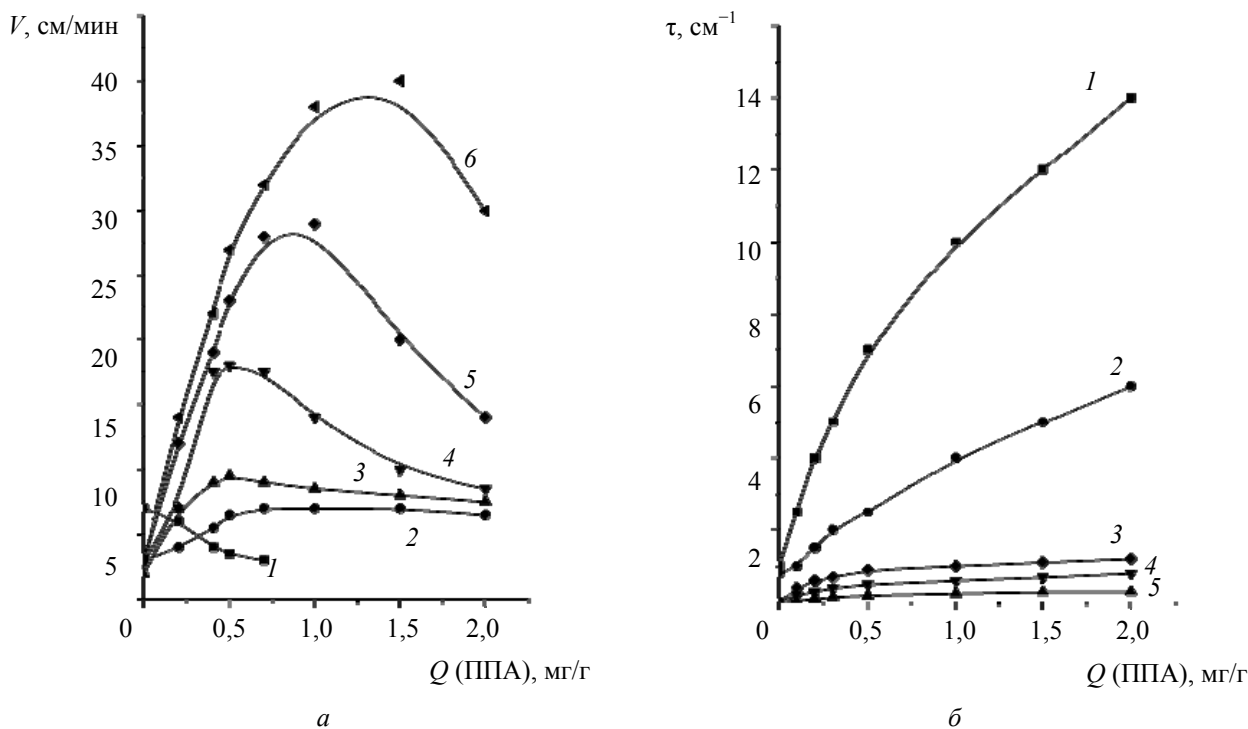


Рис. 2. Зависимость скорости осветления (а) и мутности (б)

5%-й глинистой суспензии, депрессированной 20 мг/г КМЦ, от расхода ПАА:

а – с добавкой FeCl_3 : 1 – без FeCl_3 ; 2 – 1 мг/г; 3 – 2 мг/г; 4 – 4 мг/г; 5 – 6 мг/г; 6 – 20 мг/г;

б – с добавкой $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: 1 – без $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 2 – 1 мг/г; 3 – 2 мг/г; 4 – 10 мг/г; 5 – 20 мг/г

Сравнение эффективности действия солей Fe и Al показало, что при обработке суспензий солями железа чистые осветленные растворы получаются при более низких расходах, чем в случае применения солей алюминия. Соли железа в растворе подвержены гидролизу. Выделяющаяся при этом гидроокись железа коагулирует с образованием бурых хлопьев, которые соосаждаются совместно со взвешенными частицами нерастворимого остатка. Гидрозоли трехвалентного железа способствуют более быстрому осаждению частичек нерастворимого остатка, чем гидрозоли алюминия. Определенную роль в этом случае, по-видимому, играет и дисперсность гидрозолей в момент их образования.

Обработка глинистых частиц защитными органическими реагентами и неорганическими солями оказывает существенное влияние и на последующую фильтрацию глинисто-солевых суспензий, которая проводится с целью максимального снижения влажности отходов калийного производства. Высокая влажность складываемых солевых отходов, а также невозможность полной фильтрации глинистых шламов совместно с солями создают угрозу засоления почв и водоемов. Скорость обезвоживания водных минеральных суспензий в значительной мере может быть увеличена путем добавления высокомолекулярных флокулянтов. Проведенные нами исследования показали, что добавки ПАА также ускоряют процесс фильтрации глинисто-солевых суспензий в насыщенных солевых растворах в десятки раз (рис. 3, а). С увеличением содержания ПАА в суспензии скорость ее фильтрации возрастает, достигая максимального значения при расходе флокулянта

3–5 кг/т нерастворимого остатка. Однако при этом возрастает также влажность отфильтрованного продукта. С целью снижения расхода дорогостоящего ПАА и увеличения скорости фильтрации испытаны добавки солей железа и алюминия. Как видно из рис. 3, б, добавки FeCl_3 увеличивают скорость фильтрации суспензий и снижают расход ПАА при частичном снижении влажности. При этом уменьшается проскок тонкодисперсных глинистых частиц в фильтрат, благодаря чему улучшается процесс фильтрации.

Таким образом, использование недефицитных и дешевых солей железа и алюминия в технологическом процессе обогащения калийных солей позволит интенсифицировать процессы обезвоживания глинисто-солевых отходов и частично сократить расход применяемых высокомолекулярных реагентов.

Нами показано [3], что для интенсификации процесса обезвоживания глинисто-солевых дисперсий необходимо создать условия, предотвращающие возникновение пространственных коагуляционных сеток повышенной прочности. Это может быть достигнуто подбором таких реагентов-модификаторов и их смесей, которые наряду с хорошим депрессирующим действием оказывали бы на глинисто-солевые дисперсии более слабое структурообразующее действие. Показано, что это может быть достигнуто при использовании более низкомолекулярных веществ типа мочевиноформальдегидных смол (МФС), модифицированных лигносульфонатов КМЦ, продуктов неполного гидролиза древесины, макромолекулы которых не в состоянии образовывать сплошные пространственные структурные сетки.

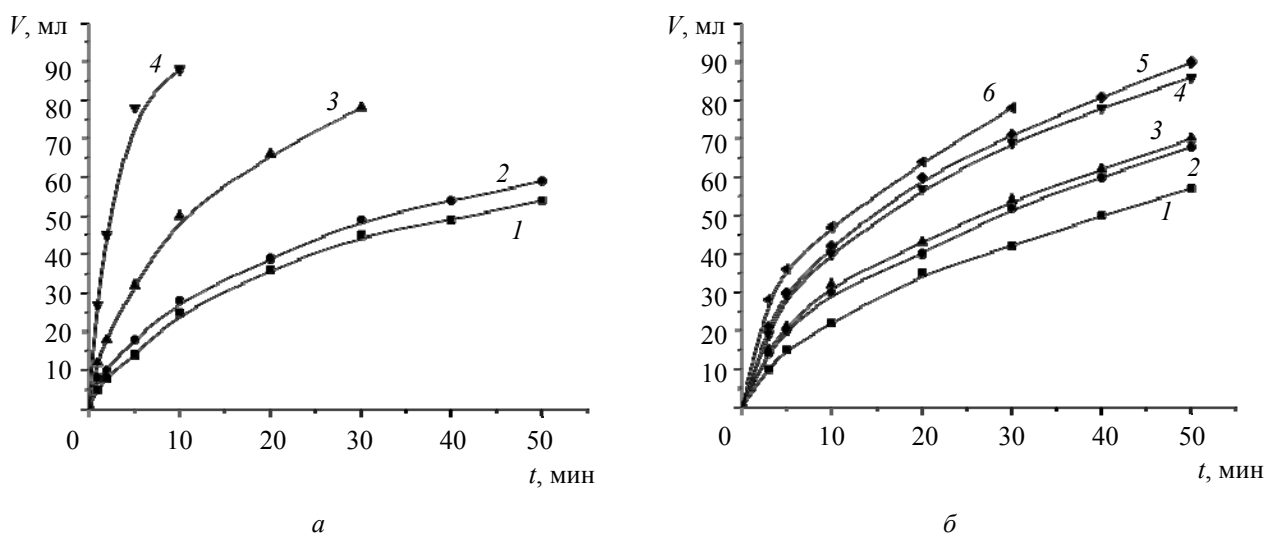


Рис. 3. Зависимость выхода фильтрата от времени фильтрации 20%-й глинистой суспензии:
 а – обработана ПАА: 1 – без ПАА; 2 – 1 кг/т; 3 – 3 кг/т; 4 – 5 кг/т; б – обработана ПАА
 в количестве 2 кг/т и FeCl_3 : 1 – без FeCl_3 ; 2 – 1 кг/т; 3 – 2 кг/т; 4 – 5 кг/т; 5 – 6 кг/т; 6 – ПАА 3 кг/т

В связи с перспективностью использования МФС в смеси с КМЦ в качестве реагента-модификатора при флотации сильвинитовой руды было изучено влияние этой реагентной смеси на структурно-реологические свойства и устойчивость глинисто-солевых дисперсий. Для исследований использовали МФС в виде Крепителей М и М-2. Установлено, что с повышением содержания Крепителя в суспензии флокулирующее действие ПАА снижается. Однако применение смолы в смеси с КМЦ позволяет при одних и тех же расходах флокулянта достичь более высоких скоростей сгущения суспензий, чем при применении одной КМЦ.

Молекулы МФС отличаются меньшей, чем КМЦ, молекулярной массой, поэтому не оказывают такого высокого стабилизирующего действия. Гидрофильные группы МФС ($-\text{NH}_2$, $-\text{CO}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$), взаимодействуя через водородные связи с поверхностью глинистых частиц, блокируют адсорбционно-активные центры. Образующиеся защитные оболочки также являются барьером к агрегирующему действию ПАА, вследствие чего эффективность действия флокулянта снижается по мере увеличения концентрации МФС в суспензии. Однако снижение флокулирующего действия ПАА меньше, чем в случае предварительной обработки глинистых частиц высокомолекулярными модификаторами типа КМЦ. После обработки суспензии крепителем М-2 в количестве, обеспечивающем депрессию шламов при флотации калийных солей, скорость сгущения суспензий вдвое выше скорости сгущения суспензий, обработанных КМЦ.

Влияние органических реагентов на устойчивость дисперсных систем в значительной мере определяется составом и расположением функциональных групп в молекуле реагента, а также его молекулярной массой. Для большинства из них, в т. ч. КМЦ, крахмала, полиакрилатов и в меньшей степени для МФС, характерно повышение защитных свойств с увеличением молекулярной массы. Наибольшее снижение коэффициента флокуляции, определяемого как отношение скоростей осветления исходной и модифицированной суспензий, наблюдается при обработке суспензии более высокомолекулярными смолами.

Исследовано влияние КМЦ и крепителя М-2, а также их смеси (содержание М-2 в суспензии соответствует наиболее оптимальному модифицирующему действию этого реагента в смеси с КМЦ) на пластическую вязкость глинисто-солевой суспензии. Установлено, что добавки КМЦ в количестве, соответствующем оптимальным расходам, вызывают сильное загустение глинисто-солевых дисперсий, которые начинают течь при высоких напряжениях сдвига. Снижение содержания КМЦ за счет замены ее эквивалентным количеством М-2 повышает подвижность системы. Добавка только крепителя М-2 практически не сказывается на структурно-реологических свойствах глинисто-солевых дисперсий.

Таким образом, частичная замена дорогостоящей и дефицитной КМЦ низкомолекулярными мочевиноформальдегидными смолами при флотации сильвинитовой руды повышает эффективность обезвоживания глинисто-солевых суспензий.

Заключение. Показано, что на устойчивость глинисто-солевых дисперсий, образующихся при переработке сильвинитовых руд флотационным методом и содержащих остаточные количества высокомолекулярных защитных реагентов-депрессоров типа КМЦ, большое влияние оказывает степень полимеризации и этерификации КМЦ. Наличие в суспензиях КМЦ с высокой степенью полимеризации и этерификации (при концентрациях ее больше 2–5 мг/г глины) существенно снижает флокулирующее действие полиакриламида.

Для интенсификации процессов обезвоживания глинисто-солевых дисперсий, содержащих КМЦ, предложено использовать соли многовалентных металлов (алюминия и железа) в количестве 1–4 мг/г глины, что позволяет достичь высоких скоростей осветления суспензий и получить практически прозрачные осветленные растворы.

Показано, что низко- и среднемолекулярные реагенты-модификаторы оказывают меньшее структурообразующее действие, чем КМЦ или крахмал, что способствует повышению эффективности обезвоживания глинисто-солевых дисперсий.

Литература

1. Можейко Ф. Ф. Регулирование коллоидно-химических свойств: дис. д-ра хим. наук. Минск, 1988. 462 с.
2. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. М.: Мир, 1986. 487 с.
3. Можейко Ф. Ф., Поткина Т. Н., Шевчук В. В. Влияние структурообразования глинисто-солевых шламов, образующихся при обогащении сильвинитовых руд флотационным методом, на эффективность их обезвоживания // Горная механика и машиностроение. 2014. № 4. С. 66–73.

References

1. Mozheyko F. F. *Regulirovanie kolloidno-khimicheskikh svoystv. Diss. dokt. khim. nauk* [Regulation of colloid-chemical properties. Doct. Diss.]. Minsk, 1988. 462 p.
2. Nepper D. *Stabilizatsiya kolloidnykh dispersiy polimerami* [Polymeric stabilization of colloidal dispersions]. Moscow, Mir Publ., 1986. 487 p.
3. Mozheyko F. F., Potkina T. N., Shevchuk V. V. The influence of structurization of clay-salt slime, produced at silvinit ore enrichment by flotation method, on their dewatering efficiency. *Gornaya mekhanika i mashinostroenie* [Mining Mechanics and Engineering], 2014, no. 4, pp. 66–73 (in Russian).

Информация об авторах

Можейко Фома Фомич – доктор химических наук, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, главный научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь).

Поткина Татьяна Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь). E-mail: potkina@igic.bas-net.by

Шевчук Вячеслав Владимирович – доктор химических наук, заведующий отделом минеральных удобрений. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Стефанович Светлана Чеславовна – младший научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь).

Information about the authors

Mozheyko Foma Fomich – D. Sc. Chemistry, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, chief researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Potkina Tatyana Nikolaevna – Ph. D. Chemistry, senior researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: potkina@igic.bas-net.by

Shevchuk Vyacheslav Vladimirovich – D. Sc. Chemistry, head of the Department of Mineral Fertilizers. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Stsefanovich Svetlana Cheslavovna – junior researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 19.02.2015