

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Satbayev University

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра металлургии и обогащения полезных ископаемых

УДК 622.79:544.7

На правах рукописи

Мырзабекова Айдана Мараткызы

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации

Исследование влияния
эффективности действия
суперфлюклянтов различного заряда
при обогащении угольного шлама

Направление подготовки

7М07223 – Металлургия и
обогащение полезных ископаемых

Научный руководитель:
д.т.н., профессор

 Тусупбаев Н.К.
« 10 » 06 2021 г.

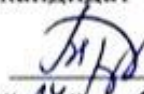
Рецензент:
д.х.н., зав. лаб. «Моторных топлив»
АО «Институт топлива, катализа и
электрохимии» им. Д.В. Сокольского.

 Туктин Б.Т.
« 11 » 06 2021 г.

Нормоконтроль:
доктор PhD, сениор-лектор

 Дюсенова С.Б.
« 8 » 06 2021 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
заведующая кафедрой МиОПИ,
кандидат технических наук

 Барменшинова М.Б.
« 14 » 06 2021 г.

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Satbayev University

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра металлургии и обогащения полезных ископаемых

7M07223 – «Металлургия и обогащение полезных ископаемых»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой МиОПИ
канд. техн. наук

 М.Б.Барменшинова
« 13 » 02 2021 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Мырзабекова Айдана Мараткызы

Тема: Исследование влияния эффективности действия суперфлуккулантов различного заряда при обогащении угольного шлама

Утверждена приказом ректора университета №435-М от «03» декабря 2019 г.

Срок сдачи законченной диссертации « ____ » __06__ 2021 г.

Исходные данные к магистерской диссертации:

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

а) Введение;

б) Исследовательская часть;

в) Заключение;

г) Список использованной литературы.

Демонстрационный графический материал представить не менее чем на 10 слайдах с результатами исследований.

Рекомендуемая основная литература:

1 Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985. – 398с.

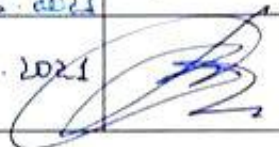
2 Yoon R.-H., Mao L. Application of extended DLVO theory. IV. Derivation of flotation rate equation from first principles // Journal of Colloid and Interface Science. - 1996. - V. 181, № 2.- P. 613-626.

3 Yoon R.-H., Flinn D.H., Rabinovich Y.I. Hydrophobic Interactions between Dissimilar Surfaces // Journal of Colloid and Interface Science. - 1997. - V. 185, № 2.- P. 363-370.

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю и консультантам	Примечание
Аналитический обзор	05.03.2021	Выполнено
Основные методы анализа и исследований	05.04.2021	Выполнено
Экспериментальная часть	05.05.2021	Выполнено

Подписи
консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименования раздела	Консультант, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Аналитический обзор	Н. К. Тусупбаев д.т.н., профессор	05.03.2021	
Основные методы анализа и исследований		05.04.2021	
Экспериментальная часть		05.05.2021	
Нормоконтроль	С.Б. Дюсенова доктор PhD, сениор-лектор	08.06.2021	

Научный руководитель  Н. К. Тусупбаев

Задание принял к исполнению обучающийся  А. М. Мырзабекова

Дата « 14 » 06 2021 г.

АҢДАТПА

Зерттеу объектісі ретінде қатты фазаның әртүрлі концентрациясындағы көмір шламының суспензиясы таңдалды. Зерттеу үшін келесі флокулянттар таңдалды:

А-150-7 – полиакриламид, анионды, молекулалық массасы 15 млн, жұмыс диапазоны 5-11 рН, иондық активтілігі 5-7%;

А-150-15 – полиакриламид, анионды, молекулалық массасы 20 млн, жұмыс диапазоны 5-11 рН, иондық активтілігі 13-15%;

А-150-50 – акриламид сополимері, анионды, молекулалық массасы 20 млн, иондық активтілігі 45-50%;

С-496-80 – акриламидтің катионды сополимері, катиондық активтілігі 80%, молекулалық массасы 16 млн.

Зерттеу жұмысы барысында тұнба жылдамдығын анықтау, седиментациялық талдау, электр өткізгіштік және флокулянттардың көмір шламына адсорбциясы сияқты бірқатар заманауи әдістер қолданылды.

Тәжірибе барысында А-150-7 анионды флокулянттың 20 г/т концентрациясында қолданған кезде көмір түйіршіктерінің тұну процесі А-150-15-ке қарағанда қарқынды жүретіндігі анықталды. Концентрациясы 20 г/т флокулянтты қолданған кезде көмір шламының тазартылған қабатының биіктігі 24 минут ішінде 14 см, ал А-150-15 флокулянтты қолданған кезде тазартылған қабаттың биіктігі 30 минут ішінде 14 см құрайды. Ерітіндідегі флокулянт концентрациясының жоғарылауы флокулалардың тұну жылдамдығының төмендеуіне әкеледі.

15 г / л концентрациясында флокулянттың тұну жылдамдығына әсер ету тиімділігін келесі кезек бойынша көрсек болады: А-150-7> А-150-15> А-150-50>> С-496-80.

Флокулянттың әр түрлі концентрациясындағы көмір шламы бетінің ζ-потенциалын өлшеу флокулянт концентрациясы 10-нан 50 мг / л-ге дейін өзгерген кездегі шлам бетінің заряды 30 мВ-ден нөлге дейін төмендейді. Флокулянттардың концентрациясын ары қарай 50-ден 100 мг/л-ға дейін арттырсақ көмір шламының беті қайта зарядталады.

Дерягин-Ландау-Фервей-Овербек (ДЛФО) дисперстік жүйелерінің тұрақтылығының кеңейтілген теориясы негізінде минерал бөлшектерінің шеттік жұғу бұрышының әртүрлі мәндерімен полимерлік флокулянттар қатысында олардың өзара жұптық әрекеттесуінің энергиясына талдау жасалды. Бөлшектердің флокуляциясының мүмкін болатын шарттары анықталды. Әртүрлі минералдар суспензиясының дисперстік фазасының бөлшегімен әрекеттесетін флокулянт макромолекулаларының санын есептеу үшін түрлендірілген ДЛФО теңдеуі қолданылды.

АННОТАЦИЯ

В качестве объекта исследования выбрана суспензия угольного шлама различной концентрации твердой фазы. Для исследования были выбраны следующие флокулянты:

А-150-7 – полиакриламид, анионный, молекулярная масса 15 млн, рабочий диапазон 5-11 рН, ионная активность 5-7%;

А-150-15 – полиакриламид, анионный, молекулярная масса 20 млн, рабочий диапазон 5-11 рН, ионная активность 13-15%;

А-150-50 – сополимер акриламида, анионный, молекулярная масса 20 млн, ионная активность 45-50%;

С-496-80 – катионный сополимер акриламида, катионная активность 80%, молекулярная масса 16 млн.

При выполнении исследовательской работы использовался ряд современных методов, таких как определение скорости осаждения, седиментационный анализ, электропроводность и адсорбция флокулянтов на угольных шламах.

Исследованием установлено, применения анионного флокулянта А-150-7 при расходе 20 г/т процесс осаждения угольных зерен происходит более интенсивно по сравнению с А-150-15. При использовании флокулянта А-150-7 с расходом 20 г/т высота осветленного слоя суспензии угольного шлама составляет 14 см за 24 мин, а высота осветленного слоя при использовании флокулянта А-150-15 составляет 14 см за 30 мин. Повышение концентрации флокулянта в растворе приводит к снижению скорости осаждения флоккул.

Эффективность действия флокулянтов по скорости осаждения увеличивается при расходе 15 г/л в ряду: А-150-7 > А-150-15 > А-150-50 >> С-496-80.

Измерение ζ -потенциала поверхности угольного шлама при различных концентрациях флокулянта позволило установить снижение заряда поверхности шлама с 30 мВ до нуля при изменении расхода флокулянтов от 10 до 50 мг/л. При дальнейшем увеличении расхода флокулянтов от 50 до 100 мг/л происходит перезарядка поверхности угольного шлама.

На основании расширенной теории устойчивости дисперсных систем Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО) выполнен анализ парной энергии взаимодействия частиц минералов с различными значениями краевого угла смачивания и полимерного флокулянта. Определены условия, при которых возможна флокуляция частиц. Использовано модифицированное уравнение ДЛФО для расчета количества макромолекул флокулянта, взаимодействующих с частицей дисперсной фазы суспензии различных минералов.

ABSTRACT

A suspension of coal sludge of various concentrations of the solid phase was selected as the object of the study. The following flocculants were selected for the study:

A-150-7 – polyacrylamide, anionic, molecular weight 15 million, operating range 5-11 pH, ionic activity 5-7%;

A-150-15 – polyacrylamide, anionic, molecular weight 20 million, operating range 5-11pH, ionic activity13-15%;

A-150-50 – acrylamide copolymer, anionic, molecular weight 20 million, ionic activity 45-50%;

C-496-80 – cationic copolymer of acrylamide, cationic activity 80%, molecular weight 16 million.

During the research work, a number of modern methods were used, such as determination of the deposition rate, sedimentation analysis, electrical conductivity and adsorption of flocculants on coal slurries.

The study found that the use of anionic flocculant A-150-7 at a flow rate of 20 g / t, the process of precipitation of coal grains is more intensive than that of A-150-15. When using flocculant A-150-7 with a flow rate of 20 g / t, the height of the clarified layer of coal slurry suspension is 14 cm in 24 minutes, and the height of the clarified layer when using flocculant A-150-15 is 14 cm in 30 minutes. An increase in the concentration of flocculant in the solution leads to a decrease in the deposition rate of floccules.

The effectiveness of flocculants in terms of the deposition rate increases at a flow rate of 15 g/l in the series: A-150-7> A-150-15> A-150-50>> C-496-80.

Measurement of the ζ -potential of the surface of coal sludge at different concentrations of flocculant allowed us to establish a decrease in the charge of the surface of the sludge from 30 mV to zero with a change in the flow rate of flocculants from 10 to 50 mg/l. With a further increase in the consumption of flocculants from 50 to 100 mg/l, the surface of the coal sludge is recharged.

Based on the extended stability theory of the Deryagin-Landau-Fairway-Overbeek disperse systems (DLFO), the analysis of the pair energy of interaction of mineral particles with different values of the wetting edge angle and the polymer flocculant is performed. The conditions under which flocculation of particles is possible are determined. The modified DLFO equation is used to calculate the number of flocculant macromolecules interacting with a particle of the dispersed phase of a suspension of various minerals.

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	8
1	Флокулянты, их классификация и специфика воздействия	10
1.1	Механизм флокуляции и его особенности	11
1.2	Различия в механизмах воздействия коагулянтов и флокулянтов	12
1.3	Влияния эффективности действия флокулянтов при обогащении угольного шлама	13
2	Лабораторные методики исследования эффективности действия флокулянтов	18
2.1	Общие лабораторные испытания	18
2.2	Специальные лабораторные испытания	19
2.3	Приготовление лабораторных растворов	19
2.4	Опыт на образование флокул	19
2.5	Опыт по центрифугированию шламов	20
2.6	Опыт фильтрации шламов на CST	21
2.7	Опыт по фильтрации шламов	22
3	Экспериментальная часть	24
4	Обсуждение результатов	25
4.1	Влияния эффективности действия суперфлокулянтов различного заряда	25
4.2	Оценка общую энергию взаимодействия частиц минералов полимерными флокулянтами	29
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	37
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	39
	ПРИЛОЖЕНИЕ А	42

ВВЕДЕНИЕ

Современные углеобогащательные предприятия постоянно сталкиваются с проблемой ухудшения качества перерабатываемого угля, и в связи с этим большое внимание уделяется селективному извлечению тонких шламов из оборотной воды. Это связано с тем, что глинистые вещества породы и тонкие шламы рядовых углей при неэффективном их выводе из водно – шламовой схемы фабрики приводят к накоплению в оборотной воде большого количества высокозольных шламовых частиц, которые, попадая в пенный продукт флотации, увеличивают зольность концентрата.

Решение этой проблемы во многом связано с правильным подбором флокулянтов и флотационных реагентов, которые обеспечивают высокую эффективность работы всей фабрики в условиях жестко замкнутой водно-шламовой схемы. Это относится как к предприятиям с обогащением до 0 мм, с процессом флотации, так и к фабрикам, не обогащающим шламы, но вынужденным обезвоживать их.

Флокулянты – вещества, вызывающие в жидких дисперсных системах флокуляцию – образование рыхлых хлопьевидных агрегатов (флокулов) из мелких частиц дисперсной фазы.

Наибольшее практическое значение имеет флокуляция в водной среде, вызванная высокомолекулярными флокулянтами – полиэлектролитами или неионогенными полимерами. При этом наиболее вероятна так называемая адсорбционная флокуляция – соединение частиц в результате адсорбции отдельных сегментов макромолекулярной цепи флокулянта на разных частицах. Возможны также и другие механизмы: взаимодействие между молекулами флокулянта, каждая из которых адсорбционно связана с одной частицей, неадсорбционная флокуляция, например вытеснительная, протекающая по механизму гидрофобных взаимодействий.

Адсорбционная флокуляция происходит, как правило, при оптимальном соотношении концентраций флокулянта и частиц дисперсной фазы. На кинетику и полноту флокуляции, а также структуру и свойства флокулов влияют, с одной стороны, молекулярная масса, степень ионизации, конформация макромолекул флокулянта, с другой – знак и плотность поверхностных зарядов, размер и форма коллоидных частиц, химический состав их поверхности. Наиболее эффективна флокуляция при степени адсорбционного заполнения поверхности частиц полимером около 0,5. Избыток флокулянта может не только ухудшить флокуляцию, но вызвать обратный процесс – дефлокуляцию, или пептизацию.

В последнее время широкое применение в практике обогащательных фабрик нашли новые высокомолекулярные синтетические флокулянты. Процесс флокуляции аналогичен коагуляции, но возникает вследствие адсорбции на поверхности частиц гетерополярных молекул флокулянта. В результате этого происходит укрупнение частиц, т.е. образование хлопьев, оседающих под действием силы тяжести. Процесс флокуляции

используют как для осаждения угольной мелочи, отправляемой на флотационное обогащение, так и для угольных шламов.

Эффективность действия флокулянтов обуславливается их химическим составом, молекулярной массой, структурными особенностями, а также расходом. Однако общепринятые заключения по эффективности действия флокулянтов и механизма их действия при флотации углей различной стадии метаморфизма и минерализации органической массы углей, в сочетании с использованием различных флотационных реагентов, отсутствуют.

В зависимости от характера активных групп флокулянта при диссоциации в воде различают флокулянты – полиэлектролиты (ионогенные), которые, свою очередь, подразделяются на анионные, катионные и катионно-анионные полиэлектролиты, и неионные (неионогенные) флокулянты. Молекулы неионного типа имеют форму длинных жестких цепей большим количеством гидроксильных групп, которые адсорбируются на твердых частицах и прочно соединяются с ними за счет образования водородных связей. При этом формируются крупные агрегаты. Полимеры ионного типа (полиэлектролиты) являются значительно более эффективными флокулянтами, чем полимеры неионного типа.

Результаты исследования полимерных добавок могут быть использованы для повышения эффективности технологий флокуляции в процессах сгущения и фильтрации продуктов обогащения и показателей по структуре и эксплуатационным параметрам образующихся осадков.

Актуальность работы

Современные требования, предъявляемые к качеству продукции обогатительных предприятий, эффективности ресурсосбережения и охране окружающей среды от вредных выбросов, обуславливают насущную необходимость совершенствования существующих и разработки новых технологий обогащения минерального сырья, в том числе, технологии разделения суспензий продуктов обогащения.

В связи с этим актуальность – повышения эффективности применения флокулянтов. Оценка и прогнозирования технологических показателей процессов разделения суспензий с использованием флокулянтов до настоящего времени осуществляется на основании результатов экспериментальных исследований. В то же время следует отметить, что современные теоретические исследования о механизмах фазового взаимодействия в дисперсных системах позволяют количественно оценить принципиальную возможность агрегирования частиц дисперсной фазы суспензий полимерными флокулянтами.

Новизна темы

Установление эффективности действия суперфлокулянтов различного заряда на дисперсные частицы угольного шлама.

1 Флокулянты, их классификация и специфика воздействия

В Республике Казахстан имеется большое число предприятий горно-обогатительной и угледобывающей отраслей, в которых ежегодно генерируется огромное количество продуктов обогащения, включая концентраты и хвосты. Эффективная обработка этих продуктов с целью их сгущения и обезвоживания позволит существенно увеличить производительность этих предприятий, уменьшить производственные площади, снизить потребление водных ресурсов, реагентов и, как следствие, уменьшить себестоимость продукции, что увеличит ее конкурентоспособность на международном рынке.

Эффективное использование высокомолекулярных водорастворимых полимеров (флокулянтов) для сепарации и обезвоживания продуктов углеобогащения невозможно без оптимизации гидродинамического режима обработки флокулируемой суспензии. Теоретические и экспериментальные исследования в этой области, проведенные в последние два десятилетия [3,4], показали, что правильный выбор гидродинамического режима обработки суспензий позволяет существенно снизить расход флокулянта (на 50-70%), а также улучшить седиментационные и фильтрационные свойства флокул, что фактически равноценно увеличению производительности сгустителей и фильтров (в 1,5-2,5 раза).

Флокулянт – это органическое полимерное высокомолекулярное вещество, имеющее длинные цепочки. Заряды флокулянта и коагулянта обычно противоположны, соответственно, с поверхностью частички аналогичны.

Флокуляция нацелена на то, чтобы укрепить хлопья и обеспечить их устойчивость, усилив действие коагулянта. Принцип действия флокулянтов основан на образовании молекулярных сцепок между хлопьями, то есть флокулянты - это те самые органические коагулянты.

В промышленной водоподготовке используются преимущественно полиакриламид и его модификации, так как он имеет высокую эффективность при достаточно невысокой стоимости.

Самыми простыми органическими флокулянтами являются природные вещества — крахмал, дрожжи, альгинаты. Пожалуй, единственным применяемым неорганическим флокулянтом является силикат натрия (активированная кремниевая кислота).

В качестве флокулянтов, усиливающих действие коагулирующих реагентов ранее использовались природные вещества минерального и органического происхождения. К ним относятся активированный кремнезем, силикоалюминат, альгинаты натрия, крахмалы, полисахариды, производные целлюлозы и подобные им другие вещества. Однако, более эффективными на сегодняшний момент являются органические флокулянты, синтезируемые полимеризацией мономеров, имеющих группы с ионными свойствами, или поддающиеся ионизации. В результате этого синтеза образуются

макромолекулы, имеющие большую длину атомарной цепочки, имеющие высокую молекулярную массу, значительно больше по величине, чем та, что возможна у полимеров природного происхождения. Это и обеспечивает образование более плотных и крупноразмерных пространственных агрегатов, лучше поддающихся отделению от фазы воды.

Классификация флокулянтов определяется характером их ионообразования. В основном они синтезируются на основе полиакриламида.

1. К анионным флокулянтам принадлежат сополимеры, синтезируемые на основе акриламида и акриловой кислоты.

2. Катионными флокулянтами являются сополимеры акриламида и мономера, в состав которого входит азот в четвертой положительной степени окисления, соединенный с хлорметиловой группой.

3. К неионным флокулянтам относятся полимеры акриламида.

Выпускаются синтетические флокулянты могут в виде порошка, эмульсии, или водного раствора. В первых двух случаях требуется предварительное приготовление раствора, разбавляемого перед употреблением до необходимой рабочей концентрации. Эти флокулянты применяются в основном вместе с коагулянтами, чаще всего анионными полиакриламидами. Катионные разновидности флокулянтов применяются большей частью при обезвоживании осадков органического происхождения, в частности, активного ила.

1.1 Механизм флокуляции и его особенности

В процессе флокуляции, укрупнение уже не имеющих заряда коллоидных частиц происходит за счет связей между молекулами гидрооксида многозарядного иона коагулирующего реагента, образующихся в результате гидролиза коагулянта. Образование флоккул происходит и за счет закрепления на микрофлокулах, сформировавшихся в результате коагуляции, полимерных макромолекул катионных полиэлектролитов. Чаще всего, для активизации процесса флокуляции, после «срабатывания» коагулянта, в водную среду вводится флокулянт, образующий более прочные хемосорбционные связи с коллоидными частицами, чем гидроксильные и способствующий их сближению и объединению в крупные агрегатные образования, лучше поддающиеся процессам отстаивания и другим методам отделения от фазы воды.

Механизм процесса объединения частиц в более крупные агрегаты, флоккулы, заключается в двух последовательных стадиях.

1. Первая из них связана с броуновским движением лишенных заряда частиц, приводящим к образованию микрофлокул и еще называемая перикинетической.

2. Вторая стадия, ортокинетической флокуляции, заключается в движении, связанном с ламинарным или турбулентным режимами перемешивания водной среды.

Следует отметить, что, несмотря на увеличение числа столкновений, приводящих к увеличению размеров флоккул, существуют граничные значения скорости перемешивания, приводящие к механическому разрушению агрегатных образований.

1.2 Различия в механизмах воздействия коагулянтов и флокулянтов

Различие в механизмах течения процессов коагуляции и флокуляции определяет и временной период их прохождения, поэтому длительность стадии коагуляции может составлять несколько секунд, а период флокуляции может продолжаться в течение десятков минут. При этом первая фаза флокуляции протекает довольно быстро, а вторая гораздо медленнее и в большей степени, чем первая, зависит от температуры среды и вязкости, а так же и от скорости перемешивания и pH среды.

Эффективность коагуляции определяется зарядом иона металла, поэтому наиболее эффективными коагулирующими реагентами продолжают оставаться произведенные на основе трехвалентного железа и алюминия. Кроме того, на нее влияет и pH водной среды, так как она определяется величиной, необходимой для дестабилизации коллоидной системы и связана с изоэлектрической точкой, и природой коллоида, а так же тем значением pH, при котором обеспечивается минимум растворимости гидроксида металла, являющегося основой коагулирующего реагента. Поэтому для алюминиевых коагулянтов она составляет обычно от 6 до 7,4, а для произведенных на основе трехвалентного железа должна быть выше пяти. Необходимое количество коагулянта определяется в результате тестирования, и корректируется путем измерения дзета-потенциала. Оптимальной будет та доза коагулянта, при которой это значение будет стремиться к нулю.

Если же коагулянт добавить в избытке, что делается при форсированном удалении загрязняющей органики, то значение дзета-потенциала под действием избытка положительных ионов становится положительным и действие коагулянта проявляется уже в захвате коллоидных частиц образующимися в результате гидролиза этих избыточных ионов хлопьями коагулянта. При этом также может снижаться значение pH, что способствуют более активному осаждению загрязняющих веществ органического происхождения, особенно тех, что придают мутность и цветность сточной воде. Флоккулы, образующиеся при этом имеют значительно меньшие размеры, чем формирующиеся в процессе флокуляции и называются поэтому микрофлокулами, а сам процесс их образования, за счет действия водородных связей между гидроксильными группами – микрофлокуляцией.

В результате такого воздействия на стоки образуются большие объемы хлопьевидного осадка. Для того, чтобы уменьшить его количества, а так же снизить расход коагулирующего реагента, применяются катионные полиэлектролиты, которые помимо нейтрализации отрицательного заряда коллоидных частиц еще и соединяют их с помощью прочных полимерных мостиков. Образующиеся при этом осадки имеют значительно меньшие объемы. Следует отметить, что последовательное введение флокулянта должно осуществляться только по истечении времени, необходимого на завершение процесса микрофлокуляции. Только в этом случае действие флокулянта будет наиболее эффективным. Длительность паузы между введением коагулянта и флокулянта зависит от свойств очищаемой сточной воды и в каждом конкретном случае определяется в ходе лабораторных исследований и корректируется с помощью пилотных установок.

1.3 Влияния эффективности действия флокулянтов при обогащении угольного шлама

Процессы сгущения и водооборота занимают одну из важнейших позиций в циклах обогащения руд. Зачастую от оптимальной организации этих процессов зависит не только производительность фабрики и качество получаемой продукции, но и работоспособность предприятия в целом. С вовлечением в переработку сырья, относящегося ранее к «некондиционному», отмечается рост проблем функционирования систем водооборота и эксплуатации хвостовых хозяйств. Прежде всего, это связано с увеличением содержания в исходном сырье глинистых материалов, плохо поддающихся сгущению. Твердая фаза таких пульп, как правило, образована чрезвычайно мелкими по размеру микрокристаллами глинистых минералов.

Для процессов сгущения первостепенную роль играет способность глиносодержащих пульп при определенных условиях образовывать агрегативно и седиментационно устойчивые системы. Глинистые минералы при контакте с жидкой фазой активно адсорбируют на своей поверхности полярные молекулы последней, что приводит к образованию на поверхности частиц сольватно-гидратационного слоя, пагубно влияющего на способность частиц к коагуляции и осаждению [1-4].

Необходимо учитывать, что значительная часть трудно осаждающихся твердых частиц в таких системах может находиться в коллоидном состоянии. Агрегативная устойчивость каждой из этих частиц обеспечивается электрическими зарядами на ее поверхности. Они препятствуют слипанию заряженных частиц с образованием более крупных агрегатов и их последующему осаждению. От величины заряда коллоидной частицы зависит расстояние, на которое коллоидные частицы могут приближаться друг к другу. Агрегативная и седиментационная устойчивость обуславливаются совокупностью большого количества факторов: физико-химическими

свойствами твердой и жидкой фазы суспензии, степенью дисперсности материала, удельной площадью поверхности частиц и т.п. Для определения характеристики коллоидной системы требуется знание природы коллоидных частиц и величины их заряда [5].

В условиях, когда большинство факторов по умолчанию определяются постановкой технологической задачи (природа материала, гранулометрический состав твердой фазы, свойства жидкой фазы), фактически остаются только два параметра, воздействуя на которые мы можем изменять седиментационные свойства системы.

Первым параметром является содержание твердой фазы в пульпе. При достижении определенной концентрации твердых частиц в пульпе, суспензия становится агрегативно устойчивой и плохо разделяется даже при введении больших доз флоккуланта. Связано это, возможно, с нарастанием удельного объемного заряда частиц твердой фазы в суспензии. Особенно это заметно на глинах слоистых, «рыхлых», гидрослюдах, амфиболитах, гидраргиллитах, сапонитах и т.п. Пульпы этих материалов достигают агрегативной устойчивости при содержании твердого 70-90 г/л., впрочем, в практике сгущения нами были отмечены случаи образования агрегативно устойчивых пульп каолинитами отдельных месторождений (традиционно считающимися достаточно плотными глинами) при содержании твердой фазы в пульпе 55-60 г/л [6-8].

Седиментационная устойчивость дисперсных систем под действием высокомолекулярных соединений во многом определяется стадией адсорбции макромолекул на поверхности частиц дисперсной фазы (ДФ) и характеристиками образующихся адсорбционных слоев (числом сегментов макромолекулы, связанных с поверхностью частиц, устойчивостью таких локальных контактов, а также толщиной образовавшегося адсорбционного слоя). Адсорбция макромолекул на поверхности частиц ДФ является первой стадией флокуляции, которая во многом определяет протекание всего процесса [9]. Для правильного понимания механизма флокуляции и управления им необходимо иметь отчетливое представление об основных теориях адсорбции полимеров. В основе современных теорий адсорбции лежат представления о конформационных изменениях, происходящих с адсорбированными макромолекулами на границе раздела фаз полимер-поверхность частиц ДФ и в поверхностном слое в актах взаимодействия полимер-полимер и полимер-растворитель. Кратко рассмотрим основные положения теории адсорбции в присутствии неионогенных и ионогенных полимеров. Для неионогенных полимеров основная группа теорий базируется на классических представлениях Флори, которые были развиты им для сильно разбавленных растворов полимеров [4]. На основании представлений Флори при низких концентрациях полимера в растворе отсутствует перекрывание клубков макромолекул и плотность сегментов во всех точках раствора одинакова и достаточно хорошо описывается теорией «среднего поля». Для систем, в которых используется хороший растворитель, характерно

формирование сильно набухших, перекрывающихся клубков из макромолекул полимеров, что приводит к появлению флуктуаций плотности сегментов в пространстве. Большой экспериментальный материал, подтверждающий эту концепцию, получен школой Ю.С. Липатова [10]. Для таких систем применима теория «скейлинга», наиболее обстоятельно развитая в работах Де Жена [11].

Для ионогенных полимеров, в отличие от неионогенных, к обычным взаимодействиям поверхности адсорбента с макромолекулой добавляются электростатические взаимодействия поверхности частиц ДФ с макромолекулами адсорбата. Поэтому у ионогенных полимеров (по сравнению с неионогенными) реализуется более широкий спектр конформационных состояний у макромолекул - не только с набором конформаций, характерных для статистических клубков, но и для асимметричных моделей макромолекул типа сильно вытянутых эллипсоидов вращения. Одной из основных задач теории адсорбции ионогенных полимеров является установление взаимосвязи между молекулярными характеристиками полимера и параметрами адсорбционного полимерного слоя. При адсорбции макроионов из разбавленных растворов электролитов, т.е. когда между адсорбатом и адсорбентом доминируют электростатические силы, формирование на поверхности длинных петель и хвостов становится гораздо менее вероятным, при этом адсорбированное на частицах ДФ количество макромолекул в адсорбционном слое невелико. В результате этого резко ослабляется зависимость адсорбционных параметров от величины молекулярной массы полимерного образца.

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, удастся 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 [12].

При флокуляции по механизму мостикобразования 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 - и более [9, 13].

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 ДФ [14]. При нейтрализационном механизме предполагается, что макроионы флокулянта связываются с поверхностью частицы ДФ 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 последнее время Нэппером и рядом других авторов развиты новые представления о так называемой вытеснительной флокуляции дисперсных систем [14]. В соответствии с концепцией Нэппера процесс флокуляции происходит в условиях, когда большинство из вводимых в дисперсионную среду макромолекул полимера не адсорбируются на поверхности частиц ДФ, а находятся в свободном состоянии в растворе. Суть этого механизма состоит в том, что если в дисперсной системе расстояние между сблизившимися частицами ДФ меньше эффективного диаметра полимерного клубка, то макромолекулы не могут проникать в межчастичное пространство и по существу исключаются из него. Таким образом, между частицами существует микрорезервуар почти чистого растворителя и в этом случае на частицы начинают действовать силы осмотического давления со стороны раствора полимера и стремящиеся сблизить эти частицы. При дальнейшем их сближении часть чистого растворителя вытесняется в объемную фазу, что термодинамически (а точнее – энтропийно) выгодно и приводит к снижению свободной энергии системы. По этой причине основной отличительный признак вытеснительной флокуляции напрямую связан с учетом происходящих в дисперсных системах при флокулообразовании изменений энтропийной составляющей энергии Гиббса.

Высокомолекулярные вещества широко используются для ускорения и увеличения степени агрегации дисперсных частиц. Так, они находят применение в различных отраслях современной технологии для интенсификации процессов разделения фаз (например, методами седиментации, фильтрации, флотации, центрифугирования), в том числе при водоочистке, обогащении полезных ископаемых и др. Изучению флокуляции дисперсий полимерами посвящено большое число работ. Установлено, что неионные полимеры и анионные полиэлектролиты, адсорбируясь на нескольких частицах, вызывают их слипание по механизму «мостикообразования», тогда как в случае сильно

заряженных катионных полиэлектролитов дестабилизация происходит в основном за счет нейтрализации поверхностного заряда и потенциала частиц [1-3]. Основанием для разработки темы является необходимость создания технологии сгущения и обезвоживания продуктов обогащения с использованием комплексообразующих флокулянтов ультрафлотационной аппаратуры.

2 Лабораторные методики исследования эффективности действия флокулянтов

Современные производственные процессы, в том числе и процессы обогащения полезных ископаемых, предусматривают сгущение и обезвоживание шламов.

Целью при этом является оптимальное разделение жидкой и твердой фаз при максимально возможной чистоте жидкой фазы и наиболее низкой влажности сухого вещества твердой фазы.

Для достижения этой цели при сгущении угольно-глинистых суспензий в радиальных сгустителях, а также при обезвоживании шлама на камерных и ленточных фильтр-прессах, дисковых вакуум-фильтрах, центрифугах применяются органические синтетические флокулянты.

Флокулянты ряда MAGNAFLOC химического концерна BASF отвечают этим многогранным требованиям: оптимальная надежность процесса, максимально возможная чистота осветленной фазы, наибольшее содержание твердого, разумная стоимость полимеров.

Так как обрабатываемые шламы имеют различный состав, флокулянты ряда MAGNAFLOC имеют заряд от высоко-анионного через неионогенный до высоко-катионного.

Диапазон молекулярной массы этих продуктов также очень широк: от низкомолекулярных (около 1 млн.) до высокомолекулярных (около 27 млн.) [19].

Для подбора наиболее эффективного в экономическом и технологическом смысле продукта необходимы длительные лабораторные испытания.

Лабораторные испытания по применению синтетических флокулянтов делятся на общие и зависящие от применяемого обезвоживающего оборудования.

2.1 Общие лабораторные испытания

Необходимо определить параметры исследуемого шлама или суспензии. При этом исследуются следующие величины: значение CST (время капиллярного всасывания), потери на испарение, уровень pH, температура, содержание сухого вещества.

Эти данные необходимы, чтобы при изменении работы флокулянта можно было сделать выводы о причинах такого изменения.

Одним из наиболее эффективных методов интенсификации процесса сепарации хвостов обогащения минерального сырья седиментацией и фильтрацией является флокуляция. Основное преимущество флокулянтов перед коагулянтами состоит в том, что они обеспечивают более прочное связывание частиц суспензии в относительно упругую пористую структуру,

которая обладает достаточно высокой сопротивляемостью к разрушению под действием механической обработки. Благодаря этим свойствам, обработанные флокулянтном суспензии, значительно быстрее седиментируют, а осадок обладает более высокой плотностью и легче обезвоживается прессованием или центрифугированием, так как его гидравлическое сопротивление в процессе обработки растет значительно медленнее, чем у суспензий, обработанных коагулянтном.

2.2 Специальные лабораторные испытания

Разделение твердой и жидкой фаз осуществляется с помощью сгустителей, центрифуг, ленточных и камерных фильтр-прессов. Для каждого конкретного случая применения разработан специальный метод лабораторных исследований.

2.3 Приготовление лабораторных растворов

При различных лабораторных опытах применяются, как правило, 0,05-0,1 процентные водные растворы (в пересчете на активное вещество полимера). По способу приготовления различают растворы из твердых полимеров, дисперсий и полимеров на водной основе.

При приготовлении лабораторных растворов из флокулянтов ряда MAGNAFLOC, важную роль играет смачивание частиц при интенсивном перемешивании, что предотвращает гелеобразование.

Количество полимера, необходимое для растворения, взвешивают на лабораторных весах. Это количество с добавлением примерно половины количества воды, требующегося для приготовления раствора, в течение нескольких секунд осторожно вводится в турбулентный, перемешиваемый поток. Примерно через 60 секунд интенсивного перемешивания продукт достаточно увлажнен и распределен в воде. Затем скорость перемешивания снижают до 100-200 об/мин. Примерно через 10 мин в раствор добавляют оставшееся количество воды и продолжают перемешивание.

Раствор становится однородным после 45 мин созревания, он более не содержит твердых частиц и готов к употреблению.

2.4 Опыт на образование флокул

Этот лабораторный опыт служит для оценки флокуляции шламов и взвесей. На его основании делается предварительный подбор флокулянтов для проведения специальных лабораторных исследований.

В процессе опыта оцениваются структура и размер, образующихся флокул, их стабильность, чистота фильтрата, отделение воды и требуемое количество перемешиваний. Исследование дает также представление о необходимых количествах расхода флокулянта.

Как правило, неорганические взвеси и шламы, такие как, например, гидроксидные шламы, глинистые взвеси, угольные промывные воды, мелкодисперсные суспензии, образуемые при промывке песка и гравия, и т.д., образуют флоккулы при обработке преимущественно анионными или неионогенными флокулянтами.

Органические взвеси и сгущенные шламы, такие как активный ил, сапропель, а также мелкодисперсные глинистые суспензии обрабатываются, как правило, катионными флокулянтами.

Для проведения опыта на образование флокул используются лабораторные растворы, приготовление которых описано выше.

В качестве необходимого оборудования используются мерные стаканы объемом 250 мл, мерные пипетки, мерные цилиндры объемом 100 мл.

В ходе опыта, с помощью мерного цилиндра отмерить 100 мл исследуемой пробы и перелить в мерный стакан объемом 250 мл. В другой стакан дозируется тестируемый флокулянт в количестве, соответствующем содержанию сухого вещества в пробе. Затем взвесь или шлам смешивается с флокулянтом путем равномерных переливаний из стакана в стакан до тех пор, пока не прекратится образование флокул. Чтобы оценить структуру и стабильность флокул, переливания из стакана в стакан повторяют в более энергичном режиме.

Для определения необходимой дозировки рекомендуется применять продукт средней ионогенности. Повышая или понижая дозировку, можно достичь оптимального количества, применяемого флокулянта. После определения оптимальной дозировки все тестируемые флокулянты исследуются по этому методу.

2.5 Опыт по центрифугированию шламов

Шламы и взвеси часто обезвоживаются или сгущаются с помощью центрифуг. В этом случае из-за возникающей высокой центробежной силы предъявляются особые требования к стабильности флокул, а значит, и к флокулянтам.

Флокулянты, подобранные в ходе опыта на образование флокул, исследуются по методике центрифугирования в комбинации с опытом на фильтрацию, чтобы определить их техническое соответствие конкретному случаю применения. Этот метод исследований дает представление об ожидаемой стабильности флокул в той степени, как она необходима для обезвоживания шлама с помощью центрифуги.

В качестве оборудования используется: прибор для теста на фильтрацию (типа АСМ); мерный цилиндр (250 мл), шприцы для раствора флокулянта и воды, секундомер, Tefal Quick Foodmaster Тип 8502, таймер, мерные стаканы.

В нижнюю часть Quick Foodmaster (прозрачный резервуар) наливается раствор флокулянта (0,20 % активного вещества) в количестве, необходимом для обработки 200 мл шлама (как определено в предварительных тестах). Затем раствор разбавляется водой до объема 50 мл. В конце добавляется 200 мл исследуемого шлама. Затем вставляются лопасти мешалки, верхняя крышка, подсоединяется привод, и таймер устанавливается на 3 сек.

После окончания работы прибора отсоединяется привод, снимаются верхняя крышка и лопасти мешалки, и флокулированная проба переливается в прибор для опыта на фильтрацию, одновременно включается секундомер. Ровно через 30 сек. находящийся под прибором мерный цилиндр вынимается и фиксируется количество полученного фильтрата. Полученное значение вносится в таблицу результатов. Все использованные емкости приборов тщательно промываются водой и готовятся для дальнейших исследований. В следующем тесте дозировка увеличивается на 25 г активного вещества на м³ шлама. Если при этом будет получен больший объем фильтрата, чем в предыдущем опыте, серия опытов с повышением дозировки флокулянта (на 25 г активного вещества на м³ шлама в каждом последующем измерении) продолжается до тех пор, пока объем фильтрата не станет меньше, чем в предыдущем опыте. Если объем фильтрата, полученный во 2-ом опыте меньше, чем в 1-ом, то дозировку необходимо уменьшать на 25 г активного вещества на м³ шлама в каждом последующем опыте до тех пор, пока повышается объем получаемого фильтрата.

Флокулянты, подобранные в ходе опыта на образование флокул исследуются по методике центрифугирования в комбинации с CST-тестом, чтобы определить их техническое соответствие конкретному случаю применения. Этот метод исследований дает представление об ожидаемой стабильности флокул в той степени, как она необходима для обезвоживания шлама с помощью центрифуги.

2.6 Опыт фильтрации шламов на CST

В приборе, измеряющем CST (скорость капиллярного всасывания), используется капиллярная впитывающая способность специальной фильтровальной бумаги, что позволяет исследовать способность шлама к обезвоживанию. Отделившаяся от шлама вода смачивает размеченные участки бумаги за определенное время, которое фиксируется прибором CST в секундах. При оптимальном кондиционировании шлама вода из-за образования больших стабильных флокул плохо отделяется и дает низкие значения CST, в то время как высокие значения CST соответствуют неудовлетворительным условиям обезвоживания.

Используется измеритель CST с вспомогательными материалами, измерительная ячейка с диаметром дна 10 мм, мерные стаканы (250 мл), мерный цилиндр (100 мл), секундомер, мешалка 1000 об/мин и мешалка для разрушения флокул.

Исследуемая проба (100 мл) смешивается с раствором флокулянта (0,10 - 0,20 % активного вещества) в количестве, необходимом для обработки 200 мл шлама (как определено в предварительных исследованиях), и в течение 10 секунд обрабатывается с помощью мешалки при скорости 100 об/мин. Затем появляются результаты CST-измерений исследуемой пробы.

Та же самая проба обрабатывается в течение еще 10 секунд, затем повторяется измерение CST. Перед третьим и, если необходимо, четвертым замером проба обрабатывается в течение 10 или 30 секунд.

При правильной дозировке флокулянта эти три или четыре значения образуют восходящую линию. Пологая линия указывает на высокую стабильность флокул, крутая линия обозначает низкую стабильность. При одинаковом поведении нескольких продуктов различие между ними можно выявить, уменьшая дозировку продукта.

Для подбора наиболее эффективного в экономическом и технологическом смысле продукта необходимы длительные лабораторные испытания.

Лабораторные испытания по применению синтетических флокулянтов делятся на общие и зависящие от применяемого обезвоживающего оборудования.

2.7 Опыт по фильтрации шламов

Данный метод используется для подбора флокулянтов для процессов обезвоживания или сгущения на ленточных и камерных фильтр-прессах и аналогичном оборудовании. В подобных случаях большое значение приобретают быстрое отделение воды с низким содержанием твердого, высокая стабильность флокул и высокое содержание твердого вещества в осадке.

Для подбора продукта исследуется процесс кондиционирования по методу фильтрации с помощью ситовой ленты. Этот метод позволяет судить о фильтрации, стабильности кека, качестве фильтрата и отделении кека от ленты.

Необходимым оборудованием для данного опыта является: прибор для фильтрования, гиря 10 кг, мерные цилиндры 500 и 250 мл, мерный стакан 1 л, секундомер.

К 500 мл исследуемого шлама добавляется ранее подобранный флокулянт (0,1% раствор) и перемешивается осторожным переливанием до полного образования флокул. Флокулированный таким образом шлам подвергается нагрузке путем энергичных переливаний определенное

количество раз (например, 4 раза), затем фильтруется через стандартное сито, площадь фильтра 150 см². Речь идет о стандартном сите, которое обычно применяется на фильтр-прессах.

Во время фильтрации фиксируется время, необходимое для получения 100 мл фильтрата. Кроме того, замеряется количество фильтрата через 60 секунд. В отличие от первого замера (время для получения 100 мл фильтрата), в данном случае вычитается объем раствора флокулянта, примененного для флокуляции исследуемого шлама.

Через 90 секунд исследуемая проба вынимается и визуально оценивается стабильность осадка. Через 120 секунд устанавливается второе значение объема фильтрата нетто.

Для испытаний на обезвоживание образовавшийся кек отжимается в течение 180 секунд с помощью 10 кг гири. Затем замеряется общее количество фильтрата нетто. После отжима оценивается отделение кека от сита.

В случае сгущения отжим кека не производится, а фильтрация продолжается в течение еще 180 секунд, затем производится замер общего количества фильтрата нетто. Если процесс обезвоживания идет активно, интервалы времени между замерами должны быть существенно сокращены.

3 Экспериментальная часть

В углеобогатительной отрасли угольные шламы из-за высоких затрат на их обогащение и обезвоживание и, в большей части, низких показателей флотуемости и высокой конечной влажности уже обезвоженного концентрата воспринимаются как серьезная экономическая проблема. Тем не менее, вместе с ростом стоимости угля растет и экономический потенциал процессов обогащения угля.

Наиболее распространенным и эффективным методом обогащения шламов является процесс флотации. Он позволяет получать высокие технико-экономические показатели обогащения частиц крупностью менее 0,5 мм. В течение многих лет флотация оставалась единственным методом обогащения угольных шламов.

При мокром способе обогащения угля образуется большое количество шламовых вод, которые содержат тонкодисперсные частицы, отрицательно влияющие на эффективность очистки вод, повторно используемых в технологическом процессе.

Для исследования были выбраны следующие флокулянты:

А-150-7 – полиакриламид, анионный, молекулярная масса 15 млн, рабочий диапазон 5-11 рН, ионная активность 5-7%;

А-150-15 – полиакриламид, анионный, молекулярная масса 20 млн, рабочий диапазон 5-11 рН, ионная активность 13-15%;

А-150-50 – сополимер акриламида, анионный, молекулярная масса 20 млн, ионная активность 45-50%;

С-496-80 – катионный сополимер акриламида, катионная активность 80%, молекулярная масса 16 млн.

Угольный шлам, для исследований, была взята непосредственно из технологического процесса обогащения угля с нескольких обогатительных фабрик Карагандинского угольного бассейна. При проведении экспериментальных работ суспензия содержала 15-30 г/л твердой фазы.

При выполнении исследовательской работы использовался ряд современных методов, таких как определение скорости осаждения, седиментационный анализ, электропроводность и адсорбция флокулянтов на угольных шламах.

4 Обсуждение результатов

4.1 Влияние суперфлокулянтов различного заряда на угольные шламы

Шламовые воды являются дисперсными системами, состоящими из дисперсной фазы и дисперсионной среды, в которых дисперсной фазой являются угольные частицы, а дисперсионной средой - технологическая вода. Между дисперсными частицами, *как* и между молекулами любого вещества, действуют межмолекулярные силы притяжения. Кроме того, тонкодисперсные угольные частицы в водной среде приобретают одноименный отрицательный заряд, который препятствует их сближению и образованию агрегатов из-за электростатических сил отталкивания. Поэтому, изменяя силы электростатического отталкивания или нейтрализуя их путем добавления полиэлектролитов, можно управлять устойчивостью дисперсных систем.

Обычно для этой цели используют высокомолекулярные флокулянты, позволяющие существенно повысить эффективность очистки технологических вод углеобогащения. Успешная реализация этого процесса возможна только при наличии теоретических основ управления агрегативной устойчивостью угольно-глинистых суспензий.

Решение этой проблемы во многом связано с правильным подбором наиболее эффективных флокулянтов и флотационных реагентов, которые обеспечивают высокую эффективность работы всей фабрики в условиях жестко замкнутой водно-шламовой схемы.

Исследованием установлено, что в случае применения анионного флокулянта А-150-7 при расходе 20 г/т процесс осаждения угольных шламов происходит более интенсивно по сравнению с А-150-15. При использовании флокулянта А-150-7 с расходом 20 г/т высота осветленного слоя суспензии угольного шлама составляет 14 см за 24 мин, а высота осветленного слоя при использовании флокулянта А-150-15 составляет 14 см за 30 мин. Повышение концентрации флокулянта в растворе приводит к снижению скорости осаждения флокул. Так, например, при расходе 40 г/т флокулянта А-150-15 суспензии угольного шлама высота осветленного слоя 14 см достигается за 45 мин.

При этом эффективность действия флокулянтов по скорости осаждения увеличивается при расходе 15 г/л в ряду: А-150-7 > А-150-15 > А-150-50 >> С-496-80 (рис.1).

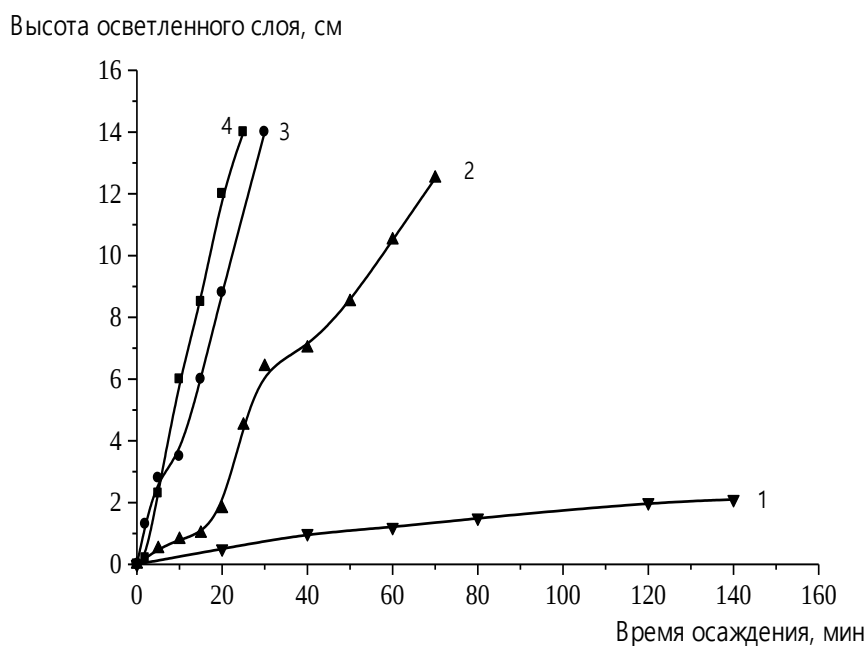


Рисунок 1 – Зависимость высоты осветленного слоя от времен процесса флокуляции угольного шлама, при концентрации 15 г/л. 1 - С-496-80; 2 - А-150-50; 3-А-150-15; 4 - А-150-7.

На скорость осаждения зерен угольного шлама при использовании флокулянтов оказывает влияние не только молекулярная масса, но и структурные особенности макромолекул и их ионная активность, определяющие характер их адсорбции на угольной поверхности и процесс флокуляции [17].

Установлена повышенная адсорбция катионного флокулянта С-496-80 на поверхности угольного шлама по сравнению с анионным (рис.2), а также более высокая электропроводность водных растворов флокулянта, что объясняется более высокой катионной активностью флокулянта С-496-80, которая составляет 80 %. Также известно, что с увеличением заряда макромолекул повышается жесткость макромолекулярной цепи, что способствует ухудшению процесса флокуляции.

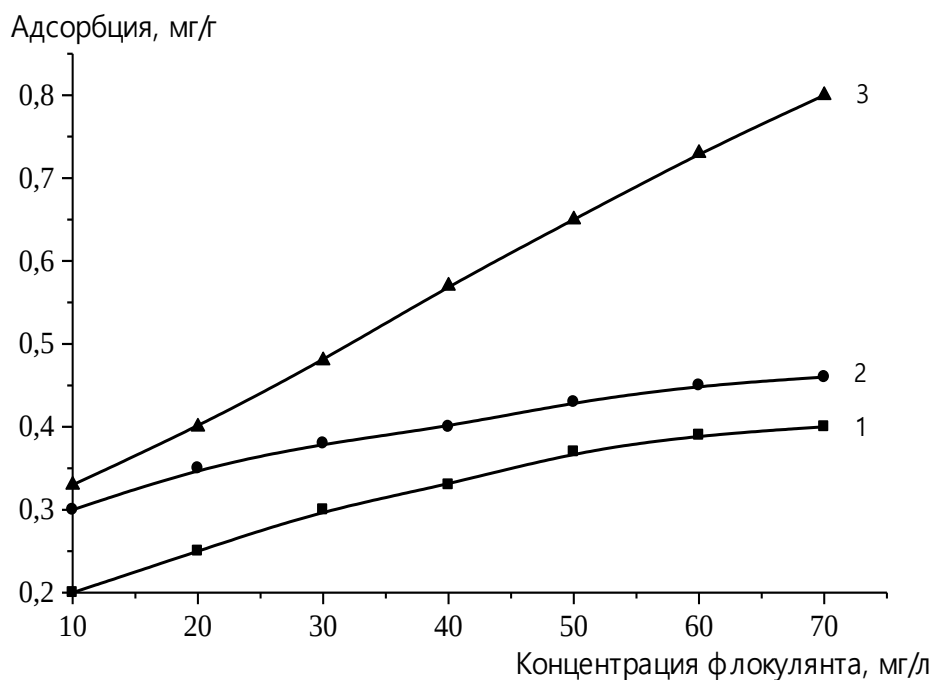


Рисунок 2 - Изотерма адсорбции флокулянтов на поверхности угольного шлама. 1 - А-150-7; 2 - А-150-15; 3 - С-496-80.

Для изучения структурно-химических особенностей органической части угольного шлама широко используют структурные модели, включающие основные структурные фрагменты функциональной группы ($-OH$; $-COOH$; $-OCH_3$; $-NH_2$; $-SH$ и др.), боковые углеводородные заместители.

Наличие упомянутых функциональных групп, а также атомов углерода с различной степенью гибридизации валентных s , p – орбиталей обуславливает существенную неравномерность распределения электронной плотности в макромолекулах органической части, что обеспечивает условия для осуществления электронно-донорно-акцепторных взаимодействий с нуклеофильными и электрофильными центрами макромолекул флокулянтов [18].

Катионные флокулянты, имея значительный положительный заряд на углеводородном фрагменте полиэлектролита, могут активно взаимодействовать с отрицательно заряженными центрами поверхности угольного шлама. Это обуславливает возможность адсорбции катионных флокулянтов во внутренней обкладке двойного электрического слоя поверхности угольного шлама. Поэтому при незначительной концентрации катионного флокулянта будет осуществляться нейтрализационный механизм коагуляции, приводящий к снижению заряда поверхности угольного шлама и укрупнению флоккул. При больших концентрациях флокулянта происходит

перезарядка поверхности угольного шлама, частицы приобретают положительный заряд, что затрудняет коагуляцию частиц (рисунок 3).

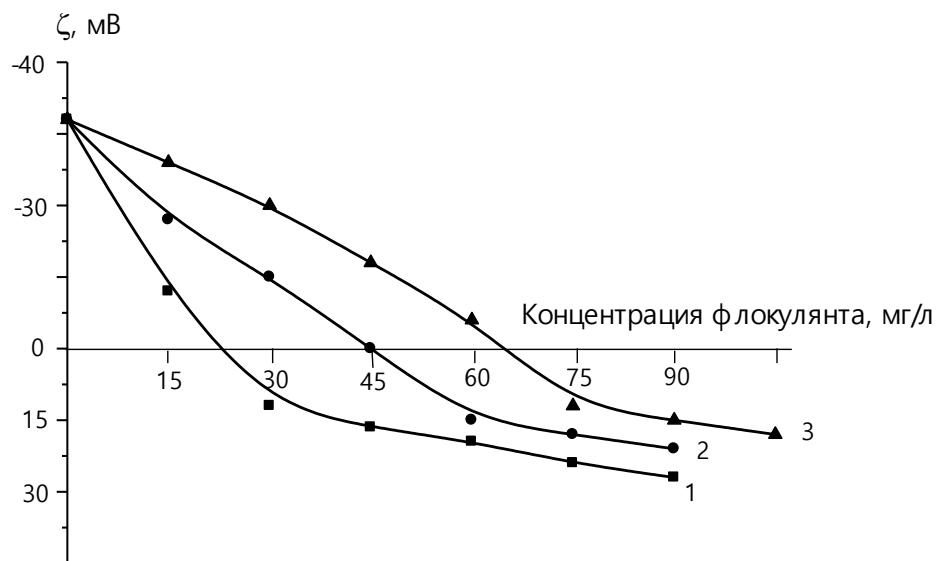


Рисунок 3 - Изменение ζ -потенциала угольного шлама от концентрации флокулянтов. 1 - А-150-7; 2 - А-150-15; 3 - С-496-80

Анионные флокулянты, имея отрицательный заряд на кислороде, закрепляются в диффузной части двойного электрического слоя, это обеспечивает высокую коагуляцию угольного шлама при низкой концентрации. В случае повышения концентрации анионного флокулянта в суспензии угольного шлама скорость коагуляции вначале увеличивается, а затем снижается, что определяется изменением ζ – потенциала дисперсии угольного шлама и процессом флокуляции частиц.

Измерение ζ -потенциала поверхности угольного шлама при различных концентрациях флокулянта позволило установить снижение заряда поверхности шлама с 30 мВ до нуля при изменении расхода флокулянтов от 10 до 50 мг/л. При дальнейшем увеличении расхода флокулянтов от 50 до 100 мг/л происходит перезарядка поверхности угольного шлама.

При этом использование флокулянта А-150-7 приводит к более значительному изменению заряда поверхности угольного шлама, по сравнению с катионным флокулянтом С-496-80. Этот факт может объясняться структурными характеристиками макромолекул полиэлектролитов и макромолекулярным строением органической части угольного шлама, что существенно влияет на величину флокул и скорость их осаждения.

Исследованием флотации сфлокулированной угольной пульпы установлено снижение выхода концентрата по сравнению с флотируемостью угля без флокуляции угольных пульп [16,17].

Изменение флотуируемости углей при использовании для сгущения пульпы флокулянтов различной структуры и элементного состава можно объяснить механизмом их адсорбции на угольной поверхности, влияющей на строение двойного электрического слоя и изменение заряда угольной поверхности. Наличие в органической части различных структурных фрагментов, включающих в себя кислородосодержащие функциональные группы, простые и сложные эфирные связи, группы -SH, а также тиофеновые структуры, обуславливают существенную неравномерность распределения электронной плотности в макромолекулах органической части угля. Это определяет величину и характер электронно-донорно-акцепторных взаимодействий макромолекул флокулянтов со структурными фрагментами органической части угля.

4.2 Оценка общую энергию взаимодействия частиц минералов полимерными флокулянтами

Современные требования, предъявляемые к качеству продукции обогащательных предприятий, эффективности ресурсосбережения и охране окружающей среды от вредных выбросов, обуславливают насущную необходимость совершенствования существующих и разработки новых технологий обогащения минерального сырья, в том числе, технологии разделения суспензий продуктов обогащения.

В связи с этим очевидна актуальность задачи повышения эффективности применения флокулянтов. Оценка и прогнозирования технологических показателей процессов разделения суспензий с использованием флокулянтов до настоящего времени осуществляется на основании результатов экспериментальных исследований. В то же время следует отметить, что современные теоретические исследования о механизмах фазового взаимодействия в дисперсных системах позволяют количественно оценить принципиальную возможность агрегирования частиц дисперсной фазы суспензий полимерными флокулянтами.

Анализ парной энергии взаимодействия частицы твердой фазы суспензий полимерного флокулянта выполнен в соответствии теорией ДЛФО [20]. Были приняты следующие допущения:

- рассматриваются частицы твердой фазы крупностью свыше 1 мкм;
- частицы твердой фазы имеют сферическую форму;
- макромолекула полимера в водной фазе суспензии имеет форму статистического клубка, который в первом приближении также может рассматриваться как сфера;
- все заряженные функциональные группы полимера (в данном случае – карбоксильные) принимают участие в образовании поверхностного заряда статистического клубка.

Классическая теория ДЛФО рассматривает парную энергию взаимодействия частиц дисперсной фазы, при этом, как правило, учитывает две составляющие: электростатическую (U_{OTT}), обусловленную отталкиванием одноименно заряженных ионов, и молекулярную (U_M), обусловленную силами притяжения Ван-дер-Ваальса [21]:

$$U_{OTT} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \cdot r_1 \cdot r_2 (\phi_1^2 + \phi_2^2)}{4(r_1 + r_2)} \cdot \left[\frac{2\phi_1 \phi_2}{\phi_1^2 + \phi_2^2} \ln \left(\frac{1 + e^{-kh}}{1 - e^{-kh}} \right) + \ln(1 - e^{-2kh}) \right], \quad (1)$$

$$U_M = - \frac{A_{123}^* \cdot r_1 \cdot r_2}{6h(r_1 + r_2)}. \quad (2)$$

где ε_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); ε – относительная диэлектрическая проницаемость (для воды при $T = 293$ К равна 80);

r_1, r_2 – радиусы частиц соответственно 1-го и 2 – рода, м;

ϕ_1, ϕ_2 – потенциалы поверхностей соответствующих частиц, В;

h – расстояние между частицами, м;

A_{123}^* – константа Гамакера для взаимодействия двух частиц различной природы (индексы 1 и 2) через прослойку дисперсионной среды (индекс 3), Дж;

κ – параметр Дебая, м^{-1} .

Кроме упомянутых выше составляющих потенциальной энергии необходимо учитывать гидрофобное взаимодействие, обусловленное тем, что энергия водородной связи между молекулами воды превосходит энергию их взаимодействия с неполярными частицами. Согласно [21], величина энергии гидрофобного взаимодействия $U_{ГФ}$ зависит от расстояния между частицами h следующим образом:

$$U_{ГФ} = C \cdot e^{-\frac{h}{D}}, \quad (3)$$

или:

$$U_{ГФ} = C_o \cdot e^{-\frac{h}{D_o}} + C_1 \cdot e^{-\frac{h}{D_1}}. \quad (4)$$

где C, C_o, C_1, D, D_o, D_1 – экспериментальные константы.

Практические расчеты по формулам (3) и (4) затруднены по причине сложности определения названных констант.

В работе [22] предложено более простое и удобная методика расчета величины $U_{ГФ}$:

$$U_{ГФ} = - \frac{K_H \cdot r_1 \cdot r_2}{6h(r_1 + r_2)}, \quad (5)$$

где K_H – константа гидрофобного взаимодействия частиц (1) и (2) через прослойку дисперсионной среды; для частиц твердой фазы величина K_H рассчитывается исходя из значения краевого угла смачивания дисперсной фазы дисперсионной средой (в данном случае – угла натекания) θ :

$$K_H = a \cdot e^{b \cdot \theta}, \quad (6)$$

где a и b – экспериментальные постоянные, зависящие от величины θ (таблица 1)

Таблица 1 – Значения экспериментальных констант a и b

Краевой угол смачивания	a	b
$\theta < 87^\circ$	$2,8 \cdot 10^{-21}$	0,04041
$87^\circ < \theta < 91^\circ$	$5,1 \cdot 10^{-44}$	0,6551
$\theta < 91^\circ$	$6,7 \cdot 10^{-27}$	0,2252

Таким образом, суммарная потенциальная энергия парного взаимодействия U выражается следующим уравнением:

$$U = U_{OTT} + U_M + U_{ГФ} = \frac{\varepsilon_o \varepsilon \cdot r_1 \cdot r_2 (\phi_1^2 + \phi_2^2)}{4(r_1 + r_2)} \cdot \left[\frac{2\phi_1 \phi_2}{\phi_1^2 + \phi_2^2} \ln \left(\frac{1+e^{-kh}}{1-e^{-kh}} \right) + \ln(1 - e^{-2kh}) \right] - \frac{A_{123}^* \cdot r_1 \cdot r_2}{6h(r_1 + r_2)} - \frac{K_H \cdot r_1 \cdot r_2}{6h(r_1 + r_2)}. \quad (7)$$

Следует отметить, что величина U_{OTT} имеет положительный знак, и с увеличением расстояния между частицами h убывает (по абсолютной величине) значительно быстрее, чем величины U_M и $U_{ГФ}$. Следовательно, силы молекулярного и гидрофобного притяжения являются дальнodelствующими, в отличие от силы электростатического отталкивания, действие которой имеет существенное значение на сравнительно небольших расстояниях (до 15-20 нм). Зависимость величин U , U_{OTT} , U_M и $U_{ГФ}$ от h (для угла $\theta = 60^\circ$) представлена на рис.4.

На кривой зависимости U от h (рис.4) выделяются следующие области:

I – дальний потенциальный минимум; соответствует расстоянию, превышающему сумму радиусов двойных электрических слоев взаимодействующих частиц; в этой области преобладают дальнodelствующие силы молекулярного и гидрофобного притяжения.

II – потенциальный барьер, возникающий при перекрытии двойных электрических слоев частиц; в результате сила электростатического отталкивания больше сил притяжения.

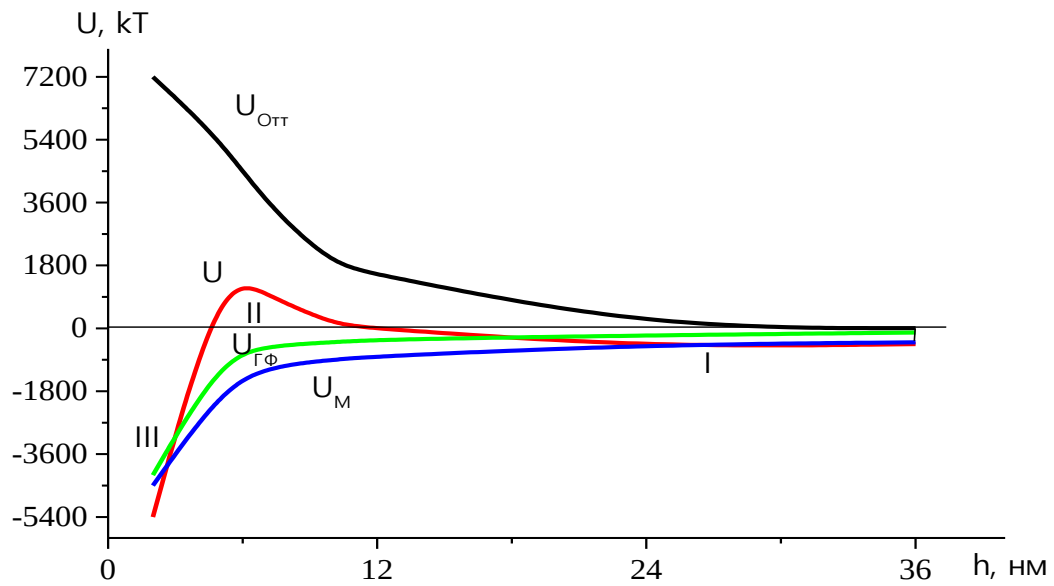


Рисунок 4 – Зависимость составляющих потенциальной энергии взаимодействия от расстояния для частиц угольного шлама ($\theta = 60^\circ$): I – дальний потенциальный минимум; II – потенциальный барьер; III – ближний потенциальный минимум

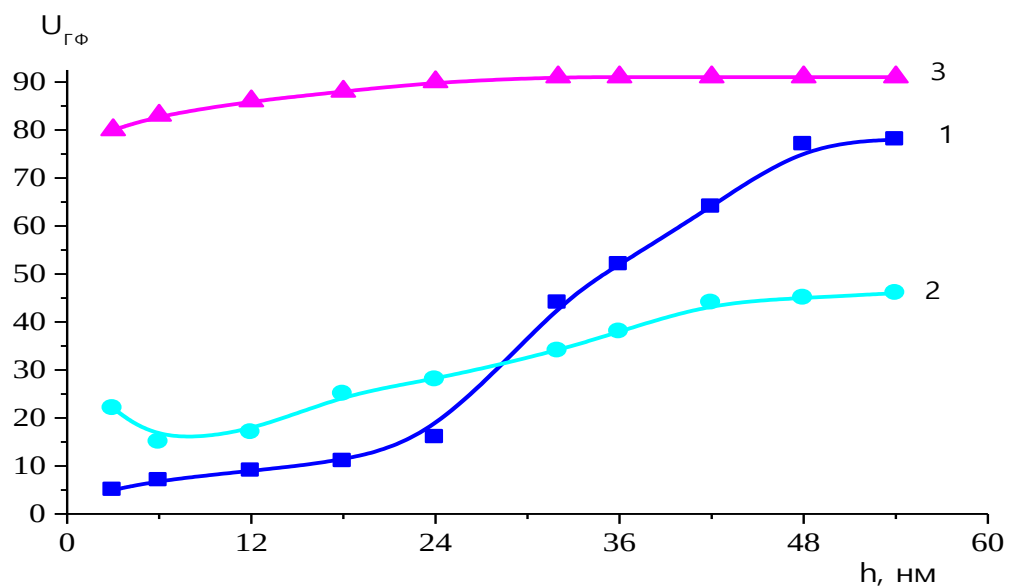


Рисунок 5 – Зависимость долевого участия энергии гидрофобного взаимодействия минеральных частиц от расстояния. 1 – бентонитовая глина $\theta = 25^\circ$; 2 – угольный шлам $\theta = 60^\circ$; 3 – сульфидные минералы $\theta_{\text{ср.}} = 92^\circ$.

III – ближний потенциальный минимум; соответствует сближению частиц на расстояние, равное радиусу потенциалопределяющих ионов (с учетом толщины гидратных слоев), составляющих порядка нескольких Å.

Долевое участие отдельных составляющих потенциальной энергии взаимодействия частиц зависит от расстояния между частицами и краевого угла смачивания. На рис.5 видно, что для гидрофильной глины и умеренно гидрофобного угля долевое участие величины $U_{ГФ}$ на расстоянии до 15 нм не превышает 20%, так как преобладает энергия электростатического отталкивания; с увеличением расстояния долевое участие возрастает до 30-70%. Другими словами, в данной области величины $U_{ГФ}$ и U_M сопоставимы. Для сульфидного минерала, характеризующегося высокой степенью гидрофобности, во всем рассматриваемом интервале значений h энергия гидрофобного взаимодействия превалирует: ее долевое участие составляет не менее 80%.

Таким образом, при расчетах потенциальной энергии частиц обязательно следует учитывать гидрофобную составляющую, поскольку для минералов с $\theta < 90^\circ$ по порядку величины она сопоставима с электростатической и молекулярной составляющими, а для гидрофобных минералов ($\theta > 90^\circ$) превосходит названные составляющие на 1 и 2 порядка.

На основании результатов анализа парной энергии взаимодействия анионоактивного полиакриламидного флокулянта с минеральными частицами установлено, что возможны следующие варианты потенциальных кривых взаимодействия (рис.6).

Кривая (1): при высоте потенциального барьера больше (10-15) kT и ординате дальнего потенциального минимума менее (1-2) kT система агрегативно устойчива, поскольку макромолекулы флокулянта не фиксируются в области названного минимума, а проскальзывают относительно частиц твердой фазы [25]. Следовательно, в данном случае флокуляция частиц по мостиковому механизму маловероятно.

Кривая (2): в случае наличие невысокого потенциального барьера и дальнего потенциального минимума с глубиной больше (1-2) kT и абсциссой порядка 10-30 нм вполне возможна фиксация макромолекулы полимера в данной области и образование мостиковых связей между частицами твердой фазы. При этом образуются, как правило, крупные флокулы с высоким содержанием воды.

Кривая (3): отсутствие потенциального барьера свидетельствует об агрегативной неустойчивости системы. Частицы твердой фазы и макромолекулы полимера могут сближаться на расстояние порядка нескольких Å. В данном случае образуются компактные, плотные флокулы.

Рассмотренные дисперсные системы содержат частицы только одного минерала. Несомненный интерес представляют закономерности флокуляции минеральных суспензий, содержащих по крайней мере два компонента, существенно отличающихся друг от друга по значениям поверхностных свойств (электрокинетический потенциал, краевой угол смачивания,

константа Гамакера). Общеизвестным является утверждение о том, что растворимы в воде флокулянты (полиакриламид и его производные, полиэтиленоксид, полимеры четвертичных аммониевых оснований и др.) в общем случае считают действующими на минеральные суспензии неселективно [23]. Однако результаты исследований по разделению гематита и кварца, приведенные в работе [24], дают основание полагать, что селективная флотация может быть эффективной в случае применения сильных анионоактивных производных полиакриламида для минеральных суспензий, один из компонентов которых обладает высоким отрицательным поверхностным зарядом, и, следовательно, практически не взаимодействует с флокулянт (соответствует кривой (1) на рис.6). В то же время флокуляция целевого компонента происходит беспрепятственно (рис.6 кривая 3).

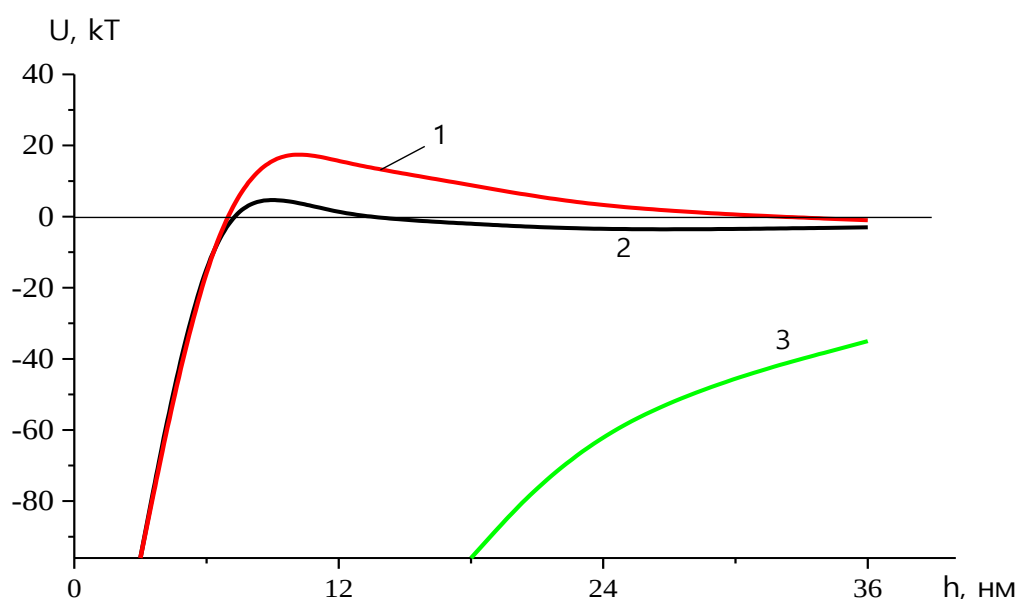


Рисунок 6 – Потенциальные кривые взаимодействия анионного флокулянта А-150 с минеральными частицами. 1 - сульфидные минералы 2 - бентонитовая глина 3 - угольный шлам.

В работе [25] на примере угля ОФ «Распадская» экспериментально показали, что применение анионоактивных производных полиакриламида позволяет селективно разделить шлам на угольный концентрат и отходы.

Следует отметить, что теория ДЛФО не учитывает влияние концентрации твердой фазы и полимера на характер их взаимодействия. Поэтому представляется целесообразным определить в аналитическом виде количество макромолекул флокулянта, способных взаимодействовать с частицей твердой фазы определенного диаметра.

Рассмотрим сферическую частицу диаметром d_1 и ее окрестность, ограниченную сферой диаметром d_s , определенным исходя из условия:

$$d_s = d_1 + 2(d_2 + h_k), \quad (8)$$

где d_2 – диаметр статистического клубка полимера;
 h_k – расстояние между частицей и клубком полимера, соответствующее
ближнему или дальнему потенциальному минимуму.

Объем пространства V_X между сферами диаметрами d_1 и d_s составит:

$$V_X = \frac{\pi}{6}(d_s^3 - d_1^3) = \frac{\pi}{6}[6d_1^2(d_2 + h_k) + 12d_1(d_2 + h_k)^2 + 8(d_2 + h_k)^3]. \quad (9)$$

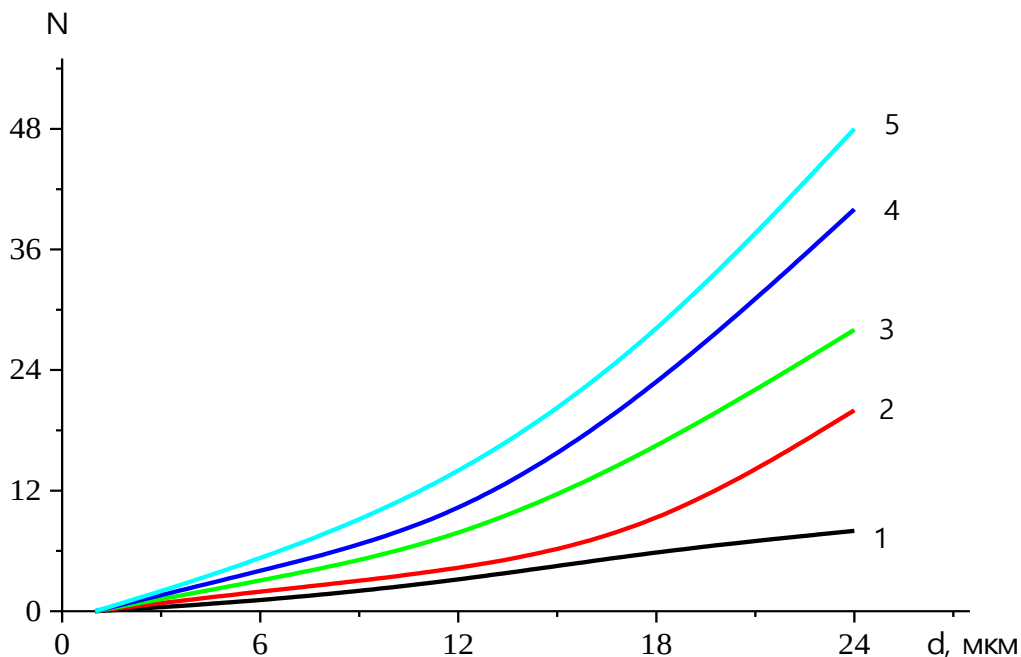


Рисунок 7 – Зависимость количества макромолекул полимера, находящихся в зоне взаимодействия с минеральной частицей от ее размера: 1 – 15 г/т; 2 – 30 г/т; 3 – 45 г/т; 4 – 60 г/т; 5 – 75 г/т.

Следовательно, количество макромолекул полимера в объеме V_X при известных значениях дозы флокулянта d_ϕ и содержания твердого в суспензии C_T выражается следующим образом:

$$N_X = 10^{-3} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d_\phi \cdot C_T \cdot N_A \cdot \frac{1}{M_\phi} [6d_1^2(d_2 + h_k) + 12d_1(d_2 + h_k)^2 + 8(d_2 + h_k)^3], \quad (10)$$

где N_A – число Авогадро;
 M_ϕ – молекулярная масса флокулянта.

Таким образом, количество макромолекул флокулянта, способных взаимодействовать с частицей твердой фазы, пропорционально квадрату диаметра частицы.

Расчетные значения величины N_X в зависимости от диаметра частиц при молекулярной массе флокулянта $2,5 \cdot 10^7$ кг/моль, содержании твердого в суспензии 20 кг/м^3 и дозе флокулянта от 20 до 100 г/т приведены на рис.7. Поскольку величина h_k , согласно приведенным выше расчетным данным, не превышает 25 нм (почти на 2 порядка меньше по сравнению с d_2), то ее влиянием на количество макромолекул N_X можно пренебречь.

Данные расчетов по формуле (10) свидетельствуют, что в рассмотренном диапазоне значений дозировок полимера макромолекулы последнего (при условии равномерного распределения в объеме суспензии) могут сблизиться на расстояние h_k с частицами, имеющими диаметр не менее 5-8 мкм. Для частиц диаметром порядка 1-2 мкм флокуляция не исключена, то маловероятна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Угольный шлам, для исследований, была взята непосредственно из технологического процесса обогащения угля с нескольких обогатительных фабрик Карагандинского угольного бассейна. При проведении экспериментальных работ суспензия содержала 15-30 г/л твердой фазы.

Для исследования были выбраны следующие флокулянты:

А-150-7 – полиакриламид, анионный, молекулярная масса 15 млн, рабочий диапазон 5-11 рН, ионная активность 5-7%;

А-150-15 – полиакриламид, анионный, молекулярная масса 20 млн, рабочий диапазон 5-11 рН, ионная активность 13-15%;

А-150-50 – сополимер акриламида, анионный, молекулярная масса 20 млн, ионная активность 45-50%;

С-496-80 – катионный сополимер акриламида, катионная активность 80%, молекулярная масса 16 млн.

При выполнении исследовательской работы использовался ряд современных методов, таких как определение скорости осаждения, седиментационный анализ, электропроводность и адсорбция флокулянтов на угольных шламах.

Исследованием установлено, применения анионного флокулянта А-150-7 при расходе 20 г/т процесс осаждения угольных зерен происходит более интенсивно по сравнению с А-150-15. При использовании флокулянта А-150-7 с расходом 20 г/т высота осветленного слоя суспензии угольного шлама составляет 14 см за 24 мин, а высота осветленного слоя при использовании флокулянта А-150-15 составляет 14 см за 30 мин. Повышение концентрации флокулянта в растворе приводит к снижению скорости осаждения флоккул.

Эффективность действия флокулянтов по скорости осаждения увеличивается при расходе 15 г/л в ряду: А-150-7 > А-150-15 > А-150-50 >> С-496-80.

Установлена повышенная адсорбция катионного флокулянта С-496-80 на поверхности угольного шлама по сравнению с анионным, а также более высокая электропроводность водных растворов флокулянта. Также известно, что с увеличением заряда макромолекул повышается жесткость макромолекулярной цепи, что способствует ухудшению процесса флокуляции.

Измерение ζ -потенциала поверхности угольного шлама при различных концентрациях флокулянта позволило установить снижение заряда поверхности шлама с 30 мВ до нуля при изменении расхода флокулянтов от 10 до 50 мг/л. При дальнейшем увеличении расхода флокулянтов от 50 до 100 мг/л происходит перезарядка поверхности угольного шлама.

Исследованием установлена, использование флокулянта А-150-7 приводит к более значительному изменению заряда поверхности угольного шлама, по сравнению с катионным флокулянтом С-496-80.

Анализ парной энергии взаимодействия частицы твердой фазы суспензий полимерного флокулянта выполнен в соответствии теорией ДЛФО. Были приняты следующие допущения:

- рассматриваются частицы твердой фазы крупностью свыше 1 мкм;
- частицы твердой фазы имеют сферическую форму;
- макромолекула полимера в водной фазе суспензии имеет форму статистического клубка, который в первом приближении также может рассматриваться как сфера;
- все заряженные функциональные группы полимера (в данном случае – карбоксильные) принимают участие в образовании поверхностного заряда статистического клубка.

На основании результатов анализа парной энергии взаимодействия анионактивного полиакриламидного флокулянта с минеральными частицами установлено, что возможны следующие варианты потенциальных кривых взаимодействия.

- при высоте потенциального барьера больше (10-15) kT и ординате дальнего потенциального минимума менее (1-2) kT система агрегативно устойчива, поскольку макромолекулы флокулянта не фиксируются в области названного минимума, а проскальзывают относительно частиц твердой фазы. Следовательно, в данном случае флокуляция частиц по мостиковому механизму маловероятно.

- в случае наличие невысокого потенциального барьера и дальнего потенциального минимума с глубиной больше (1-2) kT и абсциссой порядка 10-30 нм вполне возможна фиксация макромолекулы полимера в данной области и образование мостиковых связей между частицами твердой фазы. При этом образуются, как правило, крупные флокулы с высоким содержанием воды.

- отсутствие потенциального барьера свидетельствует об агрегативной неустойчивости системы. Частицы твердой фазы и макромолекулы полимера могут сближаться на расстояние порядка нескольких ангстрем. В данном случае образуются компактные, плотные флокулы.

Расчетные значения количество макромолекул N_X в зависимости от диаметра частиц при молекулярной массе флокулянта $2,5 \cdot 10^7$ кг/моль, содержании твердого в суспензии 20 кг/м³ и дозе флокулянта от 20 до 100 г/т свидетельствуют, что в рассмотренном диапазоне значений дозирования полимера макромолекулы последнего могут сближаться на расстояние h_k с частицами, имеющими диаметр не менее 5-8 мкм. Для частиц диаметром порядка 1-2 мкм флокуляция не исключена, то маловероятна.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Бауман А. В Проблемные вопросы проектирования схем сгущения и водооборота обогатительных фабрик // Обогащения руд. -2016. -№3. -с.58-62.
- 2 Бауман А. В. О модернизации отечественных радиальных сгустителей // Обогащения руд. -2013. -№1. -с.44-49.
- 3 Запольский А.К., Баран А. А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Свойства. Получение. Применение/ -Л.: Химия, 1987. -208 с.
- 4 Мягченков В. А., Баран А. А., Бектуров Е. А., Булидорова Г. В. Полиакриламидные флокулянты / -Казань: Казан гос. техн. ун-т, 1998. -288 с.
- 5 Новаков И. А., Орлинсон Б.С. Полимеры на основе производных адамантана: синтез, свойства, направления практического использования: монография. - Волгоград: РПК «Политехник», 2005. -95 с.
- 6 Новаков И. А., Дрябина С. С., Малышева Ж. Н., Навроцкий А. В., Купцов А. В. Закономерности флокуляции водных каолиновых дисперсий бинарными композициями катионных полиэлектролитов// Коллоидный журнал. -2009. -Т.71. -№1. -С. 94-100.
- 7 Кошевар В. Д., Проскурина В. Е. Органоминеральные дисперсии. Регулирование их свойств и применение. - Минск: Белорус. наука, 2008. -312 с.
- 8 Мягченков В. А. Сополимеры акриламида с функцией флокулянтов: монография. - Казань: КГТУ, 2011. - 296 с.
- 9 Баран А. А. Полимер содержащие дисперсные системы. - Киев: Наук. думка, 1986. -204 с.
- 10 Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. - Киев: Наук. думка, 1972. -195 с.
- 11 Де Жен П. Идеи с кейлинга в физике полимеров. -М.: Мир, 1982. -368 с.
- 12 La Mer V. K., Smellie R. H. Flocculation, subsidence and filtration of phosphate slime// J. Colloid Sci. -1956. -Vol. 56. -№4. -P. 480-485.
- 13 Проскурина В. Е., Мягченков В. А. Кинетика седиментации суспензии охры в режиме свободного оседания в присутствии полиакриламидных флокулянтов: методические указания к лабораторной работе. - Казань: Казан гос. техн. ун-т, 2004. -24 с.
- 14 Непер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. - М.: Мир, 1986. -487 с.
- 15 Байченко А. А., Иванов Г. В. Флокулярная флотация тонких угольных шламов //Материалы науч.- техн. конф., 19-20 ноября 1999. Кемерово, 1999. с. 9-29.
- 16 Шевченко Т. В. Прикладная коллоидная химия. Флокулянты и флокуляция. Кемерово: КемТип, 2004.
- 17 Rulyov N. N. «Application of ultra-flocculation and turbulent micro-flotation to the removal of fine contaminants from water», Colloids & Surfaces A, Vol. 151, 1999 a, 283-291.

18 Rulyov N.N. Ultra-flocculation: Theory, Experiment, Applications // In book «Particle Size Enlargement in Mineral Processing». – Montreal (Canada). – 2004. – p. 197–214.

19 Frolov V. S. Application of Magnafloc Flocculants in the Process of Thickening and Dewatering at Coal Preparation Plants// XVII. International COAL preparation congress (1-6 October 2013.). – Istanbul, Turkey. - P. 449-452.

20 Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985. – 398с.

21 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.

22 Yoon R.-H., Flinn D. H., Rabinovich Y. I. Hydrophobic Interactions between Dissimilar Surfaces // Journal of Colloid and Interface Science. - 1997. - V. 185, № 2.- P. 363-370.

23 Борц М. А., Бочков Ю. Н., Рябченко А. Н. Флокуляция угольных и минеральных суспензий за рубежом: Экспресс-информация / ЦНИЭИ Уголь. – М.: 1989, вып. 22. -32с.

24 Read A. D. Selective flocculation separations involving hematite // Institution of Mining and Metallurgy. Transactions / Section C. - 1971. - V. 80. - P. 24-31.

25 Новак В. И., Гольберг Г. Ю. Исследование селективной флокуляции тонкодисперсных угольных шламов // Вода: химия и экология. – 2010, № 4. – С.9-13.

26 Байченко А. А., Иванов Г. В. Флокулярная флотация тонких угольных шламов., Материалы науч. техн. конф. ноября Кемерово С.

27 Шевченко Т. В. Прикладная коллоидная химия, Флокулянты и флокуляция Кемерово Кем Тип.

28 Евменова Г. Л., Байченко А. А. Изучение адсорбции полимерных флокулянтов на поверхности частиц дисперсных систем

29 Петухов В. Н., Субботин В. В., Фролов В. С. Разработка технологического режима флотации сфокулированных угольных зерен обеспечивающего высокую эффективность обогащения углей

30 Петухов В. Н., Субботин В. В. Технологии переработки и утилизации техногенных образований и отходов

31 Петухов В. Н., Погуца С. С., Исследование влияние флокулянтов различного элементного состава и строение на эффективность сгущения угольных пульп. – 2014. - №2. – с. 5-8.

32 Субботин В. В, Петухов В. Н. Исследование влияние флокулянтов на показатели флотации угольной мелочи и разработка реагентного режима. – 2013 - №1. – с. 12-15.

33 Фролов Дмитрий Вадимович, Исследование и обоснование подходов к оптимизации процессов сгущения угольных шламов. – 2018. №2. – с. 27-31.

34 Евменова Галина Львовна, Комплексное использование флокулянтов для очистки шламовых вод углеобогащения. 2006. - №2. – с. 15-18.

35 Туголуков А. В., Бармин И. С., Морозов В. В., Поливанская В. В. Исследование и оптимизация флотационного обогащения тонких классов апатит-штаффелитовых руд. 2015. - №1. - С. 13-16

36 Бочаров В. А. Комплексная переработка руд цветных металлов с применением комбинированных технологий // Обогащение руд. - 1997.- №3.- С. 3-6.

37 Справочник по обогащению руд. Обоганительные фабрики. Под ред. Богданова О.С., Ненарокова Ю.Ф., 2-е изд. М.: Недра, 1984. - С.32-35.

Список опубликованных работ

1. Мырзабекова А. М. Применение суперфлокулянтов различного заряда при обогащении угольного шлама // III Международной научно-технической конференции «Минские научные чтения- 2020» II том, с. 131
2. Мырзабекова А. М., Рыспаева М. Б. Оценка общую энергию взаимодействия частиц минералов полимерными флокулянтами // Труды Сатпаевских чтений «Сатпаевские чтения – 2021», I том, с. 967

ОТЗЫВ

НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ на магистерскую диссертацию

Мырзабекова Айдана Маратқызы

по специальности 7М07223 - Обогащение полезных ископаемых

На тему: «Исследование влияния эффективности действия суперфлокулянтов различного заряда при обогащении угольного шлама».

Оценка и прогнозирования технологических показателей процессов разделения суспензий с использованием флокулянтов до настоящего времени осуществляется на основании результатов экспериментальных исследований. Современные методы позволяют количественно оценить принципиальную возможность агрегирования частиц дисперсной фазы суспензий полимерными флокулянтами.

Научная новизна работы заключается в выявлении эффективности действия суперфлокулянтов различного заряда на дисперсные частицы угольного шлама.

Для исследования были выбраны суперфлокулянты фирмы "Kemira" катионного (С-498-80) и анионного типов (А-150-7, А-150-15 и А-150-50), различающиеся плотностью заряда.

При выполнении исследовательской работы использовался ряд современных методов, таких как определение скорости осаждения, определение размера частиц, электропроводность, определение электрокинетического потенциала частиц угольного шлама и адсорбция флокулянтов на угольных шламах.

Установлена повышенная адсорбция катионного флокулянта С-496-80 на поверхности угольного шлама по сравнению с анионными. Однако жесткость макромолекулярной цепи катионного флокулянта способствует ухудшению процесса флокуляции.

При использовании флокулянта А-150-7 с расходом 20 г/т высота осветленного слоя суспензии угольного шлама составляет 14 см за 24 мин, а высота осветленного слоя при использовании флокулянта А-150-15 составляет 14 см за 30 мин. При расходе 40 г/т флокулянта А-150-15 суспензии угольного шлама высота осветленного слоя 14 см достигается за 45 мин. Эффективность действия флокулянтов по скорости осаждения увеличивается при расходе 15 г/л в ряду: А-150-7 > А-150-15 > А-150-50 >> С-496-80.

Показано, что при незначительной концентрации катионного флокулянта происходит нейтрализационный механизм коагуляции, приводящий к снижению заряда поверхности угольного шлама и укрупнению флоккул.

Используя модифицированное уравнение Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека выполнен анализ парной энергии взаимодействия частиц минералов с различными значениями краевого угла смачивания и полимерного флокулянта. Определены условия, при которых возможна флокуляция частиц.

Магистерская работа по объему и качеству проведенных исследований соответствует требованиям, предъявляемым к магистерским диссертационным работам, а автор Мырзабекова А.М. заслуживает степени магистра по специальности 7М07223 – обогащение полезных ископаемых. Оценка научного руководителя 88 %.

Научный руководитель
Доктор технических наук
ассоц. профессор, член-корр. КазНАЕН

Тусупбаев Несипбай Куандыкович



РЕЦЕНЗИЯ
на магистерскую диссертациюМырзабекова Айдана Маратқызы

по специальности 7М07223 - Обогащение полезных ископаемых

На тему: «Исследование влияния эффективности действия суперфлокулянтов различного заряда при обогащении угольного шлама»

Выполнено:

а) графическая часть на 22 листахб) пояснительная записка на 10 страницах

Оценка и прогнозирование технологических показателей процессов разделения суспензий с использованием флокулянтов до настоящего времени осуществляется на основании результатов экспериментальных исследований. В то же время следует отметить, что современные теоретические исследования о механизмах фазового взаимодействия в дисперсных системах позволяют количественно оценить принципиальную возможность агрегирования частиц дисперсной фазы суспензий полимерными флокулянтами.

Новизной исследования является в установлении эффективности действия суперфлокулянтов различного заряда на дисперсные частицы угольного шлама.

Угольный шлам, для исследований, была взята непосредственно из технологического процесса обогащения угля с нескольких обогатительных фабрик. Для исследования были выбраны суперфлокулянты фирмы Kemiga следующих марок: А-150-7 – анионный, ионная активность 5-7%; А-150-15 – анионный, ионная активность 13-15%; А-150-50 – анионный, ионная активность 45-50%; С-496-80 – катионный катионная активность 80%.

Исследованием установлено, применения анионного флокулянта А-150-7 при расходе 20 г/т процесс осаждения угольных зерен происходит более интенсивно по сравнению с А-150-15. При использовании флокулянта А-150-7 с расходом 20 г/т высота осветленного слоя суспензии угольного шлама составляет 14 см за 24 мин, а высота осветленного слоя при использовании флокулянта А-150-15 составляет 14 см за 30 мин. Повышение концентрации флокулянта в растворе приводит к снижению скорости осаждения флокул.

Эффективность действия флокулянтов по скорости осаждения увеличивается при расходе 15 г/л в ряду: А-150-7 > А-150-15 > А-150-50 >> С-496-80. На основании расширенной теории устойчивости дисперсных систем Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО) выполнен анализ парной энергии взаимодействия частиц минералов с различными значениями краевого угла смачивания и полимерного флокулянта. Определены условия, при которых возможна флокуляция частиц. Использовано модифицированное уравнение ДЛФО для расчета количества макромолекул флокулянта, взаимодействующих с частицей дисперсной фазы суспензии различных минералов.

По результатам выполненных работ опубликованы доклады на Сатпаевском чтении и Минской конференции (Белоруссия) в 2021 году.

ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ

В списке литературы отсутствуют источники за последние 5 лет. Имеются некоторые ошибки редакционного характера.

Оценка работы

Мырзабекова А.М. используя ряд современных методов, определение скорости осаждения, адсорбция флокулянтов на угольных шламах, а также метод измерения электрокинетического потенциала удалось объяснить механизм действия флокулянтов различного заряда на суспензию угольного шлама. Поэтому считаю, что Мырзабекова А.М. заслуживает присуждению степени магистра по специальности 7М07223 – обогащение полезных ископаемых. Оценка 90%.

Рецензент

Туктия Б.Т.

Занимаемая должность: Зав. лаб. «Моторных топлив» АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского», доктор химических наук.

« 8 » 06 2021г.



Протокол анализа Отчета подобия Научным руководителем

Заявляю, что я ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Мырзабекова Айдана Маратқызы

Название: Исследование влияния эффективности действия суперфлуккулантов различного заряда при обогащении угольного шлама

Координатор: Несипбай Тусупбаев

Коэффициент подобия 1: 0.5

Коэффициент подобия 2: 0

Замена букв: 24

Интервалы: 0

Микропробелы: 0

Белые знаки: 0

После анализа Отчета подобия констатирую следующее:

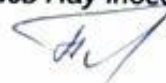
- ☒ обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, признаю работу самостоятельной и допускаю ее к защите;
- ☐ обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- ☐ обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, не допускаю работу к защите.

Обоснование:

Обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, признаю работу самостоятельной и допускаю ее к защите.

Дата

Подпись Научного руководителя



Протокол анализа Отчета подобия

заведующего кафедрой / начальника структурного подразделения

Заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения заявляет, что ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Мырзабекова Айдана Маратқызы

Название: Исследование влияния эффективности действия суперфлуккулантов различного заряда при обогащении угольного шлама

Координатор: Несипбай Тусупбаев

Коэффициент подобия 1:0.5

Коэффициент подобия 2:0

Замена букв:24

Интервалы:0

Микропробелы:0

Белые знаки:0

После анализа отчета подобия заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения констатирует следующее:

- ☒ обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, работа признается самостоятельной и допускается к защите;
- ☐ обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- ☐ обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, работа не допускается к защите.

Обоснование:

Работа выполнена добросовестно и не содержит признаков плагиата

Подпись заведующего кафедрой /

Окончательное решение в отношении допуска к защите, включая обоснование:

Министерства рассматривая Мухомбековой А.И.
признает самостоятельную работу, обобщающую
значительные зв-а диссертации и не одобряет
признание прав
Допуск к защите.

Зав. к-р. М.О.И. Бурменский

Дата 14-06-2021

начальника структурного подразделения