

Ф. Ф. Можейко, чл.-кор. НАН Беларуси; В. В. Шевчук, канд. хим. наук;
И. И. Гончарик, канд. техн. наук; А. И. Войтенко, науч. сотрудник;
И. В. Федоров, науч. сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси)

РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДИСПЕРСИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ В КАЧЕСТВЕ РЕАГЕНТОВ-ПОНИЗИТЕЛЕЙ ВЯЗКОСТИ ЭМУЛЬСИЙ АПОЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

The new compositions of the emulsions of different nonpolar substances on the basis of the domestic raw material: the distillation residues of processing rape oil, fatty tar, extract of the phenol cleaning of oils, etc. as the reducers of the viscosity of different suspensions are developed. It is established that the mixtures of the emulsions of nonpolar substances with lignosulfonates are the most effective reducers of the viscosity of mineral dispersal systems, during their application technical and economic index in the production of different materials: potassium fertilizers, cement and lime due to the expenditures reduction for their drying, are improved.

Введение. Технологические процессы производства многих материалов (минеральных удобрений, извести, цемента, глинопорошков для буровых и литейных работ и др.) сопровождаются образованием больших объемов водных дисперсных систем (суспензий, паст, коллоидных растворов), на обезвоживание которых затрачиваются огромные теплоэнергетические ресурсы. Это может быть достигнуто главным образом за счет снижения содержания воды в перерабатываемом сырье, подаваемом на обезвоживание, путем уменьшения структурообразования в концентрированных дисперсных системах и снижения их вязкости. Такие системы, начиная с определенного содержания в них твердых частиц, так называемой критической концентрации структурообразования (ККС), характеризуются наличием прочных пространственных структурных сеток, внутри которых иммобилизовано значительное количество воды, что зачастую нарушает нормальное проведение технологического процесса.

Основная часть. Нами проведены исследования по изучению структурно-реологических свойств минеральных дисперсных систем, образующихся при производстве различных материалов, по разработке новых высокостабильных эмульсий на основе отечественного сырья и применению их в качестве понизителей вязкости (разжижителей) минеральных дисперсий. В качестве объекта исследований были использованы увлажненные мела и глины ОАО «Красносельскцемент (г. Волковыск), ПО «Кричевцементношифер», а также глинисто-солевые шламы ПО «Беларуськалий», образующиеся при флотации калийных руд.

Переувлажненные мела и глины являются основной сырьевой базой для производства цемента и извести в Республике Беларусь. Ряд заводов работает по «мокрой» технологии, характеризуемой высокой карьерной влажностью используемого сырья (25–30%), вследствие чего удельный расход топлива достигает 280 кг ус./т. кл.

Применение реагентов-понижителей вязкости (разжижителей) – один из главных способов интенсификации технологических процессов, повышения производительности труда, улучшения качества продукции и экономии ресурсов. Технология производства цемента, извести и керамик по «мокрому» способу предъявляет определенные требования к качеству сырья по способности образовывать суспензию с минимальной влажностью при сохранении текучести.

Исследования по разработке новых реагентов-понижителей вязкости с использованием местного сырья для производства извести и цемента нами проводилось по типовым и стандартным методикам. Текучесть минеральных дисперсий – способность их растекаться под действием собственной массы – определяли на текучестемере МХТИ – ТМ-2 по распылу стандартного конуса. Нормальной текучести шламов, используемых белорусскими предприятиями по производству цемента, соответствует распыл конуса (57 ± 2) мм.

Изучение структурно-реологических свойств глинисто-солевых шламов (ГСШ) ПО «Беларуськалий» проводилось на ротационном вискозиметре «Реотест-2». Показано (рис. 1), что 10%-ные дисперсии глинисто-солевых шламов характеризуются постоянной вязкостью, которая не зависит от приложенного напряжения сдвига, и по реологическим свойствам близки к ньютоновским жидкостям. Повышение содержания твердой фазы до 15–20% придает дисперсиям свойства структурированных жидкостей. В дисперсиях с концентрацией твердой фазы более 20% экспериментально обнаружен условный статический предел текучести P_{k1} и условный динамический предел текучести P_{k2} . Наличие в дисперсных системах глинисто-солевых шламов условного динамического предела текучести указывает на коагуляционное структурообразование в них, а условного статического предела – на образование в системе твердообразных

структур [1, 2]. Увеличение концентрации твердых частиц (свыше 20%) приводит к заполнению объема структуры, резкому ее упрочнению. Дисперсии шламов с содержанием твердой фазы 30–40% и выше представляют собой твердообразные системы с повышенной прочностью структуры и отчетливо выраженной способностью к тиксотропному восстановлению разрушенных связей. Этим, по-видимому, объясняется медленная скорость сгущения глинисто-солевых шламов в отстойной аппаратуре и на шламохранилищах, а также различные осложнения при перекачке шламов и их транспортировке на шламохранилища. В связи с этим поиск новых понизителей вязкости шламов и их внедрение на ПО «Беларуськалий» позволит стабилизировать технологический процесс производства калийных удобрений флотационным методом, а также сократить потери хлористого калия с отходами производства.

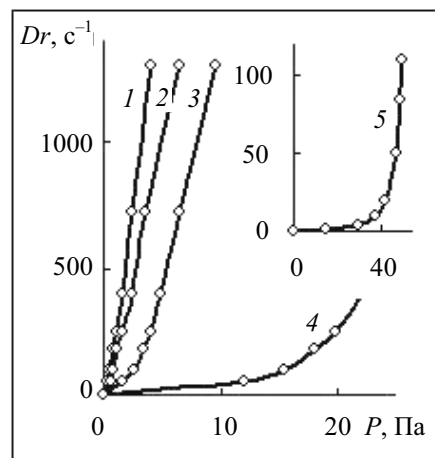
Ранее нами показано [3] высокое гидрофобизирующее действие эмульсий различных аполярных веществ на минеральные дисперсные системы, в т. ч. на глинистые минералы, также разработаны и изучены в качестве реагента-понизителя вязкости новые составы эмульсий на основе многотоннажных продуктов отечественного производства: технического рапсового масла, жирового гудрона (ЖГ) Гомельского жирового комбината, экстракта фенольной очистки масел ПО «Нафтан» (г. Новополоцк), щелочного стока производства капролактама (ЩСПК) ПО «Азот» (г. Гродно). Изучено влияние различных параметров (температуры, pH растворов, концентрации реагентов и их соотношений, времени эмульгирования и др.) на физико-химические и технологические свойства полученных эмульсий.

Установлено, что максимальной агрегативной устойчивостью обладают эмульсии с концентрацией по аполярной фазе 3–5%. Их стабильность сохраняется на протяжении полугода и более. Эмульсии с концентрацией выше 10% расслаиваются в течение 3–5 ч, однако легко восстанавливаются при небольшом перемешивании. С повышением температуры до 40°C эффективная вязкость концентрированных эмульсий резко снижается (например для 20%-ной эмульсии при соотношении ЖГ : ЩСПК = 1 : 1 с 18 400 до 580 МПа·с).

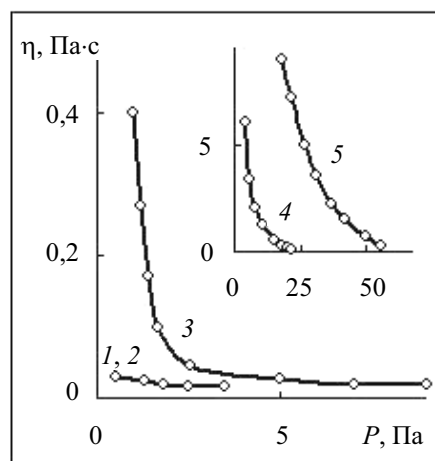
Для повышения солестойкости и гидрофобизирующего действия жирового гудрона и рапсового масла нами разработана высокостабильная эмульсия. В качестве эмульгатора использованы оксиэтилированные алкилфенолы, кислоты и спирты и диэтаноламиды жирных кислот в смеси с подмыльным щелоком.

Исследования по изучению гидрофобизирующего действия полученных эмульсий на различные природные материалы показали, что

они являются эффективными гидрофобизаторами как в водных, так и в солевых средах. Это является важной предпосылкой для использования их в качестве эффективных реагентов-разжижителей глинистых шламов при флотационном обогащении калийных руд.



a



б

Рис. 1. Реологические кривые течения (*a*) и эффективной вязкости (*б*) глинисто-солевых дисперсий. Содержание твердой фазы, %: 1 – 10; 2 – 15; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40

Также изучены условия образования эмульсий на основе рапсового масла, щелока упаренного товарного (ЩУТ) и жирового гудрона с использованием в качестве омыляющих агентов неорганических солей. Известно, что сами неорганические электролиты вследствие недостаточной адсорбции их ионов на межфазной границе масло – вода не являются стабилизаторами эмульсий. Однако они способны повышать поверхностную активность и величину адсорбции эмульгатора, а следовательно, и плотность упаковки молекул в поверхностном слое на границе жидкость – жидкость. Введение неорганических электролитов приводит к сжатию двойного электрического слоя, понижению

степени гидратации молекул ПАВ, изменению структуры растворителя, а также понижению межфазного натяжения на границе жидкость – жидкость. Все это способствует повышению стабильности эмульсий. В качестве неорганических солей применялись хлориды калия, натрия, кальция, карбонат, гидроксид, силикат, фосфат натрия, а также адипаты (отходы производства капролактама). Введение их в систему «рапсовое масло – вода» приводит к изменению устойчивости и физико-химических свойств получаемых эмульсий.

Установлено, что обработка полученными эмульсиями глинисто-карбонатных шламов, используемых при производстве извести и цемента, существенно улучшает их структурно-реологические свойства. Так, обработка 40%-ных дисперсий сырьевых шламов из мела ПО «Кричевцементношифер» эмульсией ЩУТ, приготовленной на растворе ЩСПК, в количестве 0,25% (по сухому веществу) приводит к увеличению растекаемости по конусу МХТИ до 54×55 мм. Исходная немодифицированная суспензия имела текучесть по МХТИ 40×40 мм. При этом достигнуто снижение влажности на 4,1–6,8%, что позволит сократить теплоэнергетические затраты на сушку цементного шликера. Увеличение содержания эмульсий до 0,45% – снизить влажность шламов на 6,1% и повысить их текучесть до 62×62 мм по МХТИ.

Как уже отмечалось, суспензии глинисто-карбонатных шламов ПО «Беларуськалий», начиная с определенной концентрации дисперсной фазы, являются структурированными системами, структурно-реологические константы которых сильно возрастают с увеличением содержания глины. Критической концентрацией структурообразования образующихся на ПО «Беларуськалий» шламов является концентрация 25–30%, которая соответствует содержанию глинистых частиц в складированных на шламохранилищах отходах при соотношении жидкой фазы к твердой фазе (Ж : Т), равном 2,0–2,5. В связи с этим все опыты по определению влияния эмульсий и их сочетаний с реагентами-пластификаторами на свойства глинисто-солевых дисперсий нами проведены на системах, содержание твердой фазы в которых выше 30%.

На реологические свойства дисперсий, кроме природы и концентрации дисперсной фазы, большое влияние оказывает присутствие в дисперсионной среде ПАВ. От вида и концентрации ПАВ зависит тип контактов и интенсивность контактных взаимодействий частиц в дисперсиях. Изучение характера течения глинистых суспензий, обработанных пластификатором, в качестве которого использованы мочевиноформальдегидные смолы (МФС), в зависимости от приложенного напряжения сдвига показало, что они являются твердообразными системами. За-

метное упрочнение пространственных структур наблюдается при концентрации смолы 2–4% от массы глины. При увеличении содержания смолы до 8% от массы глины происходит уменьшение прочности коагуляционных структур, величина P_{k2} уменьшается. В то же время твердообразность системы, характеризуемая величиной P_{k1} , остается на достаточно высоком уровне.

В качестве реагентов-понижителей вязкости нами использованы многотоннажные отходы: технические лигносульфонаты (ЛС), образующиеся на Светлогорском целлюлозно-бумажном комбинате Калининградской области. Лигносульфонаты, содержащие в своем составе соединения ароматической природы с различными функциональными группами, адсорбционно блокируют активные центры на поверхности глинистых частиц, ответственные за контактное взаимодействие между частицами и прочность структур в целом. Следствием этого является ослабление связей между структурообразующими элементами и коагуляционное разжижение структуры в объеме глинистой дисперсии (рис. 2). С увеличением содержания реагента эффективная вязкость глинисто-солевых дисперсий уменьшается на 1–2 порядка, достигая минимума при концентрации, равной 4% от массы твердой фазы.

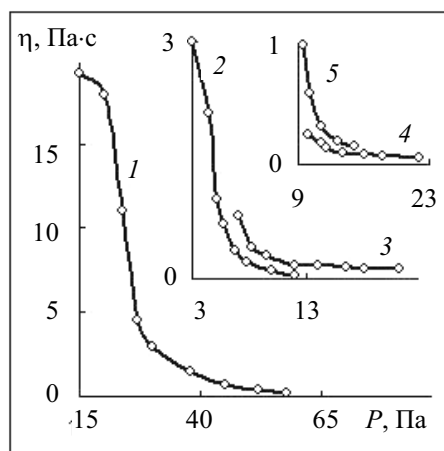


Рис. 2. Влияние лигносульфонатов на эффективную вязкость 40%-ных глинисто-солевых дисперсий.

Содержание добавок, %:
1 – без добавок; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 4; 5 – 8

Дисперсии, содержащие 4% ЛС, обладают свойствами структурированных жидкостей. Для них характерно отсутствие статического предела текучести – суспензии становятся легкотекучими при весьма низких напряжениях сдвига. С увеличением содержания ЛС в дисперсии до 8% имеет место незначительное увеличение вязкости системы, что обусловлено усилением структурообразования в растворах ЛС с ростом их концентрации.

**Влияние эмульсии экстракта фенольной очистки масел
в растворе солянокислого октадециламина на структурно-реологические свойства
40%-ной глинисто-солевой дисперсии**

Содержание добавки, % по экстракту к массе глины	Реологические характеристики				
	P_{k1} , Па	$\eta_0 \cdot 10^{-1}$, Па·с	P_{k2} , Па	$\eta_m \cdot 10^{-3}$, Па·с	$1 / \eta_m$, Па ⁻¹ ·с ⁻¹
0,0	9,5	11,70	37,5	102,0	9,8
0,4	5,0	4,17	12,0	100,0	10,0
0,8	3,0	5,94	11,2	74,0	13,5
1,6	0,0	–	5,5	99,0	10,1
3,2	0,0	–	9,3	92,0	10,9
4,8	0,0	–	9,0	86,0	11,6

В связи с высоким гидрофобизирующим действием эмульсии аполярных веществ на глинистые минералы были проведены исследования по влиянию их на структурно-реологические свойства глинисто-солевых дисперсий, установлению взаимосвязи между их действием на физико-химические свойства глинисто-карбонатных минералов и реологическими характеристиками их дисперсий. Для исследований использованы эмульсии жирового гудрона (ЖГ) и экстракта фенольной очистки масел (ЭФОМ), описание которых приведено ранее.

В табл. 1 представлены данные о влиянии эмульсии экстракта фенольной очистки масел в растворе солянокислого амина на структурно-реологические свойства 40%-ной глинисто-солевой дисперсии, содержащей различное количество ЭФОМ. Концентрация амина в эмульсии составляла 1%, экстракта – 30%. Полученные данные показывают, что эмульсия ЭФОМ предотвращает интенсивное структурообразование в суспензии, снижает ее вязкость и величину статического предела текучести, который с повышением содержания ЭФОМ уменьшается, а затем исчезает. При этом система проявляет свойства структурированной жидкости.

Адсорбированные на поверхности глинистых частиц компоненты эмульсии ЭФОМ являются своего рода гидродинамической смазкой, снижающей внутреннее трение и увеличивающей подвижность системы. Из табл. 1 видно, что эмульсия ЭФОМ значительно снижает также динамический предел текучести P_{k2} ,

т. е. вызывает уменьшение прочности коагуляционных структур в системе. Минимальному значению P_{k2} , равному 5,5 Па, соответствует содержание ЭФОМ в суспензии, равное 1,6% от массы твердой фазы. Бингамовская вязкость суспензии достигает минимального значения при содержании ЭФОМ 0,8% от массы глины. Кривые течения суспензий, снятые при уменьшении напряжения сдвига, показали, что в системах, обработанных эмульсией ЭФОМ, тиксотропные свойства не проявляются. Отсутствие тиксотропного упрочнения разрушенных связей в объеме обработанных суспензий вызвано гидрофобизацией поверхности глинистых частиц компонентами эмульсии ЭФОМ.

В табл. 2 представлены данные о действии эмульсии ЖГ в водном растворе тринатрийфосфата на реологические свойства 40%-ной глинисто-солевой дисперсии. Данные показывают, что добавки эмульсии ЖГ существенно уменьшают вязкость глинисто-солевой дисперсии. Введение в глинисто-солевую дисперсию эмульсии ЖГ в растворе тринатрийфосфата увеличивает подвижность $1 / \eta_m$ и понижает бингамовскую вязкость η_m при концентрации гудрона 0,095–0,390% от массы глины. Изменение в характере контактных взаимодействий частиц дисперсии, обработанной ЖГ, приводит к разрушению коагуляционных структур, снижению их прочности. Динамическое напряжение плавно снижается и проходит через минимум при концентрации гидрофобизатора 0,39% в расчете на ЖГ, соответствующей наибольшему разжижению глинистой суспензии.

**Влияние эмульсии различной концентрации жирового гудрона,
полученной в присутствии тринатрийфосфата, на реологические свойства
40%-ных глинисто-солевых дисперсий**

Реологические характеристики	Концентрация ЖГ, % от массы глины					
	0,0	0,095	0,19	0,39	0,78	1,17
$\eta_m \cdot 10^{-3}$, Па·с	102,0	36,0	35,0	19,8	50,7	141,0
P_{k2} , Па	37,5	24,5	21,5	17,5	23,5	57,0
$1 / \eta_m$, Па ⁻¹ ·с ⁻¹	9,8	27,8	28,0	50,5	19,6	7,1
P_{k2} / η_m , с ⁻¹	368,0	680,0	614,0	884,0	464,0	404,0

**Влияние комбинированной обработки 40%-ной глинисто-солевой дисперсии
лигносульфонатами и эмульсией жирового гудрона в растворе тринатрийфосфата
на ее реологические характеристики**

Концентрация добавки, % от массы твердой фазы		Реологические характеристики			
ЖГ	ЛС	$\eta_m \cdot 10^{-3}$, Па·с	P_{k2} , Па	$1 / \eta_m$, Па ⁻¹ ·с ⁻¹	P_{k2} / η_m , с ⁻¹
0,0	0,0	37,5	102,0	9,8	367,6
0,95	2,0	10,0	15,0	66,7	666,7
0,199	2,0	9,0	8,6	116,3	1046,5
0,78	2,0	10,5	12,0	83,3	875,0
0,78	0,0	23,5	50,0	19,6	463,5
0,78	0,5	10,5	15,2	65,8	690,8
0,78	1,0	11,5	13,5	74,1	854,8
0,78	2,0	10,5	12,0	83,3	875,0
0,78	4,0	9,5	7,5	133,3	1418,0
0,78	8,0	9,5	13,0	76,5	730,8

Введение в глинисто-солевую дисперсию наряду с лигносульфонатами гидрофобизаторов типа эмульсии жирового гудрона усложняет систему из-за различного их действия на характер поверхности частиц глины. Присутствие ЛС способствует значительному увеличению подвижности $1 / \eta_m$ и пластичности P_{k2} / η_m системы, обработанной гидрофобизатором (табл. 3).

Наибольший разжижающий эффект достигается совместной обработкой суспензии эмульсией ЖГ и лигносульфонатами при их содержании 0,19% и 2%, а также 0,78% и 4% от массы глины соответственно. При этом суспензия имеет минимальные значения динамического напряжения сдвига и бингамовской вязкости. Адсорбция ЛС на поверхности глинистых частиц и связанное с этим ослабление связи структурообразующих элементов приводит к дополнительному разрушению коагуляционных структур в суспензии, повышению их пластичности и подвижности. Причем увеличение подвижности глинисто-солевых дисперсий под действием ЛС наблюдается на стадии роста реологических характеристик дисперсии, сохраняющей эмульсию ЖГ в количестве 0,78%.

Комбинированная обработка эмульсией жирового гудрона и лигносульфонатами существенно уменьшает вязкость глинисто-солевых дисперсий с различным содержанием твердой фазы. При этом значение критической концентрации

структурообразования повышается с 21 до 41,5%. Наибольшая пластическая вязкость η_m 60%-ной глинисто-солевой суспензии, подвергнутой комбинированной обработке, меньше вязкости исходной необработанной 40%-ной суспензии.

Заключение. Сильное разжижающее действие смеси эмульсии ЖГ и ЛС дает возможность использовать для получения минеральных удобрений на основе тонкодисперсных фракций хлорида калия и шлама сильноконцентрированные глинисто-солевые дисперсии, содержание воды в которых на 20–30% меньше, чем в исходных дисперсиях одинаковой вязкости. Это имеет важное практическое значение, так как улучшаются технико-экономические показатели производства удобрений на основе глинисто-солевых дисперсий за счет снижения затрат на сушку удобрений.

Литература

1. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1978. – 368 с.
2. Урьев, Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н. Б. Урьев. – М.: Химия, 1980. – 320 с.
3. Можейко, Ф. Ф. Регулирование коллоидно-химических свойств глинисто-солевых дисперсий: дис. ... д-ра хим. наук / Ф. Ф. Можейко. – Киев, 1988. – 465 с.