

## ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

**УДК 504.064.4: 622.7**

**А. А. Байченко, А. В. Кардашов**

### **ДЕЙСТВИЕ КОМПОЗИЦИЙ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ ПРИ ОБЕЗВОЖИВАНИИ ФЛОТАЦИОННОГО УГОЛЬНОГО КОНЦЕНТРАТА**

Широкое использование высокомолекулярных флокулянтов в угольной промышленности, в частности для очистки сточных и оборотных вод, а также для улучшения фильтрационных свойств осадков отходов и угольных кеков, вызвало необходимость глубокого изучения физико-химических свойств этих полиэлектролитов.

Одним из способов интенсификации процесса фильтрации флотационного концентрата является применение композиций катионных и анионных флокулянтов. В этом случае особое внимание уделялось таким свойствам водорастворимых полимеров, как адсорбция их на разделе фаз, механизм их действия при дестабилизации различных дисперсных систем. Однако механизм совместного действия катионного и анионного флокулянтов при фильтровании, например, угольного флотационного концентрата изучен недостаточно.

Первоначальный принцип взаимодействия полимеров с твердыми частицами (адсорбция на поверхности частиц) при осветлении и фильтровании практически является одинаковым, т. е. происходит объединение отдельных частиц в агрегаты под влиянием флокулянтов. Однако явления, наблюдаемые на последующих стадиях обоих процессов, существенно отличаются друг от друга. При осветлении суспензий под влиянием полимеров в жидкости обычно возникает ускоренное падение сформированных флокул. В этом случае необходимо

иметь чистый слив сгустителя, а не плотный осадок. В то время как при фильтровании важно получить обезвоженный продукт. В процессе фильтрования происходит просасывание воды, а затем и воздуха через созданный на фильтровальной перегородке слой из агрегированных частиц. В этом случае важную роль играют не только скорость фильтрации, но и чистота полученного фильтрата, конечная влажность и толщина кека

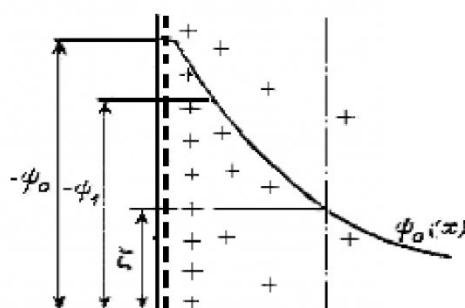
Для раскрытия механизма действия высокомолекулярных соединений (ВМС) при фильтровании флотоконцентрата целесообразно рассмотрение таких свойств полимеров, как их поверхностная активность в водных растворах, адсорбционная способность, а также особенности строения адсорбционного слоя на поверхности частиц, влияние полимеров на степень гидратации поверхности и их структурообразующая способность. Молекулы полимеров образуют серию повторяющихся групп атомов. Полимерная макромолекула может иметь линейную или разветвленную структуру.

Как известно [1, 2], на поверхности минеральных частиц, погруженных в воду, образуется двойной электрический слой. С помощью электрохимических методов, например, электрофореза [3, 4] можно определить электрохимический потенциал ( $\zeta$ ), знак заряда и значение потен-

циала, действующего на поверхности частицы (рис. 1).

Ионы одноименного знака, связанные поверхностными силами в слое Штерна и двойном электрическом слое увеличивают электростатические силы отталкивания, что способствует стабилизации твердых частиц в суспензии. Изменение  $\zeta$ -потенциала при адсорбции полимерных молекул может быть связано с возникновением адсорбционного скачка потенциала и (или) с движением плоскости скольжения в глубь жидкой фазы [5]. Известно [1], что для описания структуры ДЭС необходимо знание трех параметров – потенциала поверхности –  $\Psi_0$ , потенциала слоя Штерна –  $\Psi_1$  и электрохимического потенциала –  $\zeta$ .

Следует отметить, что существуют весьма разноречивые мнения о влиянии адсорбции полимеров на гидратированность флокулируемых частиц [6-8]. Некоторые исследователи считают, что адсорбция макромолекул, происходящая путем закрепления лишь небольшого



*Рис. 1. Строение двойного электрического слоя и величина  $\zeta$ -потенциала на поверхности минеральной частицы*

числа функциональных групп (сегментов) на твердой поверхности, должна вызывать ее гидрофилизацию за счет значительной гидратной оболочки, которой обладает остальная часть молекулы, направленная в раствор [6]. В то же время снижение степени гидратации поверхности под действием полимеров [7, 8], можно объяснить ориентацией макромолекул, подобной для низкомолекулярных ПАВ, т. е. когда в раствор обращены гидрофобные группы полимера [7, 8].

Очевидно процессы, происходящие при адсорбции полимерных молекул на поверхности раздела фаз настолько сложны, что о влиянии полимеров на степень гидратации поверхности частиц не всегда можно говорить однозначно. В зависимости от химического состава по-

относятся: алифатические и ароматические спирты, гидроперекиси, фенолы и хелаты [9]. Важным фактором, определяющим возможность флокуляции, является достаточно прочное связывание макромолекул с частицами, чему способствует образование водородных связей или химических соединений между активными центрами поверхности и функциональными группами флокулянта. В то же время образование избыточного числа контактов макромолекулы с поверхностью, приводящее к значительной деформации полимера при адсорбции, ухудшает условия флокуляции. Итак, влияние природы ВМС на флокуляцию в основном определяется характером адсорбционных взаимодействий макромолекул с поверхностью частиц. Но при этом нельзя не учты-

вать некоторые газы. Все это и выделение гуминовых кислот [10], пептизирующих дисперсии, способствуют гидрофилизации угольных частиц, что, несомненно, отражается на величине  $\zeta$ - потенциала. При длительном контакта угля с водой величина  $\zeta$ - потенциала, достигает – 40-50 мВ. Чем выше значения отрицательного  $\zeta$ - потенциала, тем больше электростатические силы отталкивания, и тем меньше вероятность образования флокул. Поэтому необходимо сводить до минимума время пребывания угольных частиц в воде [11]. Сложность химического состава углей, их неоднородность и содержание различных минеральных примесей приводят к чередованию гидрофобных и гидрофильных участков. Поэтому гидрофильность поверхности таких частиц будет зависеть от соотношения этих участков и их мозаичной структуры.

Известно [12], что оптимальные результаты интенсификации фильтрования достигаются при использовании комбинации флокулянтов, состоящей из 30 % катионактивного и 70 % анионактивного полимеров. Это соотношение полимеров использовалось и в нашей работе. Необходимо отметить, что на результаты обезвоживания флотоконцентрата так же влияют добавки катионных флокулянтов, которые, адсорбируясь на поверхности частиц, снижают их заряд и электрокинетический потенциал [13] и способствуют уменьшению количества твердого в фильтрате за счет агрегации тонких угольных шламов с образованием плотных микрофлокул. Добавка анионного полимера приводит к образованию крупных флокул, которые увеличивают скорость фильтрования. При этом формирование вторичных флокул происходит по мостиковому механизму связывания отдельных агрегатов через адсорбированный полимер.

В нашей работе основными

Гранулометрическая характеристика флотоконцентрата

| Классы, мм | Выход угля, % |         |
|------------|---------------|---------|
|            | Марка К       | Марка Ж |
| +0,5       | 10            | 11      |
| 0,315-0,5  | 12,5          | 9,7     |
| 0,2-0,315  | 18,9          | 24      |
| 0,16-0,2   | 12,9          | 15,7    |
| 0,05-0,16  | 14            | 16,5    |
| -0,05      | 31,7          | 23,1    |

лимера, его молекулярной массы, конформационных особенностей и концентрации в растворе, свойств адсорбента, ориентации в адсорбционном слое макромолекул и других факторов действие макромолекул на смачиваемость поверхности может быть различным. Так, например, неокисленные угли, характеризуемые сравнительно большими краевыми углами смачивания, являются естественно гидрофобными минералами, а степень гидратированности угольной поверхности зависит от химического состава и строения этой поверхности. Причем у углей в основном преобладают OH-группы. К соединениям, содержащим эти группы, присутствие которых возможно в угольном веществе

ватель и другие виды взаимодействия в сложной полимерсодержащей системе (полимер – растворитель, поверхность частицы – растворитель, частица – полимеры), влияющие на характеристики адсорбционных слоев ВМС и соответственно условия флокуляции дисперсий полимером.

Отдельные участки на поверхности угольной частицы могут быть гидрофильными. Как правило, это те места, где расположены функциональные кислородсодержащие группы, а также вкрапления глины кальцита и других гидрофильных минералов. На смачиваемость поверхности угля оказывают влияние степень его углефикации, петрографический состав, окисленность, а также адсорб-

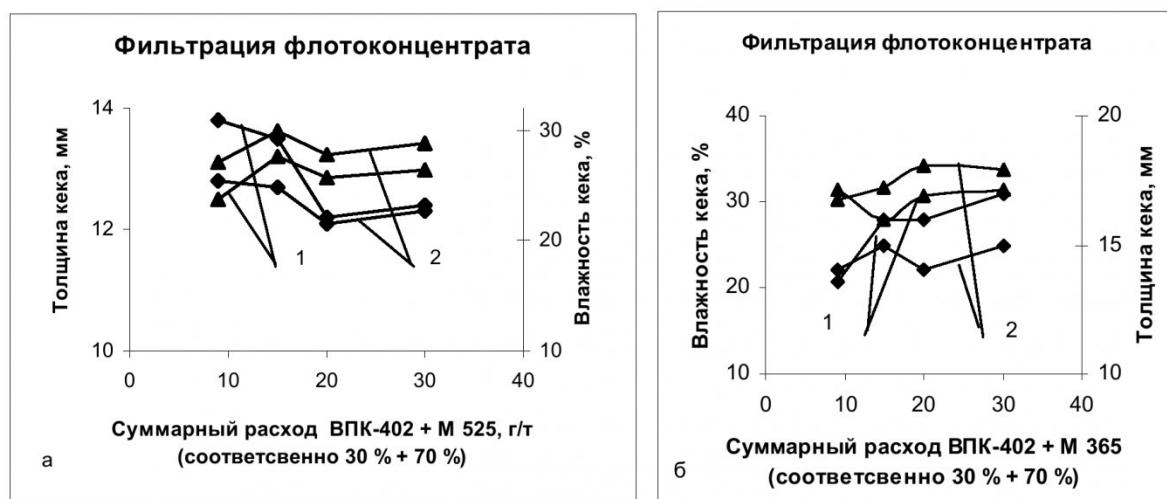


Рис. 2. Влияние применения катионного полизелектролита ВПК-402 в комбинации с высокомолекулярными анионными полимерами на фильтрацию флотационного концентрата 1-уголь марки Ж, 2-уголь марки К; ▲ - влажность кека, ♦ - толщина кека.

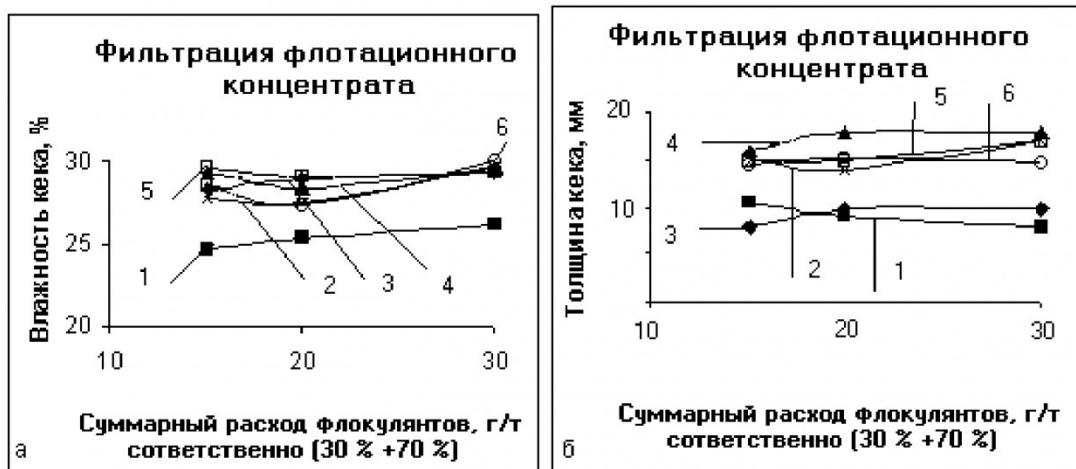


Рис. 3. Влияние флокулянтов на фильтрацию флотоконцентрата марки Ж  
1 – полиэтиленоксид, 2 – Z 7529 + 5250, 3 – ВПК-402 + полиэтиленоксид,  
4 – Z 7504 + 333, 5 – Z 7504 + 5250, 6 – Z 7529 + 525

объектами исследования были пробы флотационного концентрата марки Ж с зольностью 7,6 % и марки К с зольностью  $A^d = 8,8\%$  имеющие различные классы крупности, которые были получены мокрым рассевом на лабораторных ситах (табл. 1). Сусpenзии готовились при содержании твердого 200 г/л, что соответствовало промышленному питанию вакуум-фильтров.

В работе использовались высокомолекулярные флокулянты: магнафлоки М 525, М 365 – анионные; магнафлок М 333, полиэтиленоксид – неионогенные; Зетаг Z 7504, Z 7529, ВПК-402 – катионные. Прове-

дены опыты по интенсификации фильтрования угольных частиц, к которым добавляли композиции водных растворов флокулянтов. Влажность кека определялась по методикам, описанным в статье [14].

Для фильтрации крупнозернистых угольных пульп применяют анионные полимеры. Но в настоящее время в угольной промышленности идет увеличение тонкодисперсных частиц в суспензиях, поэтому возникает необходимость применения катионных полизелектролитов. При введении этих химических веществ в угольные дисперсии происходит коагуляция микрочастиц, которые

обычно загрязняют оборотные воды и ухудшают технологические процессы обогащения. Добавка в суспензию флотоконцентрата катионного флокулянта, а затем анионного высокомолекулярного полимера приводит к изменению структуры кека. Обезвоженный продукт получается более рыхлым и пористым, в результате чего отделяется большее количество влаги при фильтровании. Так как зарубежные флокулянты, как правило, дороже целесообразно было провести исследования с отечественным катионным полизелектролитом ВПК-402.

Как видно из рисунка для кека марки Ж характерна мень-

шая влажность для композиции полизелектролит ВПК-402 + магнафлок М 525 (рис. 2. а), который более анионный по сравнению с полимером М 365 (рис. 2. б).

В качестве объекта сравнения при изучении влияния комбинаций флокулянтов (рис. 3) на влажность концентрата использовали полиэтиленоксид [15], который обладает линейной структурой цепи макромолекулы. Его воздействие на фильтрацию можно рассматривать как определенный эталон при изучении существующих флокулянтов (см. рис. 3. а)

Кроме того, взаимодействие анионного и катионного полимеров с поверхностью частиц происходит как физическим, так и химическим путями, а взаимодействие неионогенных – преимущественно физическим. Дальнейшие исследования проводились на флотационном концентрате марки Ж – у него большая степень метаморфизма по сравнению с углем марки К. Содержание твердого в фильтрате во всех опытах изменялось в пределах 10-25 г/л.

Закрепление флокулянта на угольных частицах, при котором одни группы полимера на-

правлены к поверхности, а гидрофобные – в водную fazу может привести к дегидратации поверхности, что справедливо для рассмотренных композиций флокулянтов. Таким образом, установлено, что применение комбинаций в области малых концентраций данных высокомолекулярных полимеров обеспечивает увеличение производительности вакуум-фильтра при небольшой влажности кека за счет направленного дегидратирования поверхности угольных частиц.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Запольский А. К., Баран А. А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: свойства, получение, применение. - Л.: Химия. 1987. 208 С.
2. Духин С. С. Электропроводность и электрохимические свойства дисперсных систем. – Киев. Наукова думка. 1975. 247 С.
3. Байченко А. А., Байченко Ал. А., Дудкина Л. М., Митина Н. С. Использование измерений дзета-потенциала для изучения гидратированности частиц дисперсных систем // Интенсификация процессов обогащения полезных ископаемых. – Новосибирск. 1982. С. 29-34.
4. Байченко А. А., Баран А. А., Митина Н. С., Кочерга И. И. Электроповерхностные характеристики и устойчивость суспензий угля марки К. // Химия твердого топлива. 1987. № 4. С. 107-110.
5. Еременко Б. В., Платонов Б. Э., Петров А. И. и др. Адсорбция ПОЭ и электрохимический потенциал частиц сернистой сурьмы в водных растворах // Колодный ж. 1975. т. 37. № 6. С. 1083-1089.
6. Борц М. А. Теория и технологические факторы флокуляции угольных суспензий // Дис. на соиск. учен. степени докт. техн. наук. – М.: 1972.
7. Ахмедов К. С., Арипов Э. А., Вирская Г. М. и др. Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами. – Ташкент: АН УзССР. 1969.
8. Киселев Г. П., Сквирский Л. Я. Некоторые особенности флокуляции суспензии глин полиэтиленоксидом // В кн. Флотация растворимых солей. // Наука и техника – Минск. 1971. С. 81-86.
9. Каминский В. С., Соколова М. С., Сафонова К. И. и др. Исследование адсорбционной способности полиоксиэтилена // Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых. 1975. вып. 2. С. 90-96.
10. Кухаренко Т. А. Современное состояние наших знаний о структуре и свойствах гуминовых кислот ископаемых углей. // Труды института горючих ископаемых, изд-во – М.: АН СССР. 1955.
11. Байченко А. А., Байченко Ал. А., Мельтенисов М. А. Исследование электроповерхностных свойств угольных частиц. // ФТРПИ. 1985. № 2. С. 90-93.
12. Ackermann M. F. Die Siebbandpresse ihre Eigenschaften und Eignung fur den Einsatz im steinkohlenbergbau.-Bergbau. 1978. 29. № 3. Р. 104.
13. Байченко А. А., Байченко Ал. А., Мельтенисов М. А. Исследование электроповерхностных свойств угольных частиц. // ФТРПИ. 1985. № 2. С. 90-93.
14. Байченко А. А., Кардашов А. В. Интенсификация процесса фильтрования флотоконцентрата ЦОФ «Березовская». // Вестник КузГТУ. 2005. № 1. С. 54-56.
15. Байченко А. А., Баран А. А., Митина Н. С., Налепа В. Ф. Очистка оборотных вод углеобогащения методом флокуляции. // Химия и технология воды. 1985. т. 7. № 4. С. 38-42.

Авторы статьи:

Байченко

Арнольд Алексеевич

- докт. техн. наук, проф. каф. обогащения полезных ископаемых

Кардашов

Андрей Вячеславович

- аспирант каф. обогащения полезных ископаемых