

**Г.Ю. Гольберг, А.А. Лавриненко**

## **ОБРАЗОВАНИЕ, СУЩЕСТВОВАНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ ФЛОКУЛЯЦИОННЫХ СТРУКТУР**

Исследованы структуры, образующиеся при флокуляции суспензий тонкодисперсных продуктов обогащения углей. Рассмотрение возможности образования флокуляционных структур выполнено на основе расширенной теории ДЛФО с учетом количества макромолекул полимера в расчете на одну частицу известного диаметра. Показано, что частицы твердой фазы крупностью свыше 1 мкм флокулируются по ортокINETическому варианту в течение нескольких секунд, а субмикронные – по перикINETическому варианту в течение 400–600 с. На основе закономерностей течения жидкостей в капиллярно-пористых средах разработана и экспериментально подтверждена модель, описывающая кинетику процесса механического синерезиса флокул. Показана возможность снижения влажности осадка флотационного концентрата за счет механического синерезиса, и, соответственно, уменьшения затрат на термическую сушку концентрата. Теоретический анализ прочности флокуляционных структур, выполненный для состояния предельного напряжения при сдвиге, позволил рассчитать предельное динамическое напряжение сдвига в зависимости от диаметра частиц и расхода флокулянта. Реологические исследования для концентрата флотации углей показали, что по характеру течения эти суспензии без флокулянтов близки к ньютоновским жидкостям, а с применением флокулянтов приобретают псевдопластичные свойства. Экспериментально полученные значения предельного динамического напряжения сдвига для флотационного концентрата не противоречили теоретически рассчитанным. Также предложен подход для оценки эффективности флокуляционного кондиционирования суспензий, основанный на экспериментальном определении фильтрационных и структурно-механических свойств осадков. Полученные результаты дают возможность прогнозирования производительности и скорости движения лент. Для выполнения необходимых расчетов в настоящей работе было установлена взаимосвязь гидростатического давления и времени дренирования.

*Ключевые слова:* флокуляция, суспензия, образование флокуляционных структур, механический синерезис флокул, разрушение флокуляционных структур, влажность, предельное динамическое напряжение сдвига.

**С**овременные требования по экономической и экологической эффективности переработки минерального сырья, ресурсо- и энергосбережению обуславливают необходимость создания замкнутых водно-шламовых схем обогащательных фабрик. Для этого требуются высокоэффективные технологии разделения суспензий с применением флокулянтов. Теория флокуляции минеральных суспензий получила развитие в работах В.П. Неберы, М.А. Борца, Ю.Н. Бочкова, Ф.И. Лобанова, В. Ля Мера, Дж. Грегори, Я. Оцубо и других отечественных и зарубежных исследователей [1–4]. В то же время некоторые аспекты образования, строения и свойств флокуляционных структур сравнительно мало исследованы. Это существенно затрудняет управление процессами флокуляционного кондиционирования суспензий. В результате на практике часто не обеспечиваются необходимые значения технологических показателей разделения суспензий.

Цель настоящей работы: установление закономерностей образования, существования и разрушения флокуляционных структур для осуществления управления процессами флокуляционного кондиционирования суспензий тонкодисперсных продуктов обогащения углей. Идея работы: использование физико-химических закономерностей взаимодействий в системах с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой: между частицами, а также частицей и полимером для определения механизмов и параметров процессов образования, существования и разрушения флокуляционных структур.

Для определения принципиальной возможности образования флокуляционных структур в настоящей работе предложено использовать расширенную теорию ДЛФО, согласно которой потенциальная энергия взаимодействия двух объектов в жидкой дисперсионной среде равна сумме трех составляющих: электростатической  $U_E$  (со знаком «+»), молекулярной  $U_M$  и гидрофобной  $U_H$  (со знаком «-»).

$$U = U_E + U_M + U_H = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon r_1 r_2 (\varphi_1^2 + \varphi_2^2)}{4(r_1 + r_2)} \cdot \left\{ \frac{2\varphi_1 \varphi_2}{\varphi_1^2 + \varphi_2^2} \ln \left[ \frac{1 + e^{-kh}}{1 - e^{-kh}} \right] + \ln(1 - e^{-2kh}) \right\} - \frac{A_{123}^* r_1 r_2}{6h(r_1 + r_2)} - \frac{K_H r_1 r_2}{6h(r_1 + r_2)} \quad (1)$$

где:  $\varepsilon_0$  – абсолютная диэлектрическая проницаемость ( $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м);  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость (для воды при  $T = 298$  К:  $\varepsilon = 80$ );  $r_1, r_2$  – радиусы объектов (1) и (2) соответственно;  $\varphi_1, \varphi_2$  – потенциалы поверхностей соответствующих объектов;  $h$  – расстояние между объектами;  $k$  – параметр Дебая;  $A_{123}^*$  – константа Гамакера для взаимодействия двух объектов различной природы (индексы 1 и 2) через прослойку дисперсионной среды (индекс 3);  $K_H$  – константа гидрофобного взаимодействия.

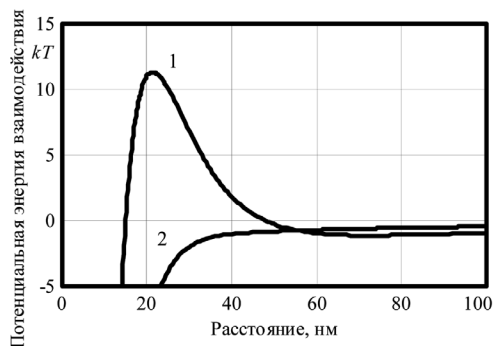
Сведения, содержащиеся в литературе (например, [6]), дают основание полагать, что эта теория может быть применена для случая взаимодействия частицы твердой фазы и макромолекулы полимера. Поскольку расширенная теория ДЛФО не учитывает концентрацию твердой фазы и полимера в системе, то в настоящей работе предложена модель, позволяющая определить количество макромолекул полимера на одну частицу заданного диаметра при заданной концентрации твердой фазы (условие – равномерное распределение твердой фазы и полимера в системе).

$$N_x = \frac{\pi}{6} \cdot \frac{\rho_T C_T}{\rho_T - C_T} \cdot \frac{d_\Phi N_A}{M_\Phi} \left( 6d_1^2 (d_2 + H_K) + 12d_1 (d_2 + H_K)^2 + 8(d_2 + H_K)^3 \right) \quad (2)$$

где:  $N_A$  – число Авогадро;  $M_\Phi$  – молекулярная масса флокулянта;  $\rho_T$  – плотность твердой фазы;  $C_T$  – содержание твердой фазы в системе;  $d_\Phi$  – расход флокулянта;  $d_1$  – диаметр частицы;  $d_2$  – диаметр статистического клубка полимера;  $H_K$  – расстояние между частицей и полимером.

Таким образом, можно сформулировать критерий, позволяющий определить условия, благоприятные для образования флокуляционных структур:

1) при наличии потенциального барьера высотой не менее  $(10-15)kT$ , дальнего потенциального минимума глубиной менее  $(1-2)kT$  и расчетном количестве макромолекул полимера на частицу менее одной флокуляция твердой фазы затруднена;



**Рис. 1. Потенциальные кривые взаимодействия фракций угольного шлама ОФ «Распадская» с анионоактивным флокулянтom:** 1 – породной; 2 – угольной

торные и численные эксперименты. Установлено [7–8], что угольный шлам ОФ «Распадская» может быть эффективно разделен с применением анионоактивных полиакриламидных флокулянтов, поскольку взаимодействие угольной и породной фракции с названными полимерами имеет различный характер: для угольной – взаимодействие беспрепятственное, для породной – имеется потенциальный барьер, высота которого может быть более 10  $kT$ , а глубина дальнего потенциального минимума – менее 1,5  $kT$  (рис. 1).

Аналогичный характер имеют расчетные потенциальные кривые взаимодействия анионоактивных полимеров с компонентами системы «гематит-кварц». Согласно литературным данным, эта система может быть селективно разделена с применением сильных анионоактивных флокулянтов. Для шлама ОФ «Распадская» возможность разделения на угольную и породную фракции подтверждена экспериментально.

Образование флокуляционных структур может протекать по двум основным вариантам:

- ортокинетический: взаимное перемещение твердой фазы обусловлено конвективным массопереносом;
- перикинетический: взаимное перемещение названных объектов вызвано броуновским движением.

Вплоть до настоящего времени вопросы о временных рамках и последовательности протекания этих процессов являются дискуссионными. Так, согласно [2, 9], вначале протекает перикинетический процесс, а затем – ортокинетический. Сведения, содержащиеся в работе [3], дают основание полагать, что первой протекает ортокинетическая флокуляция. Выполненные в настоящей работе экспериментальные исследования (на примере отходов флотации углей) показали, что частицы крупностью свыше 1 мкм образуют агрегаты по ортокинетическому варианту в течение нескольких секунд, а субмикронные – по перикинетическому варианту в течение 400–600 с. Выявлены особенности строения агрегатов, образующихся по этим вариантам:

- флокулы ортокинетического процесса состоят из нескольких частиц, связанных мостиками из макромолекул полимера;
- флокула перикинетического процесса состоит, предположительно, из одной макромолекулы полимера и нескольких десятков частиц твердой фазы.

2) при отсутствии потенциального барьера твердой фазы и расчетном количестве макромолекул полимера на частицу более одной флокуляция беспрепятственно происходит в области ближнего потенциального минимума.

Возможность селективного разделения системы, содержащей не менее двух минеральных компонентов, определяется следующим образом: для одного из компонентов взаимодействие с данным полимером соответствует условию (1), а для другого – условию (2). Для проверки этого положения были выполнены лабораторные

Твердая фаза продуктов обогащения углей содержит не менее 95% (по массе) частиц крупностью свыше 1 мкм, следовательно, при флокуляции большая часть агрегатов образуется по ортокинетическому варианту.

Одним из важных параметров, характеризующих существование флокуляционных структур, является их влажность. Расчетom установлено, что в агрегатах ортокинетической флокуляции доля воды, связанной в гидратных оболочках частиц твердой фазы и макромолекул флокулянта, составляет в общей сложности не более 0,9% от общего количества воды во флокуле. Следовательно, не менее 99% воды иммобилизовано в пространстве между частицами твердой фазы. Согласно литературным данным [9], часть воды из флокулы может быть удалена под действием неуравновешенной системы сил. Этот процесс, получивший наименование «механический синерезис флокул», рассматривается в основном как способ получения гранул из твердой фазы суспензий, причем закономерности кинетики удаления воды из флокул до настоящего времени не исследованы.

В настоящей работе на основании закономерностей течения жидкостей в капиллярно-пористых средах разработана модель, описывающая кинетику данного процесса. Зависимость влажности флокуляционных структур от времени – монотонно убывающая, экспоненциальная, с горизонтальной асимптотой:

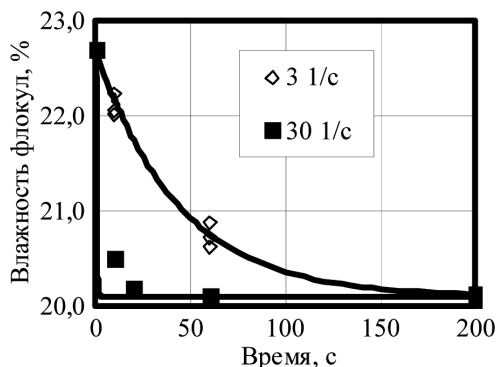
$$W = W_K + (W_0 - W_K)e^{-At} \quad (3)$$

где:  $W$  – влажность флокулы, %;  $h$  – расстояние между поверхностями частиц твердой фазы, м;  $A$  – экспериментально определяемая величина, зависящая от градиента скорости.

Индексы «0» и «K» относятся соответственно к начальному и конечному значениям; без индекса – текущее значение.

Экспериментальные исследования, выполненные на суспензии угольного флотационного концентрата, включающие подачу флокулянта, обработку во вращающемся барабане и фильтрование под вакуумом (рис. 2), подтвердили удовлетворительную сходимость теоретических и экспериментальных результатов: для кривых зависимости влажности флокуляционных структур от времени коэффициент корреляции между теоретически рассчитанными и экспериментальными значениями влажности составил не менее 0,8. По результатам опытов, влажность флокул снижается примерно на 2–3%, следовательно, можно предположить возможность снижения затрат на термическую сушку концентрата порядка 15–25%. Таким образом, механический синерезис создает условия для снижения влажности осадков в процессе обезвоживания фильтрованием.

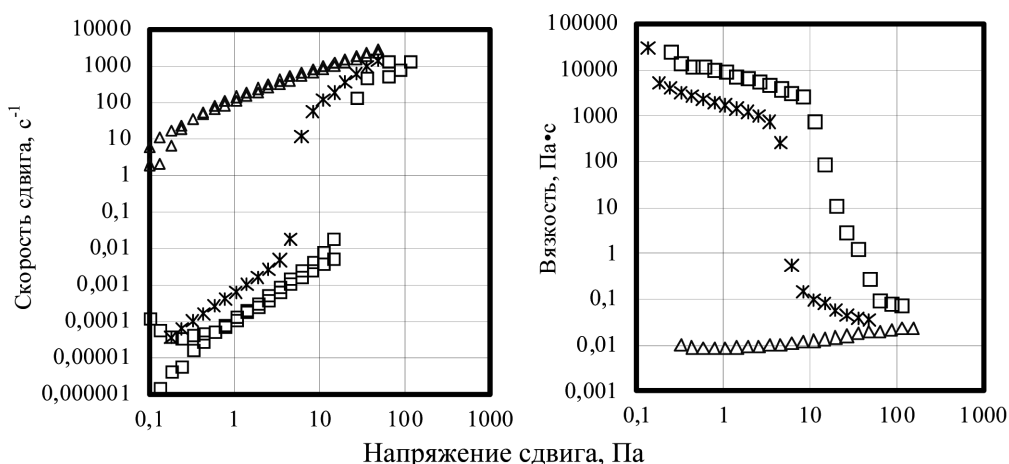
Деструкция флокул под действием сдвига также представляет собой серьезную проблему. До настоящего времени механизм разрушения и количественные характеристики прочности флокуляционных структур остаются не вполне выясненными. Для решения этой задачи ключевое значение



**Рис. 2. Кинетические кривые механического синерезиса флокул**

имеют закономерности взаимодействия полимеров с твердой фазой в жидкой дисперсионной среде. На основании литературных данных (например, [10]) представляется наиболее вероятной следующая картина. Для флокуляционных структур в состоянии покоя сегменты макромолекул расположены относительно поверхностей соседних частиц произвольным образом, а расстояние между частицами соответствует примерно абсциссе дальнего потенциального минимума (несколько нм). Под действием сдвига расстояние между частицами возрастает, а сила притяжения между ними уменьшается, но не непрерывно, а ступенчато, что может быть обусловлено поочередным отрывом сегментов макромолекул от поверхности. Мостиковая связь сохраняется при увеличении расстояния между частицами до 400–800 нм. Очевидно, что на таких расстояниях силы межчастичного притяжения значительно меньше сил притяжения между заряженными функциональными группами полимера и группами на поверхности частиц. Согласно расчетным данным, величина силы взаимодействия угольной частицы с полиакриламидным флокулянтom для одного точечного контакта составляет в среднем 1,5 пН.

Предположим, что в состоянии предельного напряжения при сдвиге количество точек контакта макромолекулы полимера с поверхностью частицы равно 1, а угол сдвига флокуляционной структуры близок к величине  $90^\circ$ . Тогда, на основании уравнения (2), возможно рассчитать значение предельного динамического напряжения сдвига в зависимости от диаметра частиц и расхода флокулянта. Расчетные данные свидетельствуют, что с увеличением диаметра частиц свыше 10 мкм теоретически рассчитанное значение предельного динамического напряжения сдвига практически не изменяется и при прочих равных условиях зависит только от расхода флокулянта. Для экспериментальной проверки этих теоретических положений были выполнены реологические исследования на ротационном вискозиметре. Анализ полученных реологических кривых (рис. 3) был выполнен на основе теоретических представлений современной физико-химической механики [11, 12]. Установлено, что суспензии концентрата флотации углей без применения флокулянтов по характеру течения близки к ньютоновским жидкостям, а с флокулянтom при-



**Рис. 3. Реологические кривые суспензии угольного флотационного концентрата:**  $\Delta$  – без флокулянта; ж – 100 г/т;  $\square$  – 200 г/т

обретают псевдопластичные свойства. Угол сдвига в состоянии предельного напряжения близок к величине  $90^\circ$ . Экспериментально определенные значения предельного динамического напряжения сдвига близки к теоретически рассчитанным – отклонение составляет не более 25%. С увеличением расхода анионоактивного флокулянта от 25 до 250 г/т предельное динамическое напряжение сдвига для флокуляционных структур угольных частиц возрастает от 0,5 до 3,0 Па. В свою очередь, сведения по прочности флокуляционных структур дают возможность для прогнозирования гидродинамического режима транспортирования сфлокулированных суспензий, обеспечивающего минимизацию деструкции флокул.

Установленные закономерности создают возможность для повышения эффективности разделения суспензий с применением флокулянтов. Отсюда следует необходимость разработки таких способов оценки эффективности флокуляционного кондиционирования суспензий, которые давали бы по возможности более полную информацию о свойствах, приобретаемых суспензией при добавлении флокулянтов.

В настоящей работе рассматриваются свойства осадков, образующихся в результате обезвоживания суспензий, как особых флокуляционных структур. Предлагаемый подход предусматривает оценку фильтрационных и структурно-механических свойств осадков путем определения величин удельного объемного сопротивления осадка ( $\alpha_0$ ) и его предельного статического напряжения сдвига ( $\tau$ ). Режим кондиционирования определяется экспериментально. В качестве наиболее рациональных выбираются такие значения расходов флокулянтов, которые при прочих равных условиях обеспечивают минимальное возможное значение  $\alpha_0$  при условии, что значение  $\tau$  составляет не менее 100 Па. Величины, определенные экспериментально, в свою очередь, дают возможность прогнозирования режимов работы ленточных фильтр-прессов, в данном случае – производительности и скорости движения лент. Гидростатическое давление ( $P$ ) при разделении суспензии на этих фильтрах является переменным, поэтому в настоящей работе установлена взаимосвязь давления  $P$  и времени от начала процесса дренирования ( $t$ ):

$$t = \frac{4}{C} P \left( \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) \right)^2 \quad (4)$$

где:  $P_0$  – давление в начальный момент времени ( $t = 0$ );  $C$  – экспериментальная постоянная.

Поскольку из уравнения (4) зависимость давления от времени в явном виде получить нельзя, то было предложено более удобное для расчетов аппроксимирующее уравнение:

$$P = P_0 (1 - b \ln(t + 1)) \quad (5)$$

где:  $b$  – экспериментальная постоянная.

Результаты лабораторных исследований по обезвоживанию суспензий продуктов обогащения углей дренированием с применением флокулянтов подтвердили высокую сходимость теоретически рассчитанных и экспериментальных результатов: для уравнения (4) коэффициент корреляции составляет не менее 0,95, для уравнения (5) – не менее 0,9. В свою очередь, полученная зависимость позволяет рассчитать скорость движения лент фильтра и его ожидаемую производительность по твердому.



Таким образом, в настоящей работе выявлены новые закономерности, развивающие теорию образования, существования и разрушения флокуляционных структур тонкодисперсных продуктов обогащения.

1) Предложен критерий для определения принципиальной возможности флокуляции и селективно-флокуляционного разделения минеральных частиц.

2) Установлены закономерности кинетики образования и некоторые особенности строения агрегатов ортокинетической и перикинетической флокуляции.

3) Разработана и экспериментально подтверждена модель, описывающая кинетику механического синерезиса флокул.

4) Установлены механизм разрушения и количественные характеристики прочности флокуляционных структур при сдвиговом воздействии.

5) Предложен способ оценки эффективности флокуляционного кондиционирования суспензий и прогнозирования режимов работы ленточных фильтр-прессов, основанный на определении фильтрационных характеристик суспензий и структурно-механических свойств образующихся осадков.

---

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Небера В.П. Флокуляция минеральных суспензий. – М.: Недра, 1983. – 288 с.
2. Борц М.А., Гупало Ю.П. Обезвоживание хвостов флотации угольных шламов. – М.: Недра, 1972. – 143 с.
3. Мягченков В.А., Баран А.А., Бектуров Е.А., Булндорова Г.В. Полиакриламидные флокулянты. – Казань: Казанский государственный технологический университет, 1998. – 288 с.
4. *The scientific basis of flocculation*. Ed. by K.J. Ives. – Nordhoff, 1978. – 369 P.
5. Yoon R.-H., Mao L. Application of extended DLVO theory. IV. Derivation of flotation rate equation from first principles // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1996. – V. 181. – № 2. – P. 613–626.
6. Fellows C.M., Doherty W.O.S. Insights into Bridging Flocculation // *Macromol. Symp.* – 2006. – V. 231. – P. 1–10.
7. Новак В.И., Гольберг Г.Ю. Исследование селективной флокуляции тонкодисперсных угольных шламов // *Вода: Химия и экология*. – 2010. – № 4. – С. 9–13.
8. Рубинштейн Ю.Б., Яровая О.В., Гольберг Г.Ю., Новак В.И. Обоснование применения полиакриламидных флокулянтов для селективного разделения угольных шламов // *Известия высших учебных заведений. Горный журнал*. – 2011. – № 22. – С. 97–102.
9. Yusa M. Mechanisms of pelleting flocculation // *International Journal of Mineral Processing*. – 1977. – V. 4. – № 4. – P. 293–305.
10. Wei Sun, Jun Long, Zhenghe Xu, Jacob H. Masliyah. Study of Al(OH)<sub>3</sub>-Polyacrylamide-Induced Pelleting Flocculation by Single Molecule Force Spectroscopy // *Langmuir*. – 2008. – V. 24. – № 24. – P.14015–14021.
11. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Т. 2. Физико-химическая механика. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
12. Урьев Н.Б. Высококцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980 – 320 с. **ГИАБ**

---

#### КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Гольберг Григорий Юрьевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, e-mail: gr\_yu\_g@mail.ru,

Лавриненко Анатолий Афанасьевич – доктор технических наук, зав. лабораторией, e-mail: lavrin\_a@mail.ru, ИПКОН РАН.

**FORMATION, EXISTENCE AND BREAKUP  
OF FLOCCULATION STRUCTURES**

Golberg G.Yu.<sup>1</sup>, Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher,  
e-mail: gr\_yu\_g@mail.ru,  
Lavrinenko A.A.<sup>1</sup>, Doctor of Technical Sciences, Head of Laboratory,  
e-mail address: lavrin\_a@mail.ru,  
Institute of Problems of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources  
of Russian Academy of Sciences, 111020, Moscow, Russia.

This work presents the results of investigation of the structures formed by flocculation of fine coal preparation products suspensions. Consideration of flocculation structures formation was carried out on the base of the extended DLVO theory with taking into account the amount of polymer macromolecules on one particle of known diameter. It was shown that the particles of the solid phase with diameter more than 1  $\mu\text{m}$  are flocculated by ortokinetic way for a few seconds and submicron particles are flocculated on perikinetic way for 400–600 seconds. On the base of the theory of fluids flow in capillary-porous media it has been developed and experimentally validated a model describing the kinetics of flocs mechanical syneresis. It was shown the possibility of reducing of the water content of coal froth flotation concentrate cake by mechanical syneresis and, accordingly, cost decrease of concentrate thermal drying. Theoretical analysis of flocculation structures strength for maximum shear strain state, allowed to calculate the maximum shear yield stress depending on the diameter of the particles and the flocculant dosage. Rheological study on coal froth flotation concentrate showed that the nature of these suspensions without flocculants are close to Newtonian plastically fluids, and using flocculants are pseudoplastic properties. Experimentally obtained values of shear yield stress for coal froth flotation concentrate not contrary with theoretically calculated one. Also the approach for evaluating the effectiveness of suspensions flocculation conditioning based on experimental determination of filtration and structural-mechanical properties of filter cakes was proposed. The obtained results allow to predict the performance and speed of the belts. To perform the necessary calculations in this work was the interrelation between hydrostatic pressure and drainage time was established.

**Keywords:** flocculation, suspension, floc structure formation, mechanical syneresis of flocs, floc structure breakup, water content, shear yield stress.

**REFERENCES**

1. Nebera V.P. *Flokulyatsiya mineral'nykh suspenziy* (Flocculation of mineral suspensions), Moscow, Nedra, 1983, 288 p.
2. Borts M.A., Gupalo Yu.P. *Obezvozhivanie khvostov flotatsii ugol'nykh shlamov* (Dewatering of coal preparation plants tailings), Moscow, Nedra, 1972, 143 p.
3. Myagchenkov V.A., Baran A.A., Bekturov E.A., Bulndorova G.V. *Poliakrilamidnye flokulyanty* (Polyacrylimide flocculation agents), Kazan, KGTU, 1998, 288 p.
4. *The scientific basis of flocculation*. Ed. by K.J. Ives. Nordhoff, 1978. 369 p.
5. Yoon R.-H., Mao L. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1996, vol. 181, no 2, pp. 613–626.
6. Fellows C.M., Doherty W.O.S. *Macromol. Symp.* 2006, vol. 231, pp. 1–10.
7. Novak V.I., Gol'berg G.Yu. *Voda: Khimiya i ekologiya*. 2010, no 4, pp. 9–13.
8. Rubinshteyn Yu.B., Yarovaya O.V., Gol'berg G.Yu., Novak V.I. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Gornyy zhurnal*. 2011, no 22, pp. 97–102.
9. Yusa M. *International Journal of Mineral Processing*. 1977, vol. 4, no 4, pp. 293–305.
10. Wei Sun, Jun Long, Zhenghe Xu, Jacob H. Masliyah. *Langmuir*. 2008, vol. 24, no 24, pp. 14015–14021.
11. Rebinder P.A. *Izbrannye trudy. Poverkhnostnye yavleniya v dispersnykh sistemakh*. T. 2. Fiziko-khimicheskaya mekhanika (Selected Works. Vol. 2. Surface Phenomena in Disperse Systems. Physical Chemical Mechanics), Moscow, Nauka, 1979, 384 p.
12. Ur'ev N.B. *Vysokokontsentrirovannye dispersnye sistemy* (Highly concentrated disperse systems), Moscow, Khimiya, 1980, 320 p.

