

УДК 622.648.24

А. А. Байченко А. В. Кардашов

СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА ШЛАМОВЫХ ВОД УГЛЕОБОГАЩЕНИЯ

В связи с ликвидацией гидроотвалов и необходимостью переработки шламов, находящихся в них, возникает необходимость удаления из оборотных вод микрочастиц. Одним из способов решения указанных проблем является обогащение угольно-глинистых дисперсий методом селективной флокуляции.

Селективная флокуляция может быть достигнута различными путями за счет избирательной адсорбции флокулянта на поверхности отдельно взятых частиц; предотвращения адсорбции реагента на поверхности других частиц.

При проведении процесса селективной флокуляции в суспензии, как правило, одновременно с флокулянтом (или до его введения) добавляются также диспергаторы – вещества, стабилизирующие частицы неагрегируемых компонентов и способствующие их сохранению в дисперсном состоянии. В качестве диспергатора обычно применяют реагенты, адсорбция которых приводит к возрастанию отрицательного электрокинетического потенциала поверхности твердых частиц. Такими реагентами являются сульфид натрия, жидкое стекло, едкий натр, из полимерных стабилизаторов соли карбоксиметилцеллюлозы, гумат натрия,

полиметакрилат.

Необходимым условием селективной флокуляции является подбор подходящего флокулянта, а также хорошее кондиционирование пульпы [1,2]. Для достижения эффективного разделения минеральных частиц, помол должен быть хорошо разбавлен водой, а все частицы отходов приведены к одинаковому знаку заряда (это осуществляется за счет применения диспергаторов или регулирования pH среды). Полученная суспензия должна быть достаточно седиментационно устойчивой, чтобы отделить образующиеся в результате селективной флокуляции агрегаты от остальных частиц, в противном случае возникает гетерокоагуляция.

Флокулянт необходимо подавать в виде разбавленного раствора. Разбавление и подачу таких растворов можно осуществлять при помощи предложенного нами конструкции гидроэлеватора [3]. Степень разбавления реагента и интенсивность перемешивания зависят от химической природы, концентрации и степени измельчения твердой фазы и других факторов. После введения флокулянта интенсивность перемешивания убывает до минимума и пульпа «кондиционируется» таким образом, что-

бы флокулы начали осаждаться. На этой стадии флокулы увеличиваются в размерах, а механически захваченные частицы имеют возможность освободиться от основной массы сфлокулированной компоненты. При слабом перемешивании рыхлые флокулы распадаются и вновь формируются, что способствует получению однородных по составу агрегатов.

При проведении процесса селективной флокуляции необходимо иметь в виду, что формирование крупных и плотных флокул нежелательно. В этом случае трудно обеспечить отделение от них захваченных, вкрапленных примесей. Степень селективности будет падать так же и при высоких плотностях пульпы. Часто к улучшению разделения приводит промывка флокул восходящим потоком свежей воды [4]. Такой же эффект достигается повторным диспергированием и флокуляцией суспензии при дополнительном введении небольших количеств реагента: подобные чередования циклов повторяются один два раза [1].

Как известно, добавка жидкого стекла изменяет свойства угольно-глинистых дисперсий [5], повышает степень гидратированности поверхности и влияет тем самым на эффективность флокуляционного разде-

Таблица 1

Гранулометрический состав угольного шлама

Гранулометрический состав угольного шлама			Минеральный состав оборотной воды ЦОФ «Абашевская»	
Классы, мм	Выход, %	Зольность, %	Наименование показателей	Оборотная вода
0,5-1	4,2	15,5	Водородный показатель, pH	7,97
0,25-0,5	11,1	21,2	Общая минерализация, мг/л	458,9
0,2-0,25	21,4	19,1	Содержание ионов, мг/л:	
0,16-0,2	2,7	23,3	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	168,2
0,05-0,16	30,1	26,2	Ca^{2+}	14,5
0-0,05	30,5	24,9	Mg^{2+}	8,2
Итого	100	23,2	Cl^-	34,7
			SO_4^{2-}	81,7
			HCO_3^-	151,6

Таблица 3 Гранулометрический состав угольно-глинистого шлама			Характеристика образцов флокулянтов		
			Марка флокулянта	Ионная активность	Молекулярная масса, 10^6
Классы, мкм	Выход, %	Зольность, %			
500-160	37,4	20,6	ВПК-402	слабая катионная	0,4
160-50	32,5	30,4	Праестол 611ВС	слабая катионная	6
50-0	30,1	59,2	Праестол 561ВС	сильная катионная	6
Итого	100	35,4	Праестол 852ВС	средняя катионная	9
			Праестол 690ВС	очень сильная катионная	6
			Магнафлок 1440	сильная катионная	1

ления минералов. Влияние жидкого стекла на электрохимический потенциал частиц угля и породы, а также величину адсорбции праестола рассматривается в статье [6]. Авторы отмечают, что для осуществления селективной флокуляции, протекающей в условиях неуставновившегося равновесия адсорбции полимера на частицах, достаточно иметь различие в скорости адсорбции макромолекул на поверхности различных разделяемых минералов.

Целью настоящей работы является исследование закономерностей и механизма селективной флокуляции глинистых и угольно-глинистых суспензий и разработка на этой основе эффективной технологии регенерации шламовых вод углеобогащения.

В качестве материала для исследования были использована объединенная проба 1-2 угольно-глинистых шламов гидроотвала ЦОФ «Абашевская», обогащающей угли марок К и Ж, а также рядовой угольный шлам марки К с зольностью 23,2 % гранулометрический состав указан в табл. 1. Солевой состав оборотной воды ЦОФ «Абашевская», изученный ранее [7] представлен в табл. 2, а ситовый состав объединенной пробы 1-2 в табл. 3.

При значительном содержании в воде тонкодисперсных минеральных частиц (менее 50 мкм) наиболее эффективными являются катионные флокулянты. Поэтому в нашей работе было изучено применение катионных флокулянтов, которые обладают особым механизмом действия - нейтрализации заря-

да твердой поверхности и снижения электрохимического потенциала с последующим «мостичным» объединением частиц в агрегаты [8]. Для флокуляции угольных частиц использовались 0,1 % -ные растворы полимеров: ВПК-402 (г. Стерлитамак), магнафлок (фирма Сиба) М1440, праестолы (ЗАО Компания «Москва-Штокхаузен-Пермь») П 852ВС, П 690ВС, П 561ВС П 611ВС [9], характеристика которых представлена в табл. 4.

Ионный состав воды оказывает существенное влияние на очистку воды от тонких частиц с помощью флокулянтов. С одной стороны, соли как коагулянты повышают результативность действия полимерных флокулянтов (этому способствуют сульфаты и хлориды двухвалентных металлов). А с другой, присутствие гидрокарбонатов натрия, калия приводит к пептизации твердой фазы [10]. Рассматривая ионный состав воды ЦОФ «Абашевская» можно отметить, что содержание стабилизирующих ионов (Na^+ , K^+ , HCO_3^-) значительно превосходит содержание коагулирующих ионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-}). Это обуславливает низкую коагуляционную способность исследуемых суспензий. Общее содержание солей колеблется в пределах 400-700 мг/л и зависит от времени года и минералогического состава поступающих углей. Минерализация воды на углеобогатительной фабрике происходит при контакте с углями, породой и пиритом.

Глинистые минералы, содержащиеся в угле, благодаря своим структурным особенно-

стям легко разрушаются в воде на мельчайшие частицы, которые окружены толстыми гидратными оболочками и образуют устойчивую коллоидную систему. Дисперсионная среда с низкой концентрацией солей повышает размокаемость породы, а наличие значительного количества ионов натрия способствует пептизации частиц до тонкодисперсного состояния.

Анализ гранулометрического состава угольно-глинистых шламов и ионного состава оборотной воды ЦОФ «Абашевская» показывает необходимость дестабилизации дисперсионной среды с применением флокулянтов. В этой связи необходимо было исследовать процессы пептизации и седиментации шламов, выявить наиболее эффективные полимеры для этих процессов и определить оптимальные концентрации этих флокулянтов.

Для возникновения селективного агрегата из малозольных частиц необходимо обеспечить избирательную агрегацию угольных частиц и стабилизацию глинистых дисперсий. В этой связи особое внимание необходимо уделять таким свойствам водорастворимых полимеров, как адсорбция их на разделе фаз, механизм их действия при различной стабилизации исследуемой суспензии. Это достигается благодаря добавкам флокулянтов, а также стабилизатора, предотвращающего агрегирование разнородных частиц. В качестве диспергатора пустой породы применялось жидкое стекло в диапазоне концентраций 10-60 мг/л.

Содержание твердого в при-

Таблица 5

Результаты селективной флокуляции дисперсии гидроотвала ЦОФ «Абашевская»

Оптимальная концентрация жидкого стекла, мг/л	Наименование флокулянта,	Концентрация флокулянта, мг/л	Выход от операции, %		Зольность, %	
			осадок	слив	осадок	слив
10-15 25	П 852ВС	0,5	63,1	36,9	19,3	62,9
		1	69,1	30,9	21,9	65,6
15 20	П 690ВС	0,5	68,8	31,2	22,1	64,7
		1	69,1	30,9	23,2	62,7
25	П 561ВС	0,5	65,3	34,7	21,4	61,7
10-15	М 1440	0,5	63,6	36,4	19,1	63,8
10-15	ВПК-402	0,5	63,8	37,2	20,2	60,5
15	П 611ВС	0,5	69,2	30,8	22,1	65,3
0	-	0	55,3	44,7	33,6	37,6

готовленных дисперсиях составляет 40 г/л, что соответствует промышленной концентрации в отходах флотации.

определяется его зольность.

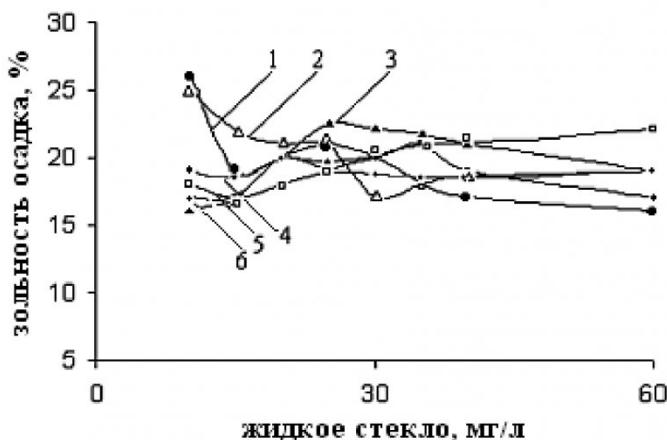
Адсорбция полимеров на породе, как правило, меньше, чем на угле [6], особенно в об-

минеральных частиц увеличивается. При зольности исходных шламов гидроотвала 35,4 % был получен осадок с $A^d = 19-23$ % и твердых частиц слива более 60 %.

Схожие результаты были получены в отношении концентратных осадков при исследовании селективного разделения рядового шлама марки К с зольностью 23,2 % (см. рисунок), где все флокулянты имели расход 0,5 мг/л при колебании зольности отходов в пределах 27-43 %.

Таким образом, данные флокулянты и жидкое стекло могут быть применены для селективного разделения угольно-глинистых суспензий. В этом случае можно получать из отходов флотации с $A^d = 35,4$ % угольный осадок с зольностью 19-23 %, а из угольного шлама концентрат с $A^d = 17-25$ %.

На основе комплекса адсорбционных исследований установлена возможность разделения угольно-глинистых суспензий методом селективной флокуляции с помощью флокулянтов, разработана оптимальная технология селективной флокуляции минеральных частиц.



Зависимость зольности осадка от содержания жидкого стекла:

1 - жидкое стекло, 2 - П 561ВС, 3 - П 852ВС, 4 - П 690ВС, 5 - ВПК-402, 6 - М 1440

Опыты проводятся в стеклянных цилиндрах емкостью 500 мл, к суспензии добавляется растворенное в воде жидкое стекло и перемешивается мешалкой в течение 1 часа при 50 оборотах в минуту, затем добавляется флокулянт. Перемешивание с флокулянтом ведется 20 секунд. После оседания осадка отделяется осветленная жидкость. Осадок фильтруется, взвешивается и

ласти небольших равновесных концентраций. Поэтому в смеси угля со стабилизированной породой при малых добавках флокулянта следует ожидать преимущественной его адсорбции на угольных частицах. Это подтверждено результатами исследований процесса селективной флокуляции суспензии гидроотвала ЦОФ «Абашевская» (см. табл. 5) При подаче флокулянтов селективность разделения

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kitchener J. A. Flocculation in Mineral Processing // In book: Scientific Basis of Flocculation. Ed. Kenneth Ives. — Sijthoff and Noordhoff, The Netherlands. 1978. P. 283-328.

2. *Yarar B. , Kitchener J. A.* Selective Flocculation of Minerals. 1. Basic Principles. 2. Experimental Investigation of Quartz, Calcite and Calena // Trans. Instn. Min. Metall. 1970. 79. P. 23-33.
3. *Байченко А. А. , Кардашов А. В.* Усовершенствование технологии обезвоживания тонкодисперсных угольных шламов на ЦОФ «Березовская» // Вестн. КузГТУ. 2004. № 5. С. 53-56.
4. *Friend J. P. , Kitchener J. A.* Cleaning a selectively flocculated mineral slurry // Trans. Instn. Min. Metall (C), 1973. 82. P. 235-236.
5. *Баран А. А. , Митина Н. С. , Байченко А. А.* Флокуляция и флотация тонких угольных шламов при совместном применении аполярных реагентов и полимеров // Химия и технология воды. 1988. Т. 10. № 5. С. 405-409.
6. *Байченко А. А. , Байченко Ал. А.* Селективная флокуляция энергетических углей после гидродобычи // Горный журнал. 1991. № 7. С. 111-114.
7. Отчет № 26-90 по теме «Разработка методов управления устойчивостью угольно-глинистых суспензий различного солесодержания и интенсивных технологий углеобогащения, открывающих пути решения природоохранных и ресурсосберегающих проблем» // Научные труды КузПИ. Кемерово. 1990. 36 с.
8. *Байченко А. А. , Байченко Ал. А. , Мельтюников М. А.* Исследование электроповерхностных свойств угольных частиц. // ФТРПИ. 1985. № 2. С. 90-93.
9. *Байченко А. А. , Евменова Г. Л. , Яковенко О. В.* Исследование эффективности действия новых образцов высокомолекулярного полимера / Обогащение, переработка и комплексное использование минерального сырья // Материалы научно-технической конференции, Кемерово, 19-20 ноября 1999 г.- Кемерово: Кузбассвузиздат. 1999. С. 46-51.
10. *Бабенко В. А.* Химический состав воды и его влияние на эффективность осветления. // В сб.: Обогащение и использование углей, вып. 9. – М. 1976. С. 125-134.

Авторы статьи:

Байченко Арнольд Алексеевич - докт. техн. наук, проф. каф. обогащения полезных ископаемых	Кардашов Андрей Вячеславович - аспирант каф. обогащения полезных ископаемых
---	---

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК (66.095.254+542.925.7):547.53

И.Я. Петров, А.Г. Бяков, Б.Г. Трясунов

ПОЛУЧЕНИЕ БЕНЗОЛА ГИДРОДЕАЛКИЛИРОВАНИЕМ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ: КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМЫ ПРОЦЕССОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОДЕАЛКИЛИРОВАНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

В предыдущих обзорах [1,2] нами были рассмотрены основные промышленные способы получения бензола методами термического и катализитического гидродеалкилирования алкилароматических углеводородов и намечены возможные пути дальнейшего совершенствования данных технологий. Был сделан вывод, что одним из перспективных направлений исследований по улучшению технико-экономических показателей процессов получения бензола и повышению качества товарного продукта является создание эффективных низкотемпературных катализаторов гидродеалкилирования, обладающих полифункциональным действием, т.е. способствующих протеканию не только реакций отщепления алкильных групп от бензольного кольца, но и ускоряющих процессы превращения примесей, сопутствующих бензолу (серу-, азот- и кислородсодержащих соединений, неароматических углеводородов и т.д.) [2]. Это позволило бы в одном реакторе осуществлять одновременное деалкилирование алкилароматики и конверсию бензольных примесей, что значительно расширило бы сырьевую базу для производства высокочистого бензола и обеспечило бы создание высокоэкономичной и малооперационной технологии его получения. При подборе и разработке новых катализаторов гидродеалкилирования важную роль

играет изучение кинетики и механизма реакций, протекающих в их присутствии. Именно этим вопросам, а также оценке стабильности работы указанных катализаторов в процессах превращения различного вида сырья и посвящено настоящее сообщение.

Кинетика процессов катализитического гидродеалкилирования. Кинетические исследования показывают, что при гидродеалкилировании толуола на алюмохромовом и алюмомалибденовом катализаторах порядки реакции по сырью и водороду равны соответственно 1,0 и 0,3-0,5 [3]. По другим данным [4], порядок реакции по толуолу на алюмохромовом катализаторе составляет 1,4. Согласно результатам Алиева и др. [5], каталитическая реакция гидродеметилирования толуола описывается уравнением (1):

$$(W_T^{\text{кат}})_o = \frac{k_s K_T (p_T)_o (p_{H_2})_o}{[1 + K_T (p_T)_o]^2} \quad (1)$$

где $(W_T^{\text{кат}})_o$ – начальная скорость каталитической реакции гидродеметилирования толуола, атм/сек; k_s – константа скорости реакции гидродеметилирования на поверхности катализатора, сек⁻¹; K_T – коэффициент адсорбции толуола, атм⁻¹.

Лимитирующей стадией каталитической реакции гидродеметилирования толуола является поверхностное химическое взаимодействие толуола и водо-

вода, причем толуол адсорбируется на поверхности катализатора молекулярно, а водород не адсорбируется и действует из газовой фазы [5].

Окружновым и сотр. [6] исследованы реакции гидродеалкилирования толуола и этилбензола в присутствии алюмосиликата и цеолита СаА. Показано, что активность цеолита СаА в этих реакциях ниже, чем у алюмосиликатного катализатора крекинга, но стабильность работы выше. Значения кажущейся энергии активации гидродеалкилирования толуола и этилбензола в присутствии цеолита СаА составляют соответственно 54,3±0,5 и 59,5 ккал/моль.

Кинетические особенности реакции гидродеалкилирования толуола в присутствии нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ некоторых металлов VIII и VIIIB групп рассмотрены также в работах Гренобля [7-9]. Энергии активации для реакции гидродеалкилирования толуола в присутствии данных катализаторов, согласно результатам работы [7], изменяются в пределах от 25-27 ккал/моль для Os и Ir до 38,7 ккал/моль для палладия¹. Реакция гидродеалкилирования толуола может рассматриваться как частный случай реакции гидрогенолиза толуола (селективный отрыв метильной групп

¹ По данным Можайко и др. [10], эти значения варьируются в пределах от 17,3-25,8 ккал/моль для Os и Ir до 37,0 ккал/моль для Pd.