

УДК 669.71:622.023

*БОЧКОВ НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ, исполнительный директор,
nbochkov@yandex.ru*

*ООО «Дорожно-передвижная механизированная колонна Ачинская»,
662153, г. Ачинск, ул. Южная Промзона, квартал V, стр. 12*

*АЛГЕБРАИСТОВА НАТАЛЬЯ КОНСТАНТИНОВНА, канд. техн. наук,
Algebraistova@mail.ru*

Сибирский федеральный университет,

660025, г. Красноярск, пр. Красноярский рабочий, д. 95

*ШЕПЕЛЕВ ИГОРЬ ИННОКЕНТЬЕВИЧ, докт. техн. наук, директор,
Ekoing@mail.ru*

*Научно-исследовательская организация ООО «ЭКО-Инжиниринг»,
662150, г. Ачинск, ул. Южная Промзона, квартал XII, стр. 1*

*ЖИЖАЕВ АНАТОЛИЙ МИХАЙЛОВИЧ, канд. техн. наук,
зав. лабораторией,*

zhyzhaev@icct.ru

Институт химии и химической технологии СО РАН,

660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 24

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОФОБНОСТИ АКТИВИРОВАННОГО МИНЕРАЛЬНОГО ПОРОШКА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЕННОЙ ФЛОТАЦИИ

В работе предлагается новая методика определения степени гидрофобности активированного минерального порошка с применением пенной флотации. Показано, что направленное изменение природы поверхности минеральных порошков возможно в результате их физико-химической активации анионоактивными ПАВ из отходов производства, которые способны взаимодействовать с минеральной частью материалов и изменять их гидрофобные свойства. Предлагаемая методика определения степени гидрофобности минеральных порошков позволяет получить за сравнительно короткое время количественный показатель гидрофобности поверхности минерального порошка, что может обеспечить более эффективное ее применение на практике.

Ключевые слова: минеральный порошок; активирующая смесь; пенная флотация; гидрофобность; пенообразователь; смесь жирных кислот.

NIKOLAI N. BOCHKOV, Executive Director,

nbochkov@yandex.ru

ООО 'Achinsk Mobile Mechanical Department',

12, Yuzhnaya Promzona Str., 662153, Achinsk, Russia

NATAL'YA K. ALGEBRAISTOVA, PhD,

algebraistova@mail.ru

Siberian Federal University,

79, Svobodnyi Ave., 660041, Krasnoyarsk, Russia

IGOR I. SHEPELEV, DSc, Director,

Ekoing@mail.ru

ООО 'ECO-Engineering',

*1, Yuzhnaya Promzona Str., 662150, Achinsk, Russia
ANATOLII M. ZHIZHAEV, PhD, Head of Laboratory,
zhyzhaev@icct.ru
Institute of Chemistry and Chemical Engineering SB RAS,
50, Akademgorodok, 660036, Krasnoyarsk, Russia*

HYDROPHOBIC BEHAVIOR OF ACTIVATED MINERAL POWDER WITH FOAM FLOTATION

The paper describes the new technique of determining activated mineral powder hydrophobic coefficient with the use of foam flotation. The directed change of the mineral powder surface is possible as a result of physicochemical activation by anionic SAS taken from industrial wastes that can intensively interact with the mineral part of materials and modify their hydrophobic behavior. The suggested technique allows rather a quick determination of the hydrophobic coefficient for the powder surface that will provide its efficient use.

Keywords: mineral powder; activator; foam flotation; hydrophobic behavior; foaming agent, fatty acid mixture.

Повышение качества дорожно-строительных материалов, входящих в состав асфальтобетона, является важным условием повышения эффективности дорожного строительства. Развитие дорожного строительства может быть обеспечено за счет широкого применения в технологии производства местных дорожно-строительных материалов, вторичного сырья, техногенных продуктов и отходов промышленного производства [1–2]. Такого рода строительные материалы зачастую не отвечают требованиям действующих стандартов на традиционно применяемые материалы и в естественном виде представляют собой некондиционное минеральное сырье.

Одним из важных компонентов асфальтобетона является минеральный порошок (МП), который в настоящее время в Сибирском регионе получают преимущественно путем измельчения известняков. Одним из путей активации минеральных порошков является технология физико-химической активации их поверхности, осуществляемая поверхностно-активными веществами в процессе помола. Активация минеральной составляющей смеси влияет на факторы структурообразования асфальтобетона, что свидетельствует о необходимости более пристального изучения физико-химических процессов и процессов смачивания, протекающих на поверхности минерального порошка.

Фундаментальные исследования, проведенные академиком П.А. Ребиндером, послужили основой современных представлений о структурообразовании в битумо-минеральных смесях. Однако разработанный им способ определения гидрофобности минеральных твердых тел на основе измерения краевого угла смачивания не может быть применен к оценке гидрофобности порошкообразных материалов [3].

В настоящее время определение гидрофобности минерального порошка на практике в основном осуществляется методом плёночной флотации¹, кото-

¹ ГОСТ Р 52129–2003. Порошок минеральный для асфальтобетонных и органоминеральных смесей. Технические условия / разработан ФГУП «Союздорнии» и ГП «Росдорнии»; введ. 01.10.2003 г.

рый предусматривает заполнение стеклянного стакана дистиллированной водой на 50 мм ниже края и погружение в него минерального порошка. На поверхность воды в стакане сыпают минеральный порошок со шпателя легким постукиванием по его краю и оставляют в покое на 24 ч. Порошок считают гидрофобным, если он за это время не осядет на дно и не будет наблюдаться видимого смачивания порошка водой. Процесс оценки гидрофобности минерального порошка в данном случае определяется только качественно, без получения количественного показателя степени гидрофобности активированного минерального порошка.

Настоящие исследования были проведены с целью оценки практической реализации нового метода определения гидрофобности активированного минерального порошка, разработанного авторами.

Методика исследований предусматривала изучение гидрофобных свойств минеральных порошков, обработанных активирующей смесью на основе поверхностно-активного вещества (ПАВ), с применением пенной флотации. Флотирuemость различных минералов зависит от способности их поверхности смачиваться водой. При этом одни минералы в тонкоизмельченном состоянии в водной среде не смачиваются водой, прилипают к вводимым в воду пузырькам воздуха и всплывают с ними на поверхность, другие минералы не смачиваются водой, не прилипают к пузырькам воздуха и остаются в объеме пульпы [3]. Столкновение пузырьков с минеральными частицами при флотации обычно происходит при движении пузырьков снизу вверх, когда частица под действием силы тяжести падает, или при движении частицы вверх, когда поднимающийся пузырек движется с большей скоростью и сталкивается с ней. После столкновения происходит разрыв водной прослойки между ними. Минеральная частица огибает пузырек, толщина водной прослойки между ними постепенно уменьшается. Если поверхность минерала плохо смачивается, то прослойка воды неустойчива и, достигнув малой толщины, разрывается самостоятельно, но не до конца. Оставшаяся тонкая устойчивая пленка не препятствует прилипанию частицы минерала к пузырьку. На гидрофобной поверхности частицы водная прослойка, достигшая минимальной толщины, при которой она становится термодинамически неустойчивой, разрывается мгновенно, скачкообразно, этот момент и соответствует элементарному акту прилипания частицы к пузырьку [3]. Причем на участке прилипания частицы к пузырьку в пределах площади прилипания остается тонкая пленка воды, являющаяся новой фазой, принципиально отличной по своим свойствам от свойств объемной жидкости. Если поверхность минеральной частицы будет достаточно гидрофильной, то водная прослойка между частицей и пузырьком будет толстой и термодинамически устойчивой, поэтому краевой угол будет небольшим и комплекс минерал-пузырёк не будет образован. Образование начальной площади прилипания на минеральных частицах облегчается, когда микропузырьки воздуха образуются непосредственно на поверхности минерала. Затем крупный пузырек сливается (коалесцирует) с этими мелкими пузырьками и использует имеющуюся под ними площадь прилипания. Предполагается, что образование на поверх-

ности гидрофобных частиц микропузырьков воздуха способствует удалению гидратной пленки с поверхности минералов [4].

Для исследований гидрофобных свойств с применением пенной флотации в качестве минерального порошка использовали измельченную известняковую породу Мазульского известнякового рудника. Известняк Мазульского известнякового рудника является горной породой мелкозернистой кристаллической структуры, серого и темно-серого цвета (встречается белого цвета). Химический состав минерального порошка из известняка приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав минерального порошка из известняка

Компонент	Содержание, %
Потери при прокаливании	43,83
SiO ₂	0,34
Al ₂ O ₃	0,05
Fe ₂ O ₃	0,52
CaO	54,35
MgO	0,65
K ₂ O	0,04
Na ₂ O	0,05
SO ₃	0,05

Согласно проведенному рентгенофазовому анализу основной минерал известняка Мазульского рудника – кальцит (CaCO₃, $d = 3,86; 3,03; 1,912 \text{ \AA}$, JCPDS, 47-1743). В подчиненных количествах (до 10 % от основной фазы) присутствуют кварц (SiO₂, $d = 4,26; 3,34; 1,818 \text{ \AA}$, JCPDS, 5-490), доломит (CaMg(CO₃)₂, $d = 2,89; 2,20; 2,01 \text{ \AA}$, JCPDS, 36-426) и каолин (Al₂Si₂O₅(OH)₄, $d = 7,19; 3,59; 1,47 \text{ \AA}$, JCPDS, 6-201). Отмечено также наличие небольших количеств клинохлора ((Mg,Al)₆(Si,Al)₄O₁₀(OH)₈, JCPDS, 16-351) и гриналита (Fe₃(Si₂O₅)(OH)₄, JCPDS, 39-337).

Мазульское месторождение известняков ОАО «РУСАЛ Ачинск» разрабатывается по транспортной системе с перемещением вскрышных пород во внешние отвалы. Кондиционный известняк автосамосвалами доставлялся в отделение дробления известняка Ачинского глиноземного комбината. Для добычи известняка применялась углубочная поперечная однобортная система разработки с перемещением пород вскрыши во внешние и внутренние отвалы. Дробленая известняковая порода (щебень) транспортировалась на промплощадку кирпичного завода ООО «ДПМК Ачинская», которая в последующем измельчалась в шаровой двухкамерной мельнице типа 1456А УЗ с рабочим объемом 8 м³, производительностью 8 т/ч, максимальной массой мелющих тел 11 т. Физико-механические свойства и зерновой состав щебня, применяемого для производства минерального порошка, соответствовал требованиям ГОСТ 8267–93. Гранулометрический состав минерального порошка соответствовал ГОСТ Р 52129–2003. Для проведения лабораторных исследований по определению гидрофобности отбирали представительную пробу минеральных порошков, которую затем обрабатывали активирующим реагентом

и подвергали флотации в механической флотационной машине. В качестве реагентов – активаторов минерального порошка применяли различные отходы производства. В процессе производства масложировой продукции на различных стадиях образуются многочисленные жировые отходы и побочные продукты, которые имеют определенную ценность и не используются в промышленных масштабах. Особенно это относится к жиропереработке (соапсток светлых масел, жирные отбельные глины, погоны дезодорации, фосфатиды, кальциевые соли жирных кислот). Одним из активирующих реагентов в лабораторных опытах по флотации минерального порошка нами была использована смесь жирных кислот растительного происхождения марки ЖК-1 (погоны дезодорации). Погоны дезодорации являются жидким отходом щелочной нейтрализации процесса дезодорации растительных масел. Дезодорация представляет собой конечную стадию процесса рафинации и имеет своей целью получение совершенно обезличенных по вкусу и запаху жиров, а также полное удаление из них пестицидов и 3,4-бензпирена. Щелочная нейтрализация проводится при высоком кислотном числе масла, более 1,5 мг КОН/г. Данные отходы содержат в себе: жиры (сложные эфиры трёхатомного спирта – глицерина и высших карбоновых кислот) с массовой долей до 15–25 %; жирные кислоты в виде солей натрия (мыл) – до 12,5 %, фосфолипиды, воду. В качестве другого активирующего реагента – гидрофобизатора поверхности минерального порошка был применен пенообразователь марки ПО-6, который имел в своем составе водный раствор углеводородных синтетических анионных поверхностно-активных веществ (солей сульфокислот) со стабилизирующими добавками и также являлся отходом производства, т. к. срок его годности истек.

Технологические исследования по пенной флотации минерального порошка выполняли на флотомашине МФ 189 ФЛ с объемом камеры 0,3 дм³, время флотации – до истощения пены. Применяемая в лабораторных исследованиях флотационная машина марки МФ 189 ФЛ предназначена для проведения исследований обогатимости руд цветных, черных металлов и других полезных ископаемых методом пенной флотации, но в данном случае использовалась в экспериментах по пенной флотации активированных минеральных порошков. Техническая характеристика флотомашин 189 ФЛ представлена в табл. 2.

Таблица 2

Технические характеристики флотомашин 189 ФЛ

Вместимость камеры, дм ³	0,05; 0,1; 0,2; 0,3
Диаметр импеллера, мм	28
Частота вращения импеллера, с ⁻¹	31; 42,5; 50; 64,5
Количество воздуха, засасываемого импеллером при наибольшей частоте вращения, дм ³ /с, не менее	0,02
Частота вращения пеногона, с ⁻¹	0,25
Масса, кг	18,5

Эффективность реагентов ПАВ оценивали по выходу гидрофобной фракции (пенного продукта), при этом учитывали расход этого реагента при активации минерального порошка. Остальные показатели пенной флотации и работы флотомашин оставляли постоянными при флотации активированного и неактивированного минерального порошка.

Определение гидрофобности активированного минерального порошка с применением пенной флотации осуществляли следующим образом. Измельченную пробу исследуемого минерального порошка массой 50 г подавали в камеру лабораторной флотомашин. Для лабораторных экспериментов применяли камеру флотомашин с объемом 0,3 дм³. Включали флотомашину и осуществляли флотацию. Во флотокамеру дозировали реагент-гидрофобизатор ПАВ (смесь жирных кислот марки ЖК-1 или пенообразователь ПО-6). Флотацию неактивированного и активированного минерального порошка вели до истощения пены. Отношение твердого к жидкому в пульпе при флотации составляло Т : Ж = 1:4. Температуру пульпы поддерживали около 20 °С. Пенные продукты флотации сушили на плите электрической Abat ЭП-6П до сухого состояния при температуре 100 °С.

Эксперименты по флотируемости минерального порошка показали, что структура пены при флотации реагентом-пенообразователем ПО-6 (рис. 1) была мелкопузырчатая, но более объемная и насыщенная в сравнении с пеной реагента-гидрофобизатора ЖК-1 на протяжении всего времени флотации.



Рис. 1. Структура пены при флотации с пенообразователем ПО-6

Скорость флотации реагентом смесь жирных кислот марки ЖК-1 выше, структура пены (рис. 2) в первые минуты флотации более объемна и насыщена минеральным порошком, по сравнению с флотацией с использованием пенообразователя ПО-6, однако при дальнейшей флотации пена быстро истощается, и время флотации при этом сокращается.



Рис. 2. Структура пены с добавками смеси жирных кислот ЖК-1

Отмечено, что окраска пены сфлотированного минерального порошка с применением смеси жирных кислот более темная, чем с использованием в качестве ПАВ пенообразователя ПО-6.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что гидрофобность поверхности активированного минерального порошка влияет на выход пенного продукта при флотации. При этом время флотации минерального порошка для каждого исследуемого реагента разное. Флотация активированного минерального порошка с применением реагентов-гидрофобизаторов (ЖК-1 и ПО-6) осуществлялась в среднем от 0,2 до 0,5 ч, общее время определения степени гидрофобности минерального порошка с учетом флотации, сушки пенного продукта и выполнения расчетов составило от 0,6 до 0,9 ч.

Полученные результаты по флотации минерального порошка представлены в табл. 3.

Масса пенного продукта при использовании исследуемых реагентов-гидрофобизаторов имела наибольшие значения при расходе ПАВ 1,0–2,0 % от массы МП. Вместе с тем отмечено, что неактивированный порошок частично гидрофобизирован и при его флотации масса пенного продукта составляла 34,1 г.

Проведенные исследования по флотации минерального порошка помогли выявить взаимосвязь гидрофобности минеральной поверхности с выходом пенного продукта при последующей флотации. Для определения степени гидрофобности активированного минерального порошка целесообразно рассмотреть физические основы флотационного процесса.

Таблица 3

**Зависимость выхода пенного продукта при флотации МП
от расхода ПАВ**

№ опыта	Условия проведения флотации МП	Расход ПАВ при флотации, %	Выход пенного продукта при флотации МП, г
1	Флотация неактивированного МП	0	34,1
2	Флотация активированного МП с использованием пенообразователя ПО-6	0,25	36,5
		0,5	38,4
		1,0	39,6
		1,5	40,3
		1,75	40,4
		2,0	40,6
		2,5	39,7
3	Флотация активированного МП с использованием смеси жирных кислот ЖК-1	0,25	38,9
		0,5	41,9
		1,0	45,7
		1,5	46,5
		1,75	46,8
		2,0	47,5
		2,5	42,2

В развитие проведенных ранее в Институте «Механобр» исследований по флотации [4] целесообразно было определить критерий вероятности закрепления минеральной частицы к пузырьку воздуха во флотационной камере. Процесс столкновения минеральных частиц с пузырьком характеризуется коэффициентом столкновения E , величина которого определяется как отношение массы частиц, столкнувшихся с пузырьком, к массе всех частиц, которые попали бы на поверхность пузырька при максимальной гидрофобизации их поверхности. Применяемый в физике флотации коэффициент флотации E_1 определяется как отношение массы частиц, сфлотированных одним пузырьком, к массе частиц, которые бы столкнулись с поверхностью пузырька. Вероятность закрепления частиц на пузырьке W определяется равенством

$$W = E_1/E. \quad (1)$$

Для оценки опытов по флотации в ряде случаев определяют величину безразмерной скорости флотации минералов K как отношение удельной скорости флотации $(1/M) \times (dM_c/dt)$ к удельному расходу воздуха Q/V [Там же]:

$$K = (1/M) \times (dM_c/dt) \times V/Q, \quad (2)$$

где M – масса частиц во флотокамере, г; M_c – масса частиц в концентрате, г; Q – расход воздуха, см³/с; V – объем камеры, см³; t – время, с.

Вместе с тем на показатели флотации влияют и другие факторы (характер измельчения минерального порошка, дисперсность воздушных пузырьков и расход воздуха при флотации, скорость импеллера флотомашины), но т. к. эти факторы при флотации неактивированного и активированного минераль-

ного порошка оставляли постоянными, они не учитывались нами в расчетах определения степени гидрофобности минерального порошка.

Учитывая вышеизложенное, нами для определения количественного показателя степени гидрофобности активированного минерального порошка было предложено использовать выход пенного продукта:

$$\Gamma = M_1/M, \quad (3)$$

где M_1 – масса сфлотированного минерального порошка, г; M – общая масса исследуемого минерального порошка, направляемого во флотокамеру, г.

Полученные значения степени гидрофобности минерального порошка, рассчитанные с помощью выражения (3), подтверждаются показателями флотации при различном расходе реагента-гидрофобизатора. Изменение степени гидрофобности, определенной на основе показателей пенной флотации для двух реагентов-гидрофобизаторов, приведено на рис. 3.

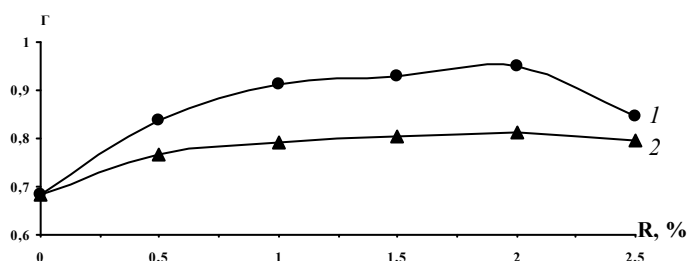


Рис. 3. Изменение степени гидрофобности МП в зависимости от расхода ПАВ: 1 – смесь жирных кислот ЖК-1; 2 – пенообразователь ПО-6

Как видно из рис. 3, степень гидрофобности активированного минерального порошка, определяемая как выход пенного продукта при флотации, повышается с увеличением расхода ПАВ в пределах от 1,0 до 2,0 % масс. Увеличение расхода ПАВ до 2,5 % масс. несколько снижает степень гидрофобности активированного минерального порошка, что объясняется большей толщиной пленки реагента-активатора на поверхности минерального порошка, которая нарушает просачивание воздуха между частицами порошка и, соответственно, переводит эти минеральные порошки из сыпучих систем в связанные.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- направленное изменение природы поверхности минеральных порошков возможно в результате их физико-химической активации анионоактивными ПАВ из отходов производства, которые способны взаимодействовать с минеральной частью материалов и изменять их гидрофобные свойства;

- эксперименты по пенной флотации активированных минеральных порошков показали, что по выходу пенного продукта можно определять количественное значение степени гидрофобности минерального порошка;

– на изменение степени гидрофобности минерального порошка влияет расход реагента-активатора.

– предлагаемая методика определения степени гидрофобности минеральных порошков позволяет получить за сравнительно короткое время количественный показатель гидрофобности поверхности минерального порошка, что может обеспечить более эффективное ее применение на практике для определения оптимального расхода реагента-гидрофобизатора.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Шепелев, И.И.* Применение отходов глиноземного производства с целью улучшения эксплуатационных свойств дорожных смесей» / И.И. Шепелев, А.М. Жижаев, Н.Н. Бочков // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2015. – № 1. – С. 182–193.
2. *Шепелев, И.И.* Химико-технологические особенности ресурсосберегающих процессов при утилизации твердых отходов металлургического производства / И.И. Шепелев, Н.Н. Бочков, Н.В. Головных, А.Ю. Сахачев // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58. – Вып. 1. – С. 81–86.
3. *Абрамов, А.А.* Флотационные методы обогащения. 3-е изд., перераб. и доп. / А.А. Абрамов. – М. : Изд-во МГУ «Горная книга», 2008. – 710 с.
4. *Некоторые новые направления* в области исследования химических и физических основ флотации /Л.А. Артамонова, О.С. Богданов, М.Ф. Емельянов [и др.] // Сборник «Современное состояние и перспективы развития теории флотации». – М. : Изд-во Наука, 1979. – С. 133–149.

REFERENCES

1. *Shepelev I.I., Zhyzhaev A.M., Bochkov N.N.* Primenenie otkhodov glinozemnogo proizvodstva s tsel'yu uluchsheniya ekspluatatsionnykh svoystv dorozhnykh smesey [Using of alumina plant wastes for improving mixture operating properties]. *Vestnik TSUAB*. 2015. No. 1. Pp. 182–193 (rus)
2. *Shepelev I.I., Bochkov N.N., Golovnykh N.V., Sakhchev A.Yu.* Khimiko-tekhnologicheskie osobennosti resursoberegayushchikh protsessov pri utilizatsii tverdykh otkhodov metallurgicheskogo proizvodstva [Chemical-technological features of resource-saving processes for metallurgical solid waste utilization]. *News of Higher Educational Institutions. Chemistry and Chemical Technology*. 2015. V. 58. Pp. 81–86. (rus)
3. *Abramov A.A.* Flotatsionnye metody obogashcheniya [Flotation methods of processing]. Moscow : Gornaya kniga Publ., 2008. 710 p. (rus)
4. *Artamonova L.A., Bogdanov O.S., Emel'yanov M.F., et al.* Nekotorye novye napravleniya v oblasti issledovaniya khimicheskikh i fizicheskikh osnov flotatsii [Some new investigations of chemical and physical flotations]. *Sbornik 'Sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya teorii flotatsii'* Moscow : Nauka Publ., 1979. Pp. 133–149. (rus)