

А.В. Артемьев

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФЛОКУЛЯНТОВ ПРИ ПОДГОТОВКЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОД ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ*

Рассмотрен вопрос использования технологических вод в формировании оборотной воды за счет их очистки с помощью флокулянтов. Рассмотрен широкий ряд органических флокулянтов анионного, катионного и неионогенного типа как отдельно, так и совместно с неорганическими солями Na_2CO_3 и Na_3PO_4 . Показана возможность достижения оптимальных показателей по содержанию взвешенных частиц и катионов кальция в сливе сгустителя апатитового концентрата и в скрубберной воде. Такой способ очистки позволит не сбрасывать жидкие фазы некоторых операций в хвостохранилище и сократить площади, занимаемые отходами производства, тем самым снизит экологическую нагрузку на окружающую среду.

Ключевые слова: водоподготовка, флокулянты, апатит-нефелиновые руды, очистка сточных вод.

DOI: 10.25018/0236-1493-2017-7-0-203-210

В настоящее время использование оборотного водоснабжения в горно-перерабатывающей отрасли является обязательным условием для работы обогатительных фабрик. Однако, наряду с неоспоримыми преимуществами, применение водооборота имеет ряд проблем, оказывающих отрицательное влияние на технологический процесс. При использовании оборотных вод для флотации апатит-нефелиновых руд Хибинского массива особую роль играет ионный состав воды. Этот состав определяется реагентами, применяемыми при флотации, растворимостью минералов в технологических процессах и химическими реакциями, происходящими в хвостохранилищах. Например, при внедрении

оборотного водоснабжения на АНОФ-2 уже при 45%-ном водообороте было отмечено накопление ионов SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ и их отрицательное влияние на флотацию. Практически это выразилось в снижении селективности действия реагентов-собирающих, снижении скорости флотации, увеличении пенообразования, изменении структуры пены и повышении ее устойчивости, что приводило к существенному снижению технологических показателей флотации и обезвоживания [1].

Установлено, что основными компонентами оборотной воды являются катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , K^+ , Na^+ и анионы Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SiO_3^{2-} , а также шламы и органические компоненты [1]. Пример состава оборотных вод пред-

* Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 17-77-20055.

Таблица 1

Состав оборотных вод обогатительных фабрик, перерабатывающих апатит-нефелиновые руды Хибинского массива

Объект	Компоненты, мг/л						
	pH	взв	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻
АНОФ-2	8,9	780	15,8	1,2	346,0	9,2	174,3
АНОФ-3	8,6	225	11,2	1,3	105,0	0,9	143,7

приятый, перерабатывающих апатит-нефелиновые руды, представлен в табл. 1.

Для очистки технологических вод с целью их дальнейшего применения на обогатительных фабриках используют хвостохранилища, где происходит осветление под действием гравитационных сил. Однако для достижения равновесия процессов, протекающих в хвостохранилище, требуется значительное время и объемы пруда отстойника (в несколько миллионов кубических метров). Это приводит к тому, что накопители отходов обогащения занимают площади в десятки квадратных километров.

В настоящее время большой интерес для горнопромышленных предприятий представляет повышение технологической эффективности и экологической безопасности переработки руд за счет вовлечения в процесс предварительно очищенных технологических вод обогатительной фабрики без сброса их в хвостохранилище. Технологические воды обогатительного производства, которые могут быть использованы в процессе внутризаводского водооборота (скрубберная вода, оборотная вода, слив сгустителя концентрата и т.п.) характеризуются высоким содержанием взвешенных веществ и водорастворимых солей, оказывающих негативное влияние на флотационный процесс.

Как показала практика работы предприятий, из всех компонентов оборотных вод наибольшее влияние на изменение поверхностных свойств минералов, входящих в состав апатит-нефелиновых руд, оказывают взвешенные вещества

и катионы Ca²⁺. Минералогический анализ взвешенных веществ из оборотной воды АНОФ-2 показал [2], что они представлены полевыми шпатами и нефелином (до 40%), гидрослюдами (до 43%), апатитом (до 6%), эгирином, титаномагнетитом и сфеном (до 15%). Крупность взвешенных веществ обычно находится в диапазоне 0,1—300 мкм, т.е. от грубодисперсных до коллоидных частиц. Отрицательное воздействие шламов на процесс флотации заключается в сорбции на себя собирателя, изменении ионного состава пульпы и загрязнении апатитового концентрата за счет механического выноса шламов в пену [3]. Изучение влияния катионов Ca²⁺ на флотацию апатита показало, что они взаимодействуют с мылами жирных кислот с образованием труднорастворимых солей в виде коллоидно-дисперсных образований, снижают ККМ собирателей. При флотации они активируют поверхность минералов, вызывая нарушение селективности процесса, и приводят к ухудшению качества концентрата [4].

Выполненными ранее работами доказано, что предельное значение содержания ионов кальция во флотационной воде не должно превышать 20 мг/л [5]. По опыту работы обогатительных фабрик, перерабатывающих апатит-нефелиновые руды, оптимальное количество взвешенных — до 900 мг/л. Таким образом, для вовлечения в процесс слива сгустителя апатитового концентрата и скрубберной воды требуется дополнительная их очистка с целью уменьшения содержания ионов кальция и взвешенных веществ.

Существует много способов очистки воды от ионов кальция. Почти все эти способы основаны на образовании труднорастворимых соединений и выделении их с помощью осаждения или фильтрации. Широко известен содово-известковый способ снижения содержания кальция в воде, основанный на форме нахождения карбонатных ионов в растворе. Недостатком данного метода является то, что на практике этот процесс требует длительного времени выдерживания в отстойниках. При термохимических способах, осуществляемых при температуре около 100 °С, процессы протекают быстрее, а флоккулы образуются более интенсивно, что освобождает от применения коагулянтов. Однако использование такого способа ограничивается применением для специальных нужд по экономическим соображениям [6].

Обработка промышленных сточных вод коагулянтами и флокулянтами — известный метод очистки воды от грубодисперсных и коллоидных загрязнений. Несмотря на то, что органические флокулянты уже давно применяются в процессах водоподготовки ГПК [7, 8], масштабы их применения не соответствуют их важным технологическим преимуществам — высокой эффективности, низким расходам, отсутствию коррозионных свойств и вторичных загрязнений воды сульфатами, хлоридами, ионами железа и алюминия [9, 10].

В настоящее время отечественными и зарубежными фирмами предлагается обширный ассортимент флокулянтов, отличающихся молекулярной массой, природой и количеством ионогенных групп, товарной формой. В этой связи выбор наиболее эффективного флокулянта для

Таблица 2

Характеристика слива сгустителя, скрубберной и оборотной вод и смеси на их основе

	Содержание Ca ²⁺ , мг/л									
Дата	19.05	26.05	08.06	14.06	06.09	20.09	29.09	18.10	24.10	01.11
Слив сгустителя	40,6	76,5	105,0	69,0	69,5	28,09	53,4	48,8	84,9	75,3
Скрубберная вода	19,5	19,6	7,0	10,2	6,24	14,44	9,2	20,2	15,6	20,8
Оборотная вода	13,2	13,4	12,0	16,7	18,22	14,87	9,6	12,1	15,6	19,4
Смешанная вода	25,1	35,7	44,0	21,2	18,37	18,37	25,7	28,9	41,7	40,6
	Содержание взвешенных веществ, г/л									
Дата	19.05	26.05	08.06	14.06	06.09	20.09	29.09	18.10	24.10	01.11
Слив сгустителя	100,6	46,4	1,13	87,74	2,34	29,14	65,36	18,12	87,13	48,61
Скрубберная вода	2,3	2,2	4,91	3,29	2,25	2,21	2,71	2,46	3,48	2,99
Оборотная вода	1,5	1,9	4,57	2,46	1,72	1,52	1,25	2,29	3,25	2,80
Смешанная вода	41,62	23,86	3,64	51,27	2,03	12,01	25,55	9,37	34,38	19,82

Таблица 3

Флокулянты, применяемые в исследованиях

Класс реагентов	Наименование	Степень ионности	Фирма-производитель
Анионные флокулянты	AN 956 SH	высокая	SNF
	AN 934 SH	высокая	SNF
	AN 923 SH	средняя	SNF
	AN 912 SH	очень низкая	SNF
	Praestol 2530	средняя	Solenis
	9601PULV	высокая	Nalco
Катионные флокулянты	FO 4700 SH	высокая	SNF
	FO 4400 SH	средняя	SNF
	FO 4240 SH	низкая	SNF
	CB 190	низкая	SNF
	ВПК-402	средняя	Россия
Неионогенные флокулянты	Magnafloc 351	—	BASF
	FA 920 SH	—	SNF
Органические коагулянты	FL 4540	—	SNF
	8190	—	Nalco
	8103 PLUS	—	Nalco
	T-53	—	SNF

каждого конкретного случая очистки воды и обработки осадка требует проведения длительных и трудоемких исследований.

В настоящей статье рассмотрена возможность очистки с помощью флокулянтов технологических вод предприятия, перерабатывающего апатит-нефелиновые руды, с целью их дальнейшего использования при флотации без длительного отстаивания в хвостохранилище.

Исследования проводили на смешанной воде, сформированной из жидких фаз различных технологических операций и оборотной воды обогатительной фабрики «Олений Ручей» в следующем соотношении: скрубберная вода — 40%, слив сгустителя — 37%, оборотная вода — 23%. В табл. 2 приведена характеристика нескольких проб технологических вод, отобранных на протяжении полугода.

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что состав смешанной воды в исследуемом временном интервале варьировался в широких пределах ввиду нестабильного состава ее составляющих. Высокие значения концентрации ионов кальция наблюдаются в сливе апатитового сгустителя и скрубберной воде, получаемой при улавливании тонких фракций апатитового концентрата в процессе сушки. Это объясняется тем, что в этих операциях создаются условия для частичного растворения апатита.

Для выбора оптимальных как с технологической, так и с экономической точек зрения реагентов был исследован широкий ряд отечественных и зарубежных флокулянтов и коагулянтов, отличающихся степенью ионности и знаком заряда (табл. 3).

На первом этапе исследований проведена оценка действия флокулянтов, органических коагулянтов и их смесей при осветлении смешанной воды. Методика испытаний заключалась в следующем: в мерный цилиндр с притертой пробкой помещали 1 л исследуемой смешанной воды и добавляли рассчитанное количество раствора реагента. Растворы флокулянтов готовили с концентрацией 0,01% в виду достаточно высокой вязкости растворов большей концентрации. Цилиндр переворачивали 10 раз для полного перемешивания воды с флокулянтом. После прекращения перемешивания наблюдали во времени процессы осветления воды и формирования осадка. Через 4, 10 и 30 мин отбирали аликвоту раствора 100 мл для определе-

ния взвешенных веществ и содержания ионов Ca^{2+} .

Проведенные исследования показали (табл. 4), что использование флокулянтов различных классов обеспечивает очистку смешанной воды от взвешенных частиц в достаточно высокой степени. Совместное использование флокулянтов с органическим коагулянтом (FL 4540) позволяет добиться более полного очищения воды от взвешенных частиц и более высокой скорости осаждения. Однако из данных, представленных в табл. 4, видно, что в испытанных режимах не наблюдалось снижения концентрации ионов кальция.

С целью одновременного снижения содержания ионов кальция было рассмотрено совместное применение фло-

Таблица 4

Результаты очистки смешанной воды различными реагентами

Реагенты	Расход, мг/л	Степень осветления			Содержание Ca^{2+} , мг/л через 30 мин
		4 мин	10 мин	30 мин	
Смешанная вода от 19.05 16: взвешенные 41620 мг/л, Ca^{2+} =25,1 мг/л					
Анионные флокулянты					
AN 956	0,4	88,3	91,9	95,2	26,2
Praestol	0,6	90,5	91,4	93,4	21,4
Катионные флокулянты					
FO 4700	0,4	65,3	71,1	89,3	20,4
ВПК -402	3,0	51,8	80,9	92,6	20,4
Неиногенные флокулянты					
Magnafloc	1,0	90,1	92,4	95,1	21,2
FA 920	0,4	68,6	86,3	93,6	21,6
Коагулянты					
FL 4540	0,4	45,2	62,1	88,8	21,2
T-53	20	17,2	82,2	93,9	22,3
Смесь коагулянта и флокулянта					
FO 4700 FL 4540	0,6 3,0	93,5	95,8	99,1	22,8
AN 956 FL 4540	0,2 1,0	88,7	93,3	95,7	20,4
FA 920 FL 4540	0,3 1,5	85,4	91,0	94,2	21,3

Таблица 5

Результаты очистки смешанной воды

Реагенты	Расход, мг/л	Содержание после 4 мин осаждения, мг/л		рН после обработки	Степень очистки через 4 мин, %
		взвешенные вещества	Ca ²⁺		
ИСХОДНАЯ СМЕШАННАЯ ВОДА ОТ 26.05.2016 г		23 857	35,7	7,47	
Na ₃ PO ₄ AN 956	430 0,3	411	2,04	10,1	98,3
Na ₂ CO ₃ AN 956	424 0,3	492	5,5	9,7	97,9
Na ₃ PO ₄ FO 4700	430 0,3	521	1,50	10,1	97,8
Na ₂ CO ₃ FO 4700	424 0,3	496	5,9	9,8	97,3
Na ₃ PO ₄ FL 4540	436 2,0	216	1,2	10,11	99,1
Na ₃ PO ₄ AN 956	218 0,3	389	6,04	9,35	98,3
Na ₃ PO ₄ FO 4700	218 0,3	390	5,74	9,4	98,3
Na ₃ PO ₄ FA 920	218 0,3	297	4,80	9,3	98,7
Na ₃ PO ₄ FL 4540	218 2,0	163	5,65	9,4	99,3
Na ₂ CO ₃ AN 956	212 0,2	452	12,7	9,35	98,1
Na ₂ CO ₃ AN 956	212 0,3	277	11,9	9,35	98,8
Na ₂ CO ₂ FA 920	212 0,3	881	13,7	9,35	97,4
Na ₃ PO ₄ AN 956	114 0,3	610	17,26	8,79	97,4
Na ₃ PO ₄ FO 4700	114 0,3	834	18,6	8,71	96,5
Na ₃ PO ₄ FA 920	114 0,3	568	18,3	8,75	98,6
Na ₃ PO ₄ FL 4540	114 3	215	18,8	8,75	99,1
Na ₃ PO ₄ AN 956	218 0,2	459	5,36	9,4	98,1
Na ₃ PO ₄ FO 4700	218 0,2	529	5,54	9,3	97,7
Na ₃ PO ₄ FA 920	218 0,2	182	5,68	9,3	99,2

кулянтов с неорганическими солями, содержащими анионы, способные связать катионы кальция в нерастворимые соли. Испытаны добавки карбоната (Na_2CO_3) и фосфата (Na_3PO_4) натрия в количестве 100–400 мг/л, которые подавались в смешанную воду до прибавления флокулянта. В табл. 5 для примера приведены результаты, полученные при очистке одной из проб смешанной воды. Анализируя данные табл. 5, можно сделать вывод, что наиболее оптимальными по технологическим параметрам являются анионные флокулянты, например АН 956.

Таким образом, благодаря применению флокулянтов удалось снизить содержание основных, негативно влияющих компонентов технологических вод, до

значений, не оказывающих влияние на процесс флотации апатит-нефелиновых руд. Технология водоподготовки технологических вод обогатительного производства с помощью флокулянтов оптимального состава обеспечит возможность вовлечения в производственный процесс технологических вод, исключая при этом их сброс в хвостохранилище. Внедрение такой технологии позволит сократить площади, занимаемые отходами производства, тем самым снизит экологическую нагрузку на окружающую среду.

Дальнейшие исследования по данной теме будут направлены на выбор оптимального аппаратного обеспечения данной технологии и определения оптимальных точек подачи реагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голованов В. Г., Петровский А. А., Брыляков Ю. Е. Внедрение оборотного водоснабжения на АНОФ-2 // Горный журнал. — 1999. — № 9. — С. 48–50.
2. Малинская И. С., Бачева Е. Д. Исследование особенностей селективной флотации апатита в условиях оборотного водоснабжения / Переработка окисленных руд. — М.: Наука, 1985. — С. 205–211.
3. Классен В. И., Розанова О. А. Влияние тонких шламов и жидкого стекла на флотацию апатита // Химическая промышленность. — 1953. — № 8. — С. 23–28.
4. Голованов Г. А. Флотация кольских апатитсодержащих руд. — М.: Химия, 1976. — 216 с.
5. Гершенкоп А. Ш., Мухина Т. Н., Артемьев А. В. Особенности минералогического состава апатит-нефелиновых руд месторождения Олений ручей и их влияние на показатели обогащения // Обогащение руд. — 2014. — № 3. — С. 33–36.
6. Клячко В. А., Апельцин И. Э. Очистка природных сточных вод. — М., 1971. — 579 с.
7. Туголуков А. В., Бармин И. С., Морозов В. В., Лезова С. П. Повышение эффективности обогащения тонких классов апатит-штаффелитовых руд с применением процессов флокуляции / Современные методы технической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья. Материалы международного совещания «Плаксинские чтения-2012». — Петрозаводск, 2012. — С. 227–230.
8. Beyazyuz P. C., Onen V., Yel E.: Flocculation of wastewater from traventine processing plant. 4th Mining and Environmental Symposium Proceedings, Izmir, 2011, pp. 273–279.
9. Гандурина Л. В. Органические флокулянты в технологии очистки природных и промышленных сточных вод и обработки осадка. Аналитический обзор. — М., 2002.
10. Гандурина Л. В. Очистка сточных вод с применением синтетических флокулянтов. — М.: изд. ЗАО «ДарВОДГЕО», 2007. — 198 с. **ГДЭБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРЕ

Артемьев Александр Васильевич — младший научный сотрудник,
e-mail: sashaartemev2009@yandex.ru,
Горный институт Кольского научного центра РАН.

A.V. Artemiev

ESTIMATION OF FLOCCULATE EFFICIENCY IN TREATMENT OF PROCESS WATER OF DRESSING PLANT

This paper is concerned with the use of technological water for the formation of circulating water by means of its purification by flocculants. A wide range of organic flocculants was considered. Anionic, cationic and nonionic types of flocculants were examined either separately or together with inorganic salts of Na_2CO_3 and Na_3PO_4 . The possibility of achievement of optimal indices of the content of suspended particles and calcium cations in the thickener sink of apatite concentrate and scrubbing water was shown. This method of purification will not dump liquid phase of some operations in the tailings and reduce the area occupied by production wastes, thus reducing environmental load on the environment.

Key words: water treatment, flocculants, apatite-nepheline ores, waste water treatment.

DOI: 10.25018/0236-1493-2017-7-0-203-210

AUTHOR

Artemiev A.V., Junior Researcher,
e-mail: sashaartemiev2009@yandex.ru,
Mining Institute of Kola Scientific Centre
of Russian Academy of Sciences, 184209, Apatity, Russia.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study has been supported by the Russian Science Foundation, Project No. 17-77-20055.

REFERENCES

1. Golovanov V. G., Petrovskiy A. A., Brylyakov Yu. E. *Gornyy zhurnal*. 1999, no 9, pp. 48–50.
2. Malinskaya I. S., Bacheva E. D. *Pererabotka okislennykh rud* (Processing of oxidized ores), Moscow, Nauka, 1985, pp. 205–211.
3. Klassen V. I., Rozanova O. A. *Khimicheskaya promyshlennost'*. 1953, no 8, pp. 23–28.
4. Golovanov G. A. *Flotatsiya kol'skikh apatitsoderzhashchikh rud* (Kola apatite ores flotation), Moscow, Khimiya, 1976, 216 p.
5. Gershenkop A. Sh., Mukhina T. N., Artemiev A. V. *Obogashchenie rud*. 2014, no 3, pp. 33–36.
6. Klyachko V. A., Apel'tsin I. E. *Ochistka prirodnykh stochnykh vod* (Purification natural wastewater), Moscow, 1971, 579 p.
7. Tugolukov A. V., Barmin I. S., Morozov V. V., Lezova S. P. *Sovremennyye metody tekhnicheskoy mineralogii v protsessakh kompleksnoy i glubokoy pererabotki mineral'nogo syr'ya. Materialy mezhdunarodnogo soveshchaniya «Plaksin'skie chteniya-2012»* (Modern mineralogical technologies in integrated and high-level processing of mineral raw materials. Plaksin's Lectures-2012), Petrozavodsk, 2012, pp. 227–230.
8. Beyazyuz P. C., Onen V., Yel E. *Flocculation of wastewater from traventine processing plant. 4th Mining and Environmental Symposium Proceedings*, Izmir, 2011, pp. 273–279.
9. Gandurina L. V. *Organicheskie flokulyanty v tekhnologii ochistki prirodnykh i promyshlennykh stochnykh vod i obrabotki osadka*. Analiticheskiy obzor (Organic flocculants in the technology of purification of natural and industrial wastewater and treatment of sludge. Analytical review), Moscow, 2002.
10. Gandurina L. V. *Ochistka stochnykh vod s primeneniem sinteticheskikh flokulyantov* (Wastewater treatment using synthetic flocculants), Moscow, izd. ZAO «DarVODGEO», 2007, 198 p.

