

УДК 541.18.048  
МРНТИ 52.45.19  
<https://doi.org/10.31643/2018/6445.26>

Комплексное использование  
минерального сырья. № 4. 2018.  
ISSN 2616-6445 (Online), ISSN 2224-5243 (Print)

Н. К. ТУСУПБАЕВ<sup>1,2</sup>, Ж. А. ЕРЖАНОВА<sup>1</sup>, С. М. БИЛЯЛОВА<sup>1</sup>, Г. А. ТОЙЛАНБАЙ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан \*e-mail: nesipbay@mail.ru

<sup>2</sup>Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

## ФЛОКУЛЯЦИЯ СУСПЕНЗИИ КВАРЦА В ПРИСУТСТВИИ СУПЕРФЛОКУЛЯНТОВ РАЗЛИЧНОГО ЗАРЯДА

Received: 17 August 2018 / Peer reviewed: 20 September 2018 / Accepted: 9 October 2018

**Резюме.** Изучено влияние катионного и анионного суперфлокулянтов, а также их композиции на степень агрегации и заряд частиц суспензии кварца. Количества введенных в суспензию указанных реагентов, плотность зарядов флокулянтов, порядок введения компонентов смеси в систему были изменены в широких диапазонах. Показано, что анионные флокулянты обуславливают значительному росту  $\zeta$ -потенциала вследствие адсорбции отрицательно заряженных ионов полимерных сегментов на отрицательно заряженной поверхности частиц кварца за счет некулоновских сил. Показано, что катионные флокулянты приводят к существенному уменьшению отрицательных значений частиц и изменению знака их заряда. В присутствии смесей анионного и катионного флокулянтов, независимо от их состава и порядка введения компонентов в суспензию, частицы приобретают отрицательный  $\zeta$ -потенциал, характерный для частиц, адсорбирующих только анионный флокулянт. С увеличением количества смеси полимерных реагентов скорость флокуляции и размер образующихся флокул увеличиваются, последующий рост концентрации этих смесей вызывает уменьшение размера агрегатов. Для смесей заряженных анионного и катионного флокулянтов наблюдается синергизм флокулирующего действия за счет образования полиэлектролитных комплексов. Наблюдаемые закономерности объяснены особенностями структуры адсорбционных слоев смесей флокулянтов сосуществованием тонкого слоя адсорбированных катионных полимерных цепей с большим числом контактов с поверхностью и протяженного слоя анионного флокулянта, в котором "обнаружен" тонкий слой катионного полимера с меньшим числом контактов. Показано также время образования крупных агрегатов или флокул зависит от порядка введения компонентов в систему. Электрокинетический потенциал и способность частиц к агрегации (по механизму образования полимерных мостиков) в растворах смесей анионного и катионного флокулянтов определяется величиной адсорбции анионного полимера.

**Ключевые слова:** катионные и анионные суперфлокулянты, флокуляция, агрегация, электрокинетический потенциал.

**Введение.** Обычно процесс сгущения продуктов обогащения флокулянтами происходит в ламинарном режиме, при этом для улучшения флокулирующей активности нужно подбирать флокулянты с большой молекулярной массой и с высокой плотностью заряда или макромолекулы с достаточной гидрофобностью, придающие им высокую гибкость [1-3].

Принцип ультрафлокуляции по сравнению с существующей технологией позволяет значительно повысить все необходимые технологические показатели. Такой результат достигается за счет кратковременной обработки суспензии в сильно неоднородном гидродинамическом поле, формируемом в цилиндрическом флокуляторе [4, 5].

Предварительное тестирование серии флокулянтов фирмы Kemira с помощью лабораторного прибора "УльтрафлокТестер" при сгущении отвальных хвостов флотации

Жезказганской обогатительной фабрики показало, что наиболее эффективным оказался анионный флокулянт марки «А-150». Установлено, что при его расходе 90 г/т достигается наибольший флокулирующий эффект. При этом, оптимальное значение гидродинамической обработки находится в диапазоне: 900-1100 с<sup>-1</sup>, а время полного осветления суспензии анионным флокулянтом составил 25 секунд [6].

Выбор суспензии кварца обусловлен тем, что она является модельной системой и входит в состав продуктов обогащения с одной стороны, и с другой стороны, исследуя, такой объект можно выбрать эффективные флокулянты или их смеси для последующего применения их с аппаратом "УльтрафлокТестер".

В дальнейшем планируется улучшать сгущения и обезвоживания продуктов обогащения, такие как концентраты (медные,

цинковые, свинцовые) и хвосты обогащения (содержащие плохо оседающие глины, кварц) не только флокулянтами и их смесью, но и с вышеуказанным аппаратом.

В данной статье рассмотрены на примере суспензии кварца условия разделения от тонких взвешенных частиц с применением как индивидуальных флокулянтов, так и их смесей в зависимости от различных факторов (знака заряда, порядка введения компонентов в систему и др.).

**Экспериментальная часть.** Дисперсной фазой служили частицы кварца фракционированные методом седиментации, не оседающие в течение суток. Изучение распределения частиц по размерам на приборе ZetasizerNano ZS (Великобритания) показали, что используемая фракция достаточно монодисперсная и средний диаметр частиц равен  $1,8 \pm 0,5$  мкм. Характеристики применяемых суперфлокулянтов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Характеристики использованных суперфлокулянтов фирмы Kemira

Супер-флокулянты	Тип	Молекулярная масса, $M \cdot 10^{-6}$	Плотность заряда, мол. %
C-494-5	Катионный	11–12	5
494-25	Катионный	11–12	25
C-494-35	Катионный	11–12	35
C-494-80	Катионный	11–12	80
A-150-5	Анионный	14–15	5
A-150-30	Анионный	14–15	30
A-150-60	Анионный	14–15	60

Для определения кинетики агрегирования измеряли изменение числа и относительного размера агрегатов во времени ( $\tau$ ) в проточной системе с помощью прибора PDA 2000 (Великобритания) при постоянном медленном перемешивании системы магнитной мешалкой со скоростью 90 об./мин. Детальное описание и принцип действия установки приведены в работах [7, 8]. Как показано в этих работах, в случае малых (до нескольких микронов) частиц этот метод примерно в сто раз более чувствителен, чем обычно применяемый метод измерения мутности. Мерой степени флокуляции служил параметр  $R$ , представляющий собой

отношение среднеквадратичного значения флуктуирующего сигнала ( $V_{rms}$ ) к светопропусканию исходной системы  $V_{dc}$  [9].

Электрофоретические измерения проводили также на спектрофотометре ДРС ZetasizerNano ZS при комнатной температуре в диапазоне значений градиента внешнего электрического поля 8-18 В/см. Приведенные значения  $\zeta$ -потенциала представляют собой, как правило, среднее из трех-пяти измерений. В отдельных измерениях отклонение величины  $\zeta$  от среднего значения не превышало обычно 5 %.

**Обсуждение результатов.** Большинство авторов в качестве движущей силы процесса флокуляции рассматривают образование полимерных мостиков между дисперсными частицами и макромолекулами адсорбированного (хемосорбированного) высокомолекулярного соединения. С помощью данного механизма, впервые предложенного Ла Мером, удается объяснить наблюдающиеся на опыте основные закономерности флокуляции дисперсий неионогенными и заряженными полимерами, а именно образование в присутствии полимеров объемистых и рыхлых осадков, рост флокулирующих показателей (со)полимеров по мере увеличения молекулярной массы адсорбата, зависимость эффективности флокуляции от технологического режима ее проведения – технологического фактора [2, 3, 10]. При флокуляции по механизму мостикообразования адсорбированные макромолекулы полимеров, закрепляясь на поверхности сравнительно небольшим числом контактов, слабо деформируются и по этой причине могут содержать достаточно длинные петли и хвосты. При этом постулируется, что процесс флокуляции протекает только при наличии вакантной поверхности на соседних (приближающихся к анализируемой частице) частицах, где могли бы адсорбироваться несвязанные участки других, сблизившихся между собой макромолекул. Для большинства реальных дисперсных систем число частиц дисперсной фазы во флокулах гораздо больше [7, 11].

Другой обсуждаемый в литературе механизм флокуляции дисперсных систем – это нейтрализационный механизм, который сопровождается компенсацией локальных зарядов поверхности частиц за счет адсорбции на них противоположно заряженных повторяющихся звеньев макроионов адсорбата. Данный механизм реализуется лишь при условии наличия в поверхностном слое достаточно

большого числа по величине противоположно (по отношению к макроиону) заряженных участков на поверхности раздела фаз. Этот процесс нейтрализации локальных поверхностных зарядов поверхности раздела фаз сопровождается существенным снижением электрокинетического потенциала у частиц дисперсной фазы [1-3, 12]. При нейтрализационном механизме предполагается, что макроионы флокулянта связываются с поверхностью частицы дисперсной фазы большим числом контактов, при этом изменяют свою конформацию на более вытянутую и плоскую, «разворачиваясь» на поверхности с формированием «мозаичной» структуры из примерно равного числа зарядов разного знака.

В данном сообщении рассматривается установление критериев оценки флокулирующих и стабилизирующих свойств полимерных реагентов. Установление закономерностей взаимосвязи между характеристиками дисперсионной среды, конформацией макромолекул флокулянтов и структурой формирующихся агрегатов-флокул дает возможность прогнозировать эффективность и направленность коагуляционно-седиментационных процессов не только в модельной суспензии кварца, но и в реальных дисперсных системах.

В работе [12] показано, что изоэлектрическая точка (ИЭТ) частиц суспензии кварца в присутствии  $\text{NaCl}$  и  $\text{BaCl}_2$  соответствует  $\text{pH } 2,8$ . При  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ , гидрозоль  $\text{SiO}_2$  заряжен отрицательно, наблюдается рост отрицательного значения  $\zeta$  – потенциала. При  $\text{pH} = \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$  происходит перезарядка поверхности, а при  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$  частицы  $\text{SiO}_2$  имеют небольшой положительный потенциал.

На рисунке 1 приведены данные о кинетике изменения размера агрегатов, образуемых частицами кварца в присутствии разных количеств флокулянта с низкой плотностью заряда С-494-5.

Показано, что небольшая концентрация катионного флокулянта 0,25 мг/г твердой фазы не вызывает роста степени агрегации, а при дальнейшем увеличении концентрации С-494-5 от 0,5 до 2,5 мг/г приводит к значительному росту степени агрегации во времени, характеризующейся значением  $R=12$ . Дальнейшее увеличение концентрации С-494-5 не влияло на степень агрегации. В данном случае агрегация частиц вызвана нейтрализационной коагуляцией частиц в результате уменьшения их

поверхностного заряда и потенциала за счет адсорбирующихся макрокатионов С-494-5. Сопоставление количества С-494-5, вызывающей быструю агрегацию необходимой для достижения ИЭТ, показывает, что сильное флокулирующее действие катионного С-494-5 имеет место при его концентрациях, примерно в два раза меньших концентрациях соответствующих ИЭТ. Такая картина часто наблюдается при агрегировании дисперсных частиц под действием электролитов, ПАВ и полиэлектролитов и соответствующей  $\zeta$ -потенциалу частиц равному примерно  $-17 \text{ мВ}$  [3, 7-10].

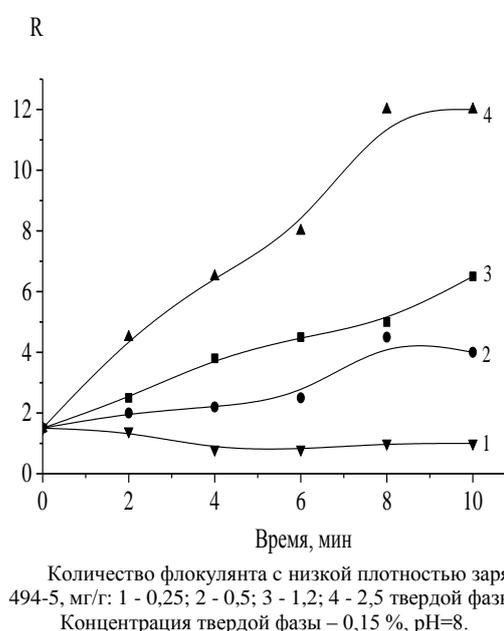
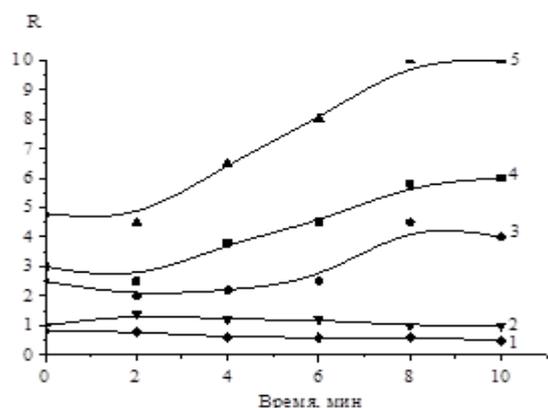


Рисунок 1- Зависимость степени агрегации частиц кварца от времени в присутствии низкозаряженного катионного флокулянта

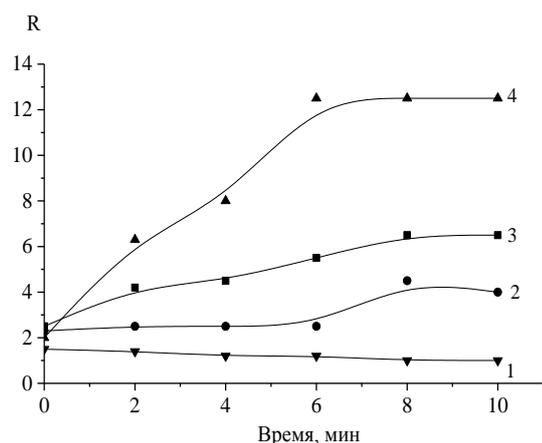
Рисунки 2 и 3 иллюстрируют влияние слабо- и средне- заряженных катионных флокулянтов на кинетику агрегации частиц кварца. В обоих случаях происходит рост степени агрегации размера флокул с увеличением концентрации флокулянта от 0,4 до 3,5 мг/г твердой фазы. Как ожидалось, по мере увеличения плотности заряда флокулянта наблюдается усиление флокуляции частиц при меньшей концентрации флокулянта, что указывает на важную роль электростатических взаимодействий в механизме агрегации частиц.

Далее изучено влияние смесей одноименно заряженных флокулянтов с разной плотностью заряда – катионные флокулянты С-494-5 и С-494-80 – на агрегацию дисперсий.



Количество слабозаряженного катионного флокулянта С-494-25, мг/г.: 1 - 0,4; 2 - 0,8; 3 - 1,2; 4 - 1,8; 5 - 3,5 твердой фазы. Концентрация твердой фазы – 0,15%, pH = 8.

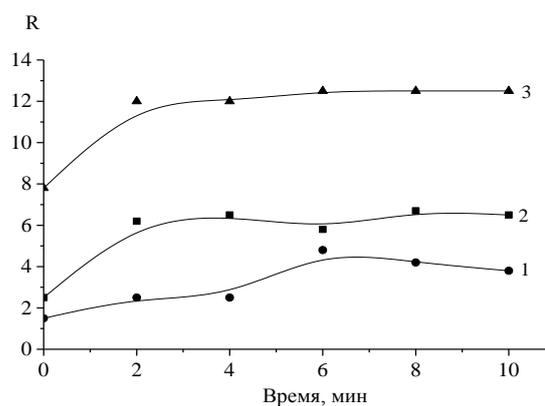
Рисунок 2 - Зависимость степени агрегации частиц кварца от времени в присутствии слабозаряженного катионного флокулянта С-494-25.



Количество среднезаряженного катионного флокулянта С-494-35, мг/г.: 1 - 0,4; 2 - 0,8; 3 - 1,2; 4 - 1,8 твердой фазы. Концентрация твердой фазы – 0,15%, pH = 8.

Рисунок 3 - Зависимость степени агрегации частиц кварца от времени в присутствии флокулянтов

На рисунке 4 приведены данные об изменении во времени степени агрегации частиц кварца в присутствии смеси С-494-5 и сильно заряженного катионного флокулянта С-494-80 при одном и том же соотношении компонентов, но разных способах их введения в суспензию. В одном случае сначала добавляли раствор С-494-80, а через 3 мин раствор С-494-5 (кривая 1), в другом случае, наоборот, добавляли раствор С-494-5 и спустя такое же время раствор С-494-80 (кривая 2) и, наконец, вводили в суспензию заранее приготовленную смесь этих компонентов (кривая 3).



Количество флокулянта сильно заряженного катионного флокулянта 0,8 мг/г С-494-80 и 1,2 мг/г С-494-5: 1 - сначала С-494-80, через 3 мин С-494-5; 2 - сначала С-494-5, через 3 мин С-494-80; 3 - заранее приготовленная смесь. Концентрация твердой фазы – 0,15%. pH = 8

Рисунок 4 - Зависимость степени агрегации частиц кварца от времени в присутствии различных флокулянтов и способов их введения

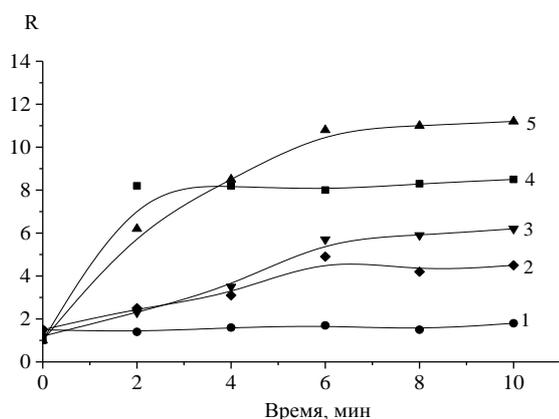
Показано, что наиболее сильный эффект достигается в последнем случае. Кроме того, сравнивая данные этого рисунка с кривыми 1 на рисунке 1 и 3, можно заключить, что С-494-5 и катионный С-494-80, введенные в суспензию по отдельности, вызывают более слабое флокулирующее действие, чем такие же их количества в составе бинарной смеси. Таким образом, наблюдается заметный синергетический эффект: взаимное усиление агрегирующей способности катионных флокулянтов. Аналогичные данные получены в работе [7, 13, 14] при исследовании катионных полиэлектролитов разного знака на частицах каолина и бентонита.

Такое поведение может быть связано также образованием полиэлектролитного комплекса за счет некулоновских сил, приводящие к более полному раскрытию положительных зарядов [3]. В работе [13] также наблюдался синергизм в смесях умеренных и слабо заряженных полиэлектролитов; самые большие агрегаты были обнаружены при условии добавления сначала катионного полимера, а затем анионного. Начальное интенсивное короткое перемешивание суспензии ускоряет процесс агрегации и увеличивает размер хлопьев независимо от последовательности добавления полимеров. В смесях катионного и анионного полиэлектролитов  $\zeta$ -потенциал частиц определяется адсорбированным анионным

полимером независимо от плотности заряда полиэлектролитов и последовательностью добавления компонентов смеси к суспензии. Наблюдавшиеся закономерности объяснялись особенностями конформации полиэлектролитов в адсорбированных смешанных полимерных слоях [13].

Изучено также влияние бинарных смесей анионных и катионных флокулянтов на агрегацию частиц в суспензии кварца в зависимости от количества смеси, ее состава, соотношения положительно и отрицательно заряженных звеньев (зарядов) в смеси, последовательности введения компонентов в дисперсную систему. Полученные результаты показаны на рисунках 5, 6.

Рисунок 5 показывает изменения размеров флокул в суспензии кварца во времени, содержащей слабо заряженный (плотность заряда – 5 мол. %) катионный или анионный флокулянт либо их бинарную (1:1 по массе) смесь, компоненты которой вводились в суспензию различными способами.



1 - 0,8 мг/г слабо заряженного анионного флокулянта А-150-5;  
 2 - 0,8 мг/г слабо заряженного катионного флокулянта С-494-25;  
 3 - одновременное добавление анионного и катионного флокулянта;  
 4 - добавление катионного флокулянта и через 30 с анионного;  
 5 - добавление анионного флокулянта и через 30 с катионного.  
 Концентрации твердой фазы – 0,13%, рН = 8.

Рисунок 5 - Зависимость степени агрегации частиц кварца от времени в присутствии флокулянтов

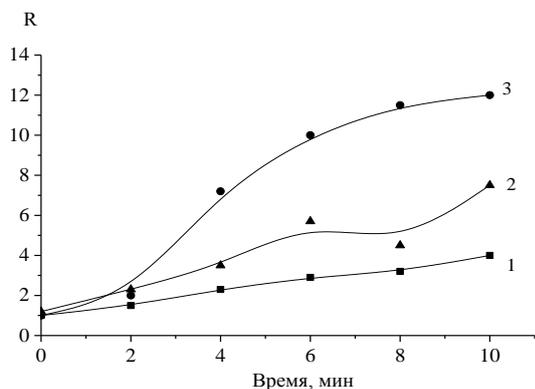
Показано, что небольшое количество (0,8 мг/г твердой фазы) анионного флокулянта не вызывает заметной агрегации частиц ( $R=2-2,5$  см. кривую 1), тогда как такое же количество катионного флокулянта приводит к образованию более крупных агрегатов ( $R=3-4$ , кривая 2). Одновременное добавление анионного и катионного флокулянтов приводит к формированию флокул еще большего размера

( $R\approx 5-6$ , кривая 3). Если в суспензию ввести сначала катионный, а спустя 30 с – такое же количество анионного флокулянта, то наблюдается резкий рост размера агрегатов и параметр  $R$  достигает значений 8-9 (кривая 4). В то же время, при обратном порядке введения в суспензию этих флокулянтов в тех же количествах и с тем же временным интервалом увеличение размера флокул происходит гораздо медленнее (кривая 5). Такое поведение флокулянтов можно объяснить следующим образом: при одновременном добавлении противоположно заряженных флокулянтов сначала могут образовываться полиэлектролитные комплексы электростатического характера, при этом определенная часть положительных зарядов нейтрализуется и эффективность флокулирующего действия комплекса ослабляется. Улучшение флокулирующей активности при добавлении катионного, а затем анионного флокулянтов связано с образованием смешанного адсорбционного слоя на поверхности частиц кварца, приводящие к быстроседиментирующим агрегатам. При обратном порядке введения компонентов образование смешанного адсорбционного слоя является протяженным, вследствие этого агрегация частиц происходит медленнее [13, 14]. Эксперименты по адсорбции изучаемых флокулянтов свидетельствуют о том, что в исследованной области концентраций, весь введенный в суспензию флокулянт адсорбируется на частицах кварца, и измеримых его количеств в растворе не обнаруживается. Такое поведение характерно для дисперсий, содержащих возрастающие количества индивидуальных флокулянтов [14], в данном случае эта закономерность подтверждена и для смесей флокулянтов.

Рисунок 6 иллюстрирует, как влияет плотность заряда анионного флокулянта, используемого в смеси (1:1 по массе) с катионным флокулянтом, на эффективность флокулирующего действия.

Показано, что при увеличении плотности заряда анионного флокулянта от 5 % (кривая 1) до 35 % (кривая 2) и, особенно, до 60 % (кривая 3) степень агрегации частиц существенно возрастает. Это может быть связано с образованием все более протяженных адсорбционных слоев (ростом длины образующихся петель и хвостов макромолекул) анионного полимера на отрицательно заряженных частицах кварца за счет

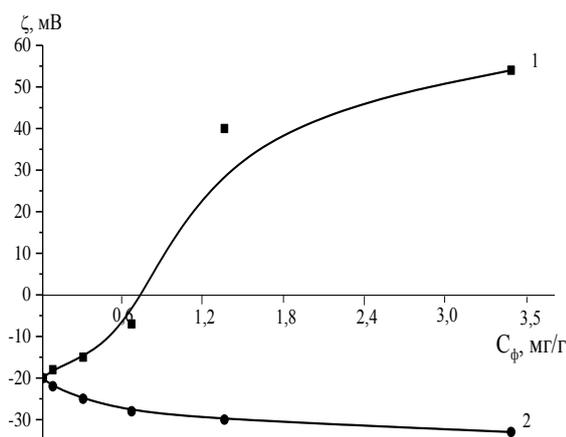
усиливающегося электростатического отталкивания между одноименно заряженными сегментами и поверхностью. Этот эффект способствует росту степени флокуляции по мостичному механизму. Приведенные ниже результаты электрокинетических измерений подтверждают эти представления.



1 - 0,8 мг/г смеси (1:1 по массе) катионного флокулянта С-494-5 с заряженными в разной степени анионными флокулянтами А-150-5; 2 - А-150-30; 3 - А-150-60 при одновременном введении в суспензию компонентов смеси. Концентрация суспензии – 0,04%. рН = 8.

Рисунок 6 - Зависимость степени агрегации частиц кварца от времени в присутствии флокулянтов

Влияние добавок анионного (А-150-5) и катионного (С-494-5) флокулянтов на электрокинетический потенциал частиц кварца демонстрирует рисунок 7.

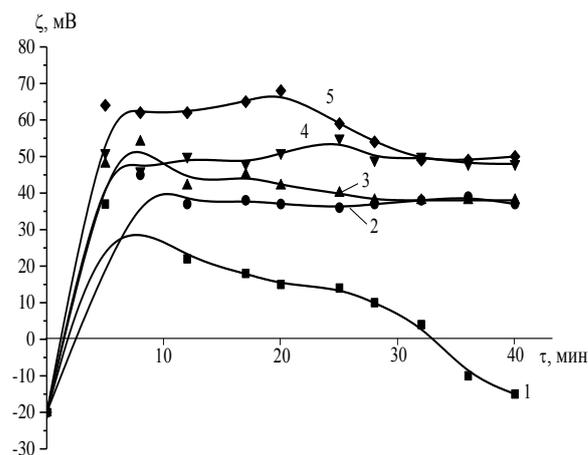


1 - катионный С-494-5;  
2 - анионный А-150-5. рН = 8

Рисунок 7 - Зависимость электрокинетического потенциала частиц кварца от количества добавленного в суспензию катионного и анионного флокулянтов.

Как и следовало ожидать, рост концентрации С-494-5 в суспензии вызывает быстрое уменьшение отрицательных значений  $\zeta$ -потенциала частиц и, затем, их перезарядку с тенденцией выхода кривой  $\zeta$  (С) на плато, в данном случае соответствующее значению  $\zeta$ , равному примерно +53 мВ. ИЭТ частиц наблюдается при концентрации С-494-5, равной 0,83 мг/г твердой фазы, что почти совпадает с плотностью отрицательных зарядов на гранях данного минерала. Очевидно, адсорбция избыточного количества катионного С-494-5 на поверхности частиц кварца после достижения ИЭТ происходит по неэлектростатическому механизму – за счет гидрофобных взаимодействий между углеводородной цепью молекулы и незаряженными (гидрофобными) участками поверхности. Увеличивающиеся добавки анионного А-150-5 обуславливают постепенный рост, примерно в полтора раза, отрицательных значений  $\zeta$ -потенциала по абсолютной величине, от –22 до –33 мВ. Адсорбция анионного А-150-5 на отрицательно заряженной поверхности кварца также обусловлена действием некулоновских (гидрофобных) сил.

Рисунок 8 показывает кинетику изменения электрокинетического потенциала частиц кварца в присутствии разных количеств сильно заряженного катионного флокулянта С-494-80 от 0,8 до 3,5 мг в расчете на грамм твердой фазы.



С-494-80 мг/г.: 1 - 0,4; 2 - 0,8; 3 - 1,2; 4 - 1,8;  
5 - 3,5. рН = 8

Рисунок 8 - Кинетика изменения  $\zeta$ -потенциала частиц кварца при разной концентрации сильно заряженного катионного флокулянта С-494-80 в суспензии

Формирование чередующихся слоев катионного и анионного флокулянтов на поверхности, имеющее весьма важное практическое значение [10, 11], всегда начинается с образованием моно слоя полимера, заряженного противоположной поверхности, в данном случае – катионного флокулянта. Кинетика адсорбции определяет также скорость флокуляции частиц полимерами [3, 7, 13, 14].

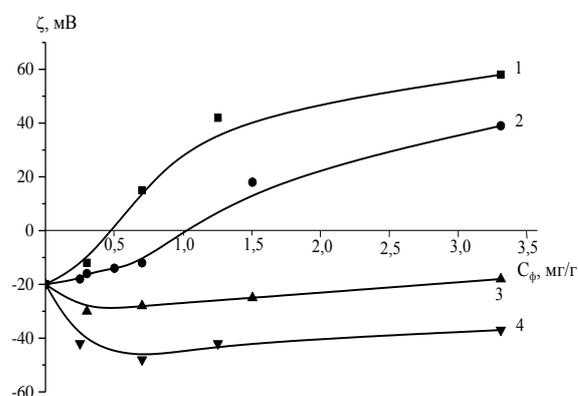
По изменению  $\zeta$ -потенциала можно оценить время адсорбции полимера. Данные, приведенные на рисунке 8, свидетельствуют о том, что основные изменения  $\zeta$ -потенциала происходят в течение первых 3–4 мин контакта макроионов с поверхностью частиц кварца после резкого уменьшения его абсолютных (отрицательных) значений происходит перезарядка частиц, и достигается более менее постоянное значение  $\zeta$ .

Эти результаты можно рационально объяснить тем, что начальная быстрая компенсация отрицательных зарядов поверхности происходит по электростатическому механизму, затем следует более медленный процесс адсорбции и изменения электрокинетического потенциала за счет некулоновских сил. Лишь при малых добавках флокулянта  $\zeta$ -потенциал частиц, достигнув максимального значения, затем со временем уменьшается и вновь становится отрицательным, по-видимому, за счет медленных процессов перераспределения адсорбированных цепей и возможной флокуляции частиц, приводящей к уменьшению удельной адсорбции катионного флокулянта и, соответственно, электрокинетического потенциала. Опыты показали, что чем выше плотность заряда катионного флокулянта, тем круче происходят изменения  $\zeta$ -потенциала и тем при меньшей концентрации флокулянта происходит перезарядка частиц [12-14].

Влияние концентрации среднезаряженного и сильнозаряженного катионных флокулянтов на электрокинетический потенциал частиц кварца иллюстрируют кривые 1 и 2 на рисунке 9.

Как и ожидалось, возрастающая адсорбция противоположно заряженного полимера приводит к существенному уменьшению  $\zeta$ -потенциала и, затем, к изменению знака заряда частиц. Изменения  $\zeta$  сильнее выражены для флокулянта С-494-80 с более высокой плотностью заряда; в данном случае рост  $\zeta$ -потенциала после перезарядки идет быстрее, и достигает значения +61 мВ. Введение в

суспензию средне заряженного флокулянта С-494-30 приводит к перезарядке частиц при больших его концентрациях, и максимальное положительное значение  $\zeta$  в этом случае составляет около 41 мВ.



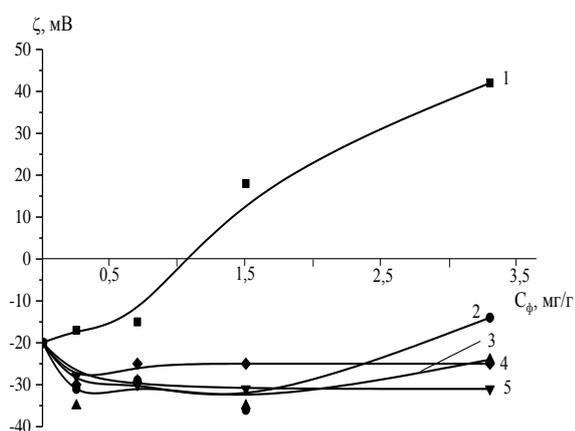
Катионные флокулянты: 1 - сильно заряженный С-494-80; 2 - средне заряженный С-494-35; Анионные флокулянты: 3 - слабо заряженный А-150-5; 4 - средне заряженный А-150-30. рН=8

Рисунок 9 - Зависимость электрокинетического потенциала частиц кварца от количества, добавленных в суспензию сильно и средне заряженного катионных флокулянтов, слабо и средне заряженного анионных флокулянтов.

Эти результаты находятся в соответствии с литературными данными о перезарядке дисперсных частиц в присутствии противоположно заряженных флокулянтов [7,11,13,14]. Добавление слабо- и средне заряженных анионных флокулянтов А-150-5 и А-150-30 обуславливают увеличение для А-150-30 более чем двукратное отрицательных значений электрокинетического потенциала (см. кривые 3 и 4 на рисунке 9). Адсорбция анионных флокулянтов на частицах кварца при рН=8 обусловлена, в основном, гидрофобными взаимодействиями между гидрофобными частями полимерных сегментов и поверхностью минерала, поскольку на ней при этих значениях рН нет положительных зарядов.

На рисунке 10 представлены зависимости  $\zeta$ -потенциала частиц кварца от количества добавленного средне заряженного катионного флокулянта С-494-35 (кривая 1) и средне заряженного анионного флокулянта А-150-30 (кривая 2). На этом же рисунке приведены аналогичные зависимости, полученные после добавления 0,8 мг/г С-494-35 к образцам суспензии, содержащим возрастающие

количества А-150-30 (кривая 3), и, наоборот, после добавления 0,8 мг/г А-150-35 к образцам суспензии, в которые предварительно были введены возрастающие количества С-494-35 (кривая 4); наконец, кривая 5 получена при одновременном введении в суспензию смеси (1:1 по массе) этих полимеров.



- 1 - средне заряженный катионный флокулянт С-494-35;  
 2 - анионный флокулянт А-150-3;  
 3 - содержащие возрастающие количества А-150-30 после добавления 0,8 мг/г С-494-80 к образцам;  
 4 - содержащие возрастающие количества С-494-30 после добавления 0,8 мг/г А-150-30 к образцам;  
 5 - при одновременном введении смеси (1:1 по массе) флокулянтов.

Рисунок 10- Зависимость электрокинетического потенциала частиц кварца от количества добавленных флокулянтов

Показано, что в присутствии смеси двух флокулянтов, независимо от порядка их введения в суспензию, частицы кварца приобретают ζ-потенциал, характерный для них при наличии в суспензии только анионного флокулянта. Подобные результаты были получены и для смесей сильно заряженного катионного и средне заряженного анионного флокулянтов [13, 14]. Суммируя полученные результаты, можно утверждать, что сильно адсорбирующийся на отрицательно заряженной поверхности катионный флокулянт не вытесняет из нее слабо адсорбирующиеся анионные флокулянты, и оба противоположно заряженных флокулянта сосуществуют на поверхности. Вероятно, их анионные и катионные группы адсорбируются на разных поверхностных центрах.

Для понимания электрокинетического поведения и агрегации частиц кварца в присутствии флокулянтов и их смесей целесообразно кратко рассмотреть распределение зарядов на поверхности данного

минерала. Основным компонентом кварца является кремнезем, построенный из тетраэдров кремнезема. На основных гранях минерала локализован постоянный отрицательный заряд, возникший в результате изоморфного замещения, в количестве до 0,86 мг/г [11, 13, 14]. На боковых гранях минерала при pH ниже 6,5 может возникнуть переменный положительный заряд в количестве до 0,0027–0,0031 мг/г в результате реакции протонирования групп Si–ОН. Очевидно, при сопутствующих значениях pH, близких к 8, по-видимому, надо рассматривать адсорбцию анионных полимеров на положительно заряженных гранях по электростатическому механизму. В этом случае, как и для анионного полимера, адсорбция является, в основном, результатом гидрофобных взаимодействий и образования Н-связей между ОН-группами поверхности и функциональными группами флокулянта. Отсюда следует, что макроцепи анионного флокулянта адсорбируются с формированием малого числа контактов с поверхностью, т.е. образуют протяженные адсорбционные слои (длинные петли и хвосты), что способствует флокуляции по мостичному механизму.

ИЭТ частиц кварца достигается при введении в суспензию около 0,83 мг/г катионного флокулянта С-494-35 или 0,4 мг/г полимера С-494-80, т.е. эти дозы различаются примерно в 2 раза, как и плотности заряда этих флокулянтов. Такой факт является веским аргументом в пользу электростатического механизма адсорбции малых количеств катионных флокулянтов до достижения ИЭТ. Элементарные расчеты показывают, что количество положительных зарядов на поверхности частиц составляют малую долю от плотности поверхностного заряда кварца. Это означает, что в случае минеральных частиц ИЭТ поверхности достигается не при полной компенсации поверхностного заряда адсорбированными сегментами флокулянтов, а задолго до этого. Такая закономерность наблюдалась и для частиц каолина и бентонита [7, 12-14]. В то же время, следует отметить, что для частиц полистирольного латекса было обнаружено хорошее соответствие между плотностью поверхностного заряда и количеством адсорбированных положительно заряженных сегментов флокулянтов, необходимого для достижения ИЭТ [11]. Полученные результаты показывают, что в случае адсорбции заряженных полимеров на частицах кварца нельзя говорить о достижении

ИЭТ при равенстве зарядов поверхности и адсорбированного полимера. Это и неудивительно, если принять во внимание, что электрокинетический потенциал определяется зарядами в периферической части адсорбционного слоя, а не зарядами в непосредственной близости от поверхности. Это свидетельствует также о том, что большинство сегментов катионного флокулянта не контактируют непосредственно с поверхностью, т.е. конформация макроцепи на поверхности далека от плоской.

Совокупность полученных данных показывает, что в случае адсорбции смесей [13-17] анионных и катионных флокулянтов при относительно низких степенях покрытия поверхности возможно существование смешанного адсорбционного слоя. В таком слое катионный флокулянт, связанный с отрицательно заряженной поверхностью большим числом контактов, образует тонкий слой с меньшим числом контактов и может находиться под гораздо более протяженным слоем анионного флокулянта. Электрокинетический потенциал и способность частиц к агрегации определяются именно толщиной анионного слоя, как это подтверждают опыты по флокуляции смесями флокулянтов. Чем выше плотность заряда анионного флокулянта, тем больше толщина адсорбционного слоя и тем сильнее выражена флокулирующая способность смеси, в полном соответствии с данными электрокинетических измерений.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бауман А.В. Проблемные вопросы проектирования схем сгущения и водооборота обогатительных фабрик // Обогащения руд. – 2016. – № 3. – С. 58-62.
- 2 Мягченков В.А., Проскурина В.Е. Соплимеры акриламида с функцией флокулянтов. / (монография), Казань : КГТУ, 2011. – 296 с.
- 3 Мусабеков К.Б., Тусупбаев Н.К. Новые композиционные флокулянты. // Химия и химическая технология. – 2001. – № 1. – С.113-137.
- 4 Concha F., Rulyov N.N, Laskowski J.S. Settling velocities of particulate systems 18: Solid flux density determination by ultra-flocculation // International Journal of Mineral Processing. – 2012. – V. 104-105. – P. 53-57.
- 5 Рулев Н.Н., Кравченко О.В. Ультрафлокуляция стоков газоочистки металлургических предприятий. // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн.зб. – 2013. – Вип. 55(96). – С. 232-237.
- 6 Есенгазиев А. М., Сыдыков А.Е, Мусина М.М, Тусупбаев Н.К, Серикова Ж. Особенности сгущения суспензии отвальных хвостов флотации методом ультрафлокуляции. // Материалы Международной научно-практической конференции Абишевские чтения - 2016 "Инновации в комплексной переработке минерального сырья". г,Алматы, 21-22 января 2016. – С.236-240.
- 7 Барань Ш., Мессарош Р., Козакова И., Шкварла И. Кинетика и механизм флокуляции суспензий бентонита и каолина полиэлектролитами и прочность образующихся флокул // Коллоидный журнал. – 2009. – Т.71., №3. – С. 291-298. <http://dx.doi.org/10.1134/S1061933X09030016>
- 8 Barany S., Szepesszentgyorgyi A. Flocculation of cellular suspensions by polyelectrolytes. Advances in Colloid a. // Interface Sci. – 2004. –V. 111. – P. 117-129.
- 9 Barany S., Shilov V., Madai F. Effect of adsorbed polymers on electrophoresis of dispersed particles in strong electric fields // Colloids and Surfaces A. – 2007. – V. 300. – P. 353-358.
- 10 Gregory J., Barany S. Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures. //Adv.Colloid Interface Sci. – 2011. – V.169. – P. 1-12.
- 11 Barany S., Skvarla J. Effect of polyelectrolytes and polyelectrolyte mixtures on the electrokinetic potential of dispersed particles. 1. Electrokinetic potential of polystyrene particles in solutions of surfactants, polyelectrolytes and their mixtures // Коллоидный журнал. – 2013. – Т.75. – С. 147-151.
- 12 Novikova N. A., Golikova E. V., Molodkina L. M., Bareeva R. S., Yanklovich M. A., Chernoberezhskii Yu. M. Aggregation stability of monodisperse silica sol in NaCl and BaCl<sub>2</sub> solutions. Colloid Journal // – 2015. – V.77, 3. – P. 312-320.
- 13 Barany S., Mesaros R., Marcinova L., Skvarla J. Effect of polyelectrolyte mixtures on the electrokinetic potential and kinetics of flocculation of clay mineral particles // Colloids Surf. A. – 2011. – V.48 – P. 383-387.
- 14 Таубаева Р., Месарош Р., Мусабеков К., Барань Ш. Электрокинетический потенциал и флокуляция суспензий бентонита в растворах ПАВ, полиэлектролитов и их смесей. // Коллоид. журн. – 2015. – Т.77. – С.100-106.
- 15 Билялова С.М., Тусупбаев Н.К., Ержанова Ж.А., Мухамедилова А.М. Коллоидно-химические и флотационные характеристики полифункциональных реагентов // Комплексное использование минерального сырья. – 2017. – № 1. – С. 5-10.
- 16 Erzhanova Zh.A., Sulakvelidze N.V., Tussupbayev N.K., Bilyalova S.M., Kenzhaliyev B.K. Physicochemical and flotation characteristics of new foaming agent-svm produced from fusel oil //Complex Use of Mineral Resources. – 2016. – № 4. – P. 5-11.
- 17 Kenzhaliyev B.K., Berkinbayeva A.N., Sharipov R.H. Research of the Interacting Process of Copper-Base Alloys with Leaching Solutions under the Action of Different Physicochemical Factors // American

*Journal of Applied Sciences.* – 2015. – V. 12, 12. – P. 982-992. DOI:10.3844/ajassp.2015.982.992.

## REFERENCES

- 1 Bauman A. The problems of designing schemes of condensation and water processing plants. *Enrichment of ores.* **2016.** 3. 58-62. (in Russ).
- 2 Myagchenkov V. A., Proskurina V. E. *Sopolimery akrilamida s funktsiyey flokulyantov.* (Copolymers of acrylamide with function of flocculants). *Monografiya=Monograph,* Kazan: KSTU. **2011.** 296. (in Russ).
- 3 Musabekov K.B., Tussupbayev N.K. *Novye kompozitsionnyye flokulyanty* (New composite flocculants). *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya=Chemistry and chemical technology.* **2001.** 1. 113-137. (in Russ).
- 4 Concha F., Rulyov N.N, Laskowski J.S. Settling velocities of particulate systems 18: Solid flux density determination by ultra-flocculation. *International Journal of Mineral Processing.* **2012.** 104-105. 53-57. (In Eng).
- 5 Rulyov N. N., Kravchenko A. V. *Ul'traflokulyatsiya stokov gazoочистки metallurgicheskikh predpriyatiy.* (Ultralocality effluent gas cleaning of metallurgical enterprises). *Mineral processing: Scientific.-techne.ZB.* **2013.** 55(96). 232-237. (in Russ).
- 6 Esengaziev A. M., Syzdykov A. E., Musina M. M., Tussupbayev N. Serikova Z. *Osobennosti sgushcheniya suspenzii otval'nykh khvostov flotatsii metodom ul'traflokulyatsii* (Features of thickening of the slurry of tailings, the flotation method of ultraflocality). *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii Abishevskiyeh chteniya - 2016 "Innovatsii v kompleksnoy pererabotke mineral'nogo syr'ya". g,Almaty, 21-22 yanvarya 2016.* (Materials of the international scientific-practical conference Abishev readings-2016 "Innovations in complex processing of mineral raw materials". Almaty, 21-22 January 2016). **2016.** 236-240. (in Russ).
- 7 Barany S., Meszaros R., Kozakova I., Skvarla J. *Kinetika i mekhanizm flokulyatsii suspenziy bentonita i kaolina polielektrolitami i prochnost' obrazuyushchikhsya flokul* (Kinetics and mechanism of flocculation of bentonite and kaolin suspensions with polyelectrolytes and strength of flocs formed). *Kolloidnyy zhurnal=Colloid Journal.* **2009.** 71,3, 291-298. <http://dx.doi.org/10.1134/S1061933X09030016>.(in Russ).
- 8 Barany S., Szepesszentgyorgyi A. Flocculation of cellular suspensions by polyelectrolytes. *Advances in Colloid a. Interface Sci.* **2004.** 111. 117-129. (in Eng).
- 9 Barany S., Shilov V., Madai F. Effect of adsorbed polymers on electrophoresis of dispersed particles in strong electric fields. *Colloids and Surfaces A.* **2007.** 300. 353-358. (in Eng).
- 10 Gregory J., Barany S. Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures. *Adv.Colloid Interface Sci.* **2011.** 169. 1-12. (in Eng).
- 11 Barany S., Skvarla J. Effect of polyelectrolytes and polyelectrolyte mixtures on the electrokinetic potential of dispersed particles. 1. Electrokinetic potential of polystyrene particles in solutions of surfactants, polyelectrolytes and their mixtures. *Colloid Journal.* **2013.** 75. 147-151. (in Eng).
- 12 Novikova N.A., Golikova E. V., Molodkina L.M., Bareeva R. S. , Yanklovich M. A., Chernoberezhskii Yu. M. Aggregation stability of monodisperse silica sol in NaCl and BaCl<sub>2</sub> solutions. *Colloid Journal.* **2015.** 77.3. 312-320. (in Eng).
- 13 Barany S., Mesaros R., Marcinova L., Skvarla J. Effect of polyelectrolyte mixtures on the electrokinetic potential and kinetics of flocculation of clay mineral particles. *Colloids Surf. A.* **2011.** 48. 383-387. (in Eng).
- 14 Taubayeva R., Mesarosh R., Musabekov K., Baran S. *Elektrokineticheskiy potentsial i flokulyatsiya suspenziy bentonita v rastvorakh PAV, polielektrolitov i ikh smesey.* (Electrokinetic potential and flocculation of bentonite suspensions in solutions of surfactants, polyelectrolytes and their mixtures). *Colloid Journal.* **2015.** 77. 100-106. (in Russ).
- 15 Bilyalova S.M., Tussupbayev N.K., Erzhanova Zh.A., Muhkamedilova A.M. *Kolloidno-khimicheskiye i flotatsionnyye kharakteristiki polifunktsional'nykh reagentov.* (Colloid-chemical and flotation characteristics of multifunctional reagents). *Kompleksnoye ispol'zovaniye mineral'nogo syr'ya=Complex Use of Mineral Resources.* **2017.** 1. 5-10. (in Russ).
- 16 Erzhanova Zh.A., Sulakvelidze N.V., Tussupbaev N.K., Bilyalova S.M., Kenzhaliyev B.K. Physicochemical and flotation characteristics of new foaming agent-svim produced from fusel oil. *Complex Use of Mineral Resources.* **2016.** 4. 5-11. (in Eng).
- 17 Kenzhaliyev B.K., Berkinbayeva A.N., Sharipov R.H. Research of the Interacting Process of Copper-Base Alloys with Leaching Solutions under the Action of Different Physicochemical Factors. *American Journal of Applied Sciences.* **2015.** 12, 12. 982-992. DOI:10.3844/ajassp.2015.982.992. (in Eng).

Н. Қ. ТҮСІПБАЕВ<sup>1,2</sup>, Ж. А. ЕРЖАНОВА<sup>1</sup>, С. М. БІЛӘЛОВА<sup>1</sup>, Г. Ә. ТОЙЛАНБАЙ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Металлургия және кен байыту институты, Алматы, Қазақстан, \*e.mail: nesipbay@mail.ru

<sup>2</sup>Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан

## КВАРЦ СУСПЕНЗИЯСЫН ӘРТҮРЛІ ЗАРЯДТАЛҒАН СУПЕРФЛОКУЛЯНТТАР ҚАТЫСЫНДА ФЛОКУЛЯЦИЯЛАУ ҮРДІСІ

**Түйіндеме.** Кварц суспензиясының бөлшектерінің агрегаттану дәрежесі мен зарядтарына катион мен анионды суперфлокулянттардың сондай-ақ, олардың бинарлы қоспаларының әсері зерттелінді. Суспензияға берілетін реагенттердің саны, флокулянттар зарядының тығыздығы, жүйеге берілетін қоспа компоненттерінің енгізу реті өзгертілді. Анионды флокулянтты қосқанда теріс зарядталған полимерлі сегменттердің иондарының теріс зарядты кварцтың бетіне адсорбциялану әсерінен кулондық емес күш арқылы  $\zeta$ -потенциалдың теріс мәндері екі есе өсетіні байқалды. Катионды флокулянтты қосқанда түйіршіктердің теріс мәні анағұрлым төмендейді де олардың заряд таңбасының өзгеретіндігі көрсетілді. Анионды және катионды флокулянттардың қоспалары қатысында, олардың құрамы мен суспензияға берілетін компоненттердің ретіне тәуелсіз, түйіршіктердің  $\zeta$ -потенциалы теріс болады әрі ол тек анионды флокулянттарды адсорбциялайтын түйіршіктерге тән. Қосылатын флокулянттар қоспасының мөлшері артқан сайын флокуляция жылдамдығы және түзілген флокулалардың өлшемі артады, бірақ әрі қарай қоспаның концентрациясы артылса агогаттардың өлшемдері азаяды. Анионды және катионды флокулянттардың зарядталған қоспаларында флокуляциялау әсерінің синергизмі байқалды. Бұл әсер оң зарядталған полимерлі сегменттері бар флокулянт пен бірнеше рет артық мөлшерде болатын теріс зарядталған сегменттері бар флокулянт қоспасында байқалатыны көрсетілген. Байқалған заңдылықтар қоспадағы адсорбциялық қабаттың құрылымының ерекшелігіне байланысты яғни, бет қабатында сан-алуан тиісуден тұратын жұқа қабатты катионды полимерлі тізбектер мен анионды флокулянттың ұзындалған қабатында (макромолекуланың ұзын ілмек тәріздес және құйыршық сияқты түрлерінде) бір уақытта орнығуының арқасында ұзын қабатта катионды полимердің қабаты "еніп" кеткендей болады. Анионды және катионды флокулянттардың ерітінділерінің қоспасында электркинетикалық потенциалдың мәндері және бөлшектердің агрегаттануы (полимерлік көпіршелер түзілу механизмі бойынша) алдымен, анионды полимердің адсорбциялану мәндерімен анықталады.

**Түйін сөздер:** катионды и анионды суперфлокулянттар, флокуляция, агрегаттану, электркинетикалық потенциал.

N. K. TUSSUPBAYEV<sup>1,2</sup>, ZH. A. ERZHANOVA<sup>1</sup>, S. M. BILYALOVA<sup>1</sup>, G. A. TOILANBAI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Almaty, Kazakhstan, \*e.mail: nesipbay@mail.ru

<sup>2</sup>Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan

## FLOCCULATION OF A SUSPENSION OF QUARTZ IN THE PRESENCE OF SUPER FLOCCULANTS OF DIFFERENT CHARGE

**Abstract.** The influence of cationic and anionic superprocesses and their binary mixtures on the degree of aggregation and the charge of particles of a suspension of quartz. Varied the amount entered in the suspension of the specified reagents, the charge density of the flocculants, the order of introduction of mixture components in the system. The addition of anionic flocculant causes a twofold increase in the potential due to adsorption of negatively charged ions of polymer segments on the negatively charged surface of quartz particles due to non-Coulomb forces. It is shown that the addition of cationic flocculant leads to a significant decrease in the negative values of the particles and a change in the sign of their charge. In the presence of mixtures of anionic and cationic flocculants, regardless of their composition and the order of introduction of the components into the suspension, the particles acquire a negative potential characteristic of the particles adsorbing only anionic flocculant. With an increase in the amount of the added mixture, the flocculation rate and the size of the resulting flocs increase, while a further increase in the concentration of these mixtures causes a decrease in the size of the aggregates. For mixtures of charged anionic and cationic flocculants, the synergism of flocculant action is observed. This effect was observed even for mixtures with multiple excess of negatively charged segments compared to positively charged ones. The observed regularities are explained by the peculiarities of the structure of adsorption layers of flocculant mixtures by the coexistence of a thin layer of adsorbed cationic polymer chains with a large number of contacts with the surface and an extended layer of anionic flocculant (long loops and tails of macromolecules), in which a layer of cationic polymer is "hidden". The electrokinetic potential and the ability of particles to aggregate (by the mechanism of formation of polymer bridges) in solutions of mixtures of anionic and cationic polyelectrolytes is determined, first of all, by the adsorption value of anionic polymer.

**Key words:** cationic and anionic superfluously, flocculation, aggregation, Zeta potential.

Поступила 17.08.2018.