

П.В. СЕРГЄЄВ, канд. техн. наук
(Україна, Донецьк, Донецький національний технічний університет)

МЕХАНІЗМ ФОРМУВАННЯ ЛАТЕКСНИХ КОАГУЛЯЦІЙНИХ СТРУКТУР ПРИ СЕЛЕКТИВНІЙ ФЛОКУЛЯЦІЇ ВУГІЛЛЯ

Значне зниження селективності флотаційного розділу вугільних шламів з підвищеним вмістом класів менш 50 мкм диктує необхідність пошуку більш ефективних методів їх збагачення. Одним з них може бути технологія флокуляційно-флотаційного збагачення вугільних шламів з використанням синтетичних латексів як селективно діючих на органічну речовину флокулянтів [1]. Технологія пройшла певну лабораторну та дослідно-промислову апробацію на ряді вуглезбагачувальних фабрик Донбасу [1,2]. Дослідженнями властивостей водовугільних суспензій в присутності латексів в цілому, а також змін у поверхневому потенціалі вугільних і мінеральних частинок встановлено подвійний механізм дії компонентів латексних систем на тверду фазу – флокуляцію вугільної складової латексними глобулами по місточковому механізму та пептизацію мінеральних частинок іонами емульгатора [3]. Але цей механізм флокулоутворення вивчений недостатньо. Зокрема, відсутні чіткі теоретичні уявлення про закономірності коагуляції латексних глобул, яка є обов'язковою передумовою формування латексних ланцюжків між вугільними частинками у флокулі. Це, в свою чергу, не дозволяє розвинути теоретичні уявлення про місточковий механізм флокуляції латексами, а також оптимізувати процес по ряду важливих технологічних факторів.

Метою даної роботи було теоретичне дослідження факторів, що впливають на формування латексних коагуляційних структур при селективній флокуляції вугілля.

Введення у водовугільну суспензію латексного флокулянта супроводжується різким зниженням концентрації каучукових глобул. Дія на них турбулентних потоків, а також порушення динамічної рівноваги між концентрацією емульгатора у поверхневому адсорбційному шарі і водній фазі викликає вимивання та часткову десорбцію іонів емульгатора з поверхні глобул в суспензію. В результаті, відносно гомогенна поверхня глобул, захищена шаром йоногенного емульгатора, стає гетерогенною, гідрофільно-гідрофобний баланс якої визначається співвідношенням площ захищених (гідрофільних) та незахищених (гідрофобних) ділянок. Ступінь гідрофобізації поверхні глобул залежить від адсорбційної насиченості шару емульгатора і його природи [3,4]. Очевидно, найбільша гідрофобізація (за рахунок часткової або повної втрати глобулами захисного шару емульгатора) характерна для глобул з адсорбційно ненасиченими шарами, які мають певну мозаїчність ще до введення у водовугільну суспензію. Частковому руйнуванню адсорбційного шару сприяє процес розмилення емульгатора, який супроводжується втратою емульгатором поверхнево активних властивостей внаслідок переходу з іонної в молекулярну форму.

Останні не є поверхнево-активними речовинами і втрачають свою стабілізаційну дію на поверхню глобул. Крім того, часткове розмилення емульгатора знижує також його піноутворюючі властивості, що унеможлиблює запінення оборотних вод вуглезбагачувальних фабрик, яке має місце при застосуванні латексів стабілізованих сульфанолам або некалем [3].

Висока стійкість синтетичних латексів пов'язана з наявністю в глобул високого енергетичного бар'єру відштовхування. Останнє визначається сукупністю електростатичного та неелектростатичного факторів (рис.1, крива 1). Гідрофобізація поверхні глобул за рахунок часткової або повної втрати ними захисного шару емульгатора веде до зниження величини цього бар'єру. У відповідності з теорією стійкості ліофобних колоїдів (теорією ДЛФО) при низькому

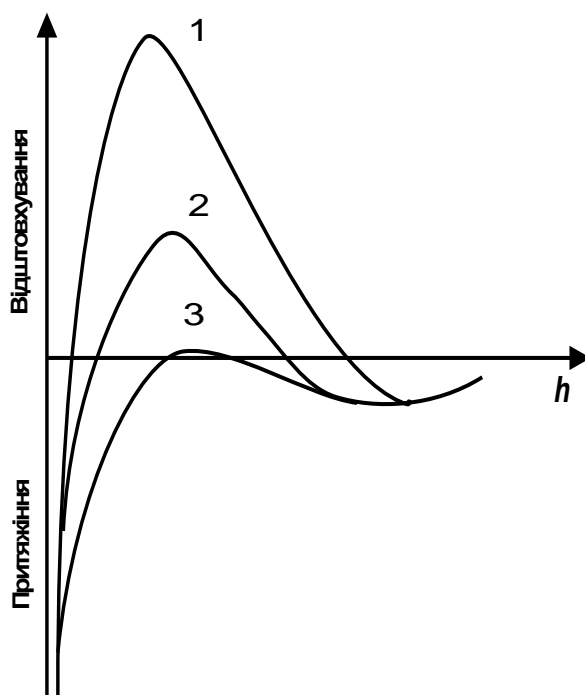


Рис.1 Енергія взаємодії двох латексних глобул в залежності від відстані між ними:
1-стійкий стан глобул; 2 повільна коагуляція; 3- швидка коагуляція

бар'єрі відштовхування взаємодія латексних глобул протікає на близьких відстанях в первинному мінімумі потенційних кривих (рис.1, крива 3). Така коагуляція є незворотною і протікає між глобулами, що втратили значну частину захисного шару емульгатора.

Такий же ефект може спостерігатися і при нейтралізаційній коагуляції, тобто коагуляції за рахунок різкого зниження потенціалу глобул в результаті специфічної адсорбції іонів із суспензії. В обох випадках спостерігається швидка коагуляція з виникненням міцного і компактного коагуляту. Механізм швидкої коагуляції не прийнятний для процесу селективної флокуляції, так як призводить до спонтанної втрати латексами флокуляційних властивостей. Явище швидкої коагуляції спостерігається в сильно мінералізованих суспензіях, зокрема в жорстких технічних оборотних водах шахт і вуглезбагачувальних фаб-

рик. В роботі [3] встановлено, що для процесу селективної флокуляції латексами необхідно використовувати оборотні води з загальною жорсткістю в діапазоні від 8 до 17 мг-екв/л і значенням $pH=7,8-9,2$.

При частковій десорбції емульгатора і більш високому бар'єрі відштовхування глобул має місце взаємодія глобул на далеких відстанях (10-100 нм) – у вторинному мінімумі кривих (рис.1, крива 2). Така «повільна» коагуляція призводить до виникнення ланцюжкових розгалужених а також пухких сферичних структур. Очевидно, що найбільш активними зонами, що обумовлюють цей вид коагуляції є гідрофобні ділянки поверхні глобул. Вимивання емульгатора у водну фазу, його десорбція весь час гідрофобізує поверхню агрегатів та ланцюжкових структур. Процес десорбції за даними [3,4] різко прискорюється у зв'язку з вибірковою адсорбцією вільних іонів емульгатора з суспензії на поверхні мінеральних частинок. Тим самим виникають умови як для зміцнення самих латексних агрегатів, так і для їх взаємодії з вугільними частинками.

Згідно згаданої вище теорії ДЛФО сумарна енергія E_c взаємодії двох сферичних латексних глобул у рідині (воді), може бути визначена за рівнянням [5]:

$$E_c = 2\pi \cdot \varepsilon_a \cdot d \cdot \varphi_\delta^2 \cdot \ln[1 + \exp(-\chi \cdot h)] - \frac{A \cdot d}{12h}, \quad (1)$$

де ε_a - абсолютна діелектрична проникність води ($\varepsilon_a = 7,26 \cdot 10^{-10}$ Ф/м); d – діаметр латексних глобул, м; φ_δ - потенціал дифузної частини подвійного електричного шару (ПЕШ) на поверхні вугільних частинок, В; χ - зворотний дебаєвський радіус, $\chi = 1/\lambda$, де λ - довжина дифузного шару ПЕШ (для більшості випадків $\chi = 1 \cdot 10^8$ м⁻¹); h – відстань між глобулами, м; A - константа Гамакера, Дж.

На рис.2 наведені одержані на основі рівняння (1) криві $E_c(h)$ для латексів з різним діаметром глобул при потенціалі глобул $\varphi = 100$ мВ і константі Гамакера $A = 3,5 \cdot 10^{-19}$ Дж. Як видно, зі збільшенням крупності латексних глобул збільшується енергетичний бар'єр їх відштовхування. Це обумовлює зростання агрегативної стійкості, так як цей бар'єр перешкоджає швидкій і незворотній коагуляції глобул в “першій потенціальній ямі”.

На рис. 3 подані криві $E_c(h)$ при зміні потенціалу поверхні латексних глобул в межах 20-100 мВ. Оскільки діаметр глобул d_{2l} більшості синтетичних латексів коливається в межах 50 -200 нм [6] криві $E_c(h)$ наведено для найменш стійких до агрегації латексів з $d_{2l} = 50$ нм.

Аналіз одержаних кривих показує, що зростання потенціалу латексних глобул приводить до появи і збільшення енергетичного бар'єру їх відштовхування. Цей бар'єр з'являється при $\varphi \approx 50$ мВ. При $\varphi < 50$ мВ латекси втрачають агрегаційну стійкість. Їх глобули під дією дисперсійних ван-дер-ваальсових взаємодій незворотно коагулюють між собою, внаслідок чого латекси втрачають флокуляційну здатність.

Зміцнення коагуляційного латексного зв'язку в агрегатах і ланцюжкових структурах можна розглядати з позицій явища аутогезії як процесу самодифузії (взаємопроникнення) структурних фрагментів (сегментів) макромолекул глобул в зоні їх контакту. Мабуть, дифузія іде за рахунок мікроброунівського руху сегментів, який, в свою чергу, призводить до витіснення рідкої фази з зазору між

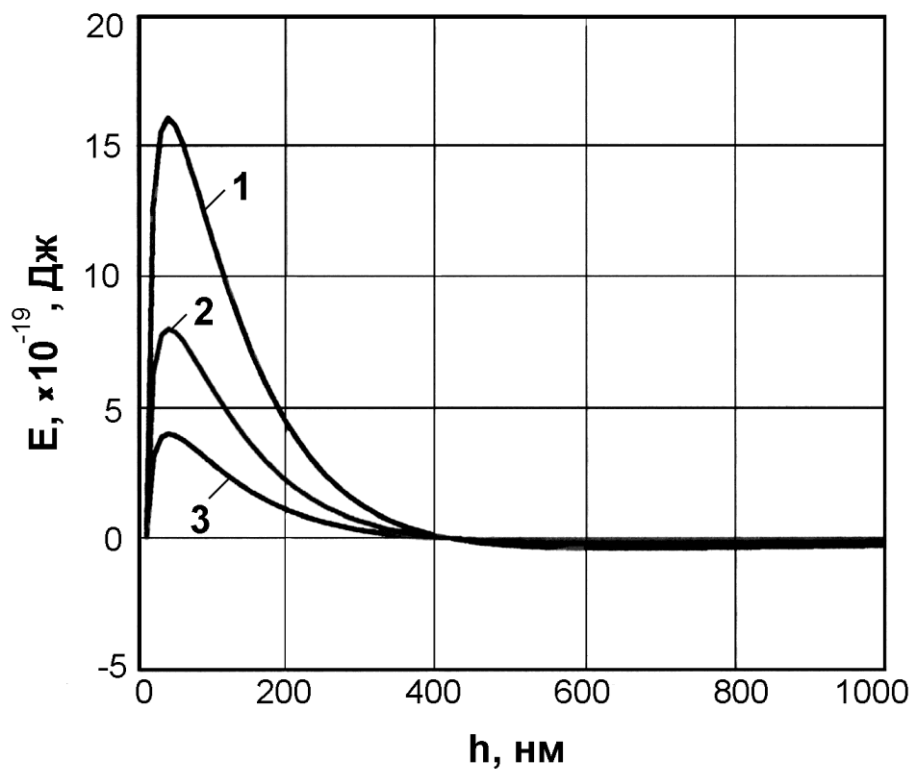


Рис.2 Залежності енергії взаємодії двох латексних глобул від відстані між ними при різних діаметрах глобул:
1- 100 нм; 2 - 50 нм; 3- 25 нм.

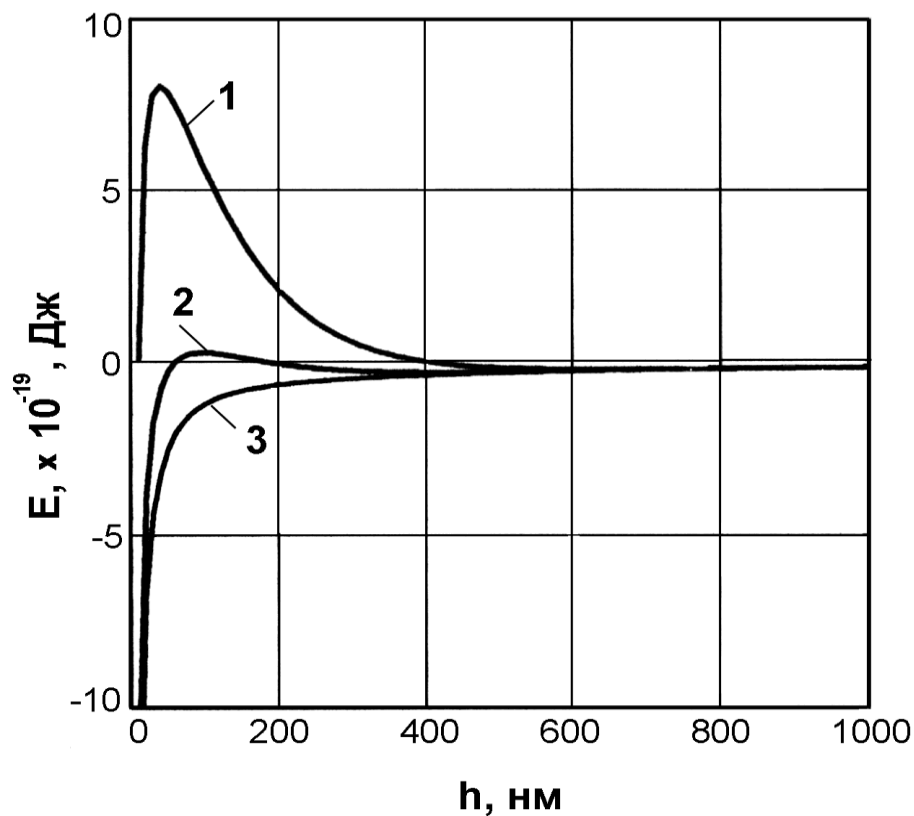


Рис.3 Залежності енергії взаємодії двох латексних глобул ($D_{\text{гл}} = 50$ нм) від відстані між ними при різних потенціалах глобул:
1- 100 мВ; 2 - 50 мВ; 3- 20 мВ.

глобулами та поступовому «розмиванню» границі розподілу між скоагульованими глобулами. Можна гадати, що в зоні контакту протікає часткове об'ємне відновлення балансу міжмолекулярних сил, характерних для макромолекул глобул, з утворенням перехідних шарів, які підвищують міцність латексних структур.

Розглянуті закономірності характерні для коагуляції глобул заряд поверхні яких створюється в основному іонами емульгатора. Однак деякі латекси відрізняються перевагою в сумарному поверхневому заряді глобул власного заряду, обумовленого наявністю на їх поверхні великої кількості сильних іоногенних груп, хімічно зв'язаних з полімерними ланцюжками. Це обумовлено, або підвищеною концентрацією цих груп у вихідних мономерних, або їх виникненням в ході окиснювальних процесів при полімеризації. При введенні таких латексів в водовугільну суспензію десорбція емульгатора не супроводжується гідрофобізацією окремих ділянок поверхні глобул. Такі глобули не коагулюють і не взаємодіють з гідрофобними вугільними частинками. Очевидно, латекси з великим вмістом в полімерному ланцюгу дисоціюючих груп, які створюють високий енергетичний бар'єр відштовхування глобул, мають знижену флокуляційну здатність до природно гідрофобних матеріалів, зокрема вугілля. До таких латексів належать, зокрема, ПС-100, ДММА та інші.

ВИСНОВКИ

1. Формування полімерних ланцюжків між вугільними частинками можливе при потенціалі поверхні латексних глобул не менше 50 мВ. При менших значеннях цього потенціалу синтетичні латекси втрачають флокуляційну здатність внаслідок швидкого зникнення агрегаційної стійкості.

2. Синтетичні латекси з великим вмістом в полімерному ланцюгу дисоціюючих груп мають знижену флокуляційну здатність до природно гідрофобних матеріалів, зокрема вугілля.

Список літератури

1. **Нікітін І.М., Сергєєв П.В., Білецький В.С.** Селективна флокуляція вугільних шлаків латексами.- Донецьк: ДонДТУ, "Східний видавничий дім", 2001.- 152 с.

2. **Сергєєв П.В., Білецький В.С.** Селективна флокуляція вугілля.-Донецьк:ДонДТУ, УКЦентр, 1999.- 136 с.

3. **Никитин И.Н.** Разработка флокуляционно-флотационного способа обогащения угольных шламов с применением латексного флокулянта. Автореф. диссерт. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. - Люберцы: ИОТТ, 1986, 16 с.

4. **Залевський В.І.** Селективна флокуляція вугільних шлаків синтетичними латексами.- Автореф.диссерт.на здоб. вчен. ступ. канд. техн.наук.-Дніпропетровськ: ДНГА, 2001.-20 с.

5. **Фролов Ю.Г.** Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы.- М.: Химия, 1988.- 464 с.

6. **Нейман Р.Э., Киселева О.Г., Егоров А.К., Васильева Т.М.** Коллоидная химия синтетических латексов.- Воронеж: Изд-во ВГУ,1984.- 196 с.

УДК 622.794

Механізм формування латексних коагуляційних структур при селективній флокуляції вугілля/ Сергєєв П.В.

Наведено результати теоретичних досліджень факторів, що впливають на формування полімерних ланцюжків між вугільними частинками при селективній флокуляції вугілля синтетичними латексами. Встановлено, що утворення цих ланцюжків можливе при потенціалі поверхні латексних глобул не менше 50 мВ. При менших значеннях цього потенціалу синтетичні латекси втрачають флокуляційну здатність внаслідок швидкого зникнення агрегаційної стійкості.

Приведены результаты теоретических исследований факторов, которые влияют на формирование полимерных цепочек между угольными частицами при селективной флокуляции углей синтетическими латексами. Установлено, что образование этих цепочек возможно при потенциале поверхности латексных глобул не менее 50 мВ. При меньших значениях этого потенциала синтетические латексы теряют флокуляционную способность вследствие быстрого исчезновения агрегационной стойкости.