

ДОНЕЦЬКЕ ВІДДІЛЕННЯ НАУКОВОГО ТОВАРИСТВА ім. ШЕВЧЕНКА
DONETSK COMPARTMENT of SHEVCHENKO SCIENTIFIC SOCIETY

РЕДАКЦІЯ ГІРНИЧОЇ ЕНЦИКЛОПЕДІЇ

П. В. СЕРГЄВ, В. С. БЛЕЦЬКИЙ

**СЕЛЕКТИВНА ФЛОКУЛЯЦІЯ
ВУГІЛЬНИХ ШЛАМІВ
ОРГАНІЧНИМИ РЕАГЕНТАМИ**

Донецьк
Східний видавничий дім
2010

УДК 622.765.063.24
ББК 33.4,1

С 32

С 32 Сергєєв П. В. Селективна флокуляція вугільних шламів органічними реагентами : [монографія] / П. В. Сергєєв, В. С. Білецький. – Донецьк : Східний видавничий дім, Донецьке відділення НТШ, Редакція гірничої енциклопедії, 2010. – 240 с.

ISBN 978-966-317-060-2

У монографії викладені результати теоретичних досліджень та практичні аспекти технологій селективної флокуляції тонкодисперсного вугілля гідрофобними органічними реагентами, зокрема маслами та синтетичними латексами. Основна увага приділена теоретичному дослідженню механізмів флокулоутворення. Викладені результати лабораторних досліджень, дослідно-промислової апробації та експлуатації відомих вітчизняних та закордонних технологій селективної флокуляції вугілля.

Книга розрахована на спеціалістів у галузі збагачення та переробки вугілля, може слугувати посібником для магістрів та аспірантів зі спеціальності «Збагачення корисних копалин».

Рецензенти:

Рибаченко В. І. – докт. хім. наук, професор, завідувач відділом електрохімічних досліджень Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України;

Папушин Ю. Л. – канд. техн. наук, професор кафедри „Збагачення корисних копалин” Донецького національного технічного університету

ISBN 978-966-317-060-2

© П. В. Сергєєв, В. С. Білецький
© Макет, Донецьке відділення НТШ,
Редакція гірничої енциклопедії
© Східний видавничий дім, 2010

ЗМІСТ

1. ПРОБЛЕМА ЕФЕКТИВНОГО ЗБАГАЧЕННЯ ВУГІЛЬНИХ ШЛАМІВ	6
1.1. Загальні характеристики вугільних шламів	6
1.2. Класифікація способів збагачення вугільних шламів	9
1.3. Збагачення вугільних шламів традиційними методами	13
1.4. Селективна електролітна коагуляція вугільних шламів.....	14
1.5. Збагачення вугільних шламів масляною грануляцією й агломерацією.....	19
1.6. Селективна флокуляція вугільних шламів органічними реагентами	23
1.6.1. Селективна флокуляція вугільних шламів маслами.....	25
1.6.2. Селективна флокуляція вугільних шламів водорозчинними полімерами.....	29
1.6.3. Селективна флокуляція вугілля гідрофобними полімерами	32
1.6.4. Аналіз теоретичних досліджень механізму селективної флокуляції вугілля гідрофобними органічними реагентами	39
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ	42
2.1. Обладнання та методика досліджень процесів селективної флокуляції вугілля	42
2.2. Методики визначення фізико-хімічних властивостей вугілля та його поверхні.....	44
2.3. Методики досліджень електроповерхневих властивостей вугільних частинок у водних суспензіях	46
2.4. Методика визначення теплоти змочування органічними флокулянтами вугільної поверхні.....	50
3. ЗАГАЛЬНІ ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ СЕЛЕКТИВНОЇ ФЛОКУЛЯЦІЇ ВУГІЛЛЯ ОРГАНІЧНИМИ РЕАГЕНТАМИ	53
3.1. Розробка та аналіз структурних схем процесів селективної флокуляції.....	53
3.2. Дослідження тонкодисперсного вугілля як об'єкта селективної флокуляції.....	57

3.2.1. Гранулометричний склад та зовнішня питома поверхня вугільних шламів	57
3.2.2. Зольність шламів.....	59
3.2.3. Поверхневі фізико-хімічні властивості вугілля	61
3.2.4. Вплив контакту з водою на характеристики вугільної речовини.....	66
3.2.5. Структура і реакційна здатність вугілля.....	69
3.3. Дослідження гідродинаміки процесів селективної флокуляції вугілля	72
3.4. Аналіз фізико-хімічних основ селективної флокуляції вугілля.....	76
4. МЕХАНІЗМ СЕЛЕКТИВНОЇ ФЛОКУЛЯЦІЇ ВУГІЛЛЯ СИНТЕТИЧНИМИ ЛАТЕКСАМИ	83
4.1. Фізико-хімічні властивості синтетичних латексів	83
4.1.1. Колоїдно-хімічні властивості латексів.....	83
4.1.2. Синтетичні латекси як селективні флокулянти.....	91
4.2. Механізм формування латексних коагуляційних структур	94
4.3. Особливості адгезійних взаємодій «вугілля-латекс».....	100
4.4. «Місточковий» механізм утворення вуглелатексних мікрофлокул	106
4.5. Теоретичне обґрунтування раціональних меж витрат латексу	112
4.5.1. Визначення раціональної довжини латексних ланцюжків.....	113
4.5.2. Аналітичний вираз для визначення раціональних витрат латексного флокулянта.....	116
5. МЕХАНІЗМ СЕЛЕКТИВНОЇ ФЛОКУЛЯЦІЇ ВУГІЛЛЯ МАСЛАМИ.....	124
5.1. Дослідження властивостей масляних реагентів як флокулянтів	124
5.2. Особливості механізму формування вуглемасляних флокул	130
5.3. Дослідження механізму виникнення вторинних вуглемасляних асоціатів (мікрофлокул).....	138
5.4. Теоретичний аналіз основних чинників флокулоутворення.....	142

5.4.1. Визначення раціональної товщини плівки масляного флокулянта на твердій поверхні	142
5.4.2. Теоретичний аналіз раціональних меж витрат масляного флокулянта.....	146
5.4.3. Оцінка ступеня покриття масляним флокулянтом поверхні твердого матеріалу	148
6. ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ СЕЛЕКТИВНОЇ ФЛОКУЛЯЦІЇ ВУГІЛЛЯ ОРГАНІЧНИМИ РЕАГЕНТАМИ	157
6.1. Дослідження кінетичних закономірностей селективної флокуляції	157
6.2. Розробка та аналіз регресійних моделей процесу селективної флокуляції латексами	167
6.3. Інтенсифікація процесу вакуумного фільтрування вугільних шламів за допомогою латексних флокулянтів	175
6.4. Визначення оптимального складу масляних флокулянтів.....	182
6.4.1. Визначення оптимального складу флокулянта на основі нафтопродуктів	182
6.4.2. Визначення оптимального складу флокулянта на основі продуктів коксохімії.....	188
6.5. Розробка та аналіз регресійних моделей процесу селективної флокуляції вугілля маслами.....	193
7. ПРОМИСЛОВА АПРОБАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЙ СЕЛЕКТИВНОЇ ФЛОКУЛЯЦІЇ ВУГІЛЛЯ.....	205
7.1. Технології селективної флокуляції вугілля маслами.....	205
7.2. Промислова апробація технології селективної флокуляції вугілля синтетичними латексами	213
7.3. Рекомендації із застосування технологій селективної флокуляції в промисловості.....	219
7.3.1. Технології селективної флокуляції маслами	219
7.3.2. Технології селективної флокуляції синтетичними латексами.....	220
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	222

1. ПРОБЛЕМА ЕФЕКТИВНОГО ЗБАГАЧЕННЯ ВУГІЛЬНИХ ШЛАМІВ

1.1. Загальні характеристики вугільних шламів

До вугільних шламів, як правило, зараховують вуглевмісні продукти крупністю менше 0,5-1 мм. Розрізняють зернисті ($> 50 \dots 60$ мкм) та тонкі ($< 50 \dots 60$ мкм) шлами. За місцем утворення шлами поділяють на первинні (надходять на фабрику з рядовим вугіллям) та вторинні (утворюються в процесі збагачення). На вуглезбагачувальних фабриках шлам знаходиться в незбагаченому вигляді (рядовий), у збагаченому (концентрат флотації, гідроциклонів, концентраційних столів, шламових відсаджувальних машин, гвинтових сепараторів тощо), у вигляді відходів (флотації, гідроциклонів, концентраційних столів тощо).

Шлами різко змінюють властивості суспензії та утруднюють процеси збагачення, осадження, згущення, зневоднення. На вітчизняних вуглефабриках збагачення вугільного матеріалу шламової крупності найчастіше здійснюється флотацією. При цьому особливу трудність складає флотація вугільних зерен тонких фракцій (менше 70-50 мкм).

За даними [1], вміст у рядовому вугіллі класів крупності – 1 мм досягає сьогодні близько 20 %. Додатковим джерелом переподібнення (шламоутворення) є операції з транспортування та збагачення вугілля. Вихід вторинних шламів тільки в процесі збагачення вугілля досягає 8-17 % [2]. Зокрема вихід вторинних шламів при збагаченні вугілля марки Г коливається в межах 2,5-8 %, антрацитів – 3-4 %, неміцного вугілля марок ПС, Ж, К – 9-17 %. У результаті сумарний вихід вугільних шламів на деяких вуглезбагачувальних фабриках складає 25-30 %. Вміст важкозбагачуваних тонкодисперсних класів ($-0,063$ мм) у незбагаченому шламі коксівного вугілля може складати 31,2-79,5 %; в антрацитовому шламі – 6-61,7 %; у флотаційному концентраті – 25,5-72,4 %; у відходах флотації – до 67-90 %. За таких умов наявність у технологічній схемі ефективної технології переробки шламів стає вирішальним фактором стабільної та якісної роботи фабрик.

Особливий інтерес становлять шлами-відходи, які можуть бути об'єктом повторного збагачення з метою вилучення додаткової кількості вугілля. Шлами, які скидаються в очисні споруди збагачувальних фабрик, як правило, вловлюються в дві стадії. Крупні шлами, які мають меншу зольність, вловлюються на першій стадії прояснення оборотної води. На більшості фабрик на першій стадії вловлюються шлами зольністю 30,0...40,0 % (у шламових відстійниках), а на другій стадії – більш тонкі й високозольні класи крупності зольністю

40,0...60,0 % (у мулонакопичувачах). При вуглезбагачувальних фабриках України знаходиться 35 мулонакопичувачів загальним об'ємом 129 млн м³, які займають площу 180 га і містять 114 млн т шламів, переважно відходів флотації зольністю від 45 до 75 % (2% - до 45%)

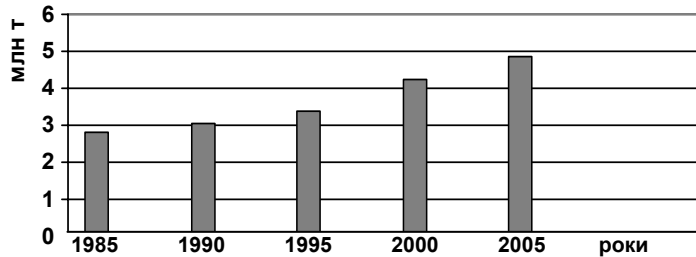


Рис. 1.1. Динаміка зміни запасів забалансових шламів на вуглепереробних підприємствах України.

Крім того, 10 відпрацьованих мулонакопичувачів займають площу 295 га. За даними [4], у 2005 році на підприємствах з переробки вугілля в Україні запаси високозольних забалансових шламів склали 4,86 млн т; відходів флотації зольністю до 70 % – 43,11 млн т. Динаміка зміни кількості забалансових шламів з 1985 р. до 2005 р. показана на рис. 1.1. Їх пересічна зольність $A^d = 50-60\%$; масова частка загальної сірки склали 2,3 %; теплота згоряння – 13,2 МДж/кг.

Дані про запаси і якість забалансових шламів за марками вугілля на вуглепереробних підприємствах України наведені в табл. 1.1 [4]. Дані про запаси і якість відходів флотації зольністю до 70 % за марками вугілля на вуглепереробних підприємствах України наведені в табл. 1.2 [4].

Таблиця 1.1. – Запаси і якість забалансових шламів

Марка вугілля	Рік	Тис. т	Зольність, %	Сірчистість, %	Теплота згоряння, МДж/кг
Д	1985	310,0	52,1	4,1	12,9
	1990	375,0	52,1	4,1	12,9
	1995	440,0	52,1	4,1	12,9
	2000	505,0	52,1	4,1	12,9
	2005	570,0	52,1	4,1	12,9
Г	1985	1543,0	55,0	2,5	13,0
	1990	1853,0	55,0	2,5	13,0
	1995	2233,0	55,0	2,5	13,0
	2000	2473,0	55,0	2,5	13,0
	2005	2783,0	55,0	2,5	13,0

Закінчення табл. 1.1.

ПС	1985	89,0	50,0-60,0	1,7	13,4
	1990	107,0	50,0-60,0	1,7	13,4
	1995	125,0	50,0-60,0	1,7	13,4
	2000	143,0	50,0-60,0	1,7	13,4
	2005	161,0	50,0-60,0	1,7	13,4
К	1985	150,0	60,0	1,7	8,4
	1990	177,5	60,0	1,7	8,4
	1995	205,0	60,0	1,7	8,4
	2000	232,5	60,0	1,7	8,4
	2005	260,0	60,0	1,7	8,4
А	1985	551,0	55,1	1,9	13,4
	1990	775,0	55,1	1,9	13,4
	1995	1000,0	55,1	1,9	13,4
	2000	1224,0	55,1	1,9	13,4
	2005	1449,0	55,1	1,9	13,4

Таблиця 1.2. – Запаси і якість відходів флотації зольністю до 70 % за марками вугілля

Марка вугілля	Рік	Тис. т	Зольність, %	Сірчистість, %	Теплота згоряння, МДж/кг
Д	1985	600,0	64,2	2,9	-
	1990	600,0	64,2	2,9	9,51
	1995	600,0	64,2	2,9	9,51
	2000	600,0	64,2	2,9	9,51
	2005	600,0	64,2	2,9	9,51
Г	1985	15481	67,7	1,6	-
	1990	16201	67,9	1,2	9,21
	1995	16901	68,2	1,2	9,12
	2000	16901	68,6	1,1	9,00
	2005	16901	68,8	1,1	8,95
Ж	1985	1448	69,3	2,1	-
	1990	2155	69,3	2,8	9,33
	1995	2498	69,5	3,7	9,59
	2000	2860	69,6	3,7	9,59
	2005	3222	69,6	3,7	9,59

Закінчення табл. 1.2.

ПС	1985	566	64,6	2,1	-
	1990	566	64,6	2,1	9,98
	1995	566	64,6	2,1	9,98
	2000	566	64,6	2,1	9,98
	2005	566	64,6	2,1	9,98
К	1985	769	65,0	1,7	-
	1990	1041	66,1	1,7	9,36
	1995	1493	66,6	2,1	9,44
	2000	1961	68,7	1,9	9,50
	2005	2448	68,9	1,9	9,50
П	1985	20	67,0	1,9	-
	1990	20	67,0	1,9	9,79
	1995	20	67,0	1,9	9,79
	2000	20	67,0	1,9	9,79
	2005	20	67,0	1,9	9,79
А	1985	9885	66,1	1,50	-
	1990	11586	67,2	1,56	9,74
	1995	15420	68,1	1,57	9,47
	2000	18147	68,9	1,64	9,82
	2005	19373	69,0	1,67	9,68

Дані таблиць 1.1 та 1.2 показують, що у рядовому вугіллі та продуктах вуглезбагачення шлами складають технологічно значущу частку, яка має тенденцію до зростання. Сьогодні на вуглезбагачувальних підприємствах України зосереджені значні ресурси шламів, відходів збагачення коксівного та енергетичного вугілля. Збільшення кількості цих ресурсів спричиняє загострення технічної та екологічної проблеми. Це обумовлює актуальність ефективної переробки дрібно- і тонкодисперсних вугільних шламів як в основному процесі збагачення, так і в спеціальних процесах з перезбагачення вторинної вугільної сировини.

1.2. Класифікація способів збагачення вугільних шламів

Наявність великої кількості способів селективної агрегації вугільних шламів зумовила появу декількох їхніх класифікацій. У деяких з них процеси селективної агрегації розглядають тільки як різновид флотаційного збагачення, що є цілком недоречним і не дозволяє застосовувати ці класифікації для глибокого теоретичного дослідження механізмів агрегатоутворення. Залежно від характеру процесу агрега-

тоутворення в роботі [5] запропонована класифікація, яка наведена на рис. 1.2. Згідно з цією класифікацією, слід розрізняти процеси гідрофільної або гідрофобної агрегації вугілля. При цьому характер агрегатоутворення залежить як від типу зв'язуючого реагенту, так і від механізму зчеплення частинок вугілля в агрегатах.

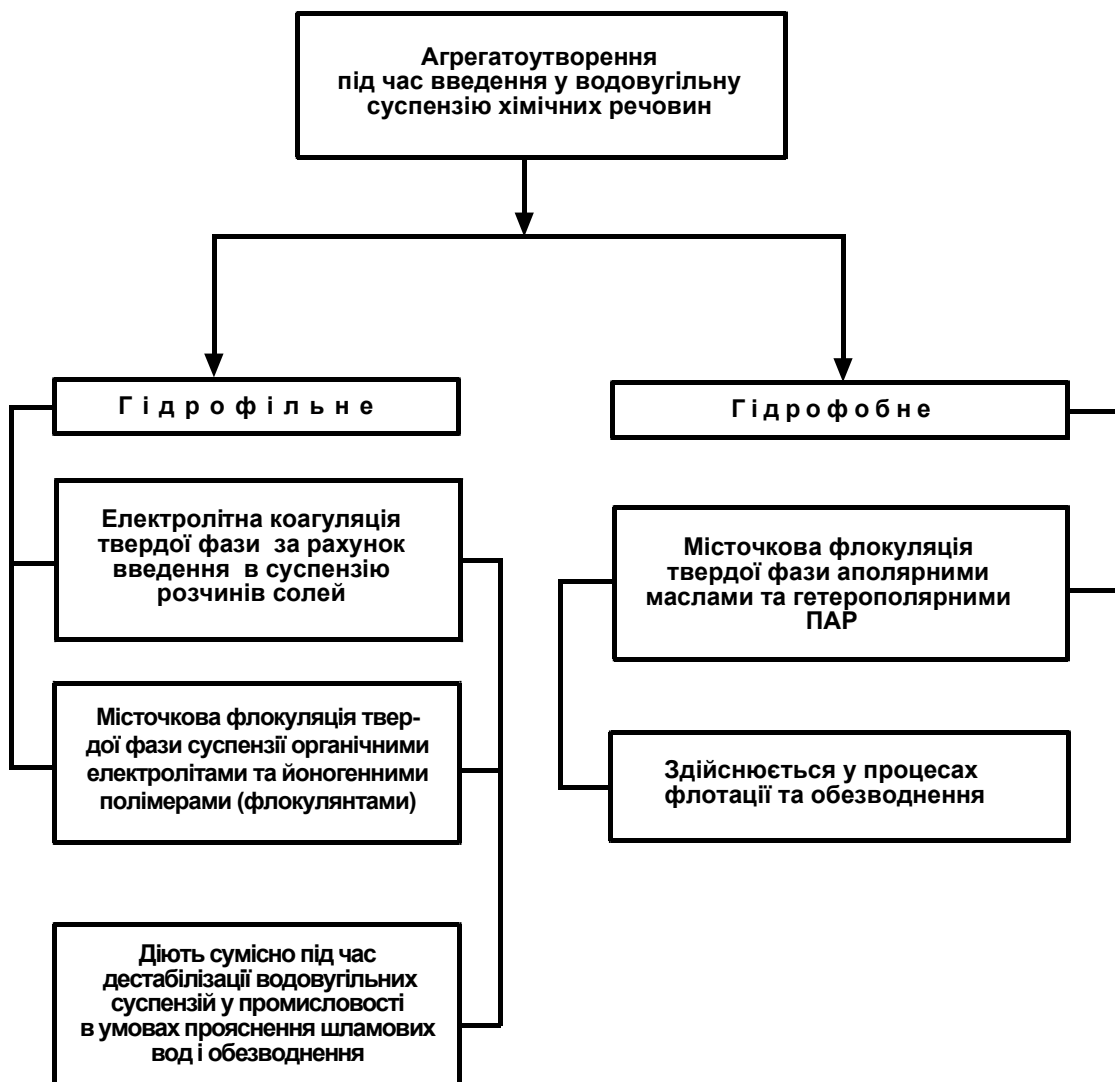


Рис. 1.2. Класифікація способів селективної агрегації вугільних шламів залежно від характеру процесу агрегатоутворення (Інститут збагачення твердого палива, Росія).

Більш вичерпною й обґрунтованою, на наш погляд, є класифікація, яка наведена у дослідженнях [6, 7]. Тут способи селективної агрегації вугілля поділені на дві великі групи. До першої групи належать флотаційні методи, в основі яких лежить гідрофобна флокуляція вугільних частинок, до другої – процеси, які базуються на гідрофільній електролітно-полімерній коагуляції-флокуляції (рис. 1.3).

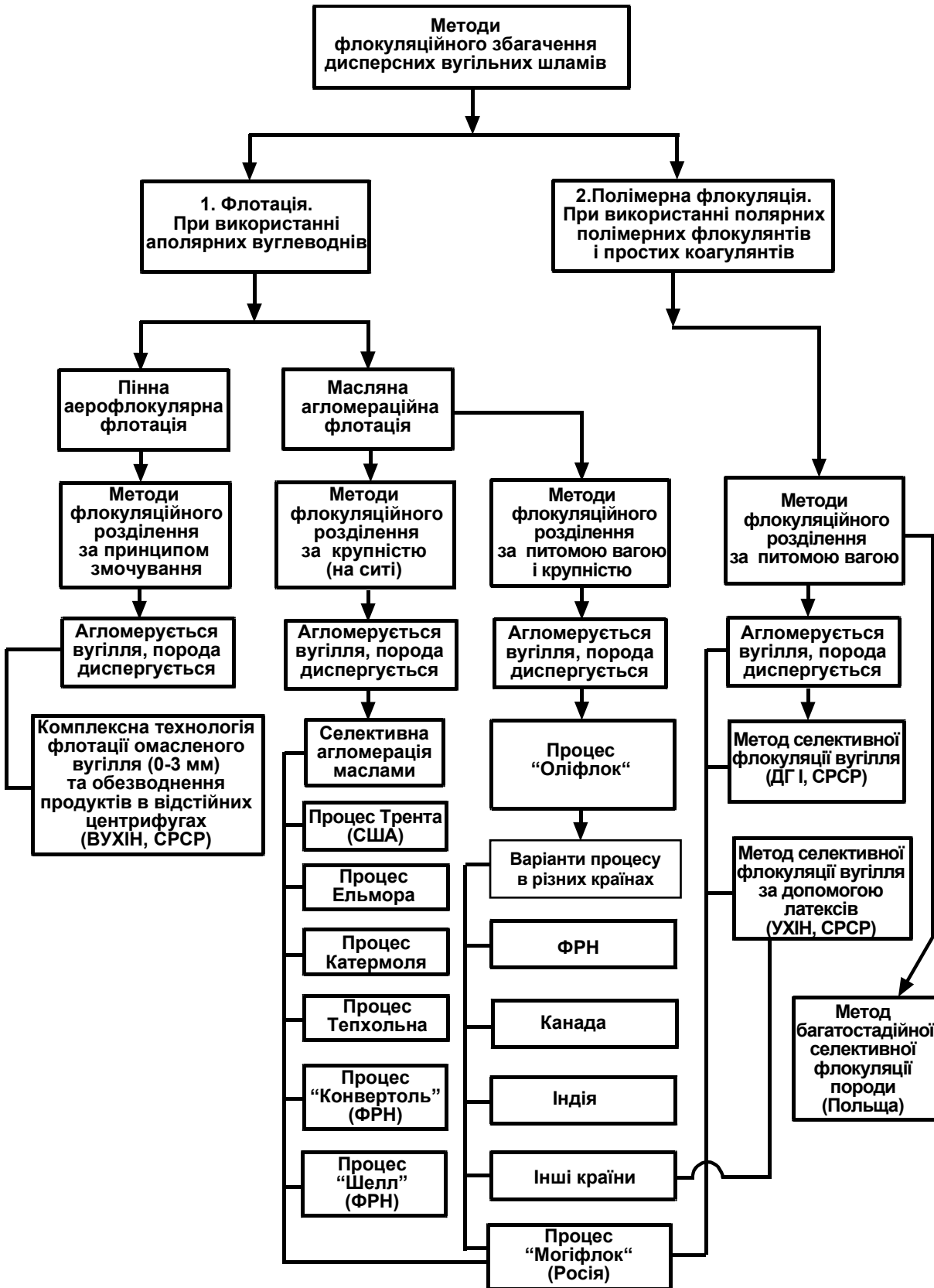


Рис. 1.3. Класифікація процесів збагачення вугільних шламів, розроблена Дніпропетровським гірничим інститутом.

На нашу думку, сьогодні найбільш перспективними є процеси масляно-агломераційної флотації (або просто масляної флотації), які поділяються на дві групи. До першої групи належать процеси власне флотації, що базуються на одночасному розділенні за змочуваністю і густиною. При цьому легкі вуглемаляні агломерати спливають на поверхню суспензії. Недоліком цих процесів є великі витрати реагентів-масел, які складають 7-15 мас. %. До другої групи входять процеси, які вирізняються значно меншими витратами масел (4-8 %) і передбачають відділення агломерованого вугілля грохотінням.



Рис. 1.4. Класифікація процесів селективної агрегації вугілля Донецького національного технічного університету [8, 25].

Недоліком цієї класифікації є об'єднання в однієї групі як процесів електролітної, так і полімерної агрегації, які, як відомо, суттєво відрізняються за своїм механізмом. Крім того, до способів гідрофільної електролітно-полімерної флокуляції в цій класифікації, на наш погляд, не обґрунтовано належить селективна флокуляція латексами, які є класичними гідрофобними колоїдними системами. Селективна дія латексів на природно гідрофобні вугільні зерна обумовлена саме низькою спорідненістю води з латексними глобулами.

З урахуванням попередніх зауважень в роботах [8, 25] нами запропонована класифікація, що претендує на найбільш ґрунтовний розподіл різновидів процесів селективної агрегації вугілля залежно від фізико-хімічних властивостей реагенту, механізму його дії та витрат (рис. 1.4).

1.3. Збагачення вугільних шламів традиційними методами

Основним способом збагачення вугільних шламів крупністю – 0,5 мм на вітчизняних фабриках сьогодні залишається пінна флотація. На вуглезбагачувальних фабриках України пінною флотацією збагачують до 30-45 % шламів коксівного та енергетичного вугілля зольністю від 14 до 53 % (у середньому 26 %) [2]. Але в певних випадках пінна флотація не забезпечує необхідної якості продуктів через недостатню селективність розділення органічної та мінеральної складової збагачуваного вугілля [9]. Причинами цього є збільшення у видобутку вугіллі частки погано флотовамого малометаморфізованого вугілля, висока розмокаємість порід, яка властива для багатьох пластів вугілля. Крім того, на вітчизняних підприємствах якісний склад збагачуваного коксівного вугілля досить неоднорідний – це вугілля Західного та Центрального Донбасу, Печорського, Карагандинського, Кузнецького та Львівсько-Волинського басейнів, яке суттєво відрізняється за зольністю, сірчистістю, петрографічним складом, і, як результат, – за збагачуваністю.

Аналіз показує, що основною причиною недостатньої селективності розділення при оптимальному режимі флотації найчастіше є наявність у шламі великої кількості тонкодисперсних високозольних фракцій крупністю менше 40-50 мкм. Маючи високу питому поверхню, тонкі шлами поглинають значні кількості флотаційних реагентів і регуляторів середовища. Однак їхня флотація є малоефективною через низьку імовірність зіткнення і закріплення вугільних частинок на бульбашках повітря [10]. Крім того, налипаючи на поверхні більш крупних вугільних зерен, тонкі високозольні шлами перешкоджають

їхній флотації. Зауважимо, що присутність у вихідному матеріалі тонких частинок не тільки знижує якість концентратів та відходів, але й призводить до виникнення великої кількості стійкої піни, знижує швидкість флотації та зменшує продуктивність флотаційних машин.

У результаті зниження селективності процесу флотації частина дефіцитної органічної маси вугілля втрачається з відходами. За даними [11], щорічний вихід відходів флотації тільки по вуглефабриках чорної металургії складає 1,5 млн тонн, а всього в мулонакопичувачах Донбасу та Придніпров'я знаходиться близько 9 млн тонн флотовідходів із середньою зольністю 45-70 %. Відносно високий вміст у відходах органічної маси не тільки спричиняє втрати цінного коксуючого вугілля, але й утруднює використання флотовідходів для виробництва будівельних матеріалів [12].

Для збагачення вугільних шламів усе ширше використовуються важкосередовищні гідроциклони [13]. Але маючи ряд конструктивних та технологічних переваг, вони забезпечують високу якість розділення корисних копалин тільки крупністю більше 0,2-0,5 мм, і тому застосовуються майже виключно для збагачення крупнозернистих шламів. Попри ряд спроб до сьогодні вирішити проблему ефективного збагачення тонких шламів за допомогою важкосередовищних гідроциклонів не вдається.

Не забезпечують високої якості розділення тонкого вугілля й інші методи гравітаційного збагачення. Мінімальна крупність збагачуваного матеріалу складає 0,2 мм у спеціалізованих шламових відсаджувальних машинах; 0,074 мм у концентраційних столах; 0,074 мм під час гідрокласифікації; 0,1 мм у гвинтових сепараторах [14, 15]. Причиною цього є, зокрема, малі швидкості переміщення частинок мулу в умовах підвищеної в'язкості тонкодисперсних суспензій.

Сьогодні здійснюються спроби заміни флотації інтенсивними технологіями на основі гравітаційного розділення і гідрокласифікації в закордонних апаратах типу «гідросайзер» [16]. Але ефективність їхньої роботи також різко знижується при підвищеному вмісті у вихідному матеріалі ультратонких мулових фракцій.

1.4. Селективна електролітна коагуляція вугільних шламів

Селективна електролітна коагуляція (СЕК) тонких вугільних класів використовується як підготовча операція перед флотацією вугілля та його селективною агрегацією полімерами або маслами. Цей процес пов'язаний зі зміною стану подвійного електричного шару (ПЕШ) вугільних та (або) мінеральних частинок суспензії [17]. Уве-

дення у водовугільну суспензію електроліту-коагулянту призводить до зменшення ζ -потенціалу вугільних частинок за рахунок стиснення ПЕШ. Це забезпечує можливість їхнього зближення на відстань дії дисперсійних ван-дер-ваальсових сил притягування. Спостерігається коагуляція вугільних частинок у первинному потенційному мінімумі потенційних кривих їхньої взаємодії [18]. Одночасно з електролітами-коагулянтами можуть застосовуватися реагенти-електроліти для пептизації тонкодисперсної мінеральної складової вугілля. При цьому йони електроліту повинні мати знак, протилежний знаку заряду поверхні мінеральної частинки. Селективна коагуляція вугільних зерен може здійснюватися залежно від природи поверхневих йоногенних груп і характеру їхньої дисоціації у водному середовищі нейтральними, лужними або кислотними електроліти.

У промислових умовах явище селективної коагуляції (пептизації) вугільних шламів було відзначене у 1955-1958 рр. Так, на збагачувальній фабриці Макіївського коксохімічного заводу при використанні вапнякового молока (концентрація 30 кг/м^3 , витрати $0,9-1,0 \text{ кг/м}^3$ пульпи) у згущувальній воронці було отримано злив та згущений продукт зольністю 49% і $27,5\%$, відповідно (при зольності початкового шламу 32%).

У лабораторних і напівпромислових умовах ЦЗФ «Селидівська» була вивчена селективна коагуляція вугільних шламів із застосуванням вугільно-лужного реагенту, який одержували з бурого вугілля, каустичної соди та води. При оптимальному режимі (витраті коагулянту 5 кг/т , вміст твердого в пульпі $80-120 \text{ кг/м}^3$, питомого навантаження згущувальної воронки $0,7-1,0 \text{ м}^3/\text{м}^2$ за годину) отримано концентрат зольністю $28-31\%$, відходи $60-64\%$ при початковому $42-44\%$.

У Дніпропетровському гірничому інституті (сьогодні Національний гірничий університет) при вивченні селективної коагуляції вугільних шламів фабрик Донбасу і Придніпров'я були використані такі електроліти, як карбонат, тетраборат, оксалат, пірофосфат, триполіфосфат та гексаметафосфат натрію. При дослідженні встановлено, що пептизація частинок породи найбільш ефективно відбувається в лужному середовищі, тому доцільною є попередня обробка пульпи каустичною або кальцинованою содою. Ці речовини сприяють диспергуванню глини і зв'язуванню присутніх у воді йонів кальцію та магнію, які негативно впливають на пептизацію глинистих частинок.

З результатів дослідження, отриманих при СЕК пульпи, яка була попередньо оброблена кальцинованою содою ($0,7-0,8 \text{ кг/м}^3$), найбільш низькозольні концентрати (близько $9,5\%$) отримані при використанні пірофосфату і гексаметафосфату натрію. Зольність відходів

при цьому також була високою і складала 44-47 %. При застосуванні інших речовин отримані гірші результати.

При використанні кальцинованої соди і пірофосфату натрію зольність концентрату була на 5-8 % нижчою від зольності первинного шламу (16,4-18,2 %), одночасно відходи мали зольність 70 %. Однак для досягнення цих результатів були необхідні високі витрати коагулянту (18 кг/т пірофосфату натрію або 6,6-11 кг/т кальцинованої соди). Одночасне застосування зазначених реагентів дозволило дещо зменшити їхні витрати.

Дослідження застосування триполіфосфату натрію та кальцинованої соди, проведені в лабораторних та напівпромислових умовах, показали, що при застосуванні цих речовин можна отримати відходи зольністю до 66,7 % і концентрат – до 5-8 %. Зазначені результати є нижчими від зольності первинного продукту. Однак витрати коагулянту були також високими (наприклад, кальцинованої соди 15-20 кг/т), що зумовило значні експлуатаційні витрати (у середньому 3,28 кг/т шламу ЦЗФ «Селидівська»).

Із використанням однієї кальцинованої соди селективна коагуляція шламів протікала при її витратах від 2,6 до 20 кг/т сухого шламу залежно від властивостей вугільної пульпи. При витратах кальцинованої соди 6,6 кг/т шламу і відносно невисокій зольності (16,9 %) були отримані такі продукти розділення: концентрат зольністю 12,7 і відходи – 69,1 %, відповідно.

Досить цікавими є останні успішні дослідження Ю. Б. Рубінштейна (Росія) з селективної флокуляції вугільних шламів водорозчинними аніоноактивними флокулянтами на основі поліакриламиду. Лабораторні дослідження показують, що вугільні зерна флокулюють і осаджуються, а глинисті фракції залишаються зваженими у суспензії. Ю. Б. Рубінштейн, базуючись на теорії ДЛФО, показав, що для вугільних зерен в інтервалі значень ξ -потенціалу від -6 мВ до -20 мВ потенціальний бар'єр відсутній, що і пояснює їх добру флокуляційну здатність. Мінеральні частинки, для яких значення ξ -потенціалу знаходиться в межах від -30 мВ до -50 мВ, мають високий (10-17 Дж) потенційний бар'єр і не флокулюють.

У табл. 1.3 наведені результати збагачення вугільних шламів методом селективної коагуляції [19, 20]. З табл. 1.3 видно, що кальцинована сода при одночасному застосуванні з гексаметафосфатом натрію ($K_{\text{сел}} - 71,0 \%$), а також із вапном та рідким склом ($K_{\text{сел}} - 71,1 \%$) дозволяє досягти найбільшої ефективності процесу селективного розділення порівняно з іншими досліджуваними електролітами.

Таблиця 1.3. – Результати збагачення вугільних шламів методом селективної коагуляції [19, 20]

Коагулянт та його витрати, кг/т	Назва продукту	Вихідний продукт		Концентрат		Відходи		K _{сел} (за Трушлеви чем)
		Густина пульпи, кг/м ³	A ^d , %	γ, %	A ^d , %	γ, %	A ^d , %	
Вапно, 3,0	Шлам 3Ф Череповецького МЗ	-	16,0	95,0	14,0	5,0	53,9	47,5
Вапно 2,2 + гас, 0,4	Те саме	-	17,0	85,4	9,5	14,6	61,0	62,0
CaCO ₃ , 6,6	Шлам радіального згущувача Дніпропетровський КХЗ	100	16,9	92,6	12,7	7,4	69,1	67,9
BP* (5,0)	Шлам підрешітних вод ЦЗФ «Селидівська»	100	42,2	64,3	30,5	35,7	63,2	56,6
CaCO ₃ + Na ₄ P ₂ O ₇ (6,6+3,3)	Шлам радіального згущувача Дніпропетровський КХЗ	100	16,6	91,0	11,7	9,0	65,5	64,4
CaCO ₃ + гексафосфат Na (10+ 4,8)	Шлам оборотної води Дніпропетровський КХЗ	65	22,4	85,2	14,2	14,8	69,3	71,0
CaCO ₃ + вапно+ рідке скло (9+1,4+5)	Шлам Дніпропетр. КХЗ	70	21,5	87,1	14,3	12,9	70,1	71,1
CaCO ₃ + вапно+BP* 9+1,4+0,4	Те саме	70	21,7	79,2	14,1	20,8	50,7	46,7
CaCO ₃ + триполіфосфат Na (20 +18,0)	Шлам підрешітних вод ЦЗФ «Селидівська»	120	41,0	55,6	25,1	44,4	61,0	60,9
Праестол 211К (80 л/т)	Вихідний шлам на флотації шахта «Анна» (Польща)	25	22,9	47,4	18,1	52,6	26,6	10,1

* вугільнолужний реагент

Отримані при селективній коагуляції відходи мають високу агрегатну стійкість. Повне осадження частинок триває від однієї до декількох діб. Звичайні флокулянти (типу поліакриламід) практично не прискорюють осадження і зниження агрегатної стійкості відходів можливе за рахунок додавання до пульпи йонів водню або дво-, тривалентних металів. Після такої обробки можна застосовувати і поліакриламід.

Відходи селективної коагуляції можна збагачувати методом флотації. При витратах гасу 1,2 кг/т і масла X – 0,2 кг/т з мулистої пептизованої фракції шламів були отримані концентрат зольністю 9,4 % і відходи близько 70 %. У результаті застосування селективної коагуляції у поєднанні з флотацією вилучення горючої маси склало 96 %.

За кордоном також були проведені дослідження з селективної коагуляції шламів. У Польщі ці дослідження були розпочаті в 1963 р. Для агрегації отриманих мулів рекомендовано застосовувати вапнякове молоко. У Чехословаччині запатентований спосіб розділення суміші тонкодиспергованих у воді шламів, вугілля, руд та ін. корисних копалин. Застосування цього способу дозволяє пептизувати один або декілька компонентів твердого матеріалу в пульпі шляхом додавання агентів-стабілізаторів (електролітів, дубителів тощо). Спосіб рекомендований для збагачення тонкозернистого вугілля і руд.

Таким чином, лабораторна і промислова апробація ряду електролітів – карбонатів, тетраборату, оксалату, пірофосфату, триполіфосфату, гексаметафосфату натрію, полісилікату натрію (рідкого скла), вапна, кальцинованої соди – на вуглезбагачувальних фабриках (ВЗФ) Донбасу і Придніпров'я (витрати реагенту 3-11 кг/т) показала можливість отримання із шламів зольністю 16-28 % коагульованого концентрату і відходів зольністю 10 – 25 %, 51 – 70 %, відповідно.

Дослідження і спроби промислового впровадження на певних об'єктах (Макіївський КХЗ, Череповецький МК, Дніпропетровський КХЗ, Селидівська ЦЗФ, шахта «Анна»(Польща) та ін.) показали нижчу ефективність агрегатоутворення, ніж при масляній агрегації. Селективна електролітна коагуляція (СЕК) не забезпечує надійне отримання кондиційних продуктів розділення і характеризується низькою швидкістю розділення частинок, оскільки механізм дії цього методу (і отже, найбільша його ефективність) зумовлений головним чином силами молекулярного притягування, які «працюють» для тонких вугільних класів. Реальні перероблювані продукти вуглезбагачувальних фабрик, як правило, є полідисперсними, тому значна їх частина (крупні частинки, для коагуляції яких сил молекулярного притягування недостатньо) не бере участі в процесі коагуляції і «забруднює»

концентрат та відходи. Крім того, у силу оборотності переходу граничних плівок $\beta \rightarrow \alpha$ і $\alpha \rightarrow \beta$ при зміні рН середовища СЕК не є стабільною, вона теж оборотна, наприклад, якщо рН з якихось причин варіює (наприклад, при «висолюванні» розчинних сполук вугільної речовини, зв'язуванні електроліту тощо).

Отже, використання коагуляції тонкодисперсного вугілля неорганічними електролітами як самостійного технологічного процесу недоцільне. Її можна використати лише як підготовчу операцію перед більш ефективними методами розділення.

1.5. Збагачення вугільних шламів масляною грануляцією й агломерацією

До нетрадиційних методів збагачення шламів, але добре вивчених у лабораторних, стендових, полігонних та дослідно-промислових умовах, належить клас фізико-хімічних методів, які відомі в Україні під назвою масляної грануляції й агломерації. Вони застосовуються для збагачення, зневоднення та облагороджування корисних копалин, зокрема вугілля. При цьому діапазон зольності вихідного вугілля широкий – від 10-15 до 60-75 %, а процес вирізняється високим самовирівнюванням, що забезпечує стабільні характеристики концентрату при коливанні характеристик збагачуваного вугілля в широких межах.

Розрізняють масляну грануляцію (зерна до 3-5 мм, витрати реагенту – від 8-10 до 40-50 мас. %) і агломерацію (полідисперсний матеріал 0-3(5) мм, витрати реагенту складають 2-7 мас. %). Як реагент застосовують різні нафтопродукти, кам'яновугільні смоли, вторинні масла. Гранулят являє собою моно- або полідисперсний продукт крупністю від 0,5-0,7 до 7-10 мм. Агломерат – частково згранульований полідисперсний матеріал крупністю від 0,2-0,3 мм і більше.

У загальному випадку суть методу полягає у вибірковій агрегації гідрофобних вугільних частинок у водовугільній гідросуміші аполлярним вуглеводневим зв'язуючим (маслом) у відносно міцні вугле-масляні агрегати (агломерати, гранули). При цьому гідрофільні мінеральні частинки, які не змочуються маслом, залишаються у водній фазі гідросуміші в диспергованому стані.

Найбільш відомими закордонними технологіями масляної грануляції (агломерації) тонкодисперсного вугілля є Трент-процес; процеси CFRI (Індія); NRCC (Канада); метод фірми «Шелл»; метод ВНР (Австралія); процес ВУХИНа (Росія) та ін. [8, 21-23]. В Україні широкі дослідження з масляної грануляції (агломерації) вугілля прове-

дені в Донецькому державному технічному університеті [8, 21, 24]. Ці процеси, на відміну від згаданих вище, дають можливість високоефективного збагачення тонкодисперсного вугілля (майже до 0 мм), тому зупинимося на них докладніше.

Масляна грануляція – складний багатоетапний процес, протікання якого можливе за двома принципово різними механізмами – «амальгамним» і «коалесцентним» [25, 26]. У першому випадку при перемішуванні водовугільної суспензії зі зв'язуючим у турбулентному режимі мають місце такі субпроцеси: наповнення плівки зв'язуючого органічною масою з утворенням вугіллянаповненої «амальгами»; руйнування останньої на первинні агрегати; обкатування агрегатів до утворення вуглемасляних гранул переважно сферичної форми. Ефективність процесу грануляції в цілому багато в чому визначається умовами утворення і руйнування вуглемасляної «амальгами». Ця ефективність максимальна при досягненні граничного насичення об'ємної вуглеводневої плівки вугільними фракціями (вугле-наповнену плівку умовно називають «амальгамою»). При подальшому перемішуванні гідросуміші «амальгама» втрачає свої тиксотропні властивості та руйнується, утворюючи локальні вугільно-масляні структури. Досягнення граничного насичення «амальгами» забезпечується відповідним технологічним режимом процесу (числом Re , рН середовища, підбором та співвідношенням пар «вугілля-зв'язуюче», питомими витратами реагенту-зв'язуючого, густиною гідросуміші тощо). Механізм «амальгамного» гранулоутворення реалізується при масляній грануляції вугілля в суспензіях (гідросумішах) високої густини (300-500 кг/м³), витратах зв'язуючого більше 15-20 % на суху масу вугілля крупністю 0 – 1(2) мм.

«Коалесцентний» механізм гранулоутворення включає диспергування зв'язуючого в турбулентному потоці суспензії з виникненням емульсії (найчастіше грубодисперсної); обмаслення вугільних частинок при їхній взаємодії з краплями зв'язуючого; виникнення первинних структур за рахунок аутогезійного злипання обмаслених вугільних зерен; формування гранул за рахунок ущільнення та обкатування первинних структур; вторинну агрегацію гранул. Цей механізм агрегування спостерігається при щільності суспензії 100-300 кг/м³ та витратах зв'язуючого менше 10-15 % на суху масу вугілля.

Гранулоутворювальними при масляній грануляції (агломерації) є сили капілярного зчеплення, поверхневого натягу, когезія зв'язуючого, адгезійні сили різної природи на межі «вугілля-зв'язуюче».

Процес масляної грануляції забезпечує збагачення та зневоднення вугільних фракцій крупністю 0-0,5 (1) мм. При цьому одна з найважливіших переваг масляної грануляції (агломерації) полягає в можливості ефективної переробки вугільних фракцій крупністю 0-100 мкм. Результати, які при цьому досягаються (з селективності розділення, вологості концентратів), перевищують технологічні показники раніше описаних технологій.

Серйозним недоліком, який стримує впровадження технології масляної грануляції, є високі питомі витрати зв'язуючого вуглеводневого реагенту (від 10-15 % до 25-30 % на суху масу вихідного вугілля), яким слугують дефіцитні в Україні вуглеводні нафтового походження – мазут, пічне та дизельне паливо, нафтовий пек і т.п. Крім того, застосування великої кількості зв'язуючого неминує призводить до їхньої часткової втрати як з відходами грануляції, так і з водною фазою суспензії, що, у свою чергу, створює проблему забруднення вуглеводнями довкілля.

Дослідження динаміки процесу масляної грануляції, проведені В. С. Білецьким [25], показують, що швидкість гранулоутворення значною мірою визначається густиною вихідної суспензії. Можна говорити про існування взаємопов'язаного впливу на процес гранулоутворення як густини вихідної суспензії, так і зольності її твердої фази. Кожному значенню зольності вугілля відповідає певне значення густини суспензії, при якому забезпечується максимальна швидкість процесу гранулоутворення. При цьому збільшення зольності твердої фази суспензії вимагає пропорційного зменшення густини водовугільної суспензії. Наприклад, при зольності вихідного 15-25 % оптимальний вміст твердого в суспензії знаходиться в межах 450-380 кг/м³, а при зольності 45-55 % – у межах 250-150 кг/м³.

Ряд вуглевмісних продуктів збагачувальних фабрик – відходи флотації, фугати центрифуг, шламові води – відрізняється низьким вмістом твердої фази (менше 40-50 кг/м³) зольністю до 50-70 %. Очевидно, масляна грануляція таких продуктів здійснюватиметься в режимах, далеких від оптимальних. Як показують дослідження, при вмісті твердого в суспензії нижче 100-150 кг/м³ технологічні показники масляної грануляції високозольного вугілля різко падають, що проявляється в зниженні швидкості гранулоутворення, селективності розділення, збільшенні втрат зв'язуючого з відходами грануляції [8, 27]. У роботі [21] підкреслюється, що в інтервалі густин 50-300 кг/м³ тривалість гранично можливого вилучення вугільних фракцій у концентрат обернено пропорційна густині й складає 300 та 180 с. За да-

ними В. П. Шилаєва [27], при вмісті твердого в суспензії менше 100 г/л результати грануляції різко погіршуються, а втрати зв'язуючого зростають у 7-8 разів.

Наші дослідження закономірностей масляної грануляції високозольного вугілля з суспензій малої густини [28] показують, що залежність крупності гранул від тривалості агітації пульпи має нелінійний характер. На першому етапі вибіркоче агрегування маслом вугільних частинок у мікрофлокули крупністю 0,2-0,3 мм протікає порівняно швидко. Потім настає тривалий латентний період відсутності помітних змін крупності агрегатів. Лише після тривалого (30-40 хв) турбулентного перемішування відбувається різке лавиноподібне збільшення мікрофлокул. У подальшому крупність гранул стабілізується. Кінетика процесу визначається головним чином тривалістю латентного періоду, частка якого в сумарній тривалості грануляції досягає 70-75 %.

Дослідження закономірностей вилучення вугільних фракцій у гранульований продукт при масляній грануляції за «коалесцентним» механізмом показує, що максимальне вилучення досягається вже на стадії утворення мікрофлокул, тобто протягом 1-2 хвилин турбулентного перемішування [28]. При цьому мінімальна кількість зв'язуючого, необхідна для селективного розділення, складає не більше 1-3 % від сухої маси твердого у вихідному живленні. Згідно з [21], сумарні витрати зв'язуючого (мазуту), які забезпечують крупність гранул 1-1,5 мм при грануляції вихідного вугілля крупністю ≤ 100 мкм, можуть бути знайдені за емпіричною формулою:

$$Q = 0,3 \cdot (100 - A_u^d), \quad (1.1)$$

де Q – витрати зв'язуючого на суху масу вихідного вугілля, %;

A_u^d – зольність вихідного матеріалу, %.

Як видно з формули (1.1), при зольності вихідного шламу 50-60 % сумарні витрати зв'язуючого складають 12-15 %. Отже, основні витрати зв'язуючого в процесі масляної грануляції обумовлюються не стільки ефективністю вилучення вугільних фракцій, скільки необхідністю зв'язування флокул у гранули відповідної (параметрам процесу та вихідного матеріалу) крупності на кінцевій стадії процесу. Основна маса зв'язуючого реагенту, заповнюючи поровий простір у структурі гранул, забезпечує збереження цієї структури за рахунок капілярних сил зчеплення та когезії зв'язуючого.

Таким чином, процес масляної грануляції (агломерації) тонкодисперсного високозольного вугілля з суспензій малої густини має ряд специфічних особливостей. Вони проявляються в двоступеневому характері кривих кінетики гранулоутворення, суттєвому збільшенні (у 3-6 разів) тривалості агітації пульпи за рахунок латентного періоду, зниженні технологічних показників процесу в результаті неефективності його оптимізації за фактором густини суспензії, збільшенні втрат зв'язуючого з відходами грануляції. Указані недоліки обмежують можливості використання технологій масляної грануляції та агломерації для збагачення та обезводнення цілого ряду продуктів – відходів флотації вугілля, фугатів центрифуг, шламових вод, які характеризуються низьким вмістом у суспензії тонкодисперсної та високозольної твердої фази.

1.6. Селективна флокуляція вугільних шламів органічними реагентами

В умовах недостатньої ефективності традиційних технологій збагачення і зневоднення тонкодисперсного вугілля, дефіциту і дорожчечі реагентів, які застосовуються в спеціальних технологіях (СЕК, масляна грануляція і агломерація), неможливості їхнього ефективного використання на цілому ряді продуктів вуглезбагачення на перший план висуваються процеси, які, з одного боку, забезпечують значне зниження витрат реагентів, а з іншого – підвищення селективності розділення тонких фракцій. У зв'язку із цим перспективними є технології, які одержали назву *селективна флокуляція*.

Селективна флокуляція – сукупність процесів вибіркової агрегації тонкодисперсних частинок корисних копалин у мікрофлокули крупністю 100-300 мкм за допомогою реагентів-флокулянтів різної природи. Останні, як правило, вводяться у водні дисперсії перероблюваного тонкодисперсного матеріалу, які піддаються інтенсивній агітації в турбулентному режимі перемішування гідросуміші. У турбулентних потоках суспензії протікає вибіркоче закріплення флокулянта на поверхні частинок певної природи з подальшим їх зв'язуванням за рахунок флокулянта в пухкі просторові структури – мікрофлокули. При цьому вирішального значення набуває ступінь спорідненості флокулянта і поверхні частинок. Відокремлення зфлокульованого продукту від диспергованих частинок може здійснюватися гравітаційним, флотаційним або магнітним методом.

Селективна флокуляція є універсальним процесом і може застосовуватися для різних видів корисних копалин, а саме: руд чорних металів (особливо, марганцевих), оксидів та сульфідів кольорових металів, шламів рідкісних металів, золотоносних пісків, шламів нерудної сировини [17]. Не є винятком шлами твердих горючих копалин, а також кам'яного вугілля та антрацитів [19]. У цьому випадку селективна флокуляція забезпечує одержання зфлокульованого низькозольного вугільного концентрату, який виділяється з мінералізованої суспензії одним із раніше зазначених способів. Залежно від виду застосовуваного реагенту можна виділити три основні різновиди процесів селективної флокуляції вугілля органічними реагентами – маслами, водорозчинними та гідрофобними (нерозчинними) полімерними сполуками.

Найбільше впливає на результати процесу вид реагенту, оскільки саме він визначає механізм агрегатоутворення. Інститут збагачення твердого палива (м. Люберці, Росія) пропонує розглядати 5 варіантів закріплення полімерного флокулянта на твердій поверхні:

1. Електростатичне притягання – полімери з високою щільністю заряду адсорбуються на твердих частинках, які мають електрокінетичний потенціал протилежного знаку;
2. Водневий зв'язок функціональних груп флокулянта з атомами твердої поверхні, які мають однойменний, але невисокий заряд;
3. Йонний обмін між функціональними групами полімерів та йонами металів на твердій поверхні;
4. Виникнення комплексів між йонізованими активними групами полімерів та йонами металів твердих частинок;
5. Активовану адсорбцію – макройони закріплюються на катіонах зовнішньої обкладинки або дифузної зони ПЕШ, якщо електричне поле і сили, які утримують молекули води біля твердої поверхні, такі, що перетинають доступ до них полярних функціональних груп флокулянта. Катіони в цьому випадку слугують з'єднувальною ланкою між полімером і твердою фазою.

При флокуляції шламів з високим вмістом глини останній варіант найбільш імовірний.

1.6.1. Селективна флокуляція вугільних шламів маслами

Великий інтерес являють собою різновиди технологій селективної флокуляції з використанням як флокулянтів масел. Як уже зазначалося, високі витрати зв'язуючого та збільшення тривалості турбулентного перемішування в процесах масляної грануляції зумовлені необхідністю одержання гранульованого продукту певної крупності (1,5-2 мм), що забезпечує його ефективне виділення з мінералізованої суспензії на стаціонарних ситах. Якщо відмовитися від отримання крупних та міцних гранул, то при наявності достатньо ефективного способу виділення дрібних агрегатів (флокул), створюються умови для різкого скорочення як тривалості процесу, так і витрат реагенту. Саме цим шляхом пішли автори [29, 30], запропонувавши новий різновид процесу селективної флокуляції ОВЗУМС – «обогащение высокозольных углей масляной селекцией». Суть методу полягає у високошвидкісній агрегації вугільних частинок у мікрофлокули (0,2-0,3 мм) протягом 0,5-3 хвилин турбулентного перемішування водовугільної суспензії з масляним реагентом. Відокремлення зфлокульованого продукту може здійснюватися або за рахунок аероефекту в камері флотомашини, або у відцентровому полі відсаджувальної центрифуги. Можливим є поєднання масляної селекції з подальшою грануляцією зфлокульованого продукту за рахунок додаткової порції масла-зв'язуючого в кількості 10-15 % від маси твердого. Технологія вирізняється низькими витратами флокулянта-масла (0,5-2 %) та високою селективністю розділення. Сфера її застосування – збагачення та зневоднення вугілля, переважно високозольного (до 50-70 %), тонкодисперсного (50-70 мкм та менше) вугільного шламу із суспензій малої густини (1-10 мас. % твердого), які належать до важкозбагачуваних. Аншлафи флокул, які отримують за цією технологією показано на рис. 1.7.

Аналоги процесу ОВЗУМС розроблені в дослідницьких центрах Німеччини, Великобританії, США, Канади, Японії та інших країн. Деякі різновиди процесів «Конвертоль» [31, 32], «Оліфлок» [33-35], NRCC [36-38] мають відносно невеликі витрати зв'язуючої речовини (до 5 %) і за своїми ознаками можуть вважатися прототипами селективної масляної флокуляції. Вперше селективна масляна флокуляція, використана як субпроцес в індійському варіанті технології, має назву «масляна агломерація» (МА). Ця технологія розроблена в 1970-х роках у Центральному дослідному інституті палив Індії (Central Fuel Research Institute, Д. Саркар, Бхаттачарья та ін.) [39]. Основні етапи процесу МА такі: 1. Селективна флокуляція, яка інколи суміщається з мокрим подрібненням у млині. Як реагент застосовується легке масло в кількості 0,5-3 мас. %. 2. Агломерація вугілля у суспензії високов'язким зв'язуючим при його витратах 5-10 мас. % та його виділен-

ня на грохоті. 3. Грудкування грануляту на тарілчатому або барабанному апараті-згрудковувачі.

У першому варіанті технології на стадії селективної флокуляції як реагент застосовувалось дизельне паливо, як високов'язке зв'язуюче – висококиплячі фракції масел. При флокуляції фактор рН регулювався кислотою або лугом у межах $pH = 5-9$. Для коксівного вугілля підтримувалося слаболужне середовище, для енергетичного – кисле. Тривалість суміщеного процесу «подрібнення-флокуляція» становила 0,5-1,5 год, тривалість агломерації – 3 хв. При зольності вихідного вугілля $A^d = 12-40\%$ одержували гранульований концентрат зольністю $A^d = 5-21\%$ і відходи $A^d = 60-85\%$.

Цей варіант технології було реалізовано фірмою «Бхарат Коукінг Коул ЛТД» (Лодна, Індія) на напівпромисловій установці продуктивністю 2 т/год (рис. 1.5). Вихідне вугілля спершу спрямовували на мокре подрібнення й масляну флокуляцію в шаровій мельниці та (або) контактному чані. Суспензію сфлокульованого вугілля розріджували водою, вводили високов'язке масло і одержану суміш послідовно перемішували у двох горизонтальних грануляторах при $n_{e1} = 400 \text{ хв}^{-1}$ та $n_{e2} = 600 \text{ хв}^{-1}$. Отриманий агломерат зневоднювали на дуговому ситі, а потім на віброгрохоті. Агломерат піддавали грудкуванню зі зв'язуючим на тарілчатому грануляторі сухого типу. Вихідний матеріал – вугілля крупністю 0-0,1 мм та вугільні шлами крупністю 0-0,5 мм. Витрати низькокиплячого (дизельного) масла на етапі масляної флокуляції складали 1-2 мас. %, висококиплячого (креозоту, пічного масла) на етапі агломерації – 10-18 мас. %. Регулятор середовища – луг – дозувався у суспензію на стадії флокуляції. Після розрідження водою концентрація суспензії знижувалася з 35-40 % до 15-20 %. Тривалість агломерації становила 3-8 хв. При зольності вихідного $A^d = 17-41\%$ характеристики продуктів агломерації були такі: зольність агломерату $A^d = 9-22\%$; крупність $d_a = 2-8 \text{ мм}$; вологість $W = 10\%$; зольність відходів масляної агломерації $A^d = 62-71\%$ [40, 41].

У другому варіанті технології (рис. 1.6) вихідне вугілля піддавали селективній масляній флокуляції у колоїдному млині протягом 1-2 хв, потім суспензію розріджували водою, вводили високов'язке зв'язуюче і виконували агломерацію у флотокамері без подачі повітря. Отриманий агломерат зневоднювали на дуговому ситі та віброгрохоті або на дуговому ситі, у суміші з вугіллям крупністю 0,5 мм – на фільтруючій центрифугі. Агломерат знемаслювали термічним способом при 300°C . Реагент-флокулянт – дизельне масло або газойль при витратах 0,5-3 мас. %. Зв'язуюче для агломерації – пічне або антраценове масло при $Q_m = 8-12 \text{ мас. \%}$.

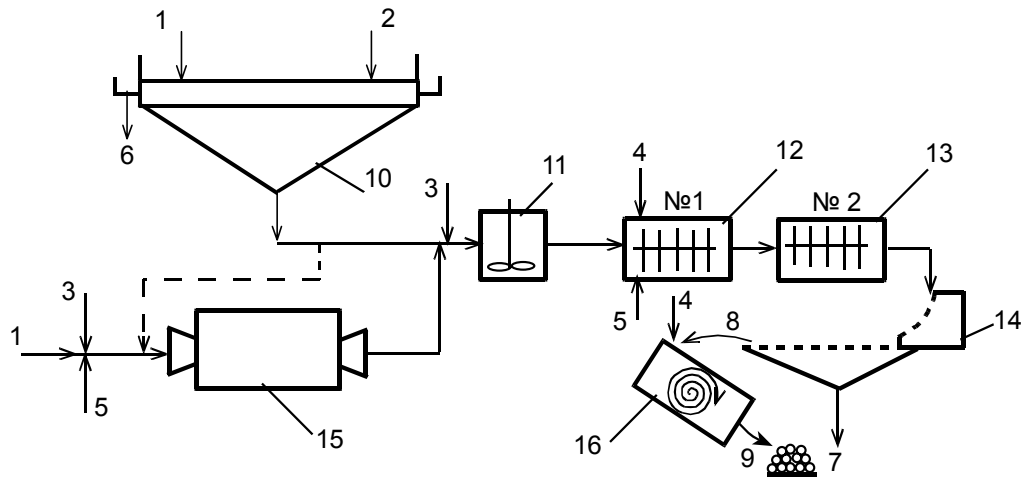


Рис. 1.5. Технологічна схема CFRI-процесу (установка в Лодні):
 1 – вихідний матеріал; 2 – рН-регулятор; 3, 4 – низьков'язке і високов'язке зв'язуюче; 5 – вода; 6 – злив; 7 – підрешітний продукт; 8 – гранулят; 9 – продукт грудкування; 10 – згущувач; 11 – пристрій для кондиціонування; 12, 13 – гранулятори; 14 – дугове сито і віброгрохот; 15 – кульовий млин; 16 – згрудковувач.

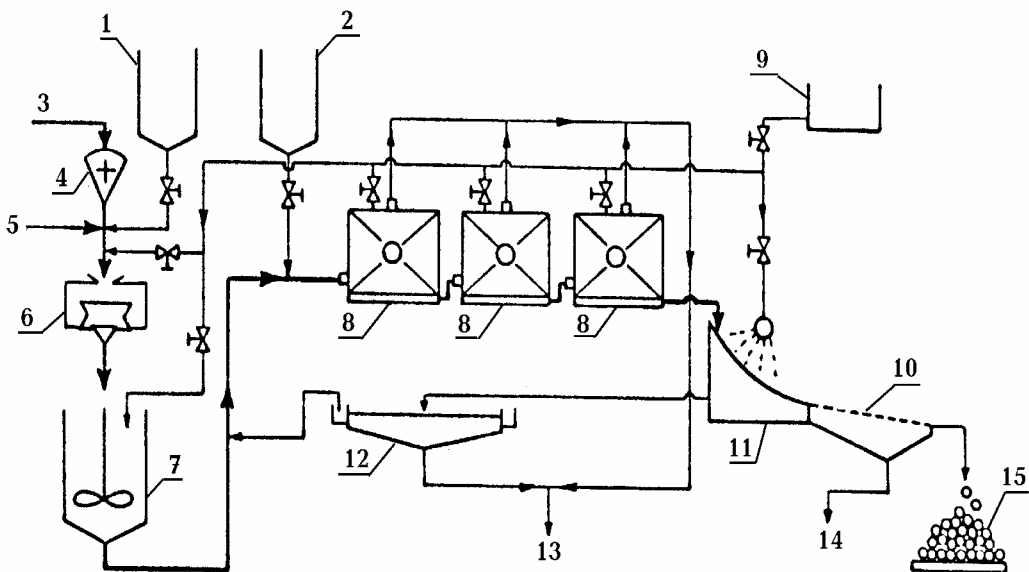


Рис. 1.6. CFRI-процес із використанням флотаційної машини як апарату масляної флокуляції:
 1 – резервуар дизельного масла; 2 – резервуар з паливом;
 3 – вихідне вугілля; 4 – дезінтегратор; 5 – шлам; 6 – колоїдний млин; 7 – резервуар з пульпою; 8 – флотаційні камери;
 9 – резервуар з водою; 10 – віброгрохот; 11 – дугове сито;
 12 – згущувач; 13 – відходи; 14 – злив; 15 – концентрат.

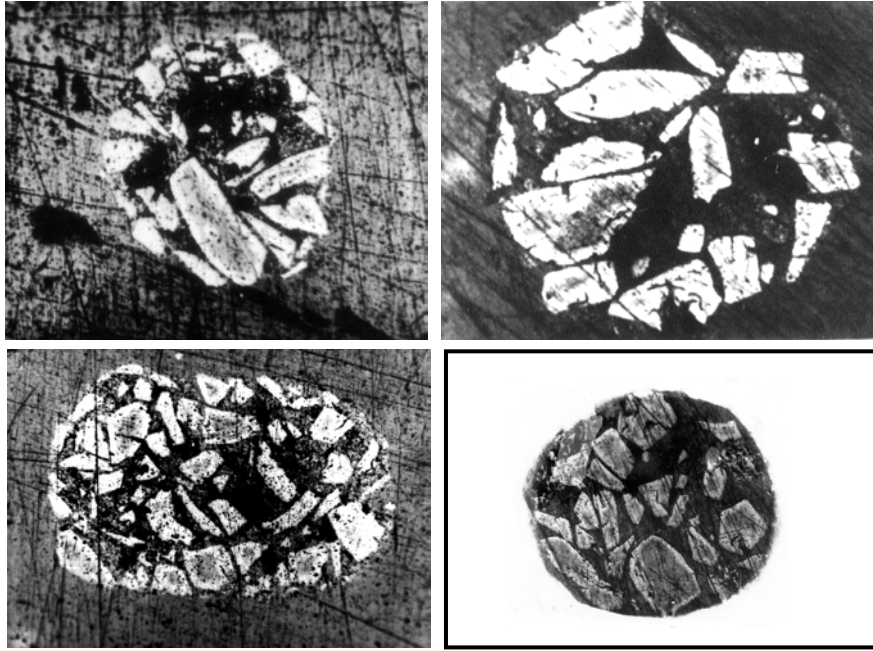


Рис. 1.7. Аншлифи вуглемасляних флокул.

Густина суспензії на стадії флокуляції $\rho_{вс1} = 35-40\%$, агломерації $\rho_{вс2} = 15-20\%$. Частота обертання імпелера флотомашини $n_в = 1300 \text{ хв}^{-1}$. При крупності вихідного відповідного вугілля $0-0,1 \text{ мм}$ та його зольності $17-40\%$ отримували агломерований концентрат зольністю $10-21\%$, крупністю $d_a = 2 \text{ мм}$, вологістю $W = 7\%$. Зольність відходів складала $58-77\%$.

Індійський варіант технології є одним із перших яскравих прикладів реалізації масляної флокуляції тонкого вугілля, хоча вона й використана як складовий процес селективної масляної агрегації.

Процесу селективної флокуляції вугілля з подальшою флотацією флокулянта автори [42] дали назву «масляна флотація». Цей спосіб призначений для збагачення та обезводнення вугілля крупністю $0-1 \text{ мм}$. Відповідно до масляної флотації водовугільна пульпа густиною $35-40\%$ твердої фази класу $0-0,5(1) \text{ мм}$ змішується із сумішшю парафінового та дьогтьового масла в пропорції $1-1,5 \text{ мас. \%} + 0,05-0,2 \text{ мас. \%}$ від сухого вугілля. Пульпа з реагентами перемішується в турбулентному режимі, вуглемасляний флокулянт видаляється флотацією без додавання додаткових реагентів і потім зневоднюється в центрифугах.

Процес «Aglofloat», розроблений у кінці 1990-х років та апробований для очистки омаслених ґрунтів, а також для знесірчення вугілля, передбачає селективну флокуляцію або агломерацію тонкодисперсного матеріалу з подальшим видаленням флокулянта (агломерату)

флотацією. При знесірченні вугілля переробці піддається вугілля крупністю 0-0,6 мм. Витрати масляного реагенту складають 0,5-5 мас. % від сухого вугілля. Тривалість агітації пульпи становить 30-60 с. Концентрація пульпи – 10 % твердої фази.

Випробовування процесу на суббітумінозному вугіллі копалень штату Монтана показує, що при використанні суміші бітуму та важкої нафти ($Q_m = 5$ мас. %) процес «Aglofloat» забезпечує зменшення вмісту сірки у вугіллі з 4,4 % до 1,8 %. При цьому видаляється близько 95 % неорганічної (піритної) сірки [43].

Селективна флокуляція маслами вдало поєднує переваги як масляної грануляції (висока селективність розділення, можливість переробки тонкодисперсних фракцій крупністю менше 40-50 мкм), так і пінної флотації (виділення концентрату за рахунок аероефекту). Завдяки цьому вона в ряді випадків може ефективно конкурувати з флотацією та «класичною» масляною грануляцією. Більше того, у випадку переробки високозольного вугілля з суспензій малої густини селективна флокуляція маслами стає єдиним достатньо ефективним способом збагачення [44, 45].

1.6.2. Селективна флокуляція вугільних шламів водорозчинними полімерами

Процеси селективної флокуляції полімерами (СФП) можуть здійснюватися як водорозчинними, так і нерозчинними полімерними флокулянтами. В обох випадках має місце місточковий механізм структуроутворення. Серед водорозчинних розрізняють аніонні, катіонні та нейногенні полімерні флокулянти. Основу аніонних полімерів складають поліакрилова кислота, її солі або акриламіді. Катіонні полімерні флокулянти містять позитивно заряджені групи аміну, іміну або четвертинного аміну. Флокуляційна дія катіонних флокулянтів проявляється як при низькомолекулярних, так і при високих масах, оскільки їхня дія зумовлена комбінацією явищ електронейтралізації і механізму місточкоутворення [46]. При цьому для низькомолекулярних сполук, довжина макромолекули яких менше подвоєного радіуса дії йоноелектростатичних сил відштовхування зерен, переважаючим є механізм електронейтралізації.

Нейногенні полімери складаються головним чином із поліспиртів, негідролізованих поліефірів і поліамідів. З них у процесах СФП найбільш широко використовуються негідролізований

поліакриламід (ПАА) та поліоксиетилен (ПОЕ). Довжина макромолекули нейногенного флокулянта повинна бути вдвічі більшою радіуса дії йонно-електростатичних сил, що забезпечує механізм місточкового зв'язку між вугільними частинками.

Застосування розчинних полімерних флокулянтів розглядається в роботах вітчизняних і зарубіжних авторів [47-58]. При використанні як селективного флокулянта крохмалю з вихідного вугілля зольністю 56 % отримують концентрат зольністю 30,5 %. Вилучення вугілля при цьому складає 52,5 %.

Селективна флокуляція суміші «вугілля – сланець» крупністю 0-60 мкм із використанням аніонних та катіонних поліакриламідних флокулянтів з молекулярною масою $6 \cdot 10^6 - 23 \cdot 10^6$ дозволяє отримувати з вихідного вугілля $A_{\text{вих.}}^d = 50-55\%$ флокуляційний концентрат $A_k^d = 31\%$ при вилученні вугілля 80-90 % [50]. Для підвищення селективності процесу флокуляції було синтезовано ряд модифікованих флокулянтів шляхом введення в макромолекулу звичайних флокулянтів комплексоутворювальних груп фенолу, крезолу (флокулянт торгової марки ДР 25/6), тімолу та нафтолу, ксантагенату [50].

На деяких вуглезбагачувальних фабриках Росії як селективні флокулянти використовуються ПАА, ПОЕ, поліелектроліти катіонного типу ВПК-101 (полівінілбензилтриметиламонійхлорид) і ВПК-402 (диметилдіаліламонійхлорид), а також бінарні суміші катіонного та нейногенного флокулянтів. На ЦЗФ «Березовська» застосування флокулянта ПОЕ для вловлювання вугільних частинок менше 5 мкм із фільтрату вакуум фільтру «Україна-80» дозволило при вихідній зольності твердої фази $A_g^d = 11\%$ отримати кондиційний концентрат зольністю $A_k^d = 8,4\%$ та високозольні відходи $A_{\text{хв}}^d = 79\%$. Аналогічні результати отримані на ЦЗФ «Абашевська» [51].

Застосування гідролізованих ПАА угорського виробництва (НИКЕ ПАА) при обезводненні вугільних шламів дозволяє в п'ять разів збільшити густину осаду [52].

Застосування катіонного полімерного флокулянта «Суперфлок-310» при оптимальній щільності (густині) пульпи 2 % і витратах флокулянта 1 г/т дозволяє досягти вилучення вугілля в межах 75 – 85 % [59].

У ФРН для видалення тонких частинок із мийних вод та вугільних шламів при збагаченні розубоженого кам'яного вугілля і відвальних продуктів шахт запропоновано обробляти шлами диспергаторами – аніонактивними синтетичними полімерами (поліакрила-

тами, полі-метакрилатами) з молекулярною масою $(3 \div 7) \cdot 10^3$. Потім пульпу обробляють флокулянтами – високомолекулярними ПАА та гідролізованими на 5-40 % полімерами [59].

Крім того, у ФРН були вивчені умови селективної агрегації з вугілля із застосуванням рідкого скла, яке є диспергатором пустої породи, та поліметакрилату натрія. Напівпромислові випробовування процесу були проведені при витратах рідкого скла 52,8 кг/т і полімеру метакрилової кислоти + метакрилат – 0,135 кг/т. Продуктивність дослідної установки, яка включала циліндричний відстійник діаметром 2 м, складала 12 м³/год. При зольності вихідного вугілля 33,2 % і вмісті твердого в пульпі 37,9 кг/м³ було одержано злив зольністю 65,5 %, вміст твердого 8,8 кг/м³, а також згущений продукт зольністю 22,1 % з вмістом твердого 329 кг/м³.

У Дніпропетровському гірничому інституті для селективної агрегації шламів у лабораторних і промислових випробуваннях використовувалась натрієва сіль сульфінаного полістиролу (НССПС) разом із гідроксидом натрію і кальцинованою содою, а також гіпан, метас, триполіфосфат натрію [19, 60]. Для інтенсифікації процесу використовували дію ультразвуку. При витратах НССПС 0,26 кг/т і ПАА 0,017 кг/т, рН = 10,2, зольності вихідного шламу 22 % зольність концентрату складала 16 %, відходів 56 % [25].

Як селективний флокулянт може застосовуватися натрієва сіль карбоксилметилцелюлози в поєднанні з кальцинованою содою. На Дніпропетровському КХЗ і ЦЗФ «Михайлівська» при обробці вугільного шламу зольністю 16,6 % отримано концентрат зольністю 12 % і відходи зольністю 54,3 %. При цьому витрати натрієвої солі карбоксилметилцелюлози складала 0,13 кг/т шламу, а кальцинованої соди – близько 0,7 кг/т. Швидкість осадження вугільної фракції складала 0,020-0,025 м/с. За результатами досліджень встановлено, що зі збільшенням витрат полімеру зольність концентрата і відходів селективної агрегації зменшується.

У Дніпропетровському гірничому інституті розроблено оригінальний спосіб знемулювання вугільних шламів із застосуванням як селективного флокулянта водорозчинної смоли [19]. При введенні в шлам цього флокулянта в осад переходила переважно вугільна фракція, а глиниста не брала участі в утворенні флокульованого осаду і залишалася в суспензії у завислому стані.

Шламіві води вуглезбагачувальних фабрик, як правило, сильно мінералізовані й містять солі лужних металів, тому для їхнього знемулювання необхідні такі реагенти, які є стійкими до дії електролітів.

Так, при введенні в пульпу водного розчину натрієвої солі сополімеру метакрилової кислоти з метакриламідом в осад випадає вугілля, а глина стабілізується у завислому стані.

Технологія селективної агрегації вугілля водорозчинними полімерами пройшла певну лабораторну та дослідно-промислову апробацію, але її широке промислове впровадження стримується дифіцитністю реагентів і недостатньою в ряді випадків селективністю розділення. Принциповий недолік процесу СФП водорозчинними полімерами – його сильна залежність від товщини граничних водних плівок на поверхні вугільних зерен [25].

1.6.3. Селективна флокуляція вугілля гідрофобними полімерами

Як селективні флокулянти можуть застосовуватися гідрофобні (нерозчинні у воді) полімери, які залежно від молекулярної маси можна умовно поділити на низько- (10^3 - 10^5) та високомолекулярні (рис. 1.4). Незалежно від молекулярної маси, гідрофобні полімерні флокулянти забезпечують вибірккову агрегацію вугільних частинок за місточковим механізмом.

У роботі [61] наведено результати випробувань технології селективної флокуляції вугільних шламів низькомолекулярними гідрофобними полімерами, які були попередньо емульговані у спиртах. При обробці шламу зольністю 61 % і витратах флокулянта до 12 кг/т отримано флокульований концентрат зольністю 14 % і відходи зольністю 84 %. Технологія передбачала виділення промпродукту зольністю до 69 %.

Автори [62] як селективний флокулянт застосовували низькомолекулярний гідрофобний реагент Lintol 27. Обробці флокулянтом піддавали вугільні шлами зольністю 46,4 %. При витратах полімеру 0,25 кг/т одержано концентрат зольністю 17 %. При цьому порівняно зі штатним флотаційним режимом розділення спостерігається суттєве збільшення зольності відходів з 69 % при флотації, до майже 81 % при флокуляційному збагаченні.

На нашу думку, серед гідрофобних полімерних сполук найбільш перспективними селективними флокулянтами є синтетичні латекси, які являють собою водні дисперсії каучукових частинок (глобул) колоїдних розмірів, стабілізовані різними емульгаторами (найчастіше йоногенними ПАР аніонного типу). Латекси є типовими представниками ліофобних колоїдних систем, дисперсна фаза яких має яскраво виражені гідрофобні властивості, обумовлені, у свою чергу, аполярним характером структурних мономерних ланок [63, 64]. Каучукові

глобули, які виникають у процесі емульсійної полімеризації, мають крупність у межах 0,08-0,3 мкм, високу агрегативну стійкість і є майже нерозчинними у воді. Висока поверхнева активність, обумовлена колоїдним характером полімеру, а також його гідрофобність є передумовою ефективної вибіркової взаємодії латексних систем із природно гідрофобною вугільною фазою.

Співробітники Українського вуглехімічного інституту (м. Харків) наприкінці 1970-х років першими в Україні розпочали систематичні дослідження з технології селективної флокуляції вугілля синтетичними латексами. Завдяки багаторічним випробуванням у лабораторних та промислових умовах ряду латексів, які серійно виготовлялися в СРСР, а також нових, спеціально синтезованих для умов вуглезбагачення, розроблені основи цієї технології, елементи теорії селективної флокуляції вугілля латексами, визначені характер та ступінь впливу на процес основних технологічних факторів [62, 65-70].

Синтез нових флокулянтів та їх компонентів, а також вивчення колоїдно-хімічних властивостей латексів виконано Воронежським заводом СК спільно з Воронежською філією інституту «ВНИИСК».

Апробація технології здійснювалася в умовах вуглепідготовчих цехів коксохімічних заводів Донбасу. У табл. 1.5 наведені результати досліджень селективної флокуляції вугільних шламів при використанні серійних латексів [71].

Таблиця 1.5. – Результати випробувань латексів як селективних флокулянтів

Марка латексу	Зольність шламу, %	Концентрат		Відходи		Коефіцієнт селективності ¹⁾
		γ , %	A^d , %	γ , %	A^d , %	
СКС-50 ГПС	16,4	94,7	13,2	5,3	73,3	71,9
СКС-30 ШР	17,6	92,4	12,7	7,6	76,8	77,8
СКС-75 К	18,8	94,6	16,8	5,4	54,1	45,9
БСК-65/2ГП	18,8	95,3	16,9	4,7	57,5	50,0
СКС-50 ГП	17,6	94,8	14,4	5,2	75,6	74,3
СКД-1 С	17,4	94,7	14,2	5,3	74,7	73,2
БС-30 С	16,5	95,5	12,9	5,5	76,2	75,8
БС-65/3	19,0	95,3	17,1	4,7	57,8	50,3
ДММА-65 ГП	18,8	94,3	16,4	5,7	58,3	51,6
СКС-65 ГП	18,9	95,4	17,0	4,6	58,3	50,9
СКС-30 Д	18,6	88,2	11,1	11,8	74,9	78,4
СКД-1	19,3	94,8	16,4	5,2	71,7	68,5

СКС-С	Селективна флокуляція не спостерігається					
БС-50	23,1	91,3	18,1	8,7	75,3	74,4
СКС-30УК	17,6	92,4	12,8	7,6	75,6	76,2
БС-85	Селективна флокуляція не спостерігається					
СКС-65ГП	18,0	95,1	15,9	4,9	58,9	52,4
СКС-1С	17,3	95,7	174,7	4,3	75,0	72,9
СКС-50И	17,0	95,0	14,0	5,0	74,7	73,1
БС-30Ф	18,8	88,2	11,0	11,8	77,1	81,4

¹⁾ коефіцієнт селективності за Трушлевичем

Наведені в таблиці дані свідчать, що використання синтетичних латексів як селективних флокулянтів вугілля (витрати 0,3 кг/т шламу) у більшості випадків дозволяє отримати концентрат зольністю 11,1-12,7 % і відходи – 74,9-76,8 %. Найбільш ефективними є бутадієн-стирольні латекси зі співвідношенням бутадієн/стирол на рівні 50/50 або 70/30. Крім того, ці латекси вирізняються невеликою вартістю, виготовляються в достатній кількості, щоб задовольняти потреби не тільки традиційних споживачів, але й вуглезбагачувальних фабрик. Воронежським заводом СК було синтезовано бутадієн-стирольний латекс БС-30Ф, спеціально призначений для селективної флокуляції вугільних шламів. Встановлено, що найбільш придатними емульгаторами цього латексу є натрієві та калієві мила СЖК або диспропорціонованої каніфолі, які не запінюють оборотні води вуглезбагачувальних фабрик.

Лабораторні випробовування довели, що інтенсивність турбулентного режиму змішування (за критерієм Рейнольдса) під час флокуляції повинна знаходитися в межах $5 \times 10^4 - 9 \times 10^4$. При цьому оптимальний час флокуляції складає 40 с, а густина суспензії – 80-120 кг/м³. Також експериментально встановлено, що зростання зольності вихідного шламу знижує ефективність дії латексу, а зольність більше 32-33 % стає критичною для процесу – селективність розподілу практично зникає. Для вугілля зольністю 28 % і більше рекомендовано попереднє обезшламлювання вихідного продукту. При витратах латексу 0,2-0,3 кг/т шламу і флотаційному розділенні продукту флокуляції вихід флотоконцентрату підвищується на 2-5 % при зниженні тривалості флотації на 30-40 %.

Спеціальні лабораторні та промислові дослідження вказують на те, що застосування латексу немає негативного впливу на процес

згущення відходів флотації за допомогою поліакриламідів, а також не погіршує екологічної обстановки на фабриках. Крім того, встановлено, що присутність у вугільних концентратах латексів не погіршує їхньої коксівної здатності [72].

Випробування в умовах Ясинівського КХЗ довели, що використання латексу (при витратах 0,24 кг/т шламу) дозволяє значно підвищити швидкість (на 50 %) флотації та її селективність. При зольності вихідного шламу 21,8 % концентрат флотації мав зольність 11,1 %, а відходи – 81,8 %. Застосування латексу суттєво підвищує ефективність процесу вакуумної фільтрації пінного продукту – продуктивність вакуум-фільтрів зростає на 30 % за рахунок агрегації тонких вугільних зерен.

На збагачувальній фабриці № 2 Макіївського КХЗ здійснено промислове впровадження селективної флокуляції вугільних шламів синтетичними латексами. Обробці піддавали зливи гідроциклонів, які класифікують шлами перед флотацією. Густина зливів складала 90-100 кг/м³. Флокуляцію здійснювали в мішалці ($n = 1500 \text{ хв}^{-1}$) упродовж 30 секунд. Продукти флокуляції розділяли седиментацією в радіальному згущувачі.

Випробування показали, що при витратах латексу 150-300 г/т досягається достатньо висока селективність розділення. Подальше збільшення витрат не викликає адекватного поліпшення показників процесу. Окрім того, при великих витратах флокулянта спостерігається тенденція до збільшення вологості концентрату, можливо за рахунок часткового зниження «живого» отвору поверхні сит при закріпленні на них надлишків латексу. Флокуляційно-флотаційний спосіб збагачення шламів фабрики реалізовано з використанням як флокулянта латексу БС-30Ф. При переробці вугільних шламів зольністю 15,9 % та витратах флокулянта 150 г/т вихід флотоконцентрату зріс на 6,1 %, швидкість флотації – на 40 %, продуктивність вакуум-фільтрів – на 30 %.

Ще одним об'єктом впровадження технології флокуляційно-флотаційного збагачення був вуглепідготовчий цех № 1 Авдіївського КХЗ. Латексом БС-30Ф обробляли зливи пірамідальних згущувачів густиною 125 кг/м³, які є вихідним продуктом флотаційного відділення цеху. Флотацію суспензії після флокуляції спочатку здійснювали на машинах ФМУ-50, а після впровадження – на машинах ФМ-25. Як реагент-збирач використовували гас, як спінювач – КОБС. Флокулянт дозували в суспензію до класифікації вугілля, а флотаційні реагенти – перед розподільником пульпи. Встановлено, що з підвищенням ви-

трат латексу вихід концентрату та зольність відходів збільшуються. Максимальна ефективність досягається при витратах латексу 0,24 кг/т. При цьому швидкість флотації збільшується вдвічі. Крім того, відзначається зростання вмісту твердого в концентраті та зниження витрат флотаційних реагентів. Суттєво поліпшується робота вакуум-фільтрів. При невеликих витратах флокулянта БС-30Ф (30-50 г/т) є можливість збільшити вихід флотоконцентрату на 0,4-0,7 %.

За кордоном технологія селективної флокуляції гідрофобними полімерами застосовується для збагачення та обезводнення різних видів корисних копалин, у тому числі тонкодисперсних класів вугілля. Крім того, проводяться дослідження з використання цієї технології для вилучення з вугілля сполук сірки. Найбільш докладно результати цих досліджень наведено в роботах [73-77]. Згідно з [73], у США розроблено та апробовано в лабораторних умовах гідрофобний флокулянт, який виготовляється як водна емульсія полімеру – 2-етилгексил-метакрилат. Молекулярна маса реагенту $\leq 10^6$. Флокулянт застосовувався разом із метафосфатом натрію, який виконував функції диспергатора мінеральних речовин. Витрати останнього склали 300 г/т твердого продукту. Селективна флокуляція була здійснена як самостійний процес.

При селективній флокуляції вугільних шламів в одну стадію вихід концентрату складав у межах 76,8-84,5 % при зольності 9,35-12,96 %. При цьому витрати флокулянта були на рівні 20-100 г/т. Зольність відходів змінювалася в межах 49,41-65,15 %, а зольність вихідного шламу була 19,77-21,35 %.

Порівняння результатів селективної флокуляції (вихідний шлам < 25 мкм) з даними флотації (вихідний шлам < 75 мкм) показує, що для обох методів значення вилучення вугілля в концентрат близькі, хоча селективна флокуляція мала значно менші витрати флокулянта (80 г/т), ніж витрати реагенту-збирача при флотації (20 кг/т). Крім того, селективна флокуляція може бути використана для збагачення більш тонкого вугілля (< 5-10 мкм), тоді як флотація цих шламів відзначається низькою ефективністю.

Встановлено, що для отримання найбільш чистого концентрату потрібен багатостадійний процес селективної флокуляції. Під час тристадійного процесу зольність вугільного концентрату була знижена в середньому з 10,63 % до 3,55 % при середньому вилученні вугілля в концентрат 92,5 %. При цьому загальний вміст сірки зменшується з 1,59 % до 1,1 %, піритної – з 1,05 % до 0,59 %. Витрати

флокулянта у стадіях складала: перша – 100, друга – 60 і третя – 20 г/т. Таким чином, багатостадійний процес забезпечує значне зменшення вмісту сірчаних речовин у вугіллі. Усього на всіх стадіях процесу було вилучено до 40 % загальної та 50 % піритної сірки без використання спеціального диспергуючого агента.

Теоретичними та експериментальними дослідженнями встановлено [75-78], що головним механізмом адсорбції латексного флокулянта FR-7 на поверхні вугілля є «гідрофобний ефект» між аполярною частиною макромолекули полімеру та ароматичними кільцями вугільної поверхні. Але також можливе утворення Н-зв'язків між групами COOH та OH на вугільній поверхні й молекулами ПАР, які сорбуються на поверхні латексних глобул. Значний вплив на характер взаємодії флокулянта FR-7 з вугільними частинками має рН середовища. В умовах кислих суспензій спостерігається неселективна адсорбція флокулянта як на вугільних, так і на мінеральних частинках, тобто порушується селективність розподілу. У лужних суспензіях за умови використання метафосфату натрію як диспергатора породної фази спостерігається вибіркова флокуляція латексом вугільних частинок. При цьому присутність у флокулах гідрофобного полімеру суттєво підвищує ефективність процесу зневоднення концентрату фільтруванням [78].

У роботі [74] наведені результати досліджень комбінованої флокуляційно-флотаційної технології збагачення вугілля по золі та сірчаним речовинам. Об'єктом експериментів було вугілля зольністю 15,57 %, вмістом сірки 3,97 % та розміром зерен 6-10 мкм. Спочатку у водовугільну суспензію дозували метафосфат натрію (загальний диспергатор мінеральної складової) і поліакрилксантагенат (диспергатор піриту), а потім полімер FR-7 як селективний флокулянт вугільної фази. Тривалість агітації суспензії з диспергаторами складала 5 хв, флокуляції з латексом – 1 хв. При витратах флокулянта FR-7 5 мг/л, метафосфату натрію 300 мг/л і поліакрилксантогенату 200 мг/л з подальшим флотаційним розділенням (витрати реагенту-збирача (гасу) 700 г/т) продуктів флокуляції вилучення зольних фракцій і піриту в камерний продукт складало 50 і 75 %, відповідно. Вилучення вугілля в пінний продукт становило 81 %.

У Великобританії розроблені способи селективної флокуляції вугілля з використанням як флокулянта суміші аполярних масел і гідрофобних полімерів [79, 80]. При цьому гідрофобний полімер спочатку розчиняється в органічному носії – масляному реагенті. Як полімер може використовуватися полібутадієн, полівініл-етилловий або поліві-

ніл-ізобутиловий ефіри, як органічний носій застосовують газойль, дизельне пальне або гас. Розділення продуктів флокуляції здійснюється звичайною флотацією, для чого в зазначену суміш реагентів ще додається спінювач. У цілому суміш включає 5-25 % гідрофобного полімеру, 5-25 % спінювача та 50-90 % органічного носія. Загальні витрати комбінованого реагенту становлять 0,5-5 кг/т шламу. При зольності вихідного вугілля 46 %, крупності вугілля 80 % класу – 63 мкм та вмісті твердого в суспензії 5 % було отримано флотоконцентрат зольністю 5-9 % при його виході 48,6-52,8 %. Зольність відходів флотації складала 80,9 %. Встановлено, що вилучення з суміші реагентів гідрофобного полімеру підвищує зольність концентрату на 2,5 % при зниженні його виходу на 14,4 %.

У технології, розробленій авторами [81], запропоновано використання латексу як модифікатора (гідрофобізатора) окисненого вугілля при його флотаційному збагаченні. Модифікатор являє собою водну емульсію поліакрилата натрію з молекулярною масою 10^5 - 10^6 . Він застосовується разом із водно-масляним емульгатором і реагентом-спінювачем спиртового типу. Латексна емульсія сприяє вилученню у флотоконцентрат частинок вугілля + 0,1 мм при збагаченні шламів крупністю 0,2-0,5 мм.

У роботі [82] наведені результати дослідження із застосування в процесі селективної флокуляції тонких класів вугілля полімеру-диспергатора мінеральної фази типу SD-C. Особливістю цієї технології є одночасне використання диспергатора SD-C та селективного флокулянта органічної маси (Флос-67 та ін.). Встановлено, що заряджені макромолекули диспергатора SD-C вибірково закріплюються за рахунок хемосорбції на поверхні мінеральних частинок, суттєво підвищуючи енергетичний бар'єр їхнього відштовхування. З вугільними частинками диспергатор може утворювати незначну кількість Н-зв'язків, яких недостатньо для надійного закріплення на вугільній поверхні в умовах турбулентного перемішування суспензії при флокуляції. Одночасно цей диспергатор не знижує вибіркової дії флокулянта органічної речовини. При витратах SD-C 50 г/т (витрати флокулянта не вказані) і зольності вихідного вугілля 26,34 % зольність флокульованого продукту (осаду) складала 15,02 % при його виході 81,3 %. Вихід і зольність диспергованих у воді відходів дорівнювали 18,7 і 75,68 %.

Усі дослідники підкреслюють, що технологія селективної флокуляції гідрофобними полімерами вирізняється високою екологічністю за рахунок незначних витрат реагенту з відходами флокуляції або

флотації. Але при передозуваннях та аварійних ситуаціях можливі втрати флокулянта з водною фазою суспензії відходів. У цьому аспекті цікавими є дослідження японських вчених, які вивчали закономірності взаємодії латексних систем з водними розчинами ПАА [83]. Як відомо, саме ці розчини застосовуються на вуглезбагачувальних фабриках для згущення та прояснення шламових вод і відходів флотації. Визначення характеру та механізму взаємодії латексів з розчинами ПАА має важливе теоретичне та практичне значення.

Встановлено, що водні розчини ПАА призводять до втрати латексами агрегаційної стійкості. Залежно від концентрації ПАА та його молекулярної маси можливі три механізми агрегації латексних глобул: мікрофлокуляція; «грануло подібна» флокуляція з утворенням відносно великих гранул полімеру; високошвидкісна конгломерація всієї маси глобул у просторові полімерні пластівчасті структури. Проведені дослідження вказують на те, що латексні глобули ефективно зв'язуються макромолекулами ПАА і переходять до осаду разом із твердою фазою суспензії. Це запобігає накопиченню латексних флокулянтів в оборотних водах вуглезбагачувальних фабрик.

1.6.4. Аналіз теоретичних досліджень механізму селективної флокуляції вугілля гідрофобними органічними реагентами

Селективна флокуляція вугілля маслами – це відносно новий спосіб переробки вугільних шламів. Результати теоретичних досліджень цього процесу найбільш широко відображені в роботах В. С. Білецького, Ю. Л. Папушина, П. В. Сергєєва [8, 25, 26, 45]. У більшості випадків наявні дані про процес селективної флокуляції вугілля маслами дають лише якісну картину взаємозв'язку між параметрами, оскільки їхня кількісна оцінка має специфічний, індивідуальний характер.

Теоретичні уявлення про цей процес розроблені недостатньо, оскільки не враховують специфіки селективної флокуляції маслами, повторюють теоретичні викладки масляної грануляції або копіюють традиційний підхід до флотаційних явищ. Зокрема, взагалі не розкрито питання закономірності емульгування масляного реагенту при його введенні у водовугільну суміш, не достатньо досліджено механізми селективного закріплення емульсійних крапель масляного флокулянта на вугільній поверхні та вторинної агрегації обмаслених вугільних частинок у мікрофлокули. Наявні дані про вплив групового хімічного складу та властивостей масляних реагентів різного походження на

ефективність процесу селективної флокуляції вугілля мають суперечливий характер і є недостатньо теоретично обґрунтованими.

У роботі [25] В. С. Білецьким запропоновано напівімперичний вираз для розрахунку раціональних витрат масляного реагенту, необхідних для агрегації вугілля. При цьому автор не враховує аналітичні вирази для розрахунку питомої поверхні вихідного вугілля, зокрема характеристику крупності за відомими рівняннями.

У свою чергу, відсутність достатньо надійного експериментального матеріалу та глибоких теоретичних розробок не дозволяє оптимізувати процес селективної флокуляції вугілля маслами за найбільш важливими технологічними параметрами: витратами реагенту, показниками турбулентного режиму перемішування, тривалістю флокуляції та ін.

Найбільш ґрунтовні дослідження місточкового механізму флокулоутворення при використанні синтетичних латексів виконано в роботах І. М. Нікітіна [62, 65, 72] та В. І. Залевського [129]. Дослідженнями властивостей водовугільних суспензій у присутності латексів, 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 та пептизацію мінеральних частинок йонами емульгатора [62].

На основі вимірювання електрохімічних потенціалів вугільних частинок та латексних глобул, а також електронно-мікроскопічних досліджень І. М. Нікітіним висловлено припущення про наявність «гідрофобної взаємодії» між вугільною поверхнею та полімером, але природу і механізм цієї взаємодії автор не розкриває. Причину селективної дії латексів щодо органічної маси вугілля не встановлено. У свою чергу, відсутність точних теоретичних уявлень про механізм «гідрофобних взаємодій» між вугільною поверхнею і латексними глобулами не дозволяє цілеспрямовано підходити до підбору найбільш раціональних пар «вугілля – латексний флокулянт» залежно від їх властивостей, зокрема теоретично обґрунтувати найбільшу ефективність селективної флокулюючої дії по відношенню до вугільної поверхні бутадієн-стирольних латексів.

Автором [62] встановлено, що на флокулюючу дію латексів значною мірою впливає йонний склад та ступінь мінералізації рідкої фази гідросуміші. При високій концентрації йонів можлива швидка коагуляція латексних глобул до їхнього закріплення на вугільній поверхні, тобто висока мінералізація рідкої фази унеможливорює застосування латексів у селективній флокуляції. Механізм цього явища вивчений

недостатньо, зокрема не встановлено як впливають на флокулюючу здатність синтетичних латексів їх властивості – хімічний склад вихідних мономерів, концентрація власних йоногенних груп та груп емульгатора, поверхневий потенціал глобул та ін., тому наведені автором [62] рекомендації щодо оптимальної загальної твердості оборотних вод вуглезбагачувальних фабрик та їхньої рН для процесу селективної флокуляції вугілля латексами є значною мірою обмеженими і суперечливими.

У роботах І. М. Нікітіна та В. І. Залевського багато уваги приділяється визначенню «порогу флокуляції» (як мінімальної концентрації латексу, що призводить до селективної флокуляції вугілля) та оптимальних витрат латексного флокулянта. Але всі ці дослідження мають емпіричний характер та виконані для окремих марок вугілля і латексів, а знайдені інтервали варіювання витратами латексу не мають достатнього теоретичного обґрунтування і не дозволяють зробити загальних висновків. Взагалі відсутні теоретичні дослідження впливу на цей фактор поверхневих властивостей вугілля та латексних глобул, особливостей місточкового механізму флокулоутворення. Це не дозволяє в більшості випадків оптимізувати процес селективної флокуляції вугілля латексами за фактором «витрати флокулянта», що, у свою чергу, стримує його впровадження у вуглезбагаченні.

Під час промислових випробувань технології селективної флокуляції вугілля синтетичними латексами в умовах вуглезбагачувальних фабрик І. М. Нікітіним встановлено ефект суттєвого підвищення ефективності зневоднення вакуумним фільтруванням флотоконцентратів при додаванні в гідросуміш концентрату латексних флокулянтів. Але глибоких теоретичних та лабораторних досліджень цього явища не виконано. Це стримує широке застосування інтенсивної технології зневоднення вугільних флотоконцентратів із використанням латексів на вуглезбагачувальних фабриках.

Зауважимо, що в зазначених роботах з селективної флокуляції вугілля маслами та латексами відсутні достатні теоретичні дослідження закономірностей зіткнень (зустрічей) вугільних частинок і крапель (глобул) флокулянта в турбулентних потоках водовугільних гідросумішей, які є необхідною передумовою закріплення флокулянта на вугільній поверхні.

На нашу думку, розвиток теоретичних уявлень про процеси селективної флокуляції вугілля гідрофобними органічними реагентами потребує, по-перше, встановлення закономірностей загальних для масляної і латексної селективної флокуляції вугілля і, по-друге, розкриття специфічних особливостей механізму флокулоутворення за допомогою масел та синтетичних латексів.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

У цьому розділі наведено методики та опис обладнання, яке використовувалося в дослідних роботах. Окремі спеціальні методики досліджень, а також схеми стендових і промислових установок описані нижче у відповідних підрозділах разом із результатами випробувань.

2.1. Обладнання та методика досліджень процесів селективної флокуляції вугілля

Дослідження процесів селективної флокуляції здійснювалися на лабораторній установці періодичної дії, яка включала турбулізатор-змішувач і лабораторну флотомашину ФЛ-1 з об'ємом камери 750 см³. Турбулізатор-змішувач являв собою модернізовану лабораторну флотомашину з демонтованою трубою статора та імпелерною мішалкою, обладнаною електроприводом із варіатором швидкості, який забезпечував регулювання швидкості обертання валу в межах 0-2500 хв⁻¹. Робоча камера змішувача – циліндр об'ємом 1000 см³. Діаметр чотирилопатевого імпелера складав 3/4 від діаметра робочої камери.

Призначення турбулізатора – інтенсивне змішування водовугільної гідросуміші з флокулянтном на стадії селективної флокуляції. Подача флокулянтів здійснювалася за допомогою мірного циліндра (латекси) або шприцом-дозатором (масляні флокулянти). До введення у гідросуміш латексні флокулянти розбавлялися водою у співвідношенні 1 : 100. Ураховуючи природну розрідженість синтетичних латексів (концентрація яких не перевищує 50 %), це забезпечувало значне підвищення точності дозування, що має особливе значення при малих витратах флокулянта.

Після селективної флокуляції в турбулізаторі в заданому режимі гідросуміш вугілля подавалася у камеру флотомашини ФЛ-1, де підлягала розділенню на концентрат і відходи.

Зневоднення продуктів розділення здійснювалося на лабораторній фільтрувальній установці або центрифугі ЦЛС-3.

Вихідне вугілля і продукти селективної флокуляції піддавали ситовому та технічному аналізу згідно з ГОСТ 2093-82, 11022-75. Ситова характеристика тонких продуктів (твердої фази фільтратів і фугатів) визначалася за методом Сабаніна, вологість і зольність продуктів селективної флокуляції – за ДСТУ.

Достовірність і надійність дослідних даних, які отримувалися під час експериментальних досліджень, оцінювалися відповідно до загальноприйнятої методики математичної статистики [85, 86]. При цьому, для кожної аналізованої вибірки визначалися середньоквадратичні відхилення S_x (2.1) і довірчий інтервал x_{icm} (2.2):

$$S_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (2.1)$$

$$x_{icm} = \bar{x} \pm \frac{t \cdot S_x}{\sqrt{n}}, \quad (2.2)$$

де x_i , \bar{x} , n – відповідно поточне, середньоарифметичне значення параметру та об'єм вибірки; t – табличне значення критерію Стюдента при числі ступеней свободи $f = n-1$ і довірчій імовірності $P = 0,95$.

У випадку аналізу декількох серій дубльованих дослідів здійснювалася перевірка рівноточності вимірювань за допомогою критерію Кохрена (2.3), а достовірність різниці в середніх показниках серій – за допомогою критерію Стюдента (2.4):

$$G_p = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^k S_i^2} < G_t, \quad (2.3)$$

$$t_p = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{S_{\bar{x}_1}^2 + S_{\bar{x}_2}^2}} > t_t, \quad (2.4)$$

де G_p , G_t – розрахункове й табличне значення критерію Кохрена, яке визначалося при $f = n-1$; k – число дисперсій; $P = 0,95$ – довірна імовірність; S_i^2 , S_{\max}^2 – поточне та максимальне значення дисперсій, які порівнювалися; \bar{x}_1 , \bar{x}_2 , $S_{\bar{x}_i}$ – середні значення, що порівнювалися, та їх середньоквадратичні оцінки; t_p , t_t – розрахункове та табличне значення критерію Стюдента при $f = 2(n-1)$ та $P = 0,95$.

При розробці регресійних моделей процесів селективної флокуляції вугілля гідрофобними органічними реагентами використовувалися загально визнанні сучасні статистичні програмні модулі *Statgraphics Plus*, *SigmaPlot*, *DataFit*, *Table Curve 2D*. Розробка коефіцієнтів, перевірка їхньої значущості та адекватності розроблених моделей здійснювалися за допомогою математичного апарату цих програм.

2.2. Методики визначення фізико-хімічних властивостей вугілля та його поверхні

Важливою характеристикою вугілля є його *питома поверхня* $S_{\text{пн}}$.

Загальна питома поверхні вугілля визначалася нами методом низькотемпературної адсорбції аргону з аргон-гелієвої суміші (метод БЕТ) на газовому хроматографі типу ЛХМ-80. Схема установки по визначенню питомої поверхні вугілля наведено на рис. 2.1. Розрахунок $S_{\text{пн}}$ здійснювався за стандартною методикою [87].

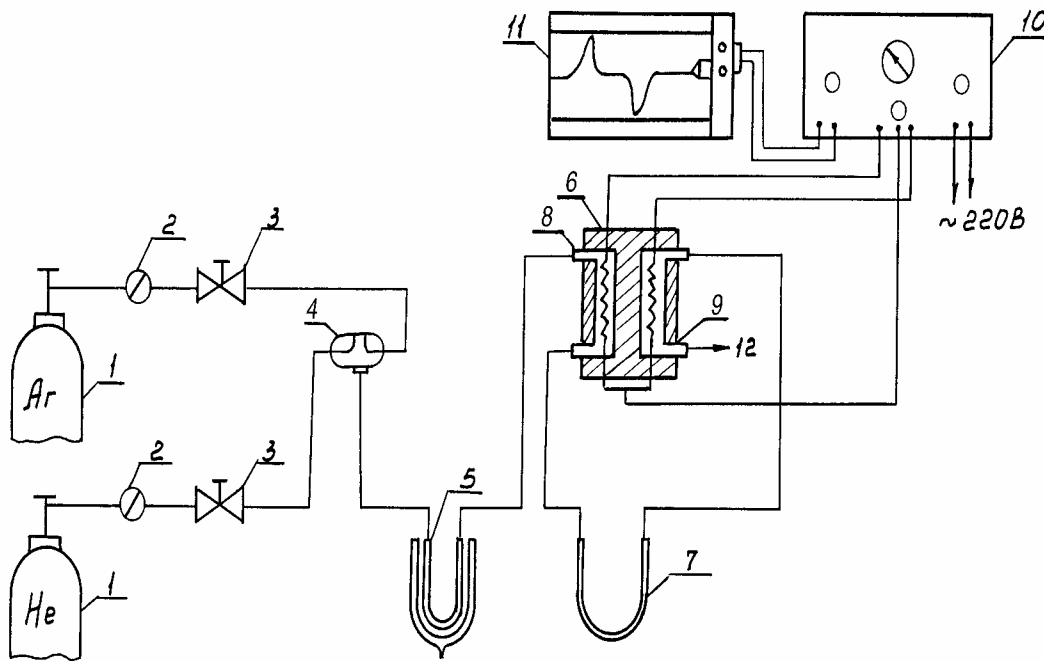


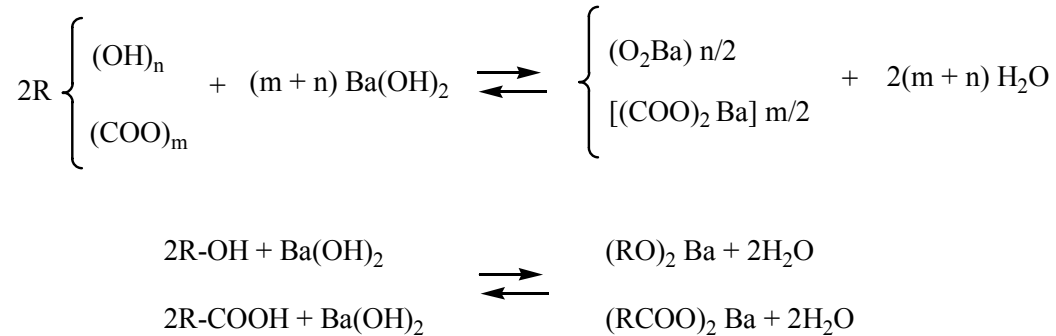
Рис. 2.1. Схема установки для вимірювання питомої поверхні вугілля методом низькотемпературної адсорбції аргону:

1 – балони з аргоном та гелієм; 2 – редуктор; 3 – вентиль тонкого регулювання; 4 – змішувач; 5 – пастка з рідким азотом; 6 – катарометр; 7 – адсорбер; 8 – порівнювальна чарунка катарометра; 9 – вимірювальна чарунка катарометра; 10 – панель управління катарометра; 11 – самопис; 12 – до вимірювача швидкості потоку на виході з детектора катарометра.

Зовнішня питома поверхня вугілля визначалася методом Товарова, який базується на залежності швидкості проходження повітря крізь шар проби від площі її зовнішньої поверхні (ступеня дисперсності) [88].

З метою оцінки *ступеня окисненості* вугільних частинок проведено дослідження з визначення сумарного вмісту у вугіллі карбоксильних та фенольних гідроксильних груп. Основним методом визна-

чення загальної кислотності вугілля є хемосорбційний (баритовий) метод. Згідно з положеннями, розробленими в роботах [89, 90], фенольні та карбоксильні групи вугілля реагують з їдким барієм за реакцією:



Кількість поглиненого йона Ba^{2+} визначалася після встановлення рівноваги за надлишком реактиву. Обробку зразків вугілля здійснювали 40 % спиртовим розчином $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Наважки вугілля (0,2-0,3 г) розташовувалися в склянках із притертими пробками, швидко заливалися 50 мл 0,1 N спиртовим розчином $\text{Ba}(\text{OH})_2$, механічно струшувалися протягом 18 годин та відстоювалися чотири доби. Після цього з освітленого шару над вугіллям відбирали по 5 мл рідини в колбу об'ємом 200 мл. Аліквотну частину розчину розбавляли 100 мл дистильованої води та титрували надлишок гідроксиду барію за допомогою 0,1 N розчину соляної кислоти в присутності фенолфталеїну. Паралельно з визначенням ставився холостий дослід.

Розрахунок сумарного вмісту у вугіллі гідроксильних фенольних та карбоксильних груп здійснювали за формулою:

$$n = \frac{(A - B) \cdot N \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V_2}, \text{ мг - екк/100г вугілля,} \quad (2.5)$$

де A – об'єм соляної кислоти, який було використано на титрування холостого дослід; B – об'єм соляної кислоти, який було використано на титрування проби вугілля; N – концентрація соляної кислоти, мг-екв./л; V_1 – початковий об'єм $\text{Ba}(\text{OH})_2$, мл ($V_1 = 50$ мл); V_2 – об'єм аліквотної частини розчину, який використовувався для кінцевого титрування, мл; m – маса наважки вугілля, г.

Молекулярна спектроскопія. Для вивчення реагентів та міжфазної зони «адгезив-субстрат» застосовувалася інфрачервона спектроскопія (ІЧ-спектроскопія) у робочому діапазоні ($300 \text{ см}^{-1} - 4000 \text{ см}^{-1}$). Крім того, для зразків вугілля приготувалися таблетки з KBr , а для рідких реагентів і сумішей «вугілля-реагент» використовувався метод «роздавленої краплі», яка затискала між двома пластинками KBr [125].

2.3. Методики досліджень електроповерхневих властивостей вугільних частинок у водних суспензіях

Оскільки заряд поверхні вугільних частинок у воді суттєво впливає на процеси селективної флокуляції гідрофобними органічними речовинами, оцінка електроповерхневих властивостей твердих компонентів суспензій має важливе значення. Аналіз робіт, присвячених цьому питанню, показав, що результати вимірювання електростатичного потенціалу вугільних частинок неоднозначні та часто є суперечливими навіть у межах однієї марки вугілля [91]. Абсолютне значення ζ -потенціалу вугільних частинок, а також його знак, залежать не тільки від властивостей поверхні, але й від умов проведення експериментів. Виходячи з наведених протиріч, з'являється необхідність у підвищенні достовірності результатів експериментів шляхом співставлення даних, отриманих декількома способами досліджень.

У наших дослідженнях було використано дві методики оцінки електроповерхневих властивостей вугільних частинок у водних суспензіях – метод суспензійного ефекту та метод електроосмосу.

Методика оцінки поверхневого заряду вугільних частинок на основі суспензійного ефекту полягає в тому, що з приведеної до рівноваги дисперсної системи відокремлюють прозорий фільтрат, вимірюють рН суспензії (pH_c), що залишилася, та фільтрату (pH_ϕ). Відносна величина заряду дисперсної фази та її знак оцінюються показником суспензійного ефекту ΔpH [92]:

$$\Delta pH = pH_c - pH_\phi. \quad (2.6)$$

Згідно з цим, зразки досліджуваного вугілля приводилися до сорбційної рівноваги з водними розчинами $NaOH$ і HCl , що забезпечували межі рН суспензії від 2 до 12. Рівновагу вважали досягнутою, коли різниця в pH декантованого і знов додаваного розчину не перевищувала похибки вимірювання (0,01 pH). Рівновага суспензії досягалася через дві доби. Оскільки величина ΔpH залежить від концентрації твердої фази в суспензії, вона витримувалася на одному рівні – 30 % мас. Режим центрифугування та кількість фільтрату, що відбирався для вимірювань, також стабілізувалися.

Вимірювання pH здійснювалося за допомогою йономера І-115М, який попередньо тарирувався з використанням контрольних буферних розчинів. Розрахунок показника суспензійного ефекту здійснювався

згідно з рівнянням (2.6). Результати вимірювань підлягали усередненню за чотирма замірами. Довірчий інтервал складав $\Delta x = \pm 0,015 \text{ рН}$.

Відповідно до загальноприйнятої моделі подвійного електричного шару (ПЕШ), електрокінетичний потенціал складає частину повного або термодинамічного потенціалу поверхні. Останній залежить в основному від вмісту в розчині потенціал-визначаючих йонів, тоді як ζ -потенціал визначається розподілом протийонів у ПЕШ. Чим більше в розчині йонів однакового знака з протийонами, тим менше значення приймає ζ -потенціал; при визначених концентраціях електроліту в розчині система може переходити в ізоелектричний стан, коли значення ζ -потенціалу дорівнює нулю.

ПЕШ у дисперсних системах визначає характер електрокінетичних явищ: електроосмосу, електрофорезу, ефекту Дорна і виникнення потенціалу протікання.

Розглядаючи електроосмос як течію рідини в пористому середовищі під впливом зовнішнього електричного поля, Г. Гельмгольц і М. Смолуховський розробили теорію [93], відповідно до якої електрокінетичний потенціал визначається виразом:

$$\zeta = \frac{\mu \cdot \chi \cdot v}{D \cdot D_o \cdot I}, \quad (2.7)$$

де μ – в'язкість рідкої фази, Н·с/м²; χ – питома електропровідність порової рідини, Ом⁻¹· м⁻¹; v – об'ємна швидкість електроосмосу, м³·с⁻¹; D – діелектрична проникність рідини; D_o – абсолютна діелектрична проникність у вакуумі; I – сила струму, А.

Як показано в роботах Я. Бікермана, Д. Фрідріхсберга та ін., величина питомої електропровідності порової рідини складається з питомої електропровідності вільного розчину (χ_v) і поверхневої провідності (χ_s) йонів ПЕШ діафрагми, тобто:

$$\chi = \chi_v + \chi_s.$$

Урахування поверхневої провідності дозволяє істотно знизити аномальну залежність ζ -потенціалу від дисперсності компонентів діафрагми [9].

Результати досліджень електрокінетичних явищ на вугіллі мають іноді суперечливий характер, тому що абсолютні значення ζ -потенціалу вугілля є величинами мінливими та такими, що важко відтворюються [94, 95]. У структурно-хімічному відношенні поверхня

різних марок вугілля надзвичайно різноманітна, що пов'язано насамперед із наявністю в макромолекулі вугілля бічних ланцюгів з гетероатомами кисню, сірки, азоту; присутністю гідроксильних, карбонільних та інших функціональних груп, а також активних радикалів з вільними валентностями. У результаті в системі «вугілля – розчин» на поверхні вугільних частинок утворюється велика кількість різноманітних активних центрів, що обумовлюють «мозаїчний» характер поверхні. Усе це призводить до певної умовності поняття про однорідний ПЕШ на межі «вугілля-рідина». Разом із тим, дослідження електричних властивостей поверхні може дати важливу інформацію якісного плану про механізм взаємодії дисперсних частинок вугілля у водному середовищі при селективній флокуляції.

Схема установки для електростатичних досліджень показана на рис. 2.2. Установка дозволяє визначати величину осмотичного переміщення рідини, її питому електропровідність і поверхневу провідність порошкової діафрагми.

Електроосмотична установка (ЕОУ) виконана з органічного скла та містить такі елементи: 1 – знімна склянка для досліджуваного порошку; 2 – бічні камери; 3 – градуйовані капіляри; 4 – електролітичні агарові ключі; 5 – допоміжні бюретки; 6 – платинові плоскі електроди; 7 – знімні фільтри; 8 – платинові стрижневі електроди; 9 – електролітичні судини з мідними електродами.

Електрична схема зовнішніх з'єднань ЕОУ представлена на рис. 2.3. Для зміни напрямку електроосмотичного переносу рідини слугує перемикач Т1, контроль струму здійснюється міліамперметром із межами вимірювань 0-10 мА. Визначення електропровідності розчину (χ_v) і поверхневої провідності діафрагми (χ_s) здійснюється за допомогою електродів (8) і (6), вимірювального моста (ВМ) і генератора (ЗГ), що працює на частоті 1000 Гц.

Методика вимірювань ζ -потенціалу. Досліджуваний вугільний порошок вузького класу крупності 50-100 мкм приводиться до необхідного ступеня сорбційної рівноваги з рідкою фазою визначеного йонного складу. У вологому стані проба вугілля поміщається в знімну склянку (1), один торець якої закритий фільтром (7), і ущільнюється вібраційним впливом до заповнення. Закрита другим фільтром склянка з отриманою діафрагмою затискається між бічними камерами (2), після чого установка через бюретки (5) заповнюється бічною рідиною до повного витиснення повітряних порожнин. За допомогою кранів бюреток виставляються меніски горизонтальних капілярів на нульові позначки. Від джерела постійного струму через електролітичні ключі подається напруга і фіксується час початку електроосмотичного переносу (ЕОП).

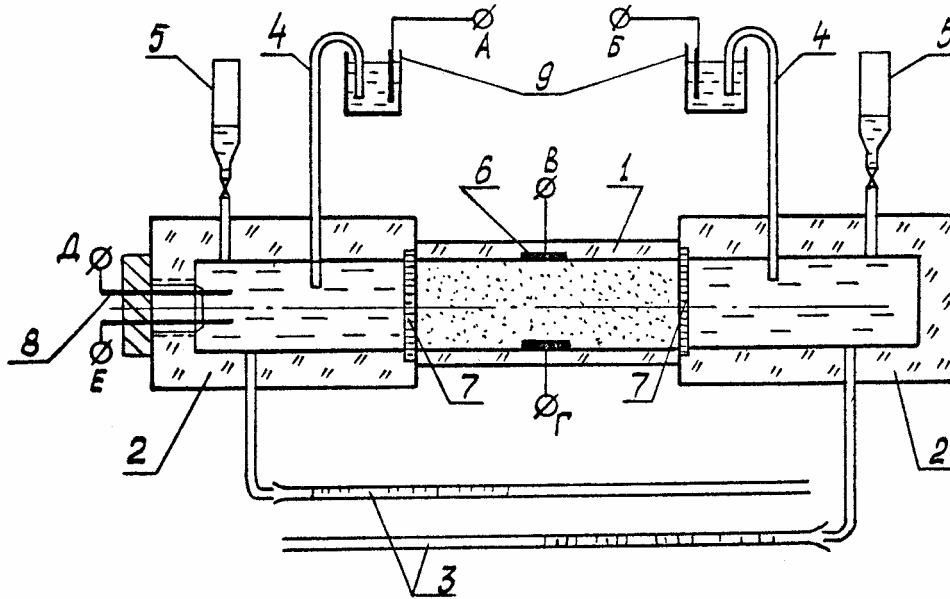


Рис. 2.2. Схема електроосмотичної установки (ЕОУ) для визначення ζ -потенціалу.

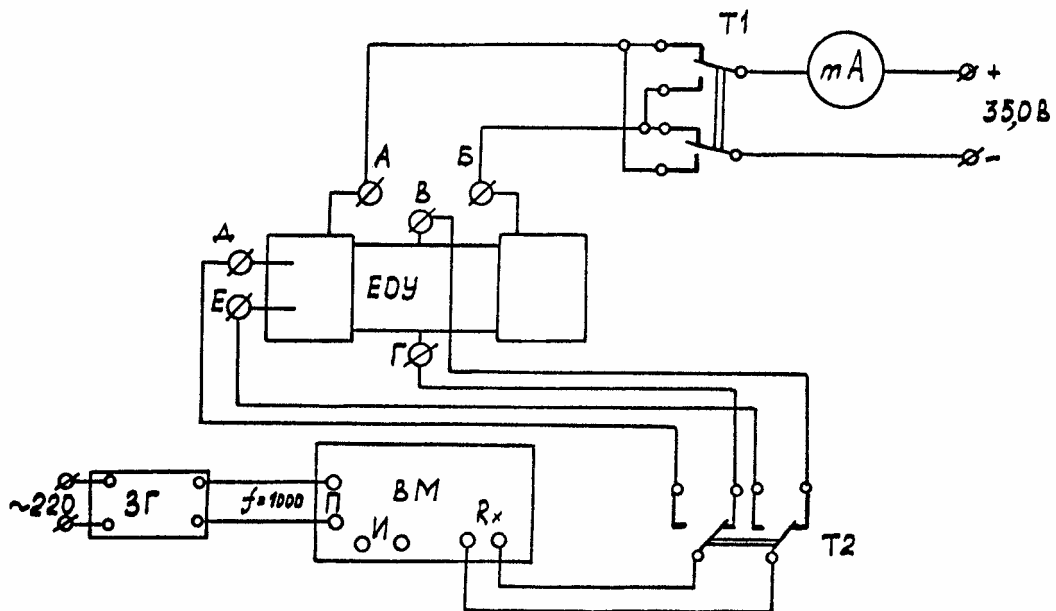


Рис. 2.3. Схема зовнішніх з'єднань електроосмотичної установки.

Для зниження впливу хімічного «отруєння» діафрагми сумарний час вимірювань обмежується 20-25 секундами. Величина об'ємного ЕОП оцінюється зсувом менісків у капілярах за фіксований час.

Після виконання дослідів з ЕОП вимірюються об'ємна та поверхнева провідності компонентів системи. Питома електропровідність розчину в об'ємі (χ_v) і провідність цього ж розчину з діафрагмою (χ_g) розраховуються за величиною опору вільної рідини (R_v), з діафрагмою (R_g) і константах установки (C_v і C_g):

$$\chi_v = \frac{C_v}{R_v}; \quad \chi_g = \frac{C_g}{R_g}.$$

Значення R_v і R_g визначаються відомим мостовим способом за схемою, показаною на рис. 2.2. Постійні установки C_v і C_g знаходяться попередньо із використанням еталонних електролітів [96].

При розрахунку ζ -потенціалу вугільних частинок за рівнянням (2.7) були прийняті такі значення констант: $\mu = 0,001$ Па·с ; $D = 81$; $D_o = 8,854 \cdot 10^{-12}$ А·с / В·м.

2.4. Методика визначення теплоти змочування органічними флокулянтами вугільної поверхні

Адгезійна взаємодія гідрофобного органічного флокулянта з поверхнею вугілля супроводжується змочуванням цієї поверхні. Коли явища абсорбції або відсутні, або виражені слабо, то сумарний тепловий ефект процесу змочування визначається в основному зменшенням вільної енергії поверхні внаслідок утворення контакту «адгезив-субстрат». Отже, змочування вугілля флокулянтом являє собою екзотермічний процес.

Теплота змочування є важливою характеристикою адгезії рідини до твердого тіла [97]. Як і робота адгезії, інтегральна теплота змочування вимірюється кількістю енергії (роботи), віднесеної до одиниці поверхні (Дж/м²) або (для дисперсних систем) до маси тіла з відомою питомою поверхнею (Дж/г).

Для визначення закономірностей змочування вугілля різного ступеня вуглефікації масляними та латексними флокулянтами проведені дослідження на мікрокалориметрі ДАК-1-1. Для цих випробувань була виготовлена вимірювальна камера (рис. 2.4), яка являла собою циліндр 1 з нержавіючої сталі, у який поміщали флокулянт. Циліндр закривали кришкою 2 з наглухо закріпленим на ній патроном 3

з навіскою вугілля 8. Патрон знизу закривався дном 4, який являв собою щільно підігнану шайбу з фторопласту, яка мала в центрі отвір з $D = 0,8$ мм. Цей отвір під час збірки та термостатування закривався штифтом 5 з нержавіючої сталі відповідного діаметру. Другий кінець штифта через отвір у тримачі 6 виходить з калориметру і слугує для відкривання отвору на дні патрона.

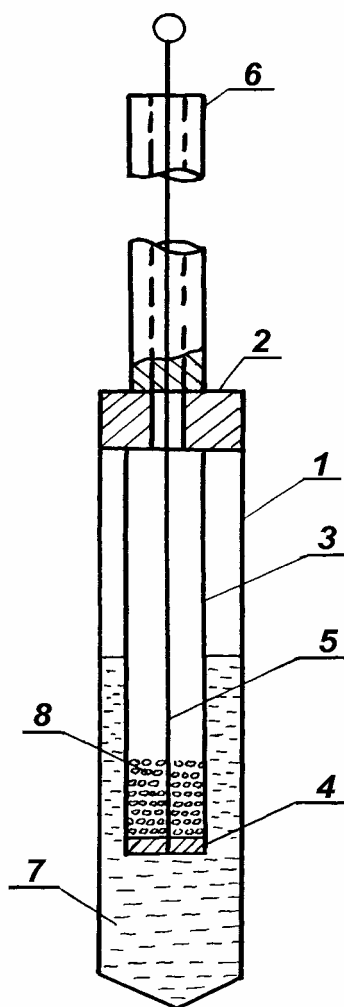


Рис. 2.4. Вимірювальна камера мікрокалориметра.

Зібрану таким чином ампулу поміщали в термостатовану камеру калориметра і при досягненні теплової рівноваги за допомогою штифта відкривали отвір на дні патрона. Флокулянт з ампули 1 перетікав у патрон 3, викликаючи при цьому тепловий потік, обумовлений змочуванням вугілля флокулянтом.

Розрахунок теплоти змочування Q (Дж/кг) здійснювався за формулою:

$$Q = \frac{p \cdot \tau \cdot n}{m \cdot N \cdot S_{num}}, \quad (2.8)$$

де p – калібрована потужність, Вт; τ – час калібрування, с; n і N – число переповнень інтегратора при вимірюванні та калібруванні калориметра; m – наважка вугілля, кг.

Похибка між двома паралельними дослідями не перевищує 2 %. У випадку використання для реєстрації теплового ефекту самопису співвідношення n / N у формулі (2.8) можна замінити співвідношенням S / S_k , де S і S_k – площі обмірюваної та каліброваної кривих.

Використані методики дозволили ідентифікувати поверхневі кисеньвмісні групи вугілля, визначити специфічні характеристики вугільної поверхні, зокрема ζ -потенціал вугільних частинок у водному середовищі та теплоту змочування вугільної поверхні гідрофобними органічними реагентами.

3. ЗАГАЛЬНІ ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ СЕЛЕКТИВНОЇ ФЛОКУЛЯЦІЇ ВУГІЛЛЯ ОРГАНІЧНИМИ РЕАГЕНТАМИ

3.1. Розробка та аналіз структурних схем процесів селективної флокуляції

Дослідження процесів селективної флокуляції вугілля доцільно проводити спираючись на феноменологічний метод. Він передбачає, по-перше, апріорне або на основі попередніх досліджень створення структурної схеми послідовно протікаючих елементарних процесів (субпроцесів), що в цілому складають процес селективної флокуляції; по-друге, докладний розгляд, вивчення кожного з субпроцесів, розкриття їх основних закономірностей; по-третє, корекцію структурної схеми (феноменологічної моделі) процесу за результатами досліджень.

Другим універсальним підходом до вивчення селективної флокуляції, як й інших масових операцій розділення в збагаченні корисних копалин, доцільно вважати статистичний та імовірнісний розгляд явищ.

Зазначені методи й підходи успішно застосовувалися нами раніше при вивченні та створенні загальних теоретичних основ процесу масляної агрегації вугілля [8, 25].

На основі аналізу існуючої інформації про процес селективної флокуляції вугілля можна запропонувати дві його феноменологічні моделі – для латексної та масляної флокуляції (рис. 3.1 та 3.2).

Згідно з рис. 3.2, селективна флокуляція маслами являє собою сукупність послідовно протікаючих субпроцесів:

- диспергування масла в турбулентному потоці суспензії;
- зіткнення (зустрічі) вугільних зерен та крапель масла;
- закріплення масляного реагенту на вугільній поверхні;
- агрегації обмаслених вугільних частинок у флокули;
- виділення вуглемасляних флокул з мінералізованої суспензії.

Аналогічною є й структурна схема процесу селективної флокуляції вугілля гідрофобними полімерами (латексами), за винятком відсутньої стадії диспергації реагенту (рис. 3.1).

Для успішної флокуляції необхідне, по-перше, виникнення достатньо міцних контактів «вугілля-флокулянт», по-друге, агрегація флокулянтом вугільних частинок у флокули. У свою чергу, ефективність контактної взаємодії флокулянта з вугільною поверхнею визначається імовірністю реалізації двох подій – зіткнення вугільної частинки з краплею (флокуляція маслами) або глобулою реагенту-флокулянта (флокуляція латексами) і закріплення флокулянта на ву-

гільній поверхні. І лише після утворення стійких комплексів «вугілля-флокулянт» можлива подальша агрегація вугільних зерен. Використовуючи загальні положення теорії імовірностей,

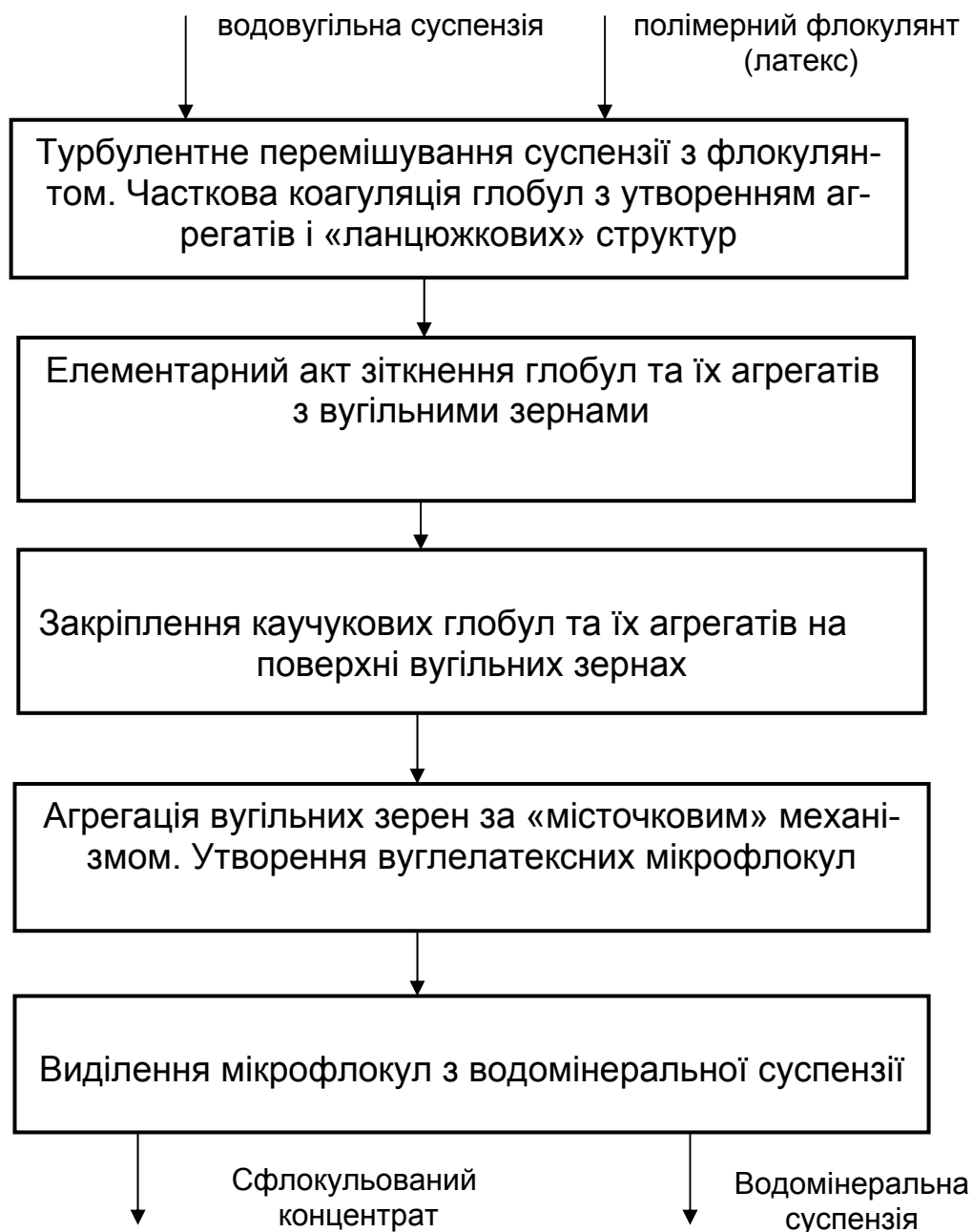


Рис. 3.1. Структурна (феноменологічна) схема селективної флокуляції вугілля гідрофобними полімерними флокулянтами.

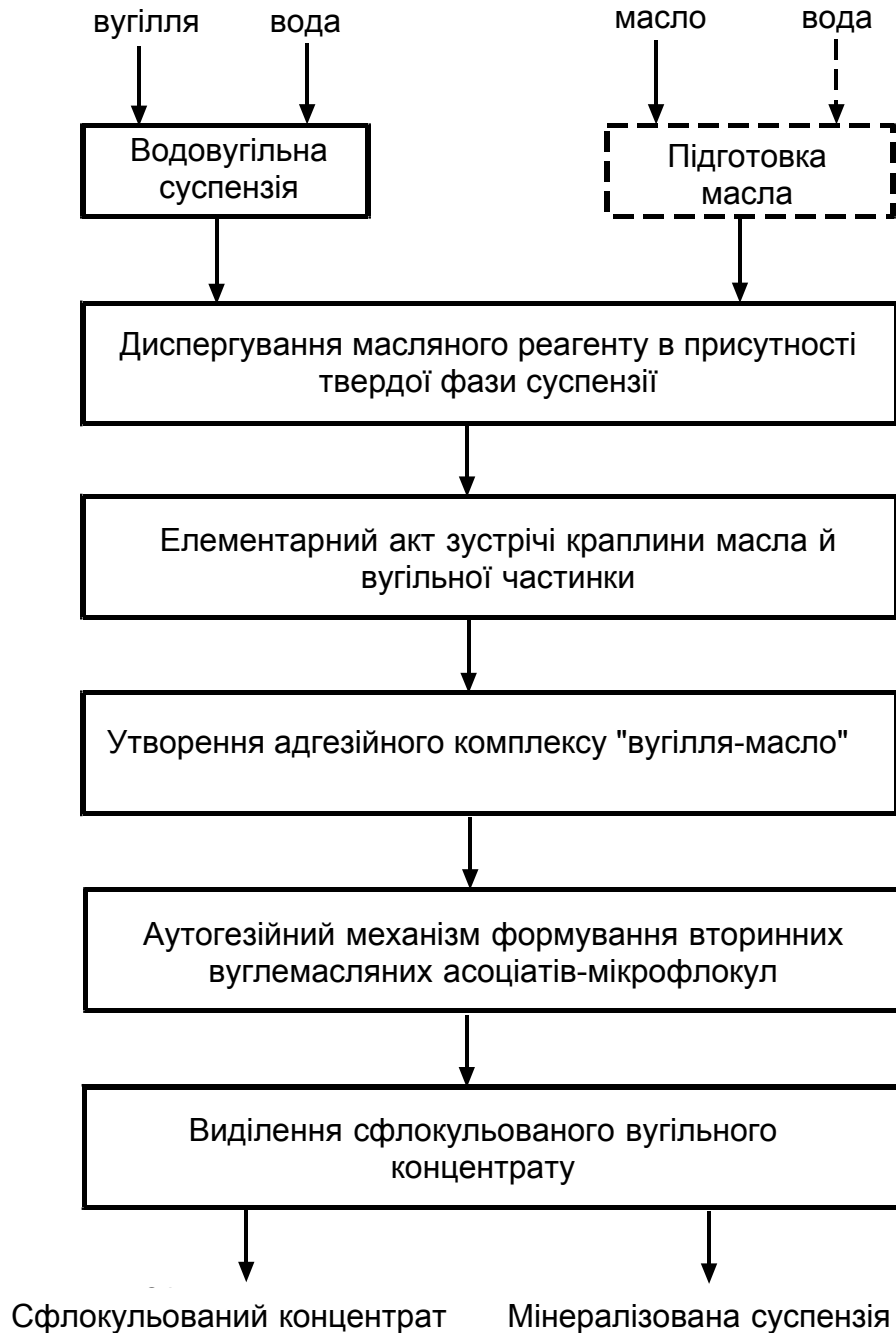


Рис. 3.2. Структурна схема процесу селективної флокуляції вугілля маслами.

основну умову протікання процесу селективної флокуляції можна сформулювати таким рівнянням [7]:

$$P(A, B, C) = P(B) \times P(A/B) \times P(C/A, B), \quad (3.1)$$

де $P(A, B, C)$ – імовірність здійснення всіх подій, тобто імовірність реалізації процесу селективної флокуляції; $P(B)$ – імовірність

зіткнення вугільної частинки з краплею або глобулою флокулянта; $P(A/B)$ – імовірність закріплення флокулянта на вугільній поверхні за умови, що зіткнення відбулося; $P(C/A,B)$ – імовірність утворення флокул за умови закріплення флокулянта на вугільній поверхні.

Абсолютні значення й відносний внесок кожного з множників рівняння (3.1) залежать від багатьох факторів. Так, імовірність зіткнення вугільної частинки з краплею масляного флокулянта визначається закономірностями диспергування масла в присутності тонкодисперсної твердої фази суспензії, які, у свою чергу, залежать від цілого ряду параметрів гідродинамічного режиму перемішування суспензії. Останній фактор поряд з концентрацією глобул у латексі та суспензії є вирішальним при визначенні величини $P(B)$ для селективної флокуляції вугілля гідрофобними полімерами.

Величина множника $P(A/B)$ визначається міцністю контакту на межі розділу «вугілля-флокулянт» і залежить головним чином від фізико-хімічних властивостей контактуючих фаз. І, нарешті, імовірність утворення флокул $P(C/A,B)$ пов'язана з особливостями механізму агрегатоутворення, який визначається природою застосовуваного флокулянта. У випадку селективної флокуляції маслами імовірність виникнення флокул залежить від фізико-хімічних властивостей тонких плівок масел на вугільних зернах, від їхньої спроможності до самодифузії, виникнення димплу при контакті обмаслених вугільних частинок та ін. Величина множника $P(C/A,B)$ при селективній флокуляції латексами визначається закономірностями виникнення «місточкових» полімерних зв'язків між вугільними частинками у флокулі.

Розрахунки конкретних величин множників рівняння (3.1), ураховуючи багатофакторність процесів селективної флокуляції, досить утруднені. Однак імовірнісна оцінка явищ селективної флокуляції дозволяє виділити та проаналізувати основні етапи процесів.

Наші дослідження показали, що кожний із субпроцесів – аналогів селективної флокуляції вугілля маслами і полімерами – має як загальні (притаманні обом різновидам процесу), так і специфічні закономірності механізму флокулоутворення, обумовлені відмінностями в природі та властивостями масляних та латексних реагентів. Таким чином, подальший розгляд теоретичних основ процесів селективної флокуляції вугілля гідрофобними реагентами передбачає послідовний аналіз спочатку загальних закономірностей, а потім специфічних особливостей кожного з виділених різновидів процесу.

3.2. Дослідження тонкодисперсного вугілля як об'єкта селективної флокуляції

При переробці вугільних шламів особливе значення мають їх фізико-хімічні характеристики: гранулометричний склад та зовнішня питома поверхня; зольність та властивості мінеральних компонентів; форма та рельєф поверхні вугільних частинок; характер і властивості поверхневих сполук; ступінь окисненості й гідратованості та ін.

При селективній флокуляції вирішальне значення має характер та інтенсивність взаємодії вугільної поверхні з флокулянтном. Поверхневі властивості вугілля, у свою чергу, залежать від стадії вуглефікації, ступеня їхньої окисненості й умов механохімічної та гідролітичної деструкції вугільної речовини. Розглянемо основні характеристики вугільних шламів та визначимо фактори, які впливають на процес флокуляції вугілля.

3.2.1. Гранулометричний склад та зовнішня питома поверхня вугільних шламів

У таблиці 3.1 наведено гранулометричний склад шламів вуглезбагачувальних фабрик України, а в таблиці 3.2 – основні характеристики дрібнодисперсних продуктів, які містять вугілля.

Таблиця 3.1. – Гранулометричний склад шламів вуглезбагачувальних фабрик [98]

Збагачувальна фабрика	Вихід (%) класів крупності, мм								
	3,0	3,0-2,0	2,0-1,0	1,0-0,5	0,5-0,4	0,4-0,3	0,3-0,2	0,2-0,1	-0,1
«Комсомольська»	0,80	0,44	4,77	8,18	7,15	9,64	9,69	9,25	50,08
«Краснолиманська»	0,50	0,72	3,11	2,36	5,42	7,14	5,01	10,17	65,57
«Дзержинська»	0,20	0,64	2,46	5,42	10,51	4,0	9,57	11,40	55,80
«Добропільська»	-	-	2,1	2,0	6,0	10,3	19,7	18,5	41,4
«Павлоградська»	2,26	2,41	5,03	5,60	6,82	6,38	9,8	10,3	51,4

Закінчення табл. 3.1.

«Слав'яно-сербська»	6,61	8,21	7,05	8,74	6,23	3,38	3,88	12,94	42,96
«Курахівська»	0,60	0,50	1,00	4,6	7,53	5,64	6,06	3,81	64,26
«Україна»	0,5	0,62	2,2	3,5	4,52	3,42	5,02	5,33	74,89
«Шахтарська»	3,71	1,52	2,0	1,46	4,50	3,72	10,91	13,71	58,4
«Постнківська»	3,70	1,20	2,2	1,60	3,30	8,2	4,4	5,2	70,14
«Червона зірка»	0,40	1,45	1,35	1,40	2,40	6,60	8,90	6,30	70,00
Ясинівського КХЗ	0,15	0,21	1,44	6,60	14,2	10,0	14,1	16,1	36,7
Авдіївського КХЗ	0,42	1,17	1,81	6,1	7,50	6,30	6,00	12,20	58,50

Таблиця 3.2. – Основні характеристики шламів збагачувальних фабрик

Вид продукту	Максимальне зерно, d_{max} , мм	Вміст класів		Золність, A_B^d %	$S_{пит}^2$ см ² /т
		0-0,5 мм	0-0,1 мм		
Шлами вуглезбагачувальних фабрик	до 3	60-80	20-60	20-56	1300-3200
Фугати центрифуг	0,5	100	60-95	15-45 (50)	3500-6000
Фільтрати вакуум-фільтрів	0,2-0,3	100	80-95	10-25	4000-7000
Вугілля магістральних гідротранспортних систем:					
- коксівне	6 (3)	40-50	15-30	7-12	1200-1400
- енергетичне	1 (2)	70-75	15-40	10-20	1500-500
Шлами мулонакопичувачів, шламовідстійників	1-6	80-95	60-75	30-60 (75)	2500-3500

Примітка: на основі результатів [8, 99].

Як видно з табл. 3.1 і 3.2, вугільні шлами вирізняються широким діапазоном гранулометричних характеристик. Однак, у більшості випадків у їхньому складі переважають частинки крупністю 0-0,1 мм,

вміст яких може досягати 80-95 %. У роботі [101], виходячи з умов термодинамічної рівноваги, встановлено, що залежність концентрації частинок твердої речовини від їхнього радіуса має екстремальний характер. При цьому положення екстремуму-максимуму на кривій розподілу залежить від природи речовини, поверхневого натягу та температури. У випадку вугільного шламу теплових електростанцій цей максимум відповідає частинкам крупністю 80 мкм [101].

Відомо, що інтегральним показником дисперсності матеріалів є їх зовнішня питома поверхня S_n . На рис. 3.3 показана залежність S_n від діаметра зерен d_3 , отримана за методом Товарова та усереднена

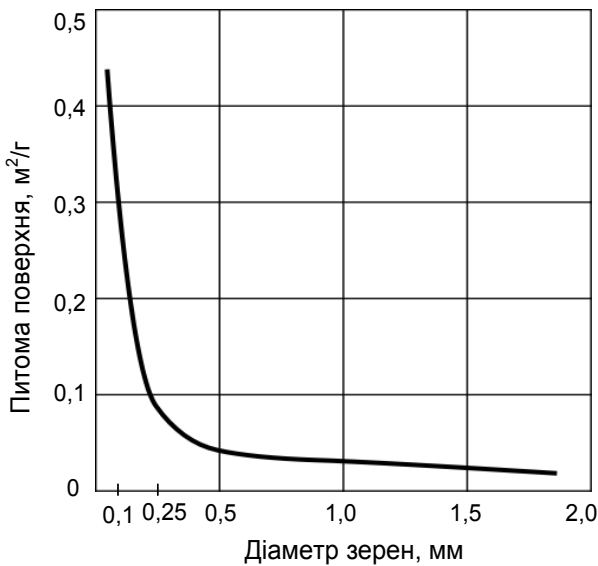


Рис. 3.3. Залежність $S_n(d_3)$.

для всіх марочних різновидів вугілля [25]. Графік $S_n(d_3)$ показує різке збільшення питомої поверхні вугільних зерен крупністю менше 100 мкм. Ця закономірність добре узгоджується з даними табл. 3.2 – шлами з підвищеним вмістом класу 0-0,1 мм вирізняються високими значеннями S_n . Пов'язані з цим параметром поверхневі явища досить різноманітні й обумовлюють реакційну здатність тонкодисперсного вугілля в різних середовищах. У свою чергу, поверхневі властивості тонких вугільних зерен багато

в чому залежать від молекулярної та надмолекулярної структури, а також характеру й ступеня деструкції вугільної речовини в процесах видобутку, зберігання, транспортування та переробки.

3.2.2. Зольність шламів

Однією із найбільш характерних властивостей вугільних шламів є їх велика зольність (табл. 3.2 та 3.3). У складі викопного вугілля визначено близько 50 мінералів та 60 мікроелементів, найбільш розповсюдженими (80-90 %) серед них є глинисті (60-80 %), карбонати (сидерит, кальцит), кварц, сульфід заліза (пірит, марказит). Глинисті мінерали включають каолінит, монтморилоніт, іліт, серицит, хлорит, полімінеральні глинисті речовини – глініт. Ці мінерали присутні у вугіллі в тонкорозсіяному стані, у вигляді грудок, шарів та прошарків різної товщини, а також заповнюють пустоти.

Таблиця 3.3. – Зольність вугільного шламу деяких вітчизняних вуглезбагачувальних фабрик [97]

Збагачувальна фабрика	Зольність вугільного шламу, %
«Вузлівська»	47,38
«Червоноармійська»	52,31
«Добропільська»	48,90
«Павлоградська»	58,5
«Україна»	56,5
«Слов'яносербська»	40,16
«Сердитянська»	52,2
«Постниковська»	55,1
«Комендантська»	43,7
«Держинська»	57,8
«Курахівська»	57,24
Авдіївського КХЗ	39,70

Золоутворювальні компоненти, як правило, представлені оксидами SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , Al_2O_3 та ін. Мінеральна складова може суттєво впливати на властивості вугілля. Високий негативний потенціал тонкодисперсних кварцових частинок у воді обумовлює існування на їхній поверхні товстих та міцних гідратних плівок зі значною часткою в них граничного шару. Наявність останнього пов'язують з орієнтацією диполів води під дією сильного електричного поля поверхні частинок SiO_2 (≈ 105 В/см). При $pH = 6-8$ товщина граничного шару змінюється в межах 6-16 нм.

Типовими представниками глинистих мінералів неорганічної фази вугілля є гідрослюда, монтморилоніт та каолініт. У водних дисперсіях на поверхні глинистих частинок виникає не менше п'яти типів активних центрів: обмінні катіони (Na^+ , K^+ і т. і.); гідроксильні групи кислого ($SiOH$) та лужного ($AlOH$, $MgOH$) характеру; координаційно-ненасичені катіони Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} ; поверхневі атоми кисню. Наявність багатого арсеналу активних центрів сприяє утворенню на поверхні глинистих частинок потужних гідратних плівок. При цьому товщина граничних шарів змінюється в межах від 8-10 нм для монтморилоніту, до 2,5-3 нм для каолінітів.

Характерною особливістю глинистих мінералів є здатність до набухання й подальшого диспергування у воді з виникненням сильно гідратованих мулистих частинок колоїдних розмірів. Велика ємкість обміну мулистих частинок обумовлює високий заряд їхньої поверхні

й значні сили йонно-електростатичного відштовхування. Обмінні катіони мають порівняно малу енергію специфічної адсорбції, здатні дисоціювати та утворювати поблизу поверхні розвинутий ПЕШ. Ультратонкі мінеральні частинки можуть осідати на поверхні вугільних зерен, чим суттєво змінюють їхні інтегральні поверхневі характеристики вбік гідратованості.

Таким чином, тонкодисперсні мінеральні частинки неорганічної компоненти вугілля, які у водній суспензії мають значний потенціал поверхні, розвинутий ПЕШ з яскраво вираженими гідрофільними властивостями, можуть суттєво впливати на властивості шламу загалом.

3.2.3. Поверхневі фізико-хімічні властивості вугілля

Поверхневі властивості вугілля, які в свою чергу залежать від стадії вуглефікації, ступеня їх окисненості й умов механохімічної та гідролітичної деструкції вугільної речовини, досить глибоко вивчені сучасною наукою про вугілля. Однак спеціальні дослідження із урахуванням аспектів селективної флокуляції використовуваного вітчизняною промисловістю вугілля, зокрема шихт коксохімзаводів, зроблені недостатньо.

З метою комплексного вивчення впливу на процес селективної флокуляції властивостей вугільної поверхні нами були обрані найбільш характерні марки коксівного вугілля Донецького та Кузнецького басейнів: донецькі – марок Г, Ж, К та ПС; кузнецькі – марок Г і К. Кожна з досліджуваних проб вугілля цих марок являла собою шихту з вугілля групи шахт певного басейну (шахто-групи). Склад шахтогруп та частка в них окремих шахто-марок відповідали реальному складу шихти коксохімзаводів України (за базові були прийняті проби вугілля шахто-груп Авдіївського та Ясинівського КХЗ).

Для визначення питомої поверхні вугілля застосовувався метод низькотемпературної адсорбції аргону з аргано-гелієвої суміші (метод БЕТ) на газовому хроматографі типу ЛХМ-80. Розрахунок S_p здійснювався за стандартною методикою.

З метою оцінки ступеня окисненості вугільних частинок проведено експерименти ідентифікації в досліджуваному вугіллі карбоксильних та фенольних гідроксильних груп. Для цього використано хемосорбційний (баритовий) метод. Усе вугілля піддавалося технічному й елементному аналізу. Результати досліджень наведені в табл. 3.4.

Таблиця 3.4. – Фізико-хімічні характеристики зразків вугілля

Басейн	Марка	Технічний аналіз				
		W^a , %	A^d , %	S_t^d , %	V^{daf} , %	Q_s^{daf} , кДж/кг
Донецький	Г	1,7	6,1	2,6	35,7	34433
	Ж	0,8	5,9	3,1	29,7	36023
	К	0,5	8,0	3,2	21,0	36320
	ПС	0,7	6,5	3,3	19,7	36002
Кузнецький	Г	1,1	12,0	0,4	29,0	35806
	К	1,1	7,4	0,5	19,7	36253

Басейн	Марка	Елементний аналіз, % на daf			S_p , м ² /г	Кількість COOH+OH, мг-екв/100 г вугілля
		С	Н	N		
Донецький	Г	82,3	5,4	1,49	1,55	315
	Ж	85,8	5,3	1,57	2,27	75
	К	87,6	4,8	1,55	2,88	немає
	ПС	88,7	4,7	1,49	2,81	немає
Кузнецький	Г	86,3	5,1	2,27	2,70	185
	К	87,4	4,6	1,67	2,18	15

Крім того, для встановлення хімічної природи поверхневих сполук та функціональних груп, оцінки групового хімічного складу поверхневих макромолекул вугільної речовини, виявлення основних закономірностей зміни фізико-хімічних властивостей вугільної поверхні в результаті її контакту з навколишнім середовищем нами виконані дослідження методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектроскопії) [100]. Для цього використано спектрофотометр типу SPECORD. Діапазон хвильових чисел складав 400-4000 см⁻¹. Методика досліджень запозичена в роботі [100].

Проведені дослідження методом ІЧ-спектроскопії підтверджують наявність на поверхні вугілля різноманітних потенційно активних функціональних груп та сполук [102].

Отримані ІЧ-спектри проб вугілля наведені на рис. 3.4. Аналізуючи їх, можна визначити 10-12 смуг поглинання, які є загальними для спектрограм усіх марок досліджуваного вугілля. Слабкий пік поглинання в області 3450 см⁻¹, який спостерігався на вугіллі марки Г і Ж та був відсутнім у вугіллі марок К та ПС, вказує на наявність фенольних гідроксилів та аміногруп. Присутність цих груп у вугіллі є пе-

редумовою виникнення водневих зв'язків. Наявна у спектрах усіх проб смуга поглинання в області $1030\text{-}1050\text{ см}^{-1}$ пов'язана з деформаційними коливаннями груп ОН у вторинних та третинних спиртах і фенолах. Найбільш інтенсивно виражена вона у газовому вугіллі, менше – у вугіллі марки ПС.

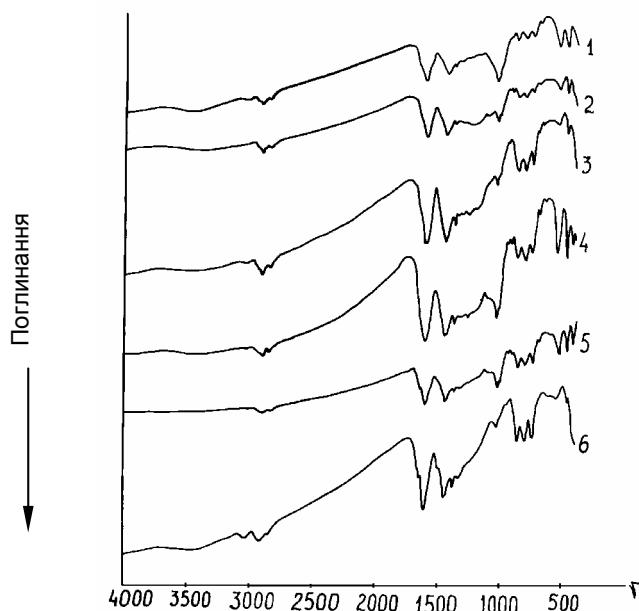


Рис. 3.4. ІЧ-спектри вугілля:

- 1 – кузнецьке, марка Г; 2 – донецьке, марка Г;
 3 – донецьке, марка Ж; 4 – кузнецьке, марка К;
 5 – донецьке, марка К; 6 – донецьке, марка ПС.

Для всіх досліджуваних зразків характерна наявність сильних піків поглинання в області $1610\text{-}1620\text{ см}^{-1}$, які відповідають валентним коливанням ароматичних $\text{C}=\text{C}$ зв'язків та подвійних вуглець-кисневих зв'язків при ароматичних ядрах. Піки поглинання в області $700\text{-}900\text{ см}^{-1}$ відповідають конденсованим ароматичним структурам.

Таким чином, проведений спектральний аналіз підтверджує наявність у досліджених пробах вугілля конденсованих ароматичних сполук, які мають у бокових вуглецевих ланцюжках різноманітні активні функціональні групи – гідроксильні аліфатичні (спирти), гідроксильні фенольні, аміногрупи і т.п.

За даними хімічного (баритового) методу визначення кисневих функціональних груп, їх вміст знижується у вугілля марок Г-Ж-К-ПС. Ці дані узгоджуються з дослідженнями теплоти окиснення вугілля Донбасу, наведеними в табл. 3.5.

Таблиця 3.5. – Питома теплота окиснення вугілля Донбасу [103]

Марка вугілля	Д	Г	Ж	К	ПС	П	А
Питома теплота окиснення, $\times 10^3$, Дж/г	161,4	61,4	12,6	18,1	17,2	26,0	41,7

Отже, максимальна окисненість поверхні спостерігається для вугілля низьких стадій метаморфізму, що обумовлює їх підвищену реакційну здатність.

Одним із особливо цікавих моментів є участь вільних радикалів в окиснювальних процесах вугілля. Дослідження [8, 25, 103] показують наявність у цьому процесі відносно довгоживучих парамагнітних центрів (ПМЦ).

Нами встановлено, що в умовах контакту вугілля з повітрям і водою протягом 48 год при рН = 7-9 концентрація ПМЦ майже не змінюється. Це може свідчити про неактивність довгоживучих вільних радикалів вугілля (тих, що перебувають у товщі вугільної речовини або в областях внутрішніх дислокацій) у процесі окиснення, на відміну від короткоживучих ПМЦ, які можуть виникати під час механо-хімічної деструкції при подрібненні.

Що стосується вільних радикалів повітря, то як і будь-який вуглеводень, вугілля, очевидно, швидко окиснюється за участю радикалів перекису за такою ланцюжковою реакцією:



Експериментальні дослідження зафіксували суттєвий вплив на реакційну здатність вугілля в процесі селективної флокуляції тривалості його зберігання, що, очевидно, пов'язано з інтенсивністю його окиснення при транспортуванні та зберіганні.

Нами досліджені ІЧ-спекти зразків вугілля до і після двох років зберігання на повітрі при температурі 18-25 °С і відносній вологості 50-80 % [8, 104], що дозволяє досить повно оцінити тенденції у зміні поверхневих властивостей вугілля.

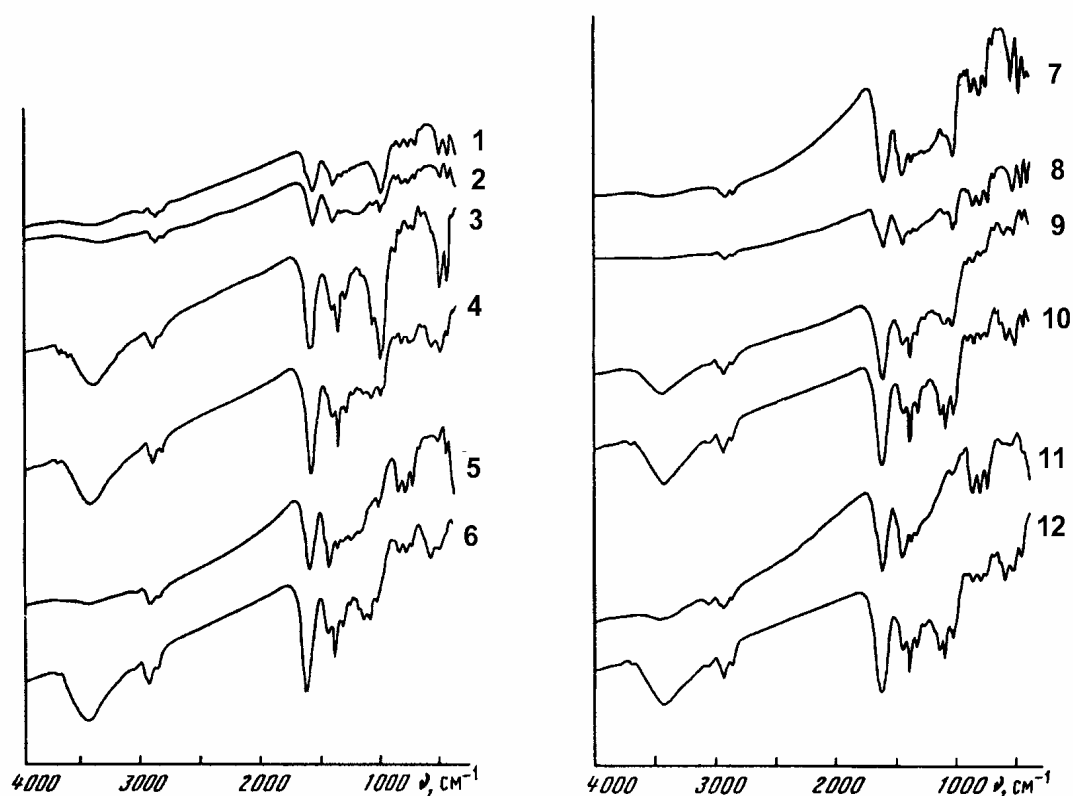


Рис. 3.5. ІЧ-спектри зразків вугілля:

1 – кузнецьке, марка Г, до окиснення; 2 – донецьке, Г, до окиснення;
 3 – кузнецьке, Г, окиснене; 4 – донецьке, Г, окиснене; 5 – донецьке, Ж, до
 окиснення; 6 – донецьке, Ж, окиснене; 7 – кузнецьке, К, до окиснення;
 8 – донецьке, К, до окиснення; 9 – кузнецьке, К, окиснене; 10 – донецьке, К,
 окиснене; 11 – донецьке, ПС, до окиснення; 12 – донецьке, ПС, окиснене.

Як видно з наведених спектрограм (рис. 3.5), характеристичні області та піки поглинання для вугілля до і після його зберігання суттєво відрізняються. У спектрах донецького вугілля марок Г, Ж і К з'являється слабкий пік поглинання при 3695 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням ОН-груп [105]. У спектрах вугілля всіх марок після дворічного зберігання з'являються піки поглинання сильної та середньої інтенсивності при 3450 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням груп ОН, зв'язаних міжмолекулярним водневим зв'язком [105]. Поява в структурі вугільної поверхні зв'язаних ОН-груп, при однаковій вологості досліджуваних зразків, свідчить про протікання окиснювальних процесів із виникненням нових кисневих сполук.

Для вугілля марок Г і Ж в області $1620\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$, ідентифікованої валентними коливаннями $\text{C}=\text{O} \dots \text{H}-\text{O}$ або ароматичними

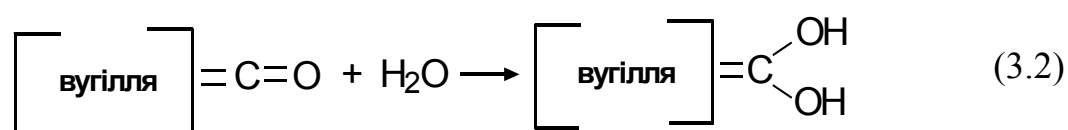
C=C у присутності карбонільної групи [106], спостерігається посилення піків поглинання. Це вказує на утворення нових кисневих сполук на вугільній поверхні. Про це ж свідчить характерне для всіх марок вугілля збільшення піків поглинання при 1380 см^{-1} , пов'язане з валентними коливаннями C-O у фенолах [106]. Підтвердженням збільшення вмісту фенолів у вугіллі під час їхнього тривалого зберігання на повітрі є посилення піку поглинання в області 1100 см^{-1} для молодого вугілля марки Г, а також посилення піків поглинання в спектрах вугілля марок Ж, К і ПС при 1310 см^{-1} . Збільшення інтенсивності поглинання і поява піків при 1140 см^{-1} у спектрах вугілля Ж, К, ПС після зберігання пов'язане із виникненням аліфатичних та циклічних ефірів [100, 106]. Збільшення інтенсивності піків при 1090 см^{-1} для вугілля всіх марок свідчить про виникнення вторинних і третинних спиртів, а також фенолів [100, 106].

Таким чином, у процесі тривалого зберігання вугілля відбувається комплекс явищ, пов'язаних із насиченням периферійної частини макромолекули вугільної речовини кисневими сполуками, причому, чим вища стадія метаморфізму вугілля, тим менше ступінь його окиснення.

3.2.4. Вплив контакту з водою на характеристики вугільної речовини

Тривалий контакт з водою спричиняє суттєві зміни поверхневих властивостей. Інтенсивні йонообмінні процеси супроводжуються виникненням на вугільній поверхні ПЕШ, потужних гідратних шарів, які суттєво утруднюють зближення й контакт вугільних зерен та флокулянта. Найкращими умовами для протікання зазначених процесів є мінімальний заряд вугільної поверхні або коли її ζ -потенціал дорівнює нулю.

Величина і знак заряду вугільної поверхні визначається природою поверхневих йоногенних груп, а також характером йонообмінних процесів на межі «вугілля-вода». Виникнення йоногенних груп, дисоціюючих за лужним типом, можна представити як результат взаємодії оксидів на поверхні вугілля з молекулами води:



Причому, для вугілля марки Г ζ -потенціал частинок у кислому середовищі спершу зростає, а потім зі збільшенням рН суспензії падає, досягаючи екстремального значення при рН = 3-3,2. За умов стабільної йонної сили середовища, яка витримувалася в усій серії експериментів, ПЕШ має постійну товщину. Можна припустити, що при підкисленні середовища до рН = 3-3,2 у межах ПЕШ протікає реакція:

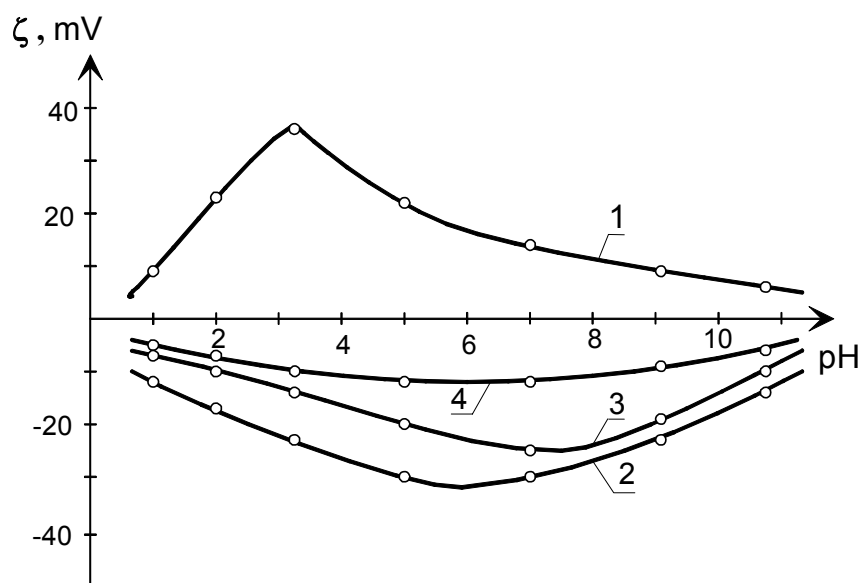


Рис. 3.6. Залежність електрокінетичного потенціалу часток вугілля від рН суспензії:

- 1 – донецьке, марка Г; 2 – донецьке, марка Ж;
3 – донецьке, марка К; 4 – донецьке, марка ПС.



яка спричиняє (у силу зв'язування OH^- -йонів) подальшу дисоціацію поверхневих йоногенних груп. У результаті цього зростає позитивний заряд поверхні та ζ -потенціал. Максимальна величина ζ -потенціалу досягається в момент граничної дисоціації всіх йоногенних груп та при максимальному позитивному заряді поверхні вугільних частинок. Подальше підвищення концентрації протонів до рН = 1 спричиняє зниження кількості гідроксильних йонів у дифузному шарі протийонів згідно з реакцією (3.6). Таким чином, зменшується товщина дифузного шару і, отже, величина ζ -потенціалу. Якщо припустити, що таке пояснення справедливе, то стає зрозумілим зменшення величини електрокінетичного потенціалу в лужній області. Гідроксид натрію від-

носно цієї системи є індиферентним електролітом, тому збільшення концентрації гідроксил-іонів спричиняє збільшення ζ -потенціалу вугільної поверхні [107, 108].

Для залежностей $\zeta = f(\text{pH})$ вугілля марок Ж, К та ПС також характерне зниження абсолютної величини електрокінетичного потенціалу в лужній та кислій областях (див. рис. 3.6). Зниження абсолютної величини ζ -потенціалу зі зростанням концентрації протонів у суспензії (кислотна область) пов'язане з проявом соляною кислотою властивостей індиферентного електроліту, тобто електроліту, який має однаковий із протийонами ПЕШ вугільних частинок йон – H^+ . Зі збільшенням у суспензії концентрації такого електроліту товщина ПЕШ наближається до товщини адсорбційного шару, внаслідок чого електрокінетичний потенціал вугільних частинок зменшується. Зниження ζ -потенціалу в лужному середовищі зумовлено процесом зв'язування в дифузній частині ПЕШ протийонів H^+ за реакцією (3.6).

Таким чином, для досліджуваного вугілля Донецького та Кузнецького басейнів спостерігається екстремальний характер залежності $\zeta = f(\text{pH})$ при помітному зниженні електрокінетичного потенціалу в кислій та лужній областях. Виходячи з викладених уявлень про вплив заряду поверхні вугільних зерен на протікання окремих стадій селективної флокуляції, суттєве підвищення ефективності процесу відбувається при його веденні в кислому або лужному середовищі. При цьому в суспензіях з $\text{pH} = 1$ та $\text{pH} = 10-10,5$ досягається практично однакове зниження ζ -потенціалу частинок вугілля. Як показують дослідження [10], у більшості випадків водневий показник технічної води, яка використовується на вуглезбагачувальних фабриках, складає 7-8. Отже, ведення процесу селективної флокуляції в слаболужному середовищі більш економічне, оскільки потребує менших витрат електролітів-регуляторів.

3.2.5. Структура і реакційна здатність вугілля

Макромолекули вугілля як елементарні структурні одиниці складаються з ядерної та периферійної частин. Остання представлена бічними радикалами та функціональними групами з включеннями гетероатомів. Просторовою моделлю макромолекули вугілля є гексагональна вуглецева сітка з конденсованих ароматичних кілець (ядерна частина) з бічними радикалами та функціональними групами (периферійна частина).

Реакційна здатність вугілля визначається головним чином характером та концентрацією сполук у периферійній частині їх макромолекул. Як показують дослідження [103], поверхнева активність вугілля (особливо тонкодисперсного) значною мірою визначається наявністю в периферійній частині макромолекул різних кисень-вмісних функціональних груп: гідроксильних, карбоксильних, карбонільних, хіноїдних і т. і. Для цих груп характерним є нерівномірний розподіл електронної щільності, що, у свою чергу, пов'язано з високою електронегативністю атомів кисню, їхньою здатністю утворювати специфічні водневі та полярні ковалентні зв'язки.

Окиснення вугілля киснем повітря при його зберіганні та переробці спричиняє підвищення концентрації кисень-вмісних груп і, як наслідок, поляризацію структурних ланок поверхневих макромолекул. Маючи значний електричний дипольний момент, ці структурні ланки обумовлюють орієнтаційну та індукційну складові сил ван-дер-ваальсової взаємодії макромолекул вугільної поверхні з оточуючим середовищем, особливо при наявності в ній достатньої кількості полярних сполук та груп. Підвищена кількість кисень-вмісних груп спричиняє порушення ліофільно-ліофобного балансу поверхні вбік переважання гідрофільних ділянок і навіть зміну структури вугілля [103].

Суттєво впливає на поверхневі властивості вугілля його надмолекулярна організація (НМО). Саме різноманітність форм НМО (сфероліти, глобули, фібрили тощо) обумовлює характерні особливості вугілля різних стадій метаморфізму [109]. У роботах [8, 25] висунуто гіпотезу про позитивний вплив НМО вугілля на інтенсивність міжфазних взаємодій при їхньому контакті з різними речовинами, середовищами, особливо при наявності в останніх власних надмолекулярних структур.

З НМО та ступенем хімічної зрілості вугілля тісно пов'язана їх пориста структура. Збільшення пористості зумовлює зростання внутрішньої питомої поверхні вугілля та його адсорбційного потенціалу. Ці обидва фактори посилюють реакційну здатність тонких фракцій вугілля. При цьому найбільш імовірним є проникнення зовнішніх рідких речовин у макро- та мезопори вугілля [102].

У процесах переробки неминує відбувається часткове руйнування структури вугільної речовини. Механічне подрібнення супроводжується механо-хімічною деструкцією з розривом хімічних зв'язків. При цьому найбільш імовірним є відрив бічних ланцюжків із виникненням вільних радикалів, що мають підвищену реакційну здатність. Характер сполук, що виникають, залежить від умов руйнуван-

ня вугілля. В усіх випадках розрив макромолекул спричиняє виникнення макрорадикалів, які слугують початком реакційного ланцюжка і можуть далі взаємодіяти з оточуючим середовищем.

Що стосується адгезійної здатності (активності) до аполярних реагентів, то ділянки вугільної речовини з конденсованими ароматичними структурами мають перевагу за рахунок компланарності останніх, а ділянки з функціональними групами – за рахунок хімічної активності. Вплив парамагнітних центрів на реакційну здатність вугілля (особливо «свіжо відкритого») залежить від тривалості їхнього існування.

При механічній деструкції в присутності кисню повітря вільні радикали, що виникають, ініціюють процес окиснювальної деструкції, спричиняючи більш глибоке руйнування вугілля з виникненням свіжорозкритих поверхонь із високим ступенем окисненості в місцях виникнення вільних радикалів. Таким чином, нова поверхня, яка виникає після подрібнення, з одного боку, характеризується підвищеною реакційною здатністю, а з іншого – вирізняється високим ступенем гетерогенності. Найбільш реакційно здатними є ділянки, представлені бічними вуглецевими ланцюжками та функціональними групами, а найменш – ділянки з переважно конденсованими ароматичними структурами [103].

При контакті вугільних частинок із водою, окрім окиснення та механо-хімічної деструкції, відбувається також гідролітична деструкція. Вона зводиться до активної взаємодії частинок із диполями води, суттєво змінюючи поверхневі властивості вугілля. Електролітична дисоціація поверхневих йоногенних груп, екстрагування, вибірка та обмінна адсорбція суттєво змінюють енергетичний стан вугільної поверхні. Активний характер цих процесів підтверджується, зокрема, сильними буферними властивостями водовугільних суспензій, які тим вищі, чим більший ступінь дисперсності вугільної фази [10]. Процеси механо-хімічної та гідролітичної деструкції інтенсифікують йонообмінні реакції на межі «вугілля-вода», що зумовлює формування й зростання як загального електричного, так і дзета-потенціалу поверхні вугільних частинок. Це, у свою чергу, посилює взаємодію частинок із водою і в результаті спричиняє потовщення і зміцнення гідратної плівки на вугільній поверхні.

Проведений огляд і аналіз показують, що вугільні шлами вирізняються високими значеннями зовнішньої питомої поверхні; поверхневі властивості частинок визначають їх реакційну здатність. Вугільні шлами обумовлюються особливостями молекулярної та надмолеку-

лярної структури вугільної речовини, характером та інтенсивністю процесів механо-хімічної, окислювальної та гідролітичної деструкції вугілля при їхньому видобутку, транспортуванні, зберіганні та переробці, а також характеристиками золоутворювальних компонентів. Однією із найбільш характерних і важливих властивостей вугільної поверхні є її гетерогенність.

Отже, вугільні шлами є складним багатофакторним об'єктом переробки, зокрема селективної флокуляції. Шлами з домінуючими факторами впливу тривалості зберігання, водного середовища, мінеральних домішок потребують індивідуального дослідження фізико-хімічних властивостей поверхні з метою оцінки їхньої флокуляційної здатності.

3.3. Дослідження гідродинаміки процесів селективної флокуляції вугілля

Згідно зі структурними схемами селективної флокуляції (див. рис. 3.1 та 3.2), будь-якому процесу адгезійного закріплення флокулянта на вугільній поверхні передують стадія інтенсивного турбулентного перемішування суспензії з уведеним у неї реагентом. Вугільні частинки, краплі диспергованого у воді масла або латексні глобули під дією турбулентних потоків здійснюють складні рухи, траєкторії яких є випадковими і визначаються такими факторами: фізико-хімічними властивостями суспензії, крупністю частинок вугілля та флокулянта, густиною та в'язкістю суспензії, режимними параметрами агітації та ін. У турбулентних потоках суспензій виникають необхідні умови для зіткнення вугільних частинок із краплями (глобулами) флокулянта. Оскільки елементарний акт зіткнення є результатом перетину траєкторії руху частинок вугілля, флокулянта, дифузії мікрочастинок вугілля та флокулянта у водному середовищі, то імовірність зіткнення є функцією фізико-хімічних властивостей компонентів суспензій та параметрів гідродинамічних режимів перемішування.

Закономірності зіткнення вугільних частинок та крапель (глобул) флокулянта можна описати з позиції фізико-хімічної гідродинаміки, яка розглядає вплив руху рідин на хімічні та фізико-хімічні перетворення, а також вплив фізико-хімічних факторів на рух рідин. Згідно з [110], закономірності агрегації колоїдних частинок у суспензії визначаються сукупністю різних механізмів зустрічі цих частинок. Можна провести аналогію між гідродинамічними особливостями порушення агрегативної стійкості грубодисперсних колоїдних систем у рідинах, що рухаються, та механізмом зіткнення контактуючих фаз у

процесі селективної флокуляції вугілля гідрофобними органічними реагентами. Сумарне число зіткнень частинок вугілля та флокулянта визначатиметься наявністю і відносним внеском різних механізмів їхньої зустрічі: броунівської дифузії, градієнтної коагуляції, а також турбулентної дифузії та інерційного зіткнення. Розглянемо прояви в процесі селективної флокуляції вугілля кожного з указаних механізмів.

Броунівська дифузія – процес зіткнення частинок у нерухомому дисперсійному середовищі, який описується відомою теорією М. Смолуховського. Аналіз показує, що зіткнення частинок за рахунок теплового броунівського руху можливе тільки для істинно колоїдних систем із частинками крупністю 10^{-8} – 10^{-9} м і менше. Оскільки більшість реальних вугільних суспензій належить до грубодисперсних, представлених відносно крупними частинками твердої фази (10–100 мкм і більше), прояв цього механізму зустрічі в розглядуваному процесі сильно обмежений. Крім того, процес селективної флокуляції передбачає інтенсивне турбулентне перемішування суспензії на всіх його етапах, що теж обмежує прояв броунівської дифузії областю в'язких граничних шарів рідини біля стінок турбулізаторів, де рідина знаходиться в стані відносного спокою. Число зустрічей контактуючих фаз за броунівським механізмом за одиницю часу та в одиниці об'єму суспензії можна визначити за формулою [110]:

$$N_{br} = 8 \cdot \pi \cdot D_{\sigma} \cdot R \cdot r \cdot n_0^2, \quad (3.7)$$

де D_{σ} – коефіцієнт броунівської дифузії; R, r – радіуси контактуючих частинок, м; n_0 – початкова концентрація частинок у суспензії, м^{-3} .

Градієнтна коагуляція як можливий механізм зустрічі вугільних частинок та крапель (глобул) флокулянта проявляється при ламінарному режимі течії суспензії. При цьому в пристінній зоні швидкість руху зерен вугілля та частинок флокулянта збільшується по мірі віддалення від нерухомої твердої поверхні стінки турбулізатора або трубопроводу. Наявність градієнта швидкості призводить до зустрічі зерен і частинок флокулянта. Число зустрічей N_{grad} в одиниці об'єму суспензії за одиницю часу визначається рівнянням [110]:

$$N_{grad} = \frac{4}{3} \cdot n_0^2 \cdot gradV \cdot (R_1 + R_2)^3, \quad (3.8)$$

де $grad V$ – градієнт швидкості в суспензії, c^{-1} ; n_0 – вихідна концентрація зерен вугілля та частинок флокулянта в суспензії, m^{-3} ; R_1 і R_2 – радіуси контактуючих зерен вугілля та частинок флокулянта, м.

Рівняння (3.8) показує, що число зустрічей зерен вугілля та частинок флокулянта зростає зі збільшенням їх розмірів, ступеня диспергації флокулянта (концентрації емульсійних крапель масла або латексних глобул у суспензії) та з підвищенням густини суспензії (питомого числа вугільних частинок в одиниці об'єму суспензії). Рівняння (3.8) залишається в силі й у пристінній зоні турбулізатора, навіть при турбулентному перемішуванні суспензії. У цьому випадку маємо:

$$N_{град} = \frac{4}{3} \cdot n_0^2 \cdot \frac{v_0^2}{\nu} \cdot (R_1 + R_2)^3, \quad (3.9)$$

де v_0 – швидкість турбулентних пульсацій у суспензії, м/с, $[v_0 = \left(\frac{\tau}{\rho}\right)^{0.5}$, де τ – напруга тертя, Н/м²; ρ – густина суспензії, кг/м³]; ν – кінематична в'язкість, м²/с.

Число зіткнень частинок вугілля і флокулянта в пристінних граничних шарах суспензії буде тим більшим, чим триваліше виявиться контакт дисперсної системи зі стінками. Він може бути досить великим при прогоні суспензії довгими трубами (це має місце в магістральних гідротранспортних системах), а також при наявності розвинутої поверхні розділу «тверда стінка–дисперсійне середовище». Показово, що саме цей фактор збільшення пристінної поверхні використано в деяких сучасних технічних рішеннях грануляторів та установок для флокуляції зернистого матеріалу [8].

Турбулентний дифузійний та інерційний механізми. Як уже зауважувалося, для процесу селективної флокуляції особливо характерним є турбулентний режим перемішування суспензії з реагентом, що забезпечує різке збільшення імовірності зіткнення флокулюючих компонентів. При цьому, окрім градієнтного механізму, у пристінній зоні мають місце і принципово інші механізми зустрічі цих компонентів у турбулентному потоці – дифузійний та інерційний.

Дифузійний механізм виникає тоді, коли розміри частинок флокулянта менші внутрішнього масштабу турбулентності λ_0 . Оскільки величина λ_0 , навіть за умови енергійної агітації, складає не менше 10^4 – 10^5 м, ця умова витримується для частинок флокулянта крупністю не більше 10–100 мкм. При цьому можна вважати, що перенесення

флокулянта здійснюється ізотропною турбулентністю. Число зустрічей $N_{\text{диф}}$ можна визначити за виразом:

$$N_{\text{диф}} = R^3 \cdot v \cdot n_0^2 \frac{Re^{3/2}}{L^2}, \quad (3.10)$$

де L – найбільший масштаб турбулентних пульсацій, який дорівнює діаметру трубопроводу або бака турбулізатора, м.

З формули (3.10) видно, що число зіткнень вугільних частинок та крапель (глобул) флокулянта при дифузійному механізмі зустрічі залежить в основному від їх розмірів, швидкості турбулентного потоку і меншою мірою від власне масштабу пульсацій та в'язкості суспензії. Виходячи з середніх розмірів латексних глобул (0,01–0,1 мкм), можна припустити, що дифузійний механізм зустрічі для них є переважаючим.

Поряд із дифузійним механізмом суттєву роль у процесі турбулентного перемішування суспензії з флокулянтом відіграє *інерційний механізм* зустрічі. Вугільні частинки та краплі флокулянта, розміри яких перевищують λ_0 , набувають у турбулентному потоці значного запасу кінетичної енергії, що дозволяє їм не слідувати лініям течії елементарних струминок суспензії. При цьому частинки вугілля та флокулянта у турбулізованій суспензії переміщуються хаотично (ці рухи нагадують тепловий броунівський рух колоїдних частинок у нерухомому дисперсійному середовищі). Високий ступінь «хаотичності» траєкторії руху підвищує імовірність зіткнення частинок вугілля та реагенту-флокулянта за інерційним механізмом. Цей механізм характерний і для вугільних частинок, розміри яких менші внутрішнього масштабу турбулентності λ_0 . Завдяки суттєвому (у 1,3-1,4 раза) переважанню густини вугільних частинок над густиною дисперсійного середовища вугільні частинки не повністю захоплюються турбулентними пульсаціями. При цьому швидкості, яких набувають вугільні частинки, значною мірою залежать від їхньої маси. У реальних суспензіях, представлених полідисперсною твердою фазою, вугільні частинки різних розмірів рухаються з різними швидкостями, що різко збільшує імовірність їх зіткнень між собою та з краплями (глобулами) флокулянта.

Повне число зустрічей за одиницю часу та в одиниці об'єму суспензії для інерційного механізму може бути визначене рівнянням:

$$N_{инер} = k \cdot n_0^2 \cdot \frac{\varepsilon_0^{3/4}}{\nu^{5/4}} \cdot \bar{a}, \quad (3.11)$$

де $k = \rho/\rho_c$ – відношення густини зерен вугілля до густини дисперсійного середовища (для водовугільних суспензій $k = 1,2 - 1,4$); ε_0 – дисипація енергії в одиниці об'єму суспензії за одиницю часу, Дж/м³·с; a – середній розмір частинок полідисперсного матеріалу, м.

Наведений аналіз показує, що наявність та відносний внесок кожного з перерахованих механізмів зіткнення вугільних зерен та частинок флокулянта визначається, з одного боку, середнім розміром зерен та частинок, а з іншого – інтенсивністю турбулентного перемішування. Основними є дифузійний та інерційний механізми зустрічі контактуючих фаз у турбулентних потоках суспензії. Дифузійний механізм зустрічі характерний для зерен вугілля та частинок реагенту крупністю менше 10-100 мкм, а інерційний – для зерен та частинок крупністю більше 100 мкм, тобто для 90-99 % вугільної маси. Градієнтний механізм зустрічей можливий у «пристінних» шарах суспензії. За нашими розрахунками, товщина цих шарів не перевищує 30-200 мкм.

Таким чином, імовірність зіткнення вугільного зерна з краплею або глобулою флокулянта є функція фізико-хімічних властивостей контактуючих фаз, а також факторів гідродинамічного режиму перемішування, створеного в робочій камері змішувача-турбулізатора.

3.4. Аналіз фізико-хімічних основ селективної флокуляції вугілля

Вибіркове закріплення флокулянта на поверхні вугільних зерен теоретично можна дослідити з позицій колоїдної хімії як закономірний процес міжфазних взаємодій на межі розділу «вугілля-реагент». Висока питома поверхня тонкодисперсного вугілля, природно-колоїдний характер латексних систем, інтенсивне диспергування масел у турбулентних потоках є передумовою створення в суспензії розвинутої поверхні розділу «вугілля-флокулянт». Ці фактори, а також висока інтенсивність індивідуальних зіткнень дисперсних частинок вугілля і флокулянта в турбулентних потоках створюють необхідні умови для швидкого та ефективного закріплення флокулянта на вугільній поверхні.

Гетерогенність об'єкта селективної флокуляції дозволяє розглядати формування комплексів «вугілля-флокулянт» як процес адгезій-

ного закріплення частинок флокулянта на гідрофобних ділянках вугільної поверхні. Адгезія як процес міжфазної взаємодії контактуючих конденсованих тіл різної природи найбільш повно відображає суть явищ, які відбуваються у міжфазній зоні «вугілля-флокулянт». При цьому дослідження формування комплексу «вугілля-флокулянт» зводиться до вивчення закономірностей механізму адгезії флокулянта (адгезиву), що за певних умов має властивості рідкого і твердого тіла, вугільної речовини та субстрату.

Адгезію в комплексі «вугілля-флокулянт» можна описати виходячи з оцінки комплексного впливу молекулярного (адсорбційного), дифузійного, механічного й електричного факторів, що визначають механізм взаємодії між вугільним субстратом та вуглеводневим адгезивом. Визначення відносного внеску в сумарну роботу адгезії явищ, обумовлених кожним із вищеназваних факторів, базується на прийнятності однієї з сучасних теорій адгезії.

Молекулярна (адсорбційна) адгезія зумовлена дією міжмолекулярних ван-дер-ваальсових сил різної природи – дисперсійних, орієнтаційних, індукційних, а також йонно-електростатичних взаємодій, водневих та хімічних зв'язків. Згідно з [111], робота адгезії є сумою таких складових:

$$W_a = W_a^d + W_a^p + W_a^i + W_a^e + W_a^h + W_a^\pi + W_a^{da}, \quad (3.12)$$

де індекси означають: d – дисперсійну взаємодію; p – орієнтаційну диполь-дипольну взаємодію; i – індукційну взаємодію; e – йонно-електростатичну взаємодію при перекритті ПЕШ на поверхні контактуючих фаз; h – водневий зв'язок; π – пі-зв'язок; da – донорно-акцепторний зв'язок.

Дисперсійні ван-дер-ваальсові взаємодії (енергія зв'язку яких визначається рівнянням $U_m = A_{y\phi} / 12 \cdot \pi \cdot h^2$, де $A_{y\phi}$ – константа Гамакера для системи «вугілля-флокулянт»; h – відстань між взаємодіючими фазами) універсальні за своєю природою і мають місце при будь-якому адгезійному контакті. Орієнтаційні та індукційні ван-дер-ваальсові взаємодії виникають при наявності в контактуючих фазах дипольних структур (кисневих та інших полярних груп). З урахуванням теплового руху молекул, який порушує рівноважну орієнтацію взаємодіючих диполів адгезиву та субстрату, потенціал орієнтаційних сил можна визначити за таким виразом [53]:

$$U_p = -\frac{2}{3 \cdot k \cdot T} \cdot \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{h^6}, \quad (3.13)$$

де μ_1 і μ_2 – електричні дипольні моменти молекул адгезиву і субстрату; k – постійна Больцмана; T – абсолютна температура.

Наявність у молекул адгезиву (або субстрату) постійного диполя призводить до того, що контактуючі з ним молекули другої фази, які можуть не мати постійного диполя, поляризуються і в них виникає наведений (індукований) дипольний момент. Енергія індукційної взаємодії постійного та наведеного диполів дорівнює:

$$U_i = -\mu_{1(2)}^2 \cdot \alpha_{2(1)} \cdot \frac{1}{h^6}, \quad (3.14)$$

де $\alpha_{2(1)}$ – поляризуємість молекул субстрату (адгезиву).

Йонно-електростатична складова адгезійної взаємодії виникає в результаті перекриття подвійних електричних шарів на поверхні вугільних зерен та крапель (глобул) флокулянта. За аналогією до йонно-електростатичної складової розклинюючого тиску в теорії ДЛФО при перекритті дифузних зон ПЕШ частинок адгезиву та субстрату виникає йонно-електростатична взаємодія (ЙЕВ) з силою, яка дорівнює [112]:

$$F_e = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot \chi \cdot R_y \cdot \psi_y^2 \cdot e^{-\chi h} \left[\frac{(1 + \alpha)^2}{1 + e^{-\chi h}} - \frac{(1 - \alpha)^2}{1 - e^{\chi h}} \right], \quad (3.15)$$

де ε_0 і ε – діелектричні постійні вакууму і води; χ – зворотний дебайвський радіус; R_y – радіус вугільної частинки; ψ_y – штернівський потенціал частинки; $\alpha = \psi_\phi / \psi_y$ – відношення потенціалів частинок флокулянта і вугілля.

З рівняння (3.15), що є математичним виразом теорії ЙЕВ гетерогенних частинок Дерягіна, витікає, що у випадку, якщо частинки адгезиву та субстрату мають різний потенціал однакового знаку, з'являється енергетичний бар'єр електростатичних сил відштовхування, висота якого визначається більш низьким потенціалом, тоді як більший потенціал змінює лише радіус дії. При малих відстанях між контактуючими об'єктами відштовхування може змінитися притяган-

ням. Критичне значення відстані, на якій відбувається зміна знаку електростатичної складової адгезії, можна визначити з умови рівності складових у квадратних дужках рівняння (3.15). При потенціалах різного знаку і тоді, коли один із потенціалів дорівнює (близький) нулю, діють електростатичні сили притягання. При однакових потенціалах ($\alpha = 1$) діють електростатичні сили відштовхування.

Розглянуті закономірності дозволяють теоретично обґрунтувати можливі напрямки модифікації поверхні частинок вугільного субстрату з метою зниження або нейтралізації поверхневого заряду. Уведення в суспензію індиферентних щодо вугільних частинок електролітів забезпечить стиснення дифузійної частини ПЕШ і, як наслідок цього, зниження величини ζ -потенціалу частинок. Стиснення ПЕШ, у свою чергу, забезпечить контакт частинок субстрату й адгезиву на відстанях менше критичної. При цьому в зоні контакту діятимуть йонно-електростатичні сили притягання навіть при однакових зарядах взаємодіючих фаз. Значення F_e буде максимальним у випадку ізоелектричного стану вугільної поверхні, тобто при зникненні дифузійної частини ПЕШ та при рівності ζ -потенціалу нулю.

Важливе місце в балансі сил, які діють у зоні контакту «адгезив-субстрат», відіграють *специфічні водневі та хімічні зв'язки*. Наявність у вугіллі та флокулянтах полярних функціональних груп, ненасичених С-С зв'язків в аліфатичних та ароматичних сполуках є передумовою виникнення зазначених високоенергетичних зв'язків (для розуміння внеску різних взаємодій в адгезію порівняймо їх енергії: ван-дер-ваальсові зв'язки – 0,1-2,4 ккал/моль, Н-зв'язки – 5-6 ккал/моль, хімічні зв'язки – 50-100 ккал/моль, комплексні зв'язки – 3 ккал/моль). Зокрема, висока електронегативність атомів кисню в карбоксильних та гідроксильних групах сприяє виникненню Н-зв'язків з аналогічними структурами у другого учасника адгезійного контакту. Ненасичені С-С зв'язки сприяють виникненню в зоні контакту хімічних π -зв'язків, полярні групи та вільні радикали – виникненню ковалентних зв'язків за донорно-акцепторним механізмом.

Згідно з молекулярною теорією, найбільша міцність адгезії флокулянта до вугільної поверхні забезпечується при наявності в балансі міжмолекулярних сил у зоні контакту максимального числа складових рівняння (3.12). При цьому вирішальний внесок у роботу адгезії роблять високоенергетичні водневі та хімічні зв'язки. Вони не тільки збільшують міцність адгезійних комплексів, але й багато в чому визначають селективність дії флокулянтів на органічну фазу вугілля.

Положення молекулярної теорії адгезії узгоджуються з напівемпіричним правилом Дебройна-Гувінка, згідно з яким міцність адгезійного контакту тим вища, чим менша різниця в полярностях адгезиву та субстрату [113, 114]. Оцінка полярностей контактуючих фаз потребує аналізу їх фізико-хімічних властивостей, а також впливу цих властивостей на характер процесів у міжфазній зоні «адгезив-субстрат», що і складає основу підходу до явища адгезії в молекулярній теорії.

Вплив сил, що викликають *дифузійну адгезію*, пов'язаний з мікрорельєфом та пористістю вугільної поверхні, а також хімічним складом флокулянта. Дифузійний механізм передбачає взаємне проникнення молекул та інших структурних фрагментів у поверхневі шари взаємодіючих фаз [115].

Процес дифузії спричиняє або розмивання межі розділу фаз (взаємне їх «розчинення» в місцях контакту), або попадання адгезиву в пори субстрату. Найбільш імовірним є дифузійне проникнення в макропори та тріщини вугільної речовини низькомолекулярних компонентів масляних реагентів (явище вибіркової дифузії реагенту-зв'язуючого зафіксоване А. Т. Єлішевичем при брикетуванні вугілля зі зв'язуючими, а явище проникнення масляного реагенту в макропори вугілля при масляній грануляції – В. С. Білецьким [4, 25]), а також латексних глобул. Дифузія призводить до збільшення сумарної площі контакту «вугілля-флокулянт», а у масляних реагентів – до збагачення за рахунок інфільтраційного ефекту поверхневого шару флокулянта менш рухливими високов'язкими сполуками з підвищеною когезією [116]. Зауважимо, що при аналізі дифузійних процесів необхідно враховувати фактори, які на них впливають, зокрема стероїдні ефекти та тепловий рух (амплітуду теплового коливання) молекул адгезиву та субстрату.

Механічна адгезія займає проміжне положення між молекулярною та дифузійною і здійснюється шляхом проникнення (затікання) в пори, тріщини та нерівності поверхні твердого тіла рідкого адгезиву, який потім при наявності реагентів-модифікаторів твердне, що забезпечує механічне зчеплення з субстратом. Подібний механізм можливий при закріпленні на вугільній поверхні тільки масляних флокулянтів. На практиці таке явище зафіксовано авторами при застосуванні як флокулянта полімерів бензолного виробництва Авдіївського коксохімзаводу.

Дослідження [25] дозволяють зробити важливе доповнення до теорії адгезії речовин, які мають надмолекулярну структуру. На основі результатів рентгеноструктурного аналізу вугілля й вугільно-масляних комплексів В. С. Білецьким та ін. висунута гіпотеза про взаємодію над-

молекулярних утворень вугілля та масляного зв'язуючого, їх часткову деструкцію, можливу деформацію, взаємопроникнення (розклинення) між елементами вуглецевих сіток, що складають пакети, глобули, фібрили й т. і. Це дозволяє припустити наявність специфічної надмолекулярної складової роботи адгезії ΔW_{an}^{HM} , яку треба ввести у формулу (3.12). Взаємодії надмолекулярних утворень (НМУ) адгезиву і субстрату певною мірою зводяться до ван-дер-ваальсових та Н-зв'язків.

Специфічна надмолекулярна складова адгезії ΔW_{an}^{HM} обумовлена іншими факторами, а саме: мікромеханічними напругами, що виникають при деструкції НМУ вугілля (ΔW_{an1}^{HM}), зачепами НМУ вугілля і зв'язуючого (ΔW_{an2}^{HM}), взаємозаклиненням НМУ адгезиву та субстрату (ΔW_{an3}^{HM}). Причому:

$$\Delta W_{an}^{HM} = \pm W_{an1}^{HM} + W_{an2}^{HM} + W_{an3}^{HM}.$$

Вплив *електричної складової адгезійних взаємодій* пов'язують з вірогідним проявом електричних сил, які виникають при контакті різнорідних фаз. Вони тим більші, чим більша контактна різниця потенціалів [117]. Наявність водного середовища, яке знаходиться при селективній флокуляції в зазорі між дотичними поверхнями, як показано в [114], зводить до мінімуму прояв електричних сил і тому електрична складова адгезійної взаємодії невелика.

Узагальнюючи результати досліджень, основні теоретичні положення селективної флокуляції вугілля органічними реагентами можна викласти в наступних тезах:

1. Селективна флокуляція вугілля гідрофобними органічними реагентами являє собою сукупність послідовно протікаючих процесів. Характер цих процесів значною мірою визначається механізмом вибіркової агрегації – адгезійно-плівковим у випадку флокуляції маслами, або місточковим при флокуляції синтетичними латексами.

2. У випадку флокуляції вугілля масляними реагентами за адгезійно-плівковим механізмом можна виділити такі етапи: диспергування масла в турбулентному потоці суспензії; зіткнення (зустрічі) вугільних зерен та крапель масла; закріплення масляного реагенту на вугільній поверхні; агрегації обмаслених вугільних частинок у флокули; виділення вуглемасляних флокул з мінералізованої суспензії.

3. При селективній флокуляції синтетичними латексами за місточковим механізмом можна виділити такі етапи: турбулентне перемішування суспензії з флокулянтном, що супроводжується частковою

коагуляцією глобул з утворенням агрегатів і «ланцюжкових» структур; зіткнення глобул та їх агрегатів з вугільними частинками; закріплення каучукових глобул та їх агрегатів на поверхні вугільних часток; агрегація вугільних часток за «місточковим» механізмом; утворення вуглелатексних мікрофлокул; виділення вуглелатексних флокул з мінералізованої суспензії.

4. Механізм зіткнення вугільних зерен та частинок флокулянта визначається, з одного боку, середнім розміром зерен та частинок, а з іншого – інтенсивністю турбулентного перемішування. Сумарне число зіткнень частинок вугілля і флокулянта визначатиметься проявом і відносним внеском різних механізмів їх зустрічей. Для зерен вугілля і частинок реагенту крупністю менше 10-100 мкм характерний турбулентний дифузійний механізм зустрічей, а для зерен і частинок крупністю більше 100 мкм – турбулентний інерційний. У «пристінних» шарах гідросуміші товщиною 30-200 мкм можливий градієнтний механізм зустрічей. Зростання інтенсивності турбулентного перемішування водовугільної гідросуміші з флокулянтом збільшує число зустрічей за найбільш ефективним інерційним механізмом.

5. Вибіркове закріплення флокулянта на поверхні вугільних зерен теоретично можна розглядати як закономірний процес адгезійного закріплення частинок флокулянта на гідрофобних ділянках вугільної поверхні. Адгезія як процес міжфазної взаємодії контактуючих конденсованих тіл різної природи найбільш повно відображає суть явищ, які відбуваються у міжфазній зоні «вугілля-флокулянт».

6. Ефективність адгезійного закріплення флокулянта на вугільній поверхні є функцією фізико-хімічного складу як адгезиву, так і субстрату. Міцність комплексу «вугілля-флокулянт» тим вища, чим більша сумарна поверхня контакту фаз. При цьому адгезійні контакти обумовлені не тільки простою фізичною адсорбцією флокулянта за рахунок міжмолекулярних ван-дер-ваальсових сил, але й проявом специфічних і хімічних взаємодій, зокрема водневих. Ці зв'язки різко збільшують міцність адгезії та визначають її вибірковість.

7. Поряд із молекулярними і за певних умов надмолекулярними силами міцність адгезії флокулянта до вугільної поверхні в спадній степені визначається силами дифузійного проникнення, механічного заклинювання адгезиву в нерівностях вугільної поверхні та незначною мірою електричними силами.

4. МЕХАНІЗМ СЕЛЕКТИВНОЇ ФЛОКУЛЯЦІЇ ВУГІЛЛЯ СИНТЕТИЧНИМИ ЛАТЕКСАМИ

4.1. Фізико-хімічні властивості синтетичних латексів

4.1.1. Колоїдно-хімічні властивості латексів

Ефективність селективної флокуляції вугілля гідрофобними полімерами, і в тому числі синтетичними латексами, значною мірою визначається їх природою та фізико-хімічними властивостями. Синтетичні латекси – мікрогетерогенні системи, які являють собою водні дисперсії колоїдних каучукових частинок (глобул), стабілізовані поверхнево-активними речовинами-емульгаторами. На рис. 4.1. наведені типові електронні мікрофотографії латексів, що містять первинні сферичні частинки-глобули та їх агрегати [63]. У різних галузях промисловості широко застосовуються ізопренові, бутадієнові, бутадієн-стирольні, бутадієн-метилстирольні, хлоропренові, ізобутилен-ізопренові, карбоксилатні, акрилові, уретанові та інші латекси. У таблиці 4.1 наведені синтетичні латекси, що серійно виготовляються в країнах СНД.

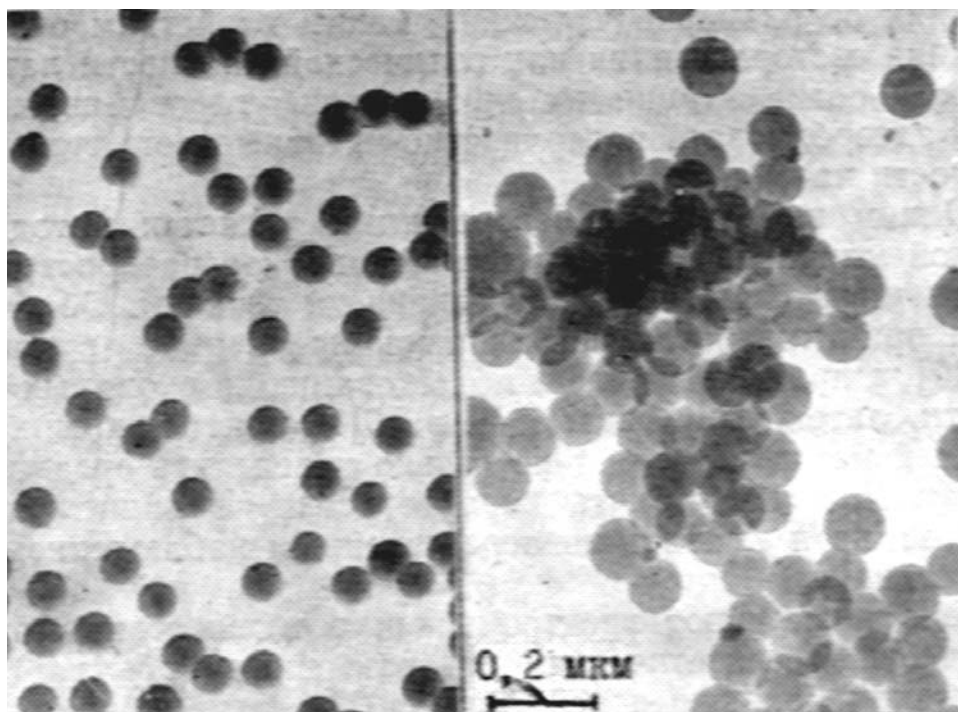


Рис. 4.1. Електронні мікрофотографії бутадієн-стирольного латексу [63].

**Таблиця 4.1. – Основні характеристики латексів,
які випускаються в країнах СНД**

Марка латексу	Завод виробник	Співвідношення мономерів, %				Емульгатор
		бута-дієн	стирол	метил-мета-крилат	мета-крилова кислота	
СКС-50ГПС	Вороне-зький	50	50	-	-	некаль, натрієва сіль СЖК ¹⁾
СКС-30ШР	той самий	70	30	-	-	той самий
СКС-75К	""	25	75	-	-	той самий
БС-30Ф	""	70	30	-	-	²⁾ КМДК
БСК-65/2ГП	""	33	65	-	2	некаль
СКС-50ГП	""	50	50	-	-	той самий
СКД-1С	""	99	-	-	1	сульфонол
БС-30С	""	70	30	-	-	той самий
БС-65/3	""	32	65	-	3	""
ДММА-65ГП	""	34	-	65	1	некаль
СКС-65ГП	Ярослав-ський	35	65	-	-	той самий
СКС-30Д	той самий	70	30	-	-	""
СКД-1	""	99	-	-	1	""
СКС-С	""	15	85	-	-	олеїнат калію
БС-50	Сумгаїт-ський	50	50	-	-	²⁾ КМДК
СКС-30УК	Омський	70	30	-	-	некаль
БС-85	той самий	15	85	-	-	парафінат калію
СКС-65ГП	""	35	65	-	-	некаль
СКС-1С	Стерліта-макський	99	-	-	1	той самий
СКС-65ГП	той самий	35	65	-	-	""
СКС-50И	""	50	50	-	-	КМДК

¹⁾ СЖК – синтетичні жирні кислоти; ²⁾ КМДК – калієве мило диспропорціонованої каніфолі.

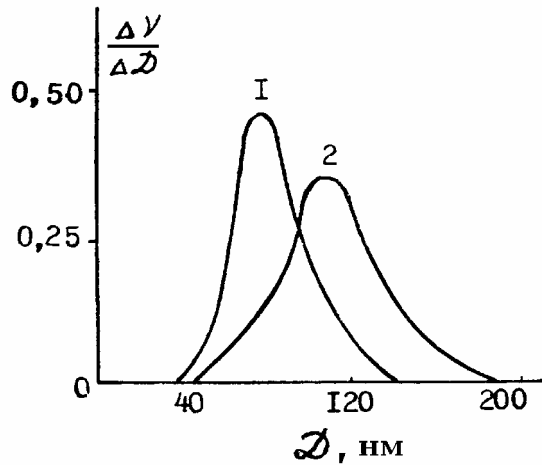


Рис. 4.2. Криві розподілу за розмірами частинок бутадієн-стирольного (1) і полістирольного (2) латексів.

Форма та розміри частинок латексів тісно пов'язані з закономірностями процесу емульсійної полімеризації вихідних мономерів [118]. Частинки синтетичних латексів найчастіше мають сферичну або подібну до неї форму. Спонтанно протягом деякого часу або у зв'язку з певною обробкою (кислотно-лужною, гідродинамічною, температурною, під дією інших впливів) у латексній дисперсії утворюються вторинні агрегати, що нагадують грона. Первинні глобули в таких

«гронах» злипаються, але їх коалесценція не відбувається.

У більшості випадків латекси не є монодисперсними і характеризуються певним ступенем полідисперсності, що, у свою чергу, залежить від умов протікання полімеризаційного процесу. На рис. 4.2 наведені криві розподілу розмірів частинок деяких синтетичних латексів [63]. Як правило, діаметр первинних латексних глобул складає 10-200 нм. Розміри глобул та ступінь полідисперсності латексів впливають на їх в'язкість. Латекси з крупними частинками і з більш широким діапазоном крупності зберігають текучість при значно більших концентраціях полімерної фази, ніж латекси з дрібними частинками і вузьким діапазоном крупності [63]. З розмірами глобул пов'язана властивість латексів зберігати кінетичну стійкість і стабільність (за здатністю до розшарування) при транспортуванні та зберіганні. Можна передбачати, що розміри глобул впливають також і на довжину латексних ланцюжків при виникненні «місточкових» зв'язків у вуглелатексних комплексах. Виходячи з загальних властивостей латексних глобул, можна припустити, що за інших рівних умов латекси з більш крупними глобулами забезпечують одержання вуглелатексних структур (флокул) при менших витратах флокулянта.

Колоїдно-хімічні й технологічні властивості латексів залежать від молекулярної природи і структури стабілізуючого адсорбційного шару емульгатора на поверхні глобул. У процесі полімеризації емульгатор розподіляється між поверхнею глобул і водною фазою. Залежно від концентрації емульгатора в адсорбційному шарі латекси поділя-

ються на адсорбційно насиченні та ненасиченні. Перші характеризуються повним покриттям поверхні глобул шаром молекул (йонів) емульгатора. Питомий вміст адсорбованого емульгатора в насиченому латексі можна визначити за рівнянням:

$$g = \frac{C_a}{m} = \frac{\sum S_i}{A_m \cdot N}, \quad (4.1)$$

де g – число молей адсорбованого емульгатора, віднесене до 1 г полімеру в латексі, моль/г; C_a – кількість адсорбованого емульгатора, моль/г латексу; m – концентрація полімеру в латексі, г/л; $\sum S_i$ – питома поверхня латексних глобул, м²/г; A_m – площа, яку займає молекула емульгатора в насиченому адсорбційному шарі, м²; N – число Авогадро.

З рівняння (4.1) видно, що кількість адсорбованого емульгатора залежить від сумарної поверхні глобул і величини молекулярного «майданчика» емульгатора. У свою чергу, сумарна поверхня глобул визначається концентрацією латексу. Площа, яку займає молекула емульгатора в адсорбованому шарі A_m , залежить від природи емульгатора і стану поверхні глобул. У випадку йоногенних ПАР аніонного типу (натрієвих, калієвих миль СЖК, диспропорціонованої каніфолі й т. і.) величина A_m різко зменшується при збільшенні довжини вуглецевого ланцюжка. Наслідком цього є більш щільна упаковка насиченого адсорбційного шару [63]. У роботі [119] показано, що величина молекулярного майданчика A_m суттєво збільшується при підвищенні ступеня полярності поверхні латексних глобул. При збільшенні полярності поверхні глобул енергія їхньої взаємодії з неполярними ПАР зменшується, що впливає на орієнтацію молекул (йонів) емульгатора в адсорбційному шарі.

Характер розподілу емульгатора між полімерною і водною фазою латексів залежить також від значення його *критичної концентрації міцелоутворення* (ККМ). У концентрованих латексах емульгатори з малими ККМ знаходяться в основному в адсорбційному шарі, а з більш високими ККМ – залишаються у водній фазі [63]. У випадку адсорбційно насичених латексів, стабілізованих емульгаторами з малою ККМ, необхідно очікувати виникнення на поверхні глобул, крім моношару йонів, також міцелярних структур. Колоїдне ж структуровання адсорбційних шарів спричиняє виникнення на межі «латекс-вода» неелектростатичного стабілізуючого фактора. Можна припустити, що латекси зі щільними структурованими шарами мають низьку

флокулюючу здатність через малу концентрацію вільного емульгатора у водній фазі та недостатню його десорбцію з поверхні глобул при введенні у водовугільну суспензію. Перша з цих причин спричиняє зниження пептизуючої дії латексів на мінеральні частинки, друга – погіршення коагуляції глобул у первинні просторові й ланцюжкові структури. Перевагу треба надавати адсорбційно ненасиченим латексам, а також латексам, які мають емульгатор з високою ККМ (дрезинат калію, нафтенат натрію і т. і.) і меншою довжиною вуглеводневого радикалу (мила СЖК фракцій $C_{10} - C_{13}$), тобто більшим значенням *гідрофільно-ліофільного балансу* (ГЛБ).

Одним із найбільш важливих стабілізуючих факторів латексних систем є йонно-електростатичний, обумовлений наявністю на поверхні глобул однойменного електричного заряду. Причиною виникнення заряду може бути наявність адсорбційного шару йоногенного емульгатора. У випадку аніонних емульгаторів поверхня глобул набуває негативного заряду, який належить адсорбованим йонам. Такий механізм формування заряду характерний для більшості бутадієн-стирольних та полістирольних латексів. У карбоксильних латексах заряд частково пов'язаний із наявністю поверхневих йоногенних (карбоксильних) груп, що входять до складу полімерних ланцюжків (латекси СКД-1С, ДММА-65ГП та ін.). У цих латексах власні карбоксильні групи з'являються при співполімеризації вуглеводневих мономерів з акриловою або метакриловою кислотою. Проте, власний заряд глобул може бути обумовлений також появою йоногенних груп у полімерних ланцюжках унаслідок окиснювальних процесів. Останні можуть протікати при полімеризації вуглеводневих мономерів у присутності сильних ініціаторів-окиснювачів типу персульфату калію. Так, наприклад, полімеризація стиролу в присутності надлишку аніонного емульгатора і персульфату калію супроводжується появою в полімерних ланцюжках карбоксильних груп, які є залишками фенілоцетової кислоти, що виникла при окисненні кінцевих груп $HO-CH_2-(C_6H_5)-CH-$ в $HOOC-(C_6H_5)-CH-$ [119]. Крім того, окиснювальні процеси можуть супроводжуватися виникненням кінцевих сульфатних груп типу $SO_4-(C_6H_5)-CH$.

Таким чином, сумарний поверхневий заряд латексів складається з заряду на поверхні глобул власних йоногенних груп та заряду, створеного йонами емульгатора. Співвідношення між указаними складовими заряду латексних глобул суттєво впливає на їх флокулюючу здатність. При високій концентрації в латексі власних йоногенних груп десорбція

емульгатора з поверхні глобул не порушує їхньої агрегативної стійкості, оскільки зберігається стабілізуюча дія на глобули їх власного заряду. При невеликій концентрації власних йоногенних груп можливе підвищення адгезійної активності глобул до вугільної поверхні.

Суттєво впливають на властивості латексів як селективних флокулянтів процеси в міжфазній зоні «полімер-вода». Гідратація йонів емульгатора і власних йоногенних груп глобул супроводжується формуванням граничних шарів води [120]. Існування граничних гідратних шарів з їх особливою структурою і властивостями зумовлює виникнення між глобулами при їх зближенні сил відштовхування. Отже, неелектростатична стабілізація латексів може бути зумовлена не тільки структуруванням адсорбційних шарів емульгатора, але й виникненням на поверхні глобул граничних гідратних шарів з товщиною в межах 3-20 нм [63]. Ступінь гідратованості пов'язана з молекулярною структурою полімерної поверхні глобул і адсорбційного шару емульгатора. Збільшення концентрації власних полярних груп полімеру, зміщення ГЛБ емульгатора вбік більшої гідрофільності за рахунок зменшення вуглеводневого радикалу, збільшення адсорбційної насиченості поверхні глобул спричиняють збільшення товщини гідратних шарів, і, як наслідок, посилення неелектростатичного фактора стійкості латексу. Це негативно впливає на кінетику процесу флокуляції латексами та його селективність.

Важливою характеристикою латексів є *сухий залишок*, який визначається співвідношенням між вуглеводневою і водною частиною, а також конверсією (ступенем перетворення) мономерів. З підвищенням кількості сухого залишку латексу збільшується його в'язкість. При визначеній концентрації, що залежить від типу латексу, останній переходить у пастоподібний стан. Критична концентрація пастоутворення залежить від розмірів латексних глобул, типу та кількості емульгатора, вмісту електроліту, температури желатування. Перетворення в пасту відбувається при певній визначеній температурі, що є характерною для кожного типу латексу. Нижче цієї температури латекс не може транспортуватися як рідина і втрачає свої технологічні властивості. При повільному нагріванні вище температури желатування латекси знову стають рухомими. Для більшості синтетичних латексів температура желатування (драглеутворення) знаходиться в межах 0-14 °С. Температура желатування зростає з підвищенням концентрації латексу та емульгатора, а також при зменшенні діаметра латексних глобул.

Поверхневий натяг латексу на межі «латекс-газова фаза» може слугувати мірою стійкості системи і певною мірою її здатності до змочування. Присутність у латексах емульгаторів суттєво знижує поверхневий натяг системи. Звичайно латекси мають менший поверхневий натяг, ніж вода, і тому вони добре змочують поверхні твердих частинок.

В'язкість більшості товарних синтетичних латексів при концентрації полімеру 20-25 % і більше не підпорядковується закону Ньютона і зростає з підвищенням концентрації емульгатора. В'язкість латексів також залежить від присутності в системі електролітів і значно падає при підвищенні температури.

Більшість латексних систем є лужними (рН = 8-12). Значення рН латексів визначається природою емульгатора. Так, мила каніфолі й жирних кислот мають рН не менше 9.

Коагуляцію синтетичних латексів можна здійснювати такими способами: введенням електролітів, перемішуванням, заморожуванням, нагріванням, розведенням та ін. Найбільш повну інформацію про основні фактори агрегативної стійкості латексів одержано завдяки дослідженням кінетики їхньої коагуляції електролітами. У роботах [121, 122] показано, що перша стадія коагуляції визначається електростатичним механізмом стабілізації і може бути описана в межах теорії стійкості ліофобних колоїдів ДЛФО.

Пороги швидкої коагуляції (ПШК), згідно з теорією ДЛФО, розраховуються за рівнянням:

$$C \cdot Z^6 = const, \quad (4.2)$$

де C – концентрація; Z – валентність йона, що викликає коагуляцію. Гальмування процесу коагуляції відбувається внаслідок неелектростатичного фактора стабілізації (навіть, коли $C > \text{ПШК}$).

У роботах [123, 124] зазначено, що при введенні електролітів в адсорбційно-ненасичений латекс відбувається його коагуляція, яка протікає у дві стадії (рис. 4.3). Спочатку за рахунок об'єднання глобул по незахищеним ділянкам поверхні створюються первинні агрегати, потім настає проміжний індукційний період, упродовж якого подальша агрегація не відбувається. Через певний час процес агрегації поновлюється і завершується коагуляцією латексу із розділенням полімерної та водної фаз.

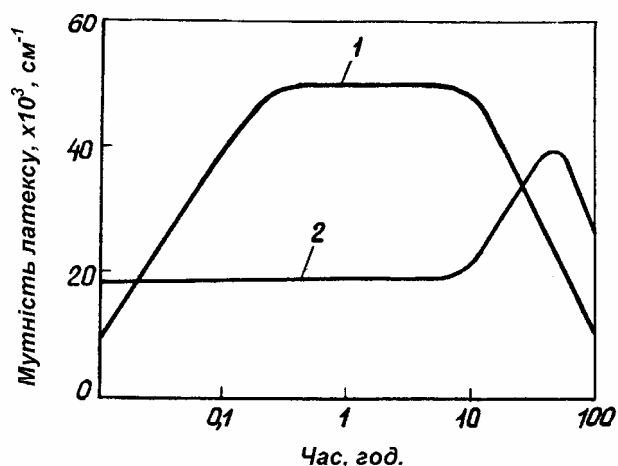


Рис. 4.3. Нефелометричні криві кінетики коагуляції розбавленого латексу СКС-30 (емульгатор – некаль) [123]. Коагулянт – хлористий натрій, $c = 250$ ммоль/л:

1 – адсорбційно-ненасичений латекс; 2 – адсорбційно-насичений латекс.

Коагуляція адсорбційно-насиченого латексу відбувається без першої стадії. Їй передують початковий індукційний період. Спостерігається значне зменшення електрофоретичної рухомості та зниження електрокінетичного потенціалу латексних глобул за рахунок втрати латексом стійкості за умов зростання у водній фазі концентрації електроліту. Це пояснюють стисненням подвійного електричного шару протійонами електролітів з одночасною частковою десорбцією молекул емульгатора з поверхні латексних глобул.

Таким чином, стабілізуючий бар'єр на поверхні латексних частинок має складну природу. Відносна роль електростатичного і неелектростатичного факторів стабілізації залежить від хімічної будови полімеру, молекулярної структури емульгатора та щільності упаковки адсорбційних шарів на поверхні глобул.

Під час досліджень коагуляції латексів різними методами було встановлено, що неелектростатичний фактор стабілізації пов'язаний з гідратацією адсорбційних шарів на поверхні глобул.

Зменшення рН латексів, стабілізованих милами карбонових кислот, знижує їх стійкість. Як приклад на рис. 4.4 наведені кінетичні криві коагуляції латексу СКС-30ШР при різних значеннях рН.

Стійкість латексів до механічних впливів також є важливим технологічним показником, що характеризує їх поведінку в різних процесах. У більшості випадків стійкість латексів до механічних впливів суттєво збільшується зі зростанням насиченості адсорбційних оболонок, особливо після досягнення адсорбційної насиченості поверхні глобул емульгатором близько 50%. Стійкість бутадієн-стирольних латексів до механічних впливів падає при збільшенні вмісту зв'язаного стиrolу в полімері та залежить від природи емульгатора, діаметра латексних глобул, рН середовища та ін.

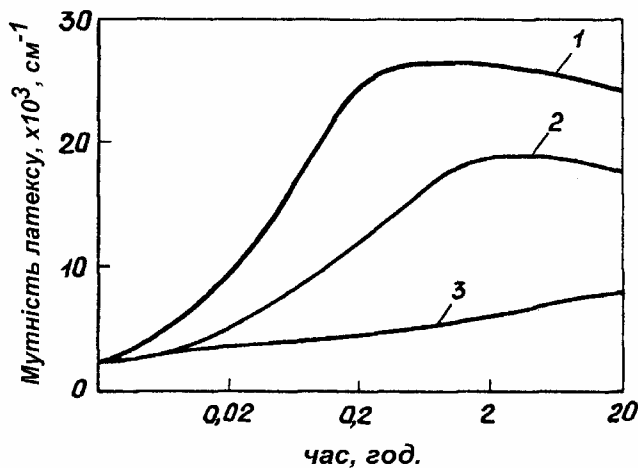


Рис. 4.4. Нефелометричні криві кінетики коагуляції латексу СКС-30ШР залежно від рН (емульгатор – дрезинат калію) [123, 124]:
 1 – рН = 2,0; 2 – рН = 7,2;
 3 – рН = 10,2.

Важливе технологічне значення має стійкість латексів при розведенні їх водою. Розбавлення латексів спричиняє десорбцію емульгатора з поверхні латексних глобул, що може призвести до коагуляції.

Таким чином, колоїдно-хімічні властивості синтетичних латексів суттєво впливають на їх флокулюючу здатність при селективній агрегації тонкодисперсного вугілля. Найважливішими з цих властивостей є такі:

- питома міжфазна поверхня і крупність глобул, що визначаються умовами емульсійної полімеризації;
- розподіл емульгатора між полімерною і водною фазами, структурованість і насиченість адсорбційних шарів, що залежать від природи полімеру та ПАР, їхньої концентрації у водній фазі, значення ККМ та ГЛБ емульгатора;
- абсолютна величина і знак заряду поверхні глобул, які залежать від природи вихідних мономерів і емульгаторів, умов полімеризації, адсорбційної насиченості пристінних глобулярних шарів;
- ступінь гідратації поверхні глобул, що визначається товщиною граничних гідратних шарів.

4.1.2. Синтетичні латекси як селективні флокулянти

Виходячи із загальної технологічної оцінки процесу селективної флокуляції та проведеного теоретичного аналізу властивостей латексів як колоїдних систем, можна сформулювати основні вимоги до латексних флокулянтів:

- висока адгезійна активність глобул до вугільної поверхні;
- пептизуюча дія емульгатора на мінеральний компонент вугілля;
- полідисперсність полімерної фази з переважанням крупних глобул;

- оптимальна концентрація в полімерних ланцюжках власних йоногенних та інших полярних груп;
- ненасиченість адсорбційних шарів емульгатора на поверхні глобул;
- застосування йоногенних емульгаторів з високими значеннями ККМ та ГЛБ, а також зі зниженою піногенеруючою здатністю;
- низька в'язкість;
- нетоксичність компонентів латексних систем;
- висока стабільність властивостей та стійкість при транспортуванні й зберіганні;
- недефіцитність та низька собівартість одержання латексів.

Теоретичний аналіз та практичні дослідження показують, що найбільш прийнятними для селективної флокуляції вугілля є латекси з бутадієновою, стирольною та бутадієн-стирольною основою.

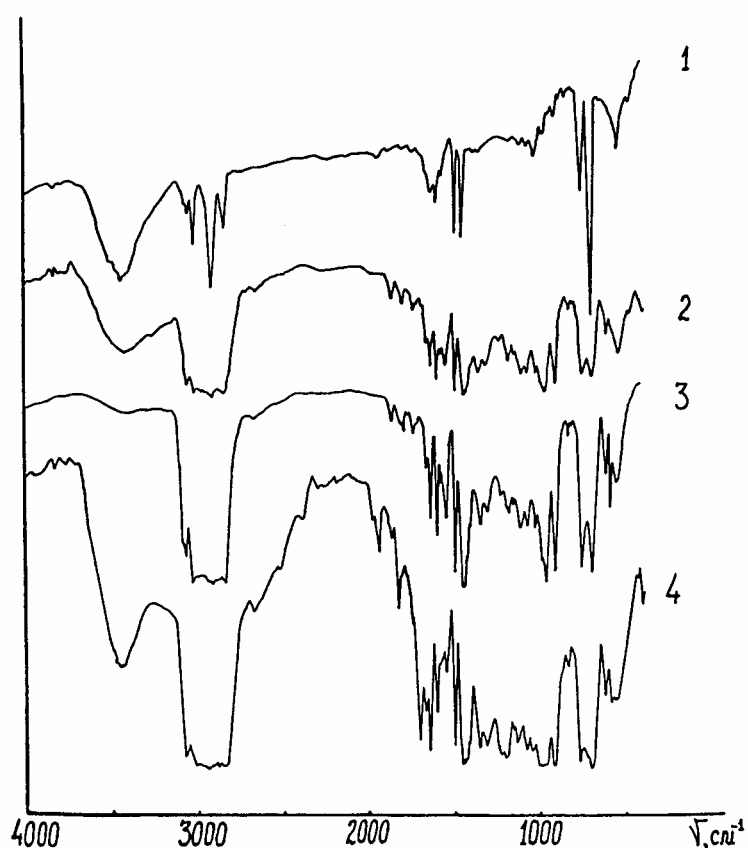


Рис. 4.5 ІЧ-спектри латексів:
 1 – полістирольний марки ПС-100;
 2, 3 – бутадієн-стирольний марок БС-50 та БС-30Ф;
 4 – бутадієн-метакриловий марки СКД-1С.

Нами проведені дослідження цих латексів методом ІЧ-спектроскопії (рис. 4.5) В ІЧ-спектрах бутадієн-стирольних латексів БС-30Ф і БС-50 наявність характеристичних піків та смуг поглинання великої та середньої інтенсивності при 3070, 3020-2850, 1640, 1500, 970, 910, 770, 580, 540 см^{-1} свідчить про валентні та деформаційні коливання елементів структурного ланцюжка макромолекули латексу [100, 106, 125, 126]. Слабкі та середні піки поглинання при 2680, 1870, 1820-1800, 1750, 1350, 1240, 1180, 1150, 1120, 1070, 1030, 840 см^{-1} відповідають деформаційним коливанням груп С=О, $\text{CH}_2=\text{CH-O-}$, С-О, -С-ОН у сполуках, які входять до складу емульгатора латексу [100, 106, 125, 126]. Пік при 1550 см^{-1} , за даними [127], може відповідати асиметричним валентним коливанням груп $-\text{COO}^-$ емульгатора або коливанням ароматичного кільця в стиролі. Пік при 1310 см^{-1} відповідає або деформаційним коливанням у групах $-\text{CH}=\text{CH}-$ латексу, або валентним коливанням груп С-О у сполуках емульгатора [106,127]. Широка смуга біля 3500-3300 см^{-1} зумовлена валентними коливаннями ОН-груп і вказує на наявність у досліджуваному зразку залишкової вологи [106].

В ІЧ-спектрах полістирольного латексу наявність характеристичних смуг і піків поглинання великої та середньої інтенсивності при 3070, 3020-2850 см^{-1} відповідає валентним коливанням С-Н у групі CH_2 вуглеводневого радикалу. Піки та смуги при 1600, 1500, 1550, 770, 700 см^{-1} відповідають коливанням складових бензольних ядер полістиролу. Піки поглинання при 1640, 970 і 910 см^{-1} , що відповідають валентним (1640) і позаплощинним деформаційним (970, 910) коливанням СН у групах $\text{CH}=\text{CH}$, можна пояснити наявністю в латексі незначної кількості незаполімеризованого стиролу. Піки при 1030 і 840 см^{-1} відповідають коливанням груп С=О, $\text{CH}_2=\text{CH-O-}$, С-О, -С-ОН, що входять до складу емульгатора.

Відповідно до [128] мономерами бутадієнового латексу СКД-1С є бутадієн-1,3 і метакрилова кислота. В ІЧ-спектрі цього латексу пік 3077 см^{-1} відповідає валентним коливанням СН у групі $\text{CH}_2=\text{CH}$, смуга 3020-2850 см^{-1} – симетричним і асиметричним валентним коливанням груп CH_2 , пік при 1640 см^{-1} – валентним коливанням С=С у групах $\text{CH}_2=\text{CH}$, смуга 1480-1470 см^{-1} – деформаційним коливанням СН і CH_2 у групі $\text{CH}_2=\text{CH}$, пік при 1355 см^{-1} – деформаційним коливанням СН у групі транс- $\text{CH}=\text{CH}$, пік при 1311 см^{-1} – деформаційним коливанням СН у групі цис- $\text{CH}=\text{CH}$. Пік при 1235 см^{-1} важко ідентифікувати, але він є в спектрах усіх полібутадієнів. Піки та смуги в інтервалах 1000-960, 910, 775-740 см^{-1} відповідають структурним фрагментам бутадієну.

Піки та смуги при 1870, 1820, 1750, 1670, 1180, 1150, 1070, 1050-1030 cm^{-1} , що відповідають валентним та деформаційним коливанням $\text{C}=\text{O}$, вказують на наявність у структурі макромолекули латексу СКД-1С метакрилової кислоти. Піки та смуги при 1600, 1590, 1550, 775 cm^{-1} відповідають ароматичним складовим (алкілбензолсульфонату, толуолсульфонату натрію та ін.).

Важливою характеристикою латексних систем є величина ζ -потенціалу глобул. Знак та абсолютне значення ζ -потенціалу визначаються природою (ступенем йоногенності), концентрацією емульгатора, а також ступенем поверхневої окисненості глобул [64].

Для згаданих раніше латексів визначені значення ζ -потенціалу глобул методом електрофорезу (див. табл. 4.2).

Таблиця 4.2. – Значення ζ -потенціалу латексних глобул

Марка латексу	БС-30Ф	БС-50	СКД-1С	ПС-100
ζ -потенціал глобул, мВ	-60,1	-62,9	-50,0	-46,0

Негативний знак ζ -потенціалу цих латексів зумовлений аніонним характером застосовуваних емульгаторів. ζ -потенціал глобул суттєво впливає на характер взаємодії латексу з вугільною поверхнею. Специфічні адгезійні взаємодії вугілля і латексу можуть доповнюватися йонно-електростатичним притяганням, якщо поверхні вугільних частинок мають позитивний заряд.

4.2. Механізм формування латексних коагуляційних структур

Уведення 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 та водній фазі спричиняють вимивання та часткову десорбцію йонів емульгатора з поверхні глобул у суспензію. У 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 та його природи [129]. 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 йонної в молекулярну форму.

Як показано в роботі [62], алкілсульфонати й сульфонати малочутливі до солей і не втрачають поверхнево активних властивостей при будь-якому pH суспензії, що спостерігається в практиці вуглезбагачення. З іншого боку, водорозчинні натрієві та калієві солі СЖК і каніфолі утворюють у сильно мінералізованій водній фазі малорозчинні мила кальцію, які не є поверхнево активними. Водні розчини зазначених емульгаторів характеризуються $pH = 10,2-10,8$. При зниженні pH розчинів цих мил у нейтральному або слаболужному середовищі технічних вод протікає їх часткове розмилення із виникненням вільних кислот – гідроабетинових (каніфолевий емульгатор) та жирних (парафінат калію) за реакцією:



Останні не є ПАР і втрачають свою стабілізаційну дію на поверхні глобул. Крім того, часткове розмилення емульгатора знижує також його піноутворювальні властивості, що унеможливує запінення оборотних вод вуглезбагачувальних фабрик, яке має місце при застосуванні латексів стабілізованих сульфанолам або некалам [62].

Гідрофобізація поверхні глобул у суспензії супроводжується зменшенням товщини їх гідратних шарів. Десорбція емульгатора спричиняє також зменшення сумарного поверхневого заряду глобул і пов'язане з цим зниження висоти йонно-електростатичного бар'єру відштовхування. Таким чином, в об'ємі суспензії створюються умови для коагуляції глобул між собою, а також їхньої взаємодії з вугільними частинками. Швидкість цих процесів визначатиметься кількістю та ефективністю зіткнень типу «глобула-глобула» і «глобула-вугільна частинка». Можливі механізми цих зіткнень, та їх особливості розглянуті у підрозділі 3.3. Для пари «вугільна частинка-глобула» найчастіше має місце інерційний механізм зіткнень, а для латексних глобул, які мають розмір менший або близький до внутрішнього масштабу турбулентності λ_0 , – турбулентний дифузійний.

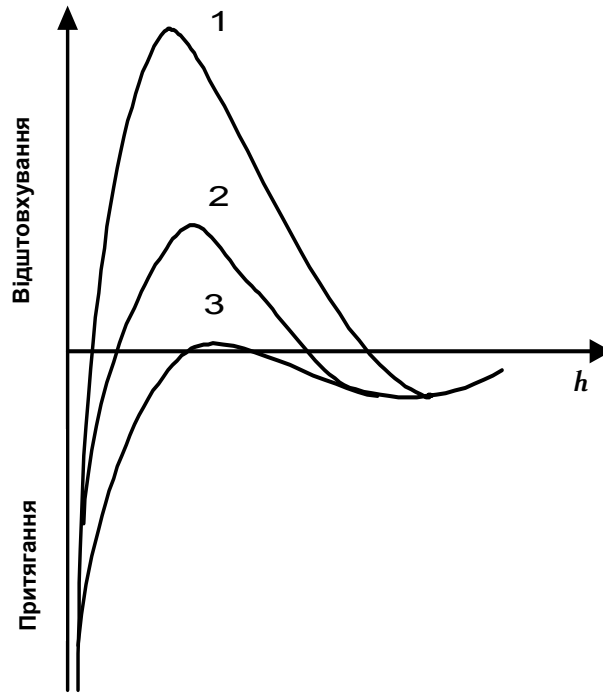


Рис. 4.6. Енергія взаємодії двох латексних глобул залежно від відстані між ними:
 1 – стійкий стан глобул; 2 – повільна коагуляція;
 3 – швидка коагуляція.

При формуванні латексних коагуляційних структур важливу роль відіграють тільки ефективні зіткнення, тобто ті, які призводять до тісного адгезійного зв'язку «глобула-вугільна частинка». Висока стійкість синтетичних латексів пов'язана з наявністю в глобул високого енергетичного бар'єру відштовхування. Останнє визначається сукупністю електростатичного та неелектростатичного факторів (рис. 4.6, крива 1).

Гідрофобізація поверхні глобул за рахунок часткової або повної втрати ними захисного шару емульгатора одночасно призводить до зниження величини цього бар'єру. Згідно з теорією ДЛФО, при низькому бар'єрі відштовхування взаємодія латексних глобул відбувається на близьких відстанях у первинному мінімумі потенційних кривих (рис. 4.6, крива 3). Така коагуляція є незворотною і протікає між глобулами, що втратили значну частину захисного шару емульгатора.

Такий самий ефект можна спостерігати і при нейтралізаційній коагуляції, тобто коагуляції за рахунок різкого зниження потенціалу глобул у результаті специфічної адсорбції йонів із суспензії. В обох випадках спостерігається швидка коагуляція із виникненням міцного і компактного коагуляту. Механізм швидкої коагуляції не прийнятний

для процесу селективної флокуляції, оскільки спричиняє спонтанну втрату латексами флокуляційних властивостей. Явище швидкої коагуляції можливе в сильно мінералізованих суспензіях, зокрема в жорстких технічних оборотних водах шахт і вуглезбагачувальних фабрик. У роботі [62] встановлено, що для процесу селективної флокуляції латексами необхідно використовувати оборотні води із загальною твердістю 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. 4.6, крива 2). Така «повільна» коагуляція спричиняє виникнення ланцюжкових розгалужених, а також пухких сферичних структур. Найбільш активними зонами, що обумовлюють цей вид коагуляції, є гідрофобні ділянки поверхні глобул. Вимивання емульгатора у водну фазу, його десорбція гідрофобізує поверхню агрегатів та ланцюжкових структур. Процес десорбції за даними [62, 129] різко прискорюється у зв'язку з вибірковою адсорбцією вільних йонів емульгатора з суспензії на поверхні мінеральних частинок. Таким чином, виникають умови як для зміцнення латексних агрегатів, так і для їхньої взаємодії з вугільними частинками.

Згідно з теорією ДЛФО, сумарна енергія E_c взаємодії двох сферичних латексних глобул у рідині (воді) може бути визначена за рівнянням [97]:

$$E_c = 2\pi \cdot \varepsilon_a \cdot d \cdot \varphi_\delta^2 \cdot \ln[1 + \exp(-\chi \cdot h)] - \frac{A \cdot d}{12h}, \quad (4.4)$$

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 дебайвський радіус, $\chi = 1/\lambda$, де λ – довжина дифузного шару ПЕШ (для більшості випадків $\chi = 1 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$); h – відстань між глобулами, м; A – константа Гамакера, Дж.

На рис. 4.7 наведені отримані на основі рівняння (4.4) криві $E_c(h)$ для латексів із 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 зростає енергетичний бар'єр їхнього відштовхування. Це обумовлює зростання агрегативної стійкості, оскільки цей бар'єр перешкоджає швидкій і незворотній коагуляції глобул у «першій потенціальній ямі».

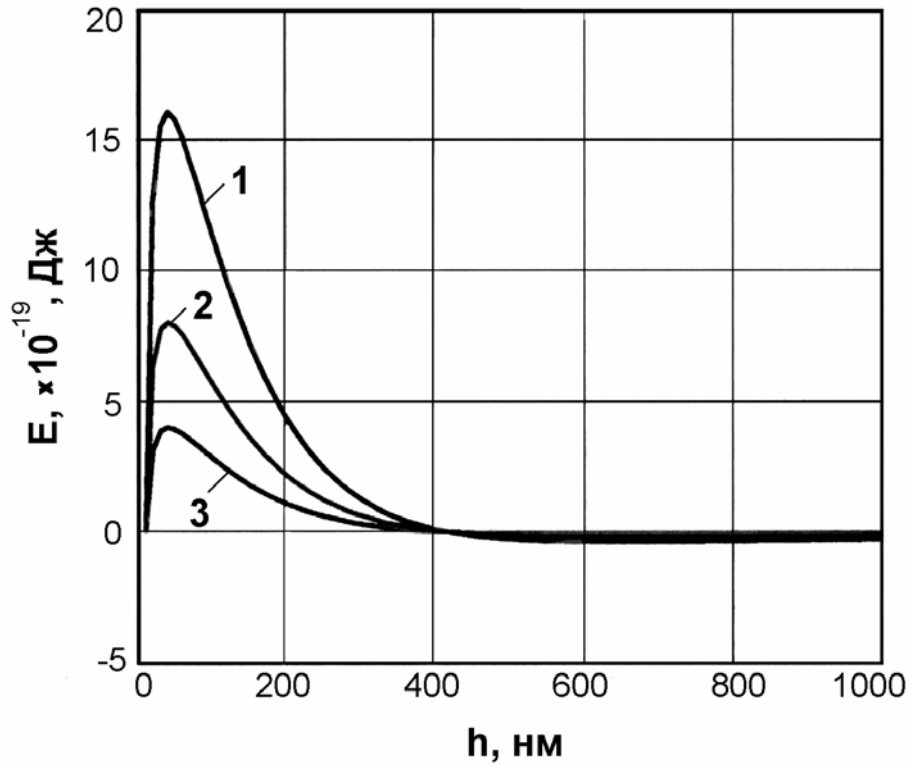


Рис. 4.7. Залежності енергії взаємодії двох латексних глобул від відстані між ними при різних діаметрах глобул:
1 – 100 нм; 2 – 50 нм; 3 – 25 нм.

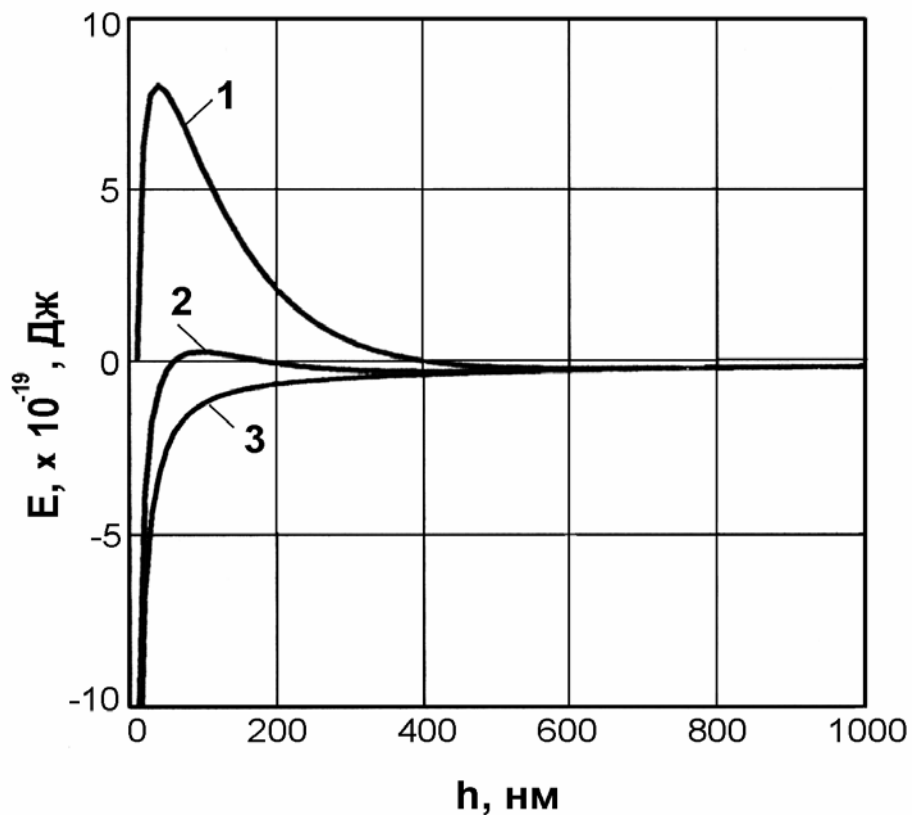


Рис. 4.8. Залежності енергії взаємодії двох латексних глобул ($D_{\text{гл}} = 50$ нм) від відстані між ними при різних потенціалах глобул:
1 – 100 мВ; 2 – 50 мВ; 3 – 20 мВ.

На рис. 4.8 подані криві $E_c(h)$ при зміні потенціалу поверхні латексних глобул у межах 20-100 мВ. Оскільки діаметр глобул d_{gl} більшості синтетичних латексів коливається в межах 50-200 нм, криві $E_c(h)$ наведено для найменш стійких до агрегації латексів з $d_{gl} = 50$ нм.

Аналіз наведених кривих показує, що зростання потенціалу латексних глобул призводить до появи і збільшення енергетичного бар'єру їхнього 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.

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

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 у зоні їхнього контакту. Дифузія відбувається за рахунок мікроброунівського руху сегментів, який, у свою чергу, спричиняє витіснення рідкої фази із зазору між глобулами та поступове «розмивання» границі розподілу між скоагульованими глобулами. Зауважимо, що в зоні контакту відбувається 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 йонами емульгатора. Однак, деякі латекси вирізняються переважанням у сумарному поверхневому заряді глобул власного заряду, обумовленим наявністю на їхній поверхні великої кількості сильних йоногенних груп, хімічно зв'язаних з полімерними ланцюжками. Це спричинено або підвищеною концентрацією цих груп у вихідних мономерах, або їх виникненням під час окиснювальних процесів при полімеризації. При введенні таких латексів у водовугільну суспензію десорбція емульгатора не супроводжується гідрофобізацією окремих ділянок поверхні глобул. Такі глобули не коагулюють і не взаємодіють із гідрофобними вугільними частинками. Латекси з великим вмістом у полімерному ланцюжку дисоціюючих груп, які створюють високий енергетичний бар'єр відштовхування глобул, мають знижену флокуляційну здатність стосовно природно гідрофобних матеріалів, зокрема вугілля. До таких латексів належать ПС-100, ДММА та інші.

4.3. Особливості адгезійних взаємодій «вугілля-латекс»

Однією із найважливіших стадій селективної флокуляції є взаємодія зкоагульованих латексних структур з вугільними частинками. Адгезія латексних структур до вугільної поверхні зумовлена міжмолекулярними ван-дер-ваальсовими та йонно-електростатичними взаємодіями, водневими та хімічними зв'язками «адгезив-субстрат». Ван-дер-ваальсові дисперсійні взаємодії мають універсальний характер і проявляються в зоні контакту «вугілля-латекс». Наявність кисневих полярних груп у периферійній частині вугільної макромолекули та полімерному ланцюжку латексних глобул підвищує імовірність диполь-дипольних взаємодій. У них також можуть брати участь йони емульгатора, що перебувають на поверхні глобул.

Йоноелектростатична взаємодія (ЙЕВ) виникає при перекритті дифузних областей ПЕШ на поверхні вугільних частинок і латексних структур. Параметри ПЕШ визначаються поверхневою щільністю заряду q_s , яка для вугільних частинок може бути розрахована за рівнянням [130]:

$$q_s^e = \sqrt{\frac{2 \cdot \varepsilon \cdot k \cdot T \cdot N \cdot c}{\pi}} \cdot Sh \frac{Z \cdot e \cdot \varphi_y}{2 \cdot k \cdot T}, \quad (4.5)$$

де ε – діелектрична проникність середовища; c – концентрація йонів електроліту валентності Z ; φ_y – потенціал вугільних частинок; N – число Авогадро; e – елементарний електричний заряд; k – постійна Больцмана; T – абсолютна температура.

Як бачимо з рівняння (4.5), величина q_s^e визначається йонною силою середовища і потенціалом частинок. Потенціал латексних структур складається з потенціалів адсорбційного шару емульгатора і власних йоногенних груп полімерного ланцюжка. У цьому випадку поверхнева щільність заряду глобул q_s^l визначається за рівнянням:

$$q_s^l = \sqrt{\frac{2 \cdot \varepsilon \cdot k \cdot T \cdot N \cdot c_e}{\pi}} \cdot Sh \frac{Z_e \cdot e \cdot \varphi_l}{2 \cdot k \cdot T} + e \cdot N_e, \quad (4.6)$$

де c_e – концентрація йонів емульгатора валентності Z_e ; φ_l – потенціал латексних структур; N_e – число власних йоногенних латексних груп на одиниці поверхні глобул.

Згідно з [119], величина N_e визначається за результатами титрування латексів лугом:

$$N_e = \frac{n \cdot N \cdot \rho_l \cdot r_l}{3}, \quad (4.7)$$

де n – число молей лугу, використаних при титруванні порції латексу, яка містить одиницю маси латексних частинок; ρ_l – густина латексу; r_l – радіус глобул.

Таким чином, поверхнева щільність заряду латексних структур пропорційна потенціалу глобул, концентрації емульгатора і власних йонногенних груп полімерних ланцюжків.

Щодо загальних умов і закономірностей утворення ЙЕВ у процесах селективної флокуляції вугілля, то висновки, зроблені в підрозділі 3.4., повною мірою стосуються латексних флокулянтів. Тут також компенсація поверхневого заряду однієї із взаємодіючих фаз сприятиме прояву в зоні контакту йонно-електростатичних сил притягання. Це може бути досягнуто або вилученням із поверхні глобул захисного шару емульгатора, або специфічною адсорбцією на вугільній поверхні йонів, що мають заряд, однойменний із зарядом протийонів ПЕШ.

Умовами виникнення між вугіллям і латексом H -зв'язків є наявність в обох фазах полярних функціональних груп, що містять електронегативні атоми типу A (C, O, N, S). Вони зв'язуються з протонами водню у вигляді комплекс-донорів $RA-H$, а також акцепторів типу BR' , де B – також електронегативні атоми, а R, R' – вуглеводневі радикали. У формуванні міжмолекулярних водневих зв'язків типу $RA-H \dots BR'$ беруть участь, з одного боку, карбоксильні групи полімерного ланцюжка або емульгатора латексу, а з іншого – кисневі функціональні групи вугілля. При цьому механізм формування H -зв'язків між йонами емульгатора (типу солей СЖК та диспропорційної каніфолі) і вугільною поверхнею можна уявити за схемою, наведеною на рис. 4.9.

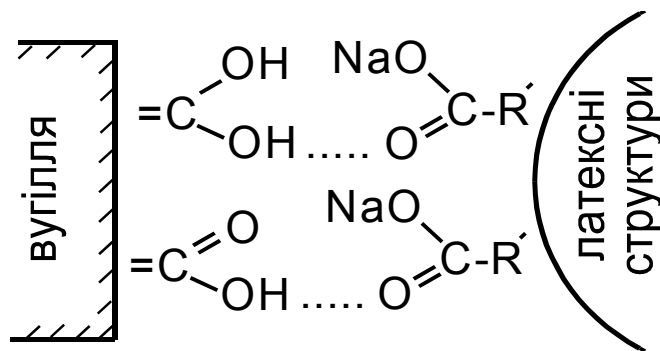


Рис. 4.9. Механізм утворення H -зв'язків між йонами емульгатора та вугільною поверхнею.

Механізм виникнення H -зв'язків латексу з вугільною поверхнею за рахунок власних карбоксильних груп полімерного ланцюжка аналогічний наведеному. Кількість H -зв'язків визначається не тільки концентрацією полярних груп, але й ступенем їхньої дисоціації. Максимальна кількість цих зв'язків виникає при відсутності дисоціації функціональних груп типу $RA-H$ (донорів протонів водню) і, навпаки, при наявності дисоціації молекул типу BR' (акцепторів). Міцність окремого H -зв'язку визначається протоно-донорною здатністю комплексу $RA-H$ і протоно-акцепторною в комплексі BR' , які, у свою чергу, залежать від електричного дипольного моменту цих структур [131]. Чим полярніша молекула, тим більшою є міцність H -зв'язків. Сумарна міцність H -зв'язків визначається природою полярних груп, їхньою концентрацією і ступенем дисоціації у водному середовищі.

Як зауважувалося, помітне місце серед промислових синтетичних латексів належить бутадієновим, бутадієн-стирольним, бутадієн-метил-вініл-піридиновим латексам. Наявність у полімерному ланцюжку латексу бутадієнового фрагменту $-CH=CH-$ з подвійним зв'язком обумовлює принципову можливість взаємодії глобул з вугільною поверхнею за місцем цього зв'язку. При цьому імовірним є прояв сил переносу заряду. Крім того, не виключена можливість розриву подвійного $C=C$ -зв'язку і реалізація хімічного зв'язку «вугілля-латекс» за механізмом реакцій приєднання.

Ненасиченість $C-C$ -зв'язків в аліфатичних і ароматичних сполуках сприяє виникненню в зоні контакту «вугілля-латекс» хімічних π -зв'язків, а наявність полярних груп – виникненню полярних ковалентних хімічних зв'язків за донорно-акцепторним механізмом. Латекси з рівномірним розподілом електронної щільності між вуглецевими атомами полімерного ланцюжка, макромолекули яких не містять полярних функціональних груп, мають знижену флокуляційну здатність до вугілля. Останнє положення узгоджується з правилом Дебройна-Гувінка, згідно з яким міцність адгезійного контакту тим вища, чим менша різниця в полярності адгезиву й субстрату.

З метою дослідження особливостей формування адгезійних зв'язків «вугілля-латекс» нами проведені дослідження вуглелатексних комплексів методом ІЧ-спектроскопії [132]. Як флокулянт у цій серії випробувань був використаний латекс БС-30Ф зі співвідношенням вихідних мономерів бутадієн/стирол = 70/30 та емульгатором – натрієвими і калієвими милами СЖК і диспропорційної каніфолі. За даними [133], цей латекс має найкращі технологічні показники при селек-

тивній флокуляції вугілля. Об'єктами досліджень були марки донецького та кузнецького вугілля. Отриманні спектри вугілля, латексів та їх комплексів наведені на рис. 4.10.

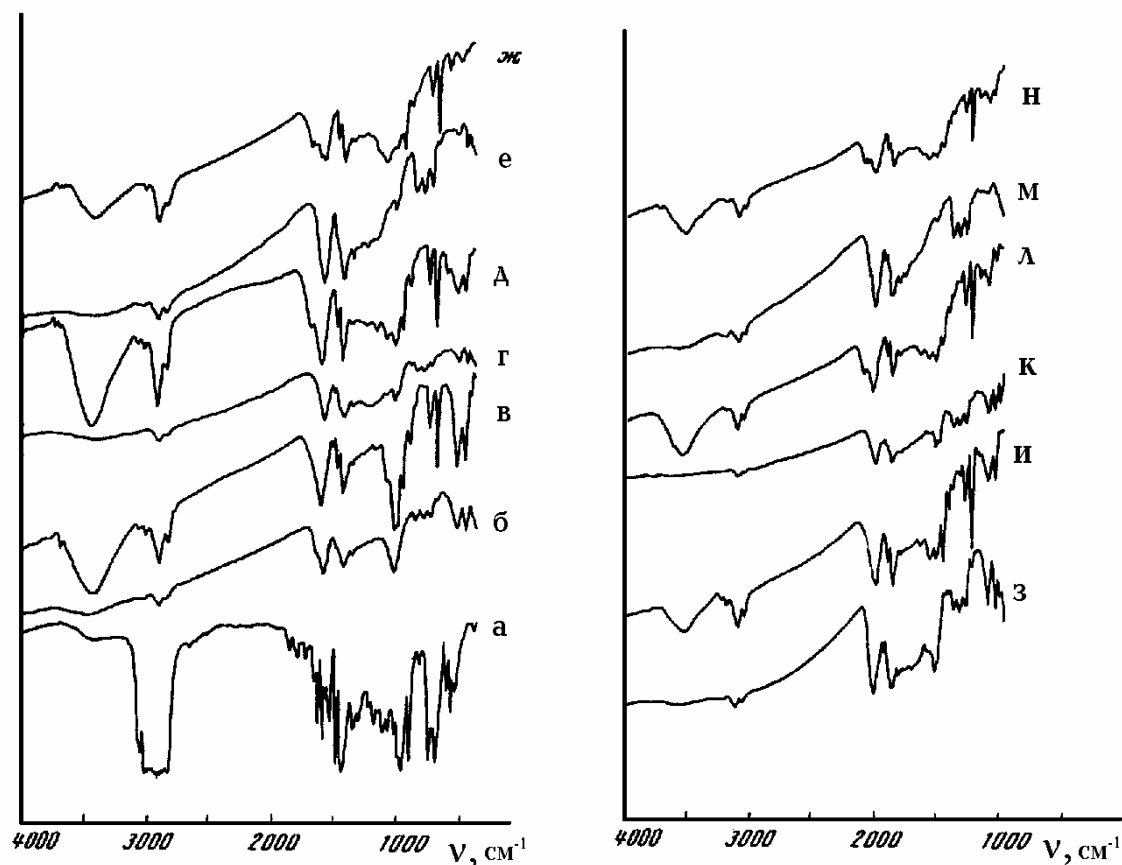


Рис. 4.10. ІЧ-спектри вуглелатексних комплексів та їх компонентів:

а – латекс; б – кузнецьке вугілля марки Г; в – комплекс латекс-кузнецьке вугілля Г; г – донецьке вугілля Г; д – комплекс латекс-донецьке вугілля Г; е – донецьке вугілля Ж; ж – комплекс латекс-донецьке вугілля Ж; з – кузнецьке вугілля К; и – комплекс латекс-кузнецьке вугілля К; к – донецьке вугілля К; л – комплекс латекс-донецьке вугілля К; м – донецьке вугілля ПС; н – комплекс латекс-донецьке вугілля ПС.

Характер змін у спектрі адгезійного комплексу вугілля марки Г з латексом (рис. 4.10, а-г) дозволяє припустити, що при контакті вугілля з латексом має місце їх взаємодія за місцем подвійного зв'язку $C=C$. Про це свідчать зміни інтенсивності піків поглинання при 3070, 355, 310, 967 і 910 cm^{-1} , що пов'язуються з валентними і деформаційними коливаннями CH -груп у фрагментах $-CH=CH-$ [125]. Це підтверджує і зміщення піку при 1640 cm^{-1} , який має місце в спектрі латексу (валентні коливання зв'язків $C=C$ у структурі $-CH=CH-$), до 1620 cm^{-1}

у спектрах вуглелатексних комплексів. Останнє вказує на прояв сил переносу заряду, тобто у міжфазній зоні фрагменти $-CH=CH-$ беруть участь в утворенні комплексів зарядів [100].

Зникнення піків при 1870, 1820, 1800 і 1750 cm^{-1} , обумовлених валентними коливаннями груп $C=O$, може бути пов'язане зі взаємодією емульгатора і кисневих функціональних груп на вугільній поверхні. При цьому можливе утворення H -зв'язків між вказаними групами, внаслідок чого зменшуються частоти коливань груп $C=O$ і вони «переховуються» під інтенсивним поглинанням вугілля. Саме так можна пояснити зникнення піків при 1550, 1350, 1310 і 1070 cm^{-1} , присутніх у спектрі латексу.

Характер змін у спектрах вугілля марки К Донецького і Кузнецького басейнів, донецького вугілля марок Ж і ПС з латексом (див. рис. 4.10) відповідає змінам у спектрах вугілля марки Г. При цьому специфічні взаємодії «вугілля-латекс» для марки Ж виявляються менш яскраво, ніж для інших.

Таким чином, спектральні дослідження підтверджують, що факторами, які підвищують ефективність адгезійного зв'язку «вугілля-латекс», є сили хімічної природи. Особливою умовою для агрегаційної ефективності латексу, виявленою методом ІЧ-спектроскопії, є наявність у макромолекулі латексу подвійних $C=C$ -зв'язків, що може бути покладено в основу критеріїв підбору латексних реагентів для процесу селективної флокуляції.

Для більш глибокого вивчення механізму утворення адгезійних вуглелатексних комплексів нами проведені калориметричні дослідження теплоти змочування донецького вугілля згаданими вище латексами [134]. Оскільки латекси є водними дисперсіями каучукових глобул та їх сумарний тепловий ефект включає енергії взаємодій з вугільною поверхнею води та глобул, у таблиці 4.3 наведені дані змочування вугілля водою.

Таблиця 4.3. – Інтегральна теплота змочування вугілля латексами, (Дж/м²)

Реагент	Марка вугілля				
	Г	Ж	К	П	А
Вода	3,28	6,10	6,32	6,51	6,95
Латекс ПС-100	3,39	6,32	7,15	7,30	7,64
Латекс БС-50	4,65	9,29	10,94	9,55	8,02
Латекс БС-30Ф	4,95	9,61	11,43	10,09	8,29
Латекс СКД-1С	5,30	10,67	12,57	11,60	8,71

Інтегральна теплота змочування вугілля латексними глобулами може бути визначена як різниця між сумарною теплотою змочування і теплотою змочування того ж вугілля водою.

Отримані дані показують, що теплота змочування будь-якої марки вугілля зростає в певних реагентів: вода – латекс ПС-100 – латекс БС-50 – латекс БС-30Ф – латекс СКД-1С. Ця послідовність латексів відповідає зростанню в них бутадієнового фрагменту – від нуля у латекса ПС-100, до 99 % у латекса СКД-1С. За інших рівних умов теплота змочування і робота адгезії латексів стосовно вугілля є функцією вмісту в них бутадієнового фрагменту. Це може бути зумовлено, як указано вище, наявністю ненасиченого С=С-зв'язку в цьому фрагменті. Крім того, наявність у полімерному ланцюжку латексу СКД-1С метакрилевої кислоти створює умови для виникнення водневих ланцюжків між її карбоксильними групами та кисневими групами вугільної поверхні. Можна зробити висновок, що латекси з йоногенними групами в полімерних ланцюжках і подвійними С=С-зв'язками в бутадієнових фрагментах мають підвищену адгезійну здатність до вугільної поверхні. Це також підтверджують дані технологічних досліджень.

Отримані дані свідчать, що теплота змочування вугілля латексом ПС-100 несуттєво відрізняється від теплового ефекту на чистій воді. Це вказує на низьку адгезійну здатність стосовно вугілля глобул полістирольного латексу, а також узгоджується з даними наших лабораторних досліджень, згідно з якими флокуляція вугілля латексом ПС-100 майже не відбувається. Це явище пов'язане з повною компенсацією зарядів і рівномірним розподілом електронної щільності за всіма вуглецевими атомами макромолекул полістиролу.

З аналізу даних, наведених у таблиці 4.3, витікає, що залежності теплоти змочування бутадієновими і бутадієн-стирольними латексами від ступеня хімічної зрілості вугілля з екстремумом – максимумом в області вугілля марки К – мають екстремальний характер. Зростання теплового ефекту змочування вугілля марок Г-Ж-К зумовлено зростанням їхньої гідрофобності, що відповідає правилу фаз Дебройна-Гувінка. Зростаюча гідрофобність вугілля марок Г-Ж-К є передумовою посилення його взаємодії зі згаданими латексами як гідрофобними колоїдами.

Зниження теплоти змочування високометаморфізованого вугілля марки Т і антрациту пов'язане зі змінами в їх надмолекулярній структурі, а також з різким посиленням адсорбційного потенціалу внаслідок збільшення їхньої мікропористості. Останнє спричиняє зростання адсорбції на поверхні вугільних частинок йонів емульгатора і, як наслідок, їх гідрофілізацію та зниження міцності адезійного

зв'язку «вугілля-латекс». Саме це і фіксується зі зменшенням теплоти змочування вугілля високих стадій метаморфізму.

У цілому результати проведених досліджень показують, що адгезійна міцність вуглелатексних комплексів тим вища, чим більший вміст у глобулах бутадієнового мономеру. Латекси з рівномірним розподілом електронної щільності між вуглецевими атомами полімерного ланцюжка мають низьку флокуляційну здатність до вугілля. Адгезія латексів до вугілля зростає з підвищенням вмісту в полімері йонногенних груп. Максимальна міцність вуглелатексних комплексів досягається на вугіллі середнього ступеня метаморфізму.

У зв'язку з високою жорсткістю латексних глобул, поведінку яких у суспензії можна порівняти з твердою фазою, можливість прояву дифузійного механізму адгезійного зв'язку «вугілля-латекс» обмежена. З тієї ж причини обмеженим є прояв і механічної адгезії. Крім того, водне середовище практично виключає електростатичну взаємодію за рахунок кулонівських зарядів. Залишається відкритим питання про надмолекулярну складову адгезії. Реалізація надмолекулярного адгезійного зв'язку може відбуватися шляхом взаємопроникнення структурних фрагментів (сегментів) макромолекул глобул і вугілля в зоні їхнього контакту. Таке проникнення можливе, наприклад, за рахунок мікроброунівського руху сегментів надмолекулярних утворень латексних глобул та вугілля.

4.4. «Місточковий» механізм утворення вуглелатексних мікрофлокул

Вугільні частинки (у результаті вибіркового адгезійного закріплення на них зкоагульованих латексних структур) утворюють мікрофлокули, розміри яких визначаються такими факторами: витратами флокулянта, міцністю адгезійного комплексу «вугілля-латекс», когезійною міцністю латексних структур, гідродинамічним режимом перемішування суспензії.

При невеликих витратах (до 50 г/т) флокулянта полімерної речовини бракує для утворення коагуляційних структур, унаслідок чого спостерігається закріплення на окремих вугільних частинках індивідуальних латексних глобул. Гідрофобізація вугільної поверхні глобулами дещо підвищує ефективність флоатації. Тут латекси виконують функцію класичних реагентів-збирачів, підвищуючи імовірність виникнення флоатаційного комплексу. Але низька концентрація глобул у суспензії не дозволяє модифікувати всю поверхню вугільних частинок.

Збільшення концентрації флокулянта спричиняє утворення зкоагульованих полімерних структур, які після закріплення на вугільній поверхні утворюють «місточкові» зв'язки між вугільними частинками. При цьому «місточкові» зв'язки мають надглобулярну організацію (НГО), тобто складаються із скоагульованих між собою глобул.

Зауважимо, що НГО «місточкових» зв'язків при латексній коагуляції суттєво відрізняється від таких самих зв'язків при флокуляції водорозчинними полімерами. Остання відбувається завдяки зв'язуванню вугільних частинок місточками ниткоподібних макромолекул [135]. Якщо ефективність дії водорозчинних флокулянтів залежить від ступеня деструкції полімерної речовини (молекулярної маси), конформації макромолекул (глобулярна чи фібрилярна) і міцності зв'язку «полімер-тверда частинка», то ефективність латексних місточків з НГО визначається кількістю і крупністю глобул у зкоагульованій структурі, а також міцністю адгезійних і когезійних зв'язків «вугілля-латекс» та «глобула-глобула».

Кількість глобул у «місточковому» зв'язку визначається витратами флокулянта, від яких залежить не тільки довжина зв'язків, але і їх кількість на одну вугільну частинку. Збільшення витрат латексу зумовлює зростання довжини й кількості «місточкових» зв'язків у мікрофлокулі. У свою чергу, ріст довжини зкоагульованих ланцюжків супроводжується збільшенням розмірів флокул, а зростання числа зв'язків – підвищенням міцності флокул. При високих витратах латексного флокулянта має місце значне підвищення зольності мікрофлокул і пов'язане з цим зменшення селективності розділення. Причиною цього є механічне захоплення мінеральних частинок у просторову сітку багаточисельних полімерних «місточкових» зв'язків між вугільними зернами, а також часткова гідрофобізація мінеральної компоненти. В останньому випадку гідрофобізовані мінеральні частинки захоплюються в мікрофлокули за механізмом, який розглядався раніше для вугільних зерен.

Міцність вуглелатексних флокул залежить від міцності зв'язків типу «вугілля-латекс» та «глобула-глобула». Перші описані в підрозділі 4.3, другі можна розглядати з позицій явища аутогезії. Максимальна міцність аутогезії «глобула-глобула» досягається при зникненні перехідних граничних шарів. У цьому випадку має місце повна коалесценція і міцність зазначеного зв'язку визначається когезією полімерної речовини [136].

У полімерах існує два типи когезійних зв'язків – сили головних валентностей та міжмолекулярні сили. Перші обумовлюються інтен-

сивністю хімічних зв'язків, які «зшивають» макромолекули поперечними місточками. У балансі когезійних міжмолекулярних сил виокремлюють ван-дер-ваальсові та водневі зв'язки [137].

Когезійні характеристики полімерів чутливі до їхньої хімічної природи, зокрема до вмісту в них функціональних груп. Згідно з [138], при введенні в молекули вуглеводнів гідроксильних, карбонільних та карбоксильних груп енергія когезійних зв'язків збільшується, відповідно, з 8-25 до 20-60, 11-30 та 22-35 кДж/моль. Довжина й конформація макромолекули визначають різну когезійну міцність полімеру. При збільшенні довжини ланцюжків когезія зростає. Максимальна когезія досягається при 600-800 ланках у макромолекулі. Когезія також залежить від щільності упаковки ланцюжків, наявності бокових груп (сегментів). Наявність бокових груп збільшує відстань між макромолекулами, що, у свою чергу, знижує когезію. Суттєво впливає на когезію надмолекулярна організація полімеру. Найбільшу когезію забезпечують сферолітові та фібрилярні структури.

Міцність аутогезії залежить від жорсткості глобул. Латекси з жорсткими глобулами мають низький рівень пластичних деформацій у коагульованих структурах, що зменшує сумарну поверхню контакту. Пружні деформації, що виникають при цьому, знижують міцність флокул унаслідок внутрішніх напруг у латексних структурах. Крім того, у жорстких глобулах різко знижується інтенсивність дифузійних процесів. Таким чином, зростаюча жорсткість латексних глобул негативно впливає на міцність мікрофлокул.

Важливе теоретичне та практичне значення мають дослідження впливу на селективну флокуляцію латексами електроповерхневих властивостей вугілля та його агрегатів. У роботі [62] показано, що зі збільшенням концентрації в суспензії латексу відбувається значне зниження абсолютної величини електрохімічного потенціалу частинок вугілля всього метаморфічного ряду і, навпаки, різке підвищення потенціалу мінеральних частинок. Обидва явища сприяють підвищенню селективності розділення. Для розвитку цього напрямку роботи нами проведені дослідження електрокінетичних властивостей зфлокульованих вугільних зерен, а також їхнього впливу на технологічні показники процесу флокуляції. Експерименти проведені на марках донецького вугілля із використанням як флокулянта найбільш ефективного латексу БС-30Ф. При цьому методом електроосмосу (рис. 4.11), а також вимірюванням величин водневого показника водовугільних суспензій та їх фільтратів (метод суспензійного ефекту) при різних значеннях витрат латексу (табл. 4.4) встановлено, що вугілля марки Г має позитивний, а інші марки – негативний знак за-

ряду поверхні та ζ -потенціалу флокул (допускаючи, що знаки загального та дзета-потенціалів співпадають).

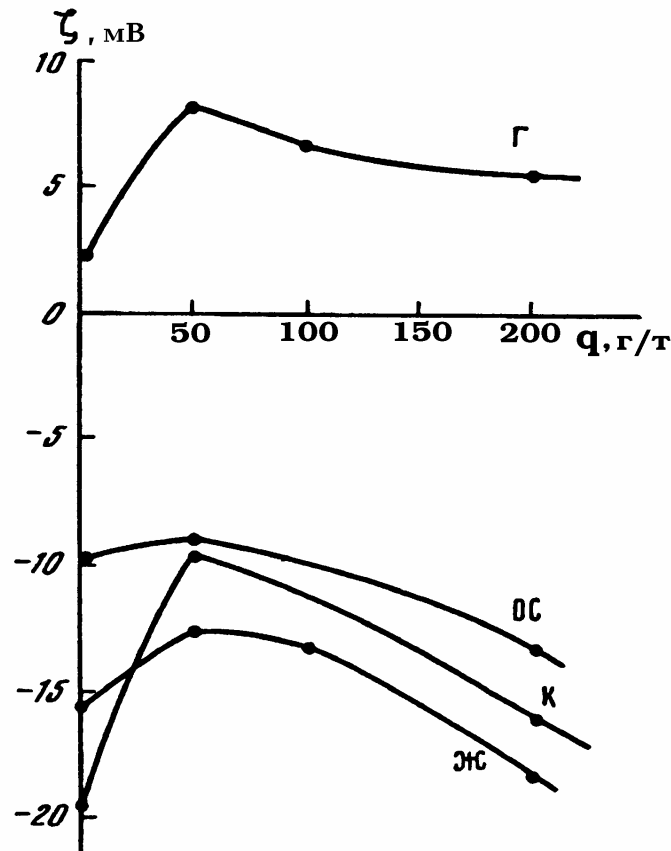


Рис. 4.11. Криві залежності електрокінетичного потенціалу флокульованного вугілля від витрат латексного флокулянта.

Як видно з рис. 4.11, залежно від знаку заряду вугільної поверхні зростання витрат латексу по-різному впливає на ζ -потенціал зфлокульованного вугілля. Для флокул вугілля марки Γ (позитивний знак заряду поверхні) максимум спостерігається при $q = 50$ г/т. Для вугілля з негативним зарядом поверхні ζ -потенціал спочатку падає, досягаючи мінімуму при 50 г/т, а потім зростає. Ці особливості можна пояснити у тому випадку, якщо прийняти до уваги наявність у суспензії емульгатора латексу, який знаходиться в йонізованому вигляді. Йонізація відбувається за рівнянням:



де R – вуглеводневий радикал.

Таблиця 4.4. – Залежність величин pH водовугільних суспензій та їх фільтратів від витрат латексу

Марка вугілля	pH_c / pH_f при витратах латексу, г/т				Знак заряду поверхні
	0	50	100	200	
Г	5,0/5,4	5,7/6,1	5,9/6,2	6,2/6,9	+
Ж	2,6/2,8	2,8/2,9	2,8/2,9	2,8/2,9	-
К	2,2/2,4	2,7/2,8	-	2,8/2,8	-
ПС	2,3/2,3	2,9/3,0	-	3,2/3,4	-

Це положення відповідає даним, наведеним у таблиці 4.4. Як видно, збільшення показника pH середовища внаслідок гідролізу відбувається при $q = 50$ г/т і змінюється несуттєво при подальшому зростанні витрат флокулянта. Початкова специфічна адсорбція аніонів $RCOO^-$ на поверхні вугільних флокул марки Г стосовно витрат латексу 50 г/т та подальше стиснення дифузійного шару ПЕШ за рахунок йонів натрію спочатку спричиняють збільшення ζ -потенціалу як частини зростаючого електричного потенціалу поверхні, а потім його зменшення у зв'язку зі стисненням дифузійного шару ПЕШ. Цей механізм є подібним до впливу індиферентного електроліту на значення ζ -потенціалу.

У випадку ж вугільних флокул марок Ж, К і ПС з негативним зарядом поверхні, у першу чергу, спостерігається стиснення ПЕШ за рахунок дії йонів натрію, однакових за знаком із протонами-протийонами, а також зменшення ζ -потенціалу. При цьому протони переходять з дифузійного до адсорбційного шару і починають виконувати роль потенціалвизначальних йонів. За цих умов стає можливою адсорбція аніонів емульгатора на поверхні вугільних флокул. Останнє зумовлює зростання ζ -потенціалу як частини загального потенціалу

У таблиці 4.5 наведені результати технологічного експерименту селективної флокуляції зразків вугілля латексом БС-30Ф з подальшою флотацією продукту флокуляції. Незалежно від марки вугілля спостерігається тенденція до зростання зольності відходів флотації та виходу флотоконцентрату зі збільшенням витрат флокулянта. Порівняння даних таблиць 4.4 і 4.5 показує відсутність чіткого кореляційного зв'язку між змінами електричного потенціалу зфлокульованного вугілля та технологічними показниками продуктів флокуляції. Для пояснення цього факту використані дані мікроскопічних досліджень структури вуглелатексних флокул.

Таблиця 4.5. – Результати технологічних випробувань селективної флокуляції вугілля латексом

Марка вугілля	Витрати латексу, г/т	Продукти флотаційного розділення			
		Концентрат		Відходи	
		Вихід, %	Зольність, %	Вихід, %	Зольність, %
Г	0	88,4	9,5	11,6	70,1
	50	89,4	9,7	10,8	72,8
	100	90,9	10,5	9,1	76,5
	200	92,3	11,4	7,7	77,3
Ж	0	89,6	9,1	10,4	71,5
	50	91,0	9,8	9,0	74,4
	100	92,2	10,3	7,8	78,5
	200	93,1	10,9	6,9	79,3
К	0	85,0	8,5	15,0	73,1
	50	86,1	8,9	13,9	75,8
	100	87,5	9,5	12,5	79,0
	200	88,3	9,9	11,7	80,7
ПС	0	86,2	9,4	13,8	70,8
	50	87,6	9,9	12,4	74,3
	100	88,7	10,5	11,3	76,0
	200	89,2	10,7	10,8	77,6

На рис. 4.12 наведена фотографія зони контакту вугільних частинок у флокулі. Відстань, на якій знаходяться зв'язані ланцюжком латексних глобул вугільні зерна, складає 80-150 нм. Вона перевищує ефективну зону дії йонно-електростатичних сил відштовхування, що виникають при перекритті дифузійних шарів ПЕШ поверхні вугільних частинок [139]. Таким чином, довжина ланцюжків латексних глобул при вказаних витратах флокулянта (50-200 г/т) забезпечує контакт вугільних зерен на відстанях, які перевищують зону дії зазначених сил.

Одержані результати мають важливе теоретичне й практичне значення. Вони дозволяють у подальшому теоретично обґрунтувати найменші витрати латексу, які забезпечують селективну флокуляцію вугілля. Ці мінімальні витрати визначаються такою довжиною ланцюжків латексних глобул, завдяки якій відстань між вугільними частинками дорівнює або несуттєво перевищує подвійний радіус дії йонно-електростатичних сил відштовхування.

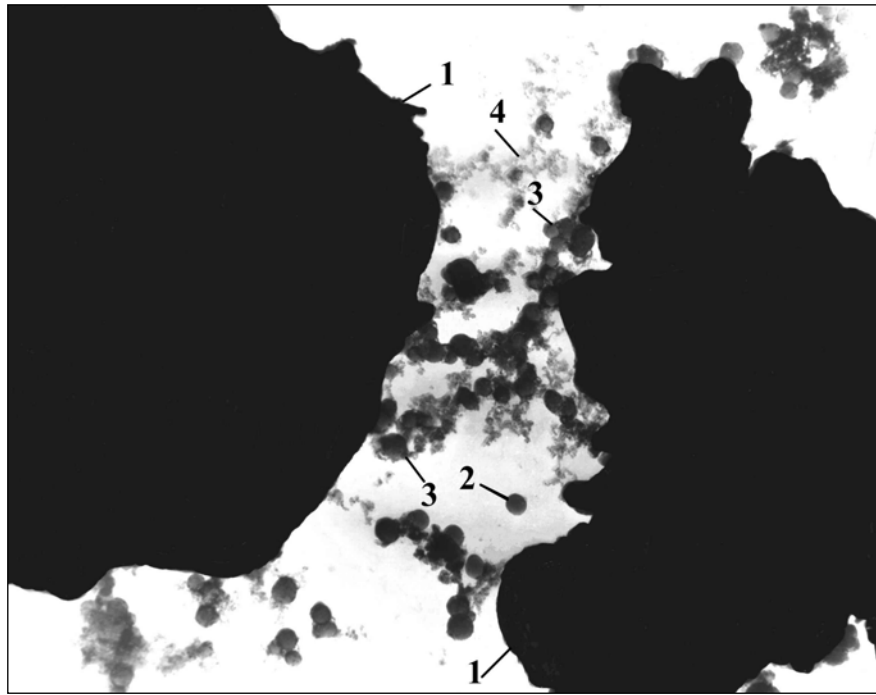


Рис. 4.12. Фрагмент вуглелатексного комплексу, $\times 45\ 000$ [62]:
 1 – вугільні частинки; 2 – латексна глобула;
 3 – ланцюжок глобул; 4 – емульгатор.

4.5. Теоретичне обґрунтування раціональних меж витрат латексу

Дослідження показали, що серед великої кількості технологічних чинників, які впливають на ефективність процесу селективної флокуляції, найважливішими є витрати латексного флокулянта [62, 129, 140]. При недостатній кількості флокулянта різко знижується вихід концентрату і якість продуктів флотації за рахунок втрати тонких вугільних фракцій з відходами, при його надлишку спостерігається забивання латексним коагулятом жолобів, трубопроводів, робочих поверхонь сит вакуум-фільтрів, грохотів та іншого устаткування.

Більшість досліджень цього параметра має частковий, емпіричний характер. Рекомендовані раціональні межі витрат латексного флокулянта знаходяться в широких межах – від 50-100 [129] до 300-400 г/т [62] і погано ув'язуються з їх специфічними колоїдно-хімічними характеристиками та властивостями флокульованого матеріалу і не мають достатнього теоретичного обґрунтування.

Виходячи з вищевикладеного, виконана теоретична оцінка раціональних меж витрат латексного флокулянта. При цьому ставилася задача отримання аналітичної залежності, що пов'язує цей параметр з

основними властивостями флокулянта і збагаченого матеріалу. Задача розв'язувалася в два етапи – спочатку визначалася раціональна довжина латексних ланцюжків між вугільними частинками, а потім здійснювався вивід аналітичного виразу для витрати латексного флокулянта.

4.5.1. Визначення раціональної довжини латексних ланцюжків

Об'єктом селективної флокуляції латексами є водні суспензії вугільних шламів, представлені в основному частинками крупністю менше 50-100 мкм. Подібні гетерогенні системи розглядаються в колоїдній хімії як грубодисперсні, яким властиві ознаки істинно колоїдних структур. Так, на поверхні вугільних частинок у воді формується подвійний електричний шар йонів (ПЕШ), поведінка яких у суспензії описується з точки зору теорії стійкості гідрофобних колоїдів (теорії ДЛФО) [139]. Згідно з цією теорією, агрегативна стійкість водовугільної суспензії визначається результатом сумісної дії міжмолекулярних ван-дер-ваальсових сил притягання та йонно-електростатичних сил відштовхування між однойменно зарядженими вугільними частинками [139]. Залежно від балансу цих сил у зоні контакту виникає або позитивний розклинюючий тиск, що перешкоджає коагуляції вугільних частинок, або негативний, сприяючий цій коагуляції.

Вираз для сумарної енергії взаємодії двох вугільних частинок крупністю більше 1 мкм (радіус яких суттєво перевищує товщину дифузного шару ПЕШ) і потенціалом поверхні в декілька десятків мілівольт має вигляд:

$$U_p = U_{эл} + U_m = \frac{64 \cdot c \cdot R \cdot T}{\chi} \cdot \gamma^2 \cdot \exp(-2 \cdot \chi \cdot h) - \frac{A}{h^3}, \quad (4.9)$$

де $U_{эл}$ – енергія йонно-електростатичної взаємодії; U_m – енергія міжмолекулярної ван-дер-ваальної взаємодії; c – концентрація в суспензії електроліту, що визначає характеристики ПЕШ; χ і γ – параметри, залежні від заряду вугільних частинок і протяжності ПЕШ; R – газова постійна; T – абсолютна температура; A – константа Гамакера.

Як витікає з рівняння (4.9), залежність $U(h)$ для $U_{эл}$ має експоненціальний характер, а для U_m – зворотно степеневий. У зв'язку з цим сумарна залежність $U_p(h)$ має складний характер.

Типовий приклад залежності $U_p(h)$ наведений на рис. 4.13 [141]. Як видно, на малих відстанях (десяті частки нанометра) між частинками виникає притягання, що обумовлює необоротну їх коагуляцію в первинному енергетичному мінімумі. На середніх відстанях ($h \approx 1-100$ нм) між вугільними частинками виникає електростатичний бар'єр відштовхування, на великих – вторинний енергетичний мінімум, обумовлений тим, що степена функція (U_M) спадає значно повільніше, ніж експонента ($U_{эл}$). У результаті між частинками виникає дальня взаємодія – притягання. Частинки при цьому фіксуються на відстані $h_{вм}$, що відповідає вторинному енергетичному мінімуму. У роботі [141] акцентується на тому, що в більшості випадків $h_{вм} \approx 100$ нм і, як видно з рис. 4.13, перевищує подвоєний радіус дії йонно-електростатичних сил відштовхування.

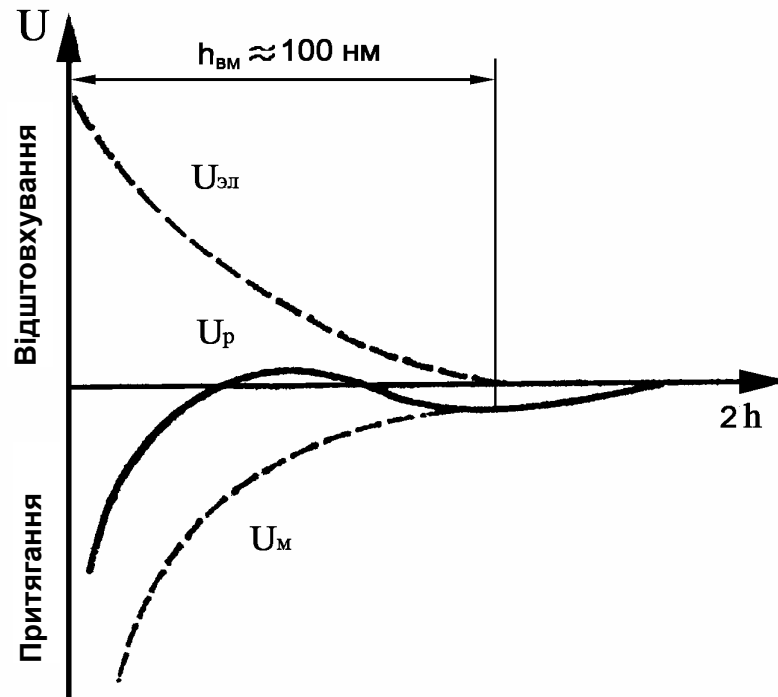


Рис. 4.13. Криві потенційної енергії взаємодії двох частинок залежно від відстані між ними.

Необоротна коагуляція вугільних частинок можлива лише при зникненні (або істотному зниженні) енергетичного бар'єру відштовхування за рахунок стиснення ПЕШ при збільшенні концентрації електроліту-коагулянту. Подібний метод агрегації не ефективний, оскільки, по-перше, не забезпечує вибіркової коагуляції тільки вугільних частинок, по-друге, вирізняється високими витратами реагентів-електролітів.

Дальня коагуляція частинок у вторинному мінімумі також не ефективна, тому що не вирізняється високою вибірковістю по відношенню до вугільних частинок. Крім того, просторові коагуляційні структури, що утворюються, нестійкі й легко руйнуються в турбулентних потоках суспензії.

Усе це свідчить про необхідність застосування флокуляційного методу агрегації частинок, який вирізняється селективністю й відносно високою міцністю флокул.

Як відомо, вибіркова агрегація вугільних частинок у флокули забезпечується за рахунок полімерних місточків, що складаються з латексних глобул (рис. 4.14, а). При цьому витрати флокулянта визначатимуться числом латексних ланцюжків, а також їхньою довжиною.

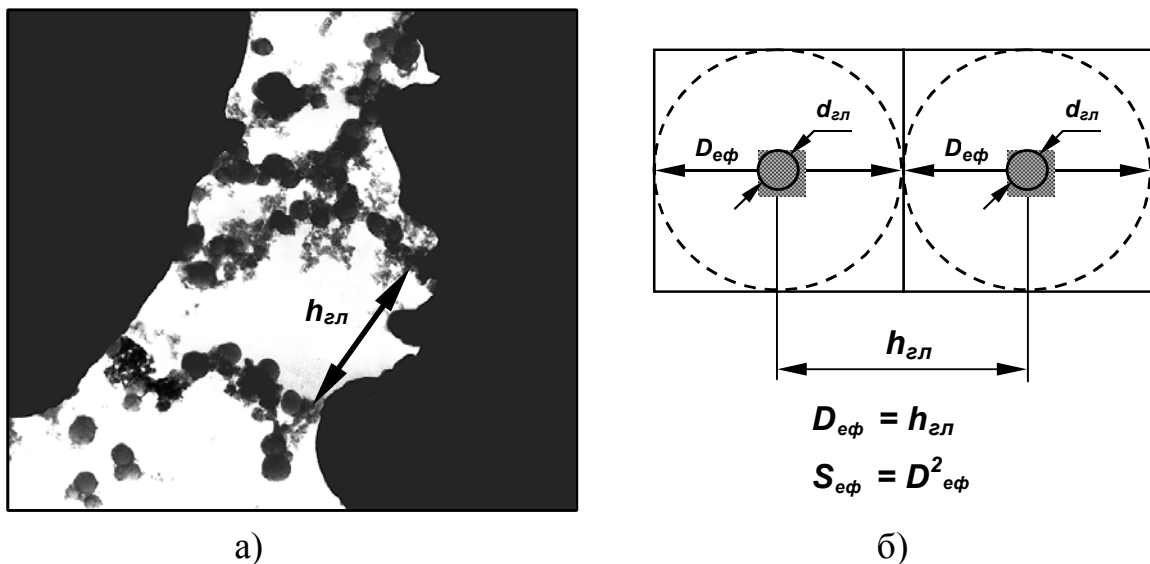


Рис. 4.14. Особливості формування вуглелатексних структур: а – фрагмент електронної мікрофотографії вуглелатексного комплексу ($\times 45000$) [62]; б – визначення ефективного діаметра та площі латексної глобули.

Виходячи з уявлень про вторинний енергетичний мінімум на кривих $U_p(h)$, довжина латексних ланцюжків-місточків $L_{\text{ц}}$ повинна бути не менше $h_{\text{вм}}$. Якщо $L_{\text{ц}} \geq h_{\text{вм}}$, то енергія зв'язку двох вугільних частинок латексним ланцюжком доповнюється енергією дальнього притягання частинок, що знаходяться у вторинному мінімумі. Якщо $L_{\text{ц}} < h_{\text{вм}}$, то енергія зв'язку вугільних частинок ослабляється за рахунок виникнення між ними електростатичних сил відштовхування.

Отже, для отримання стійких флокуляційних структур необхідно виконувати умову $L_{\text{ц}} \geq h_{\text{вм}}$, тобто $L_{\text{ц}} \geq 100$ нм. Оскільки тонкі

вугільні частинки володіють певною шорсткістю і висота виступів і западин на їх поверхні може досягати, згідно з [141], декількох десятків нанометрів, то оптимальна довжина латексних ланцюжків повинна знаходитися в межах $L_{\text{ц}} = (1-3) \cdot h_{\text{ем}} = 100-300$ нм.

Таким чином, оптимальні витрати латексного флокулянта повинні забезпечувати середню довжину полімерних містків між вугільними частинками в межах 100–300 нм. Більша довжина містків є недоцільною, оскільки вона не тільки не збільшує енергію зв'язку вугільних частинок у флокулі, але й, навпаки, ослабляє її. Це пов'язано з тим, що на великих відстанях зникає вторинний енергетичний мінімум і, відповідно, дальня взаємодія між частинками.

4.5.2. Аналітичний вираз для визначення раціональних витрат латексного флокулянта

Для визначення витрат латексного флокулянта $Q_{\text{фл}}$, крім довжини його ланцюжків, необхідно знати їх загальну кількість у мікрофлокулах. Останнє зводиться до визначення ступеня покриття латексними ланцюжками вугільної поверхні визначеної питомої площі.

Вивчення фотографій вуглелатексних комплексів, одержаних у роботі [62] за допомогою електронної мікроскопії при збільшеннях $\times 20000-60000$, показує, що середня відстань між окремими латексними містками $h_{\text{гл}}$ у площині вугільної поверхні в середньому складає близько 1 мкм (див. рис. 4.14, а). Уведемо поняття «ефективного діаметра глобули $D_{\text{еф}}$ » як діаметра ділянки вугільної поверхні, за яку «відповідальна» латексна глобула, що закріпилася на цій поверхні (див. рис. 4.14, б). Як впливає з геометричних побудов, наведених на рис. 4.14 (б), $D_{\text{еф}} = h_{\text{гл}}$. У цьому випадку площу квадрата $S_{\text{еф}} = D_{\text{еф}}^2$ можна вважати «ефективною» площею латексної глобули» (або ланцюжка).

Загальну кількість глобул, що припадають на одиницю маси вугілля, можна визначити з виразу:

$$N = \frac{S_{\text{nut}}}{S_{\text{еф}}} \cdot \frac{L_{\text{ц}}}{d_{\text{гл}}}, \quad (4.10)$$

де S_{nut} – питома поверхня вугілля, м²/кг; $d_{\text{гл}}$ – середній діаметр латексних глобул, м; $L_{\text{ц}}$ – довжина латексного ланцюжка, м; $S_{\text{nut}}/S_{\text{еф}}$ – кількість латексних ланцюжків; $L_{\text{ц}}/d_{\text{гл}}$ – кількість глобул у ланцюжку.

Таким чином, витрати флокулянта $Q_{\text{фл}}$ (у кг на тону вугільного шламу) складуть:

$$Q_{\text{фл}} = 1000 \cdot N \cdot V_{\text{гл}} \cdot \rho_{\text{фл}}, \quad (4.11)$$

де $V_{\text{гл}}$ – об'єм глобули; $\rho_{\text{фл}}$ – густина флокулянта.

Підставимо вираз (4.10) в рівняння (4.11) і розкриємо величини $V_{\text{гл}}$ і $S_{\text{еф}}$:

$$Q_{\text{фл}} = 1000 \cdot \frac{S_{\text{нут}}}{D_{\text{еф}}^2} \cdot \frac{L_{\text{ц}}}{d_{\text{гл}}} \cdot \frac{\pi \cdot d_{\text{гл}}^3}{6} \cdot \rho_{\text{фл}}. \quad (4.12)$$

Після перетворень маємо:

$$Q_{\text{фл}} = \frac{1000 \cdot \pi}{6} \cdot \frac{S_{\text{нут}} \cdot L_{\text{ц}} \cdot d_{\text{гл}}^2}{D_{\text{еф}}^2} \cdot \rho_{\text{фл}}. \quad (4.13)$$

Як уже встановлено вище, $L_{\text{ц}} = 100\text{-}300$ нм; $D_{\text{еф}} = 1$ мкм; $S_{\text{еф}} = D_{\text{еф}}^2$. Діаметр латексних глобул змінюється в межах $d_{\text{гл}} = 10\text{-}200$ нм [64]. При бутадієн-стиролових латексах $d_{\text{гл}} = 40\text{-}80$ нм.

Отже, для практичних розрахунків $Q_{\text{фл}}$ за рівнянням (4.13) необхідно знайти аналітичний вираз для $S_{\text{нут}}$ початкового вугілля.

Для визначення $S_{\text{нут}}$ скористаємося рівнянням сумарної характеристики крупності Розіна-Раммлера. У роботах [142, 143] наголошується, що саме це рівняння є найбільш прийнятним для оцінки розподілу за крупністю дроблених і подрібнених продуктів – зливів млинів, класифікаторів, різних шламових матеріалів і т. і.

Рівняння сумарної характеристики крупності Розіна-Раммлера «по мінусу» має вигляд:

$$R^- = 1 - e^{-b \cdot x^n},$$

де R^- – вихід зерен менше діаметра x . Так, вихід елементарного класу крупною від x до $x + dx$ складе:

$$dR^- = (1 - e^{-b \cdot x^n})' dx.$$

В одиниці маси матеріалу густиною ρ_{yz} об'єм елементарного класу становитиме:

$$\frac{dR^-}{\rho_{yz}} = \frac{(1 - e^{-b \cdot x^n})' dx}{\rho_{yz}}$$

Для одного зерна кубічної форми об'єм дорівнює x^3 , а поверхня – $6x^2$. У цьому випадку число зерен в елементарному класі становитиме

$$dN = \frac{dR^-}{\rho_{yz} \cdot x^3},$$

а поверхня зерен:

$$dS = \frac{6x^2 \cdot dR^-}{\rho_{yz} \cdot x^3} = \frac{6 \cdot dR^-}{\rho_{yz} \cdot x}$$

Питома поверхня зерен S_{num} у класі крупніша x_1 і дрібніша x_2 складе:

$$S_{num} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{6}{\rho_{yz}} \cdot \frac{(1 - e^{-b \cdot x^n})' dx}{x} = \frac{6 \cdot 10^6 \cdot b \cdot n}{\rho_{yz}} \int_{x_1}^{x_2} x^{(n-2)} \cdot \exp(-b \cdot x^n) dx \quad (4.14)$$

Підставимо вираз (4.14) в рівняння (4.13):

$$Q_{\phi_l} = \frac{1 \cdot 10^9 \cdot \pi \cdot \rho_{\phi_l} \cdot L_u \cdot d_{zl}^2 \cdot b \cdot n}{D_{e\phi}^2 \cdot \rho_{yz}} \cdot \int_{x_1}^{x_2} x^{(n-2)} \cdot \exp(-b \cdot x^n) dx \quad (4.15)$$

Як видно, вираз (4.15) містить співмножник у вигляді певного інтеграла з підінтегральною функцією, що не має стандартного рішення. Рішення цього інтеграла в символьному вигляді в програмі MathCAD [144] можливе тільки для $n = 1$, тобто при матеріалах, які характеризуються прямими лініями на подвійній логарифмічній сітці з кутом нахилу $\alpha \approx 45^\circ$.

Інші загально визнані математичні пакети Mathematica і Maple дають символьне рішення інтеграла у вигляді складного набору спеціальних математичних функцій, які через свою складність і громіздкість не мають практичного значення [145, 146].

Таким чином, найприйнятнішим є рішення зазначеного інтеграла в чисельному вигляді. Крім того, це рішення в трьох вказаних математичних програмах має повністю ідентичні результати.

На рис. 4.15. показано алгоритм розрахунку витрат латексного флокулянта в програмі MathCAD. Розрахунки виконувалися для вугілля з такими характеристиками: крупність 0,1–100 мкм; густина $\rho_{\text{уг}} = 1400 \text{ кг/м}^3$; $b = 0,02$; $n = 1$. Характеристики флокулянта – бутадієн-стиролового латексу БС-30Ф виробництва Воронежського заводу СК – були такими: густина $\rho_{\text{фл}} = 950 \text{ кг/м}^3$; діаметр глобул $d_{\text{гл}} = 50 \text{ нм}$; $D_{\text{эф}} = 1 \text{ мкм}$.

Дифференцирование суммарной характеристики крупности
(по Розину-Раммлеру)

$$\frac{d}{dx} (1 - e^{-b \cdot x^n}) \rightarrow b \cdot x^{\frac{n}{x}} \cdot \frac{n}{x} \cdot \exp(-b \cdot x^n) \quad \text{simplify} \quad b \cdot x^{(n-1)} \cdot n \cdot \exp(-b \cdot x^n)$$

Численное интегрирование:
Решение интеграла численным методом

$$a := 1 \cdot 10^{-7} \quad d := 100 \cdot 10^{-6} \quad b := 0.02 \quad n := 1.0$$

$$I := \int_a^d \frac{b \cdot x^{(n-1)} \cdot n \cdot \exp(-b \cdot x^n)}{x} dx \quad I = 0.138$$

Нахождение удельной поверхности материала:

$$\rho := 1400 \text{ - плотность угля}$$

$$S := \frac{1 \cdot 6 \cdot 10^6}{\rho} \quad S := \frac{1 \cdot 6 \cdot 10^6}{1400} \quad S = 592.092 \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}$$

Нахождение рационального расхода латексного флокулянта, Q, кг/т

$$d := 50 \cdot 10^{-9} \text{ - диаметр латексных глобул}$$

$$L := 100 \cdot 10^{-9} \text{ - длина латексных цепочек}$$

$$\rho := 950 \text{ - плотность флокулянта}$$

$$D := 1 \cdot 10^{-6} \text{ - эффективный диаметр глобулы}$$

$$Q := \frac{1000 \pi S \cdot d^2 \cdot L \cdot \rho}{D^2 \cdot 6} \quad Q = 0.074 \frac{\text{кг}}{\text{т}}$$

Рис. 4.15. Послідовність розрахунку витрат латексного флокулянта у програмі MathCAD.

На рис. 4.16 наведена залежність $Q_{фл}(d_{гл})$, отримана за допомогою програми MathCAD на підставі виразу (4.15), при різних значеннях довжини латексних містків $L_{ц}$.

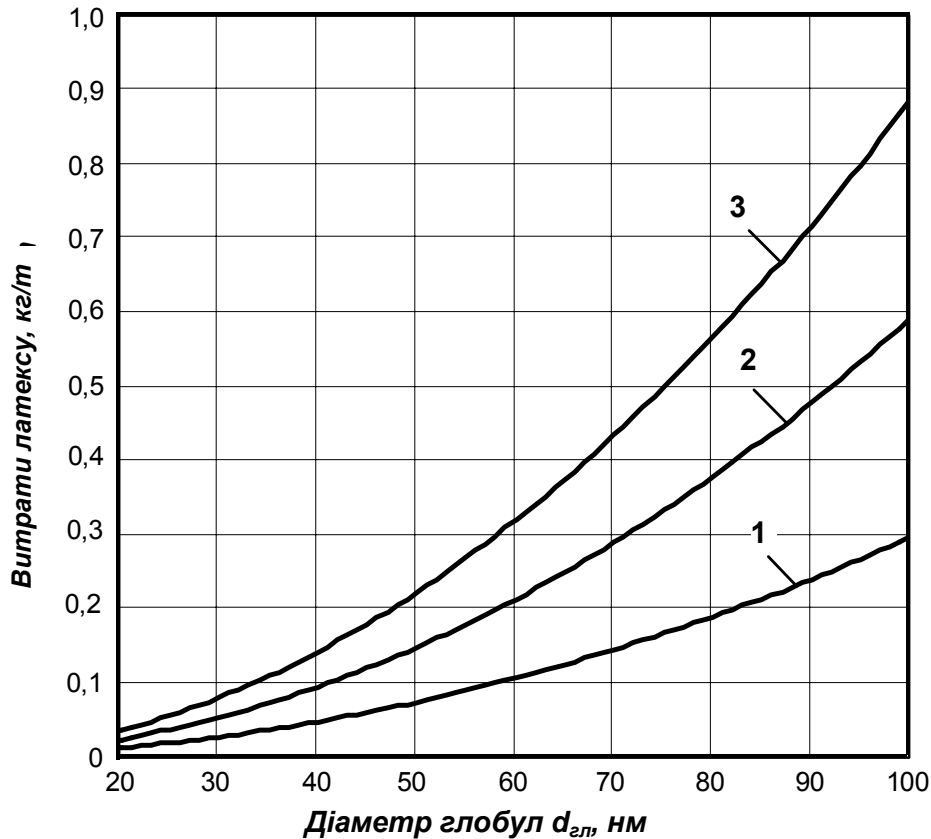


Рис. 4.16. Теоретична залежність $Q_{фл}(d_{гл})$ при різній довжині латексних місточків:
1 – 100 нм; 2 – 200 нм; 3 – 300 нм.

Визначені на основі даних рис. 4.16. оптимальні витрати флокулянта БС-30Ф при різній довжині латексних ланцюжків наведені в таблиці 4.6.

Таблиця 4.6. – Оптимальні витрати флокулянта БС-30Ф

Довжина латексних ланцюжків, нм	100	200	300
Оптимальні витрати флокулянта, г/т	75-80	150-160	220-230

Знайдені теоретичні значення $Q_{фл}$ узгоджуються з експериментальними, які для подібних початкових параметрів знаходяться в межах 100-250 г/т.

Результати виконаних теоретичних досліджень можна сформулювати в таких тезах:

1. Колоїдно-хімічні властивості синтетичних латексів суттєво впливають на їх флокулюючу здатність при селективній агрегації тонкодисперсного вугілля.

Найважливішими з цих властивостей є такі:

- питома міжфазна поверхня і крупність глобул, що визначаються умовами емульсійної полімеризації;

- розподіл емульгатора між полімерною і водною фазами, структурованість і насиченість адсорбційних шарів, що залежить від природи полімеру та ПАР, їхньої концентрації у водній фазі, значення *критичної концентрації міцелоутворення* (ККМ) та *гідрофільно-ліофільного балансу* (ГЛБ) емульгатора;

- абсолютна величина і знак заряду поверхні глобул, які залежать від природи вихідних мономерів і емульгаторів, умов полімеризації, адсорбційної насиченості пристінних глобулярних шарів;

- ступінь гідратації поверхні глобул, що визначається товщиною граничних гідратних шарів.

2. Виходячи з проведеного теоретичного аналізу, можна сформулювати основні вимоги до латексних флокулянтів:

- висока адгезійна активність глобул до вугільної поверхні; пептизуюча дія емульгатора на мінеральний компонент вугілля;

- полідисперсність полімерної фази з переважанням крупних глобул;

- оптимальна концентрація в полімерних ланцюжках власних йоногенних та інших полярних груп;

- ненасиченість адсорбційних шарів емульгатора на поверхні глобул;

- застосування йоногенних емульгаторів з високими значеннями ККМ та ГЛБ, а також зниженою піногенеруючою здатністю;

- низька в'язкість латексів;

- нетоксичність компонентів латексних систем;

- висока стабільність властивостей та стійкість при транспортуванні та зберіганні.

3. Уведення у водовугільну суспензію латексного флокулянта призводить до часткової десорбції емульгатора з поверхні глобул. Десорбція емульгатора спричиняє зменшення сумарного поверхневого заряду глобул і зниження висоти йонно-електростатичного бар'єру відштовхування. Таким чином, в об'ємі суспензії створюються умови

для коагуляції глобул між собою, а також їх взаємодії з вугільними частинками. Швидкість цих процесів визначається числом та ефективною зіткнень типу «глобула-глобула» і «глобула-вугільна частинка». Для пари «вугільна частинка-глобула» найчастіше має місце *інерційний механізм зіткнень*, а для латексних глобул, які мають розмір, менший або близький до внутрішнього масштабу турбулентності λ_0 , – *турбулентний дифузійний*.

4. 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.

5. Формування і 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 у зоні їх контакту. Дифузія відбувається за рахунок мікроброунівського руху сегментів, що, у свою чергу, призводить до витіснення рідкої фази із зазору між глобулами та поступового “розмивання” границі розділу між скоагульованими глобулами. У зоні контакту можливе часткове об'ємне відновлення балансу міжмолекулярних сил, характерних для макромолекул глобул, з утворенням перехідних шарів, які підвищують міцність латексних структур.

6. Латекси з рівномірним розподілом електронної щільності між атомами вуглецю полімерного ланцюжка мають низьку адгезійну здатність до вугілля. Адгезія латексів до вугілля зростає з підвищенням вмісту в полімері йонногенних груп. Міцність адгезії на межі контакту «вугілля – латекс» тим вища, чим більший вміст у глобулах бутадієнового мономера.

Наявність у полімерному ланцюжку латексу бутадієнового фрагменту $-CH=CH-$ з подвійним зв'язком обумовлює принципову можливість взаємодії глобул з вугільною поверхнею за місцем цього зв'язку. При цьому імовірним є прояв сил переносу заряду. Крім того, існує можливість розриву подвійного $C=C$ -зв'язку і реалізація хімічного зв'язку «вугілля-латекс» за механізмом реакцій приєднання. Ненасиченість $-C-C$ -зв'язків в аліфатичних і ароматичних сполуках сприяє виникненню в зоні контакту «вугілля-латекс» хімічних π -зв'язків, а наявність полярних груп – виникненню полярних ковалентних хімічних зв'язків за донорно-акцепторним механізмом. Наявність на поверхні вугільних частинок і латексних глобул полярних

функціональних груп з електронегативними атомами є передумовою виникнення в зоні контакту водневих зв'язків.

7. Міцність і розміри вуглелатексних флокул визначаються такими факторами: витратами флокулянта, міцністю адгезійного комплексу «вугілля-латекс», когезійною міцністю латексних структур, гідродинамічним режимом перемішування суспензії. При невеликих витратах (до 50 г/т) латекси виконують функцію класичних реагентів-збирачів, підвищуючи імовірність виникнення флотаційного комплексу. Збільшення концентрації флокулянта спричиняє утворення зкоагульованих полімерних структур, які після закріплення на вугільній поверхні утворюють «місточкові» зв'язки між вугільними частинками. При цьому «місточкові» зв'язки мають надглобулярну організацію. Ефективність латексних місточків визначається кількістю й крупністю глобул у зкоагульованій структурі, а також міцністю адгезійних і когезійних зв'язків «вугілля-латекс» та «глобула-глобула».

8. Мінімальні витрати латексного флокулянта, які забезпечують селективну флокуляцію вугілля, визначаються такою довжиною ланцюжків латексних глобул, завдяки якій відстань між вугільними частинками дорівнює або несуттєво перевищує подвійний радіус дії йонно-електростатичних сил відштовхування цих частинок.

9. Для досягнення максимальної міцності вуглелатексних комплексів довжина латексних ланцюжків, які зв'язують вугільні частинки у флокулі, повинна становити 100-300 нм, що відповідає відстані другого енергетичного мінімуму кривих потенційної енергії взаємодії вугільних частинок. При довжині латексних місточків менше 100 нм можливе ослаблення зв'язків між вугільними частками у флокулі за рахунок посилення в зоні контакту йонно-електростатичних сил відштовхування. При довжині зв'язків більше 100-300 нм у зоні контакту зникають дальні взаємодії (притягання) вугільних частинок у вторинному потенційному мінімумі за рахунок міжмолекулярних ван-дер-ваальсових дисперсійних сил. Зменшення цієї довжини і витрат латексного флокулянта можна досягти введенням у водовугільну суміш реагентів-електролітів, які знижують електрокінетичний або загальний потенціал вугільної поверхні.

10. Отриманий аналітичний вираз дозволяє теоретично оцінити оптимальні межі витрат флокулянта залежно від властивостей вихідного вугілля, колоїдно-хімічних характеристик вживаного синтетичного латексу і довжини місточкових зв'язків. Розроблено алгоритм розрахунку оптимальних витрат латексного флокулянта у програмі MathCAD з урахуванням зазначених характеристик.

5. МЕХАНІЗМ СЕЛЕКТИВНОЇ ФЛОКУЛЯЦІЇ ВУГІЛЛЯ МАСЛАМИ

5.1. Дослідження властивостей масляних реагентів як флокулянтів

Масляні флокулянти – вуглеводневі рідини, які за своїми технологічними параметрами повинні відповідати ряду вимог, найважливішими з яких є:

- гідрофобність, стійкість до гідратації та розчинення;
- висока поверхнева активність, селективність дії на органічну фазу вугілля, інактивність по відношенню до мінеральної складової вугілля;
- висока адгезія до олеофільних ділянок вугільної поверхні не тільки за рахунок фізичної адсорбції, але й інших більш міцних зв'язків;
- значний рівень когезійної міцності, який визначається характером та інтенсивністю міжмолекулярних взаємодій усередині реагенту;
- висока аутогезія плівок флокулянта;
- нетоксичність (особливо для вуглеводнів нафтового походження), недефіцитність та низька вартість (особливо для вторинних масел).

Найбільш повне уявлення про адгезійні та когезійні характеристики масел дають їх фізико-хімічні властивості. На динаміку окремих стадій та результатів флокуляції суттєво впливають в'язкість та густина, груповий хімічний склад, наявність та склад активних функціональних груп масляних реагентів.

Параметр в'язкості визначає повноту плівочного розподілу реагенту на вугільній поверхні, що є вирішальним фактором утворення міцного адгезійного контакту.

Високов'язкі адгезиви погано диспергуються, ефективність їхнього розтікання по вугільній поверхні невелика. У результаті сумарна поверхня контакту «вугілля-реагент» та швидкість процесу агрегації знижується. Для забезпечення достатнього рівня технологічної ефективності високов'язкі адгезиви вимагають підвищених витрат.

Реагенти з малою в'язкістю, забезпечуючи високий ступінь покриття вугільної поверхні маслом, одночасно різко знижують ефективність флокулоутворення, що проявляється в зменшенні швидкості агрегації та крупності мікрофлокул. Оптимальні значення в'язкості масел встановлюються в кожному конкретному випадку експериментально.

Густина масляного реагенту впливає в основному на процес його диспергування (див. п. 5.2), елементарний акт зустрічі вугільних

зерен та крапель флокулянта (п. 3.3), а також на густину та щільність готових мікрофлокул.

Важливу роль відіграє груповий хімічний склад адгезиву. Можна виділити такі основні групи хімічних сполук, які суттєво впливають на процес селективної флокуляції вугілля маслами та його результати: парафінові, нафтеніві та ароматичні вуглеводні. Зазначені хімічні сполуки в масляних реагентах присутні як окремо, так і у вигляді гібридних сполук із високомолекулярною, широко розгалуженою структурою [150, 151]. Перша група вуглеводнів утворює масляну та смолисту фракції масел, друга є складним комплексом ароматичних, ароматично-нафтенівих кілець з боковими парафіновими або парафіно-нафтенівими ланцюжками, які утворюють важкі смоли та асфальтени.

Масляна фракція являє собою в основному суміш парафінових, нафтенівих та ароматичних вуглеводнів і надає флокулянту текучість та рухливість.

Смоли – високов'язкі рідини, високомолекулярні речовини складного складу з перевагою конденсованих ароматичних структур. Вони обумовлюють високу поверхневу активність реагентів.

Асфальтени – найбільш високомолекулярні сполуки в складі реагентів і можуть розглядатися як узагальнені гібриди макромолекул смол. Асфальтени забезпечують високу адгезійну активність масляних флокулянтів. Як показують наші дослідження, з перерахованих груп хімічних речовин найбільш яскраво проявляють себе в процесі селективної флокуляції ароматичні сполуки. Причиною цього є їх висока спорідненість з аналогічними ароматичними структурами вугільної поверхні. Особливу роль тут відіграє явище компланарності ядер та ненасиченість ароматичних С-С зв'язків у цих ядрах.

Суттєво впливає на ефективність адгезійного закріплення масляного реагенту на вугільній поверхні характер та концентрація у вуглеводневій рідині поверхнево-активних функціональних груп, особливо кисневих. Активно взаємодіючи з аналогічними структурами на вугільній поверхні, вони роблять значний внесок у баланс сил на межі «адгезив-субстрат», що проявляється у суттєвому підвищенні міцності та вибіркості адгезійних зв'язків «вугілля-реагент».

Практика показує, що як масляні флокулянти можуть застосовуватися різноманітні вуглеводневі рідини: нафтопродукти, продукти вуглехімії та масложирових виробництв, вторинні масла та ін. [8]. Різні адгезиви мають широку гамму фізико-хімічних властивостей, що є

передумовою успішного вирішення задачі вибору раціональних адгезійних пар «вугілля-масляний флокулянт».

Реагенти-нафтопродукти характеризуються багатотонажним виробництвом, а їх компоненти – порівняно низьким класом небезпеки для людини. Основні характеристики цих реагентів наведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1. – Основні характеристики масляних реагентів з нафти [8]

Реагент	Густина при 20°C, г/см ³	В'язкість		Температура загустіння°C	Поверхневий натяг, ерг/см ²
		кінематична 50°C	умовна при 50°C		
Мазут М40	0,96–1,02	260 сСт	30	10 ^{*1} – 25 ^{*2}	30–37 (40°C)
Мазут М100	0,96–0,99	700 сСт	80	25 ^{*1} – 42 ^{*2}	24–33 (100°C)
Гас	0,82–0,86	2,0 сСт		-38	26–33(20°C)
ААР-1	0,85	2-3,5 сСт		25	
ААР-2	0,91	4 сСт		-30	
		кінематична 50°C	умовна при 50°C		
Дизельне паливо	0,9	36 ^{*3} сСт 1,5-8 сСт (20°C)	5-20 ^{*3}	-5 ÷ -55 (Дм:+10)	31(20°C)
Індустріальні масла	0,85–0,9	2,5–190 сСт	-8 ÷ -60		18–25 (20°C) дин/см

*¹ – мазути звичайні; *² – мазути з високопарафіністої нафти;

*³ – дизпаливо ДТ, ДМ.

Недоліком процесів масляної агрегації є велика дефіцитність масляних реагентів в умовах гострої енергетичної кризи в Україні. На нашу думку, перспективними є продукти переробки кам'яновугільної смоли коксохімічного виробництва, очищені від токсичних компонентів типу фенолів, піридину та його гомологів.

Як показують дослідження масляної грануляції [25, 104, 152], продукти коксохімічного виробництва характеризуються значною поверхневою активністю та адгезійною здатністю, вирізняються високою когезійною міцністю й здатністю до аутогезії. Як об'єкт дослідження нами були вибрані такі реагенти кам'яновугільного

походження, як обезфенолене масло, вбирне масло, друга антраценова фракція та пековий дистилят виробництва Авдієвського КХЗ. Крім того, були досліджені найбільш широко застосовувані в практиці вуглезабагачення технічні нафтопродукти – освітлювальний гас та реагент-збирач ААР-2. Найважливіші фізико-хімічні характеристики вибраних кам'яновугільних реагентів наведені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2. – Фізико-хімічні характеристики кам'яновугільних масел

Показники	Розмірність	Обезфенолене масло	Вбирне масло	Друга антраценова фракція	Пековий дистилят
Густина	кг/м ³	1030	1050	1100	1150
В'язкість кінематична при 25°C, ×10 ⁻⁶	м ² /с	3,1	19,8	35,2	43,4
Вміст води	%	1,0	0,6	1,3	1,5
Фракційний склад за об'ємом при температурі кипіння:					
до 210 °С	%	10,5	2,0	8,5	1,0
230 °С	%	30,0	4,5	-	-
270 °С	%	80,0	68,0	26,0	20,0
300 °С	%	98,0	94,0	-	-
360 °С	%	-	-	63,0	44,0

Крім визначення густини, в'язкості, вмісту води і фракційного складу, для якісної оцінки кам'яновугільних масел нами були проведені дослідження їх методом ІЧ-спектроскопії в діапазоні хвильових чисел 400-4000 см⁻¹. Як видно з рис. 5.1, ІЧ-спектри досліджуваних продуктів мають смугу поглинання в області 2800-3000 см⁻¹, що вказує на наявність $CH_3 - CH_2 -$ і CH -груп парафінових ланцюгів, а також смугу при 3030-3050 см⁻¹, яка свідчить про присутність водню, зв'язаного з атомом вуглецю в стані SP^2 -гібридизації в ароматичних або циклопарафінових (нафтонових) кільцях. Смуги, які відповідають валентним коливанням $C(SP^3)-H$ -груп (2850, 2920, 2950 см⁻¹) найбільш інтенсивні для зразків 1 та 2, тоді як інтенсивність валентних коливань $C_{ar} - H$ -груп (3030-3050 см⁻¹) зростає від зразка 1 до зразка 4. Співвідношення інтенсивностей смуг 3030-3050 і 2920-2950 см⁻¹ є критерієм

числа олефінових та ароматичних атомів водню [100]. Для досліджених продуктів ця величина оцінюється таким чином: зразок № 1 – 1,29; № 2 – 0,80; № 3 – 0,59; № 4 – 0,53.

Збільшення ступеня ароматичності вбік зростання порядкових номерів зразків від 1 до 4 підтверджується наявністю в ІЧ-спектрах продуктів сильних смуг у діапазоні $1460-1470\text{ см}^{-1}$. Зразок 4 має дві смуги $1580, 1600\text{ см}^{-1}$, а інші – одну смугу при 1600 см^{-1} , характерні для валентних коливань $C-C$ зв'язків ароматичних кілець. Наявність характеристичних смуг в області $1100-1200\text{ см}^{-1}$ свідчить про присутність у досліджуваних маслах гідроксильних OH -груп, зв'язаних з атомами вуглецю.

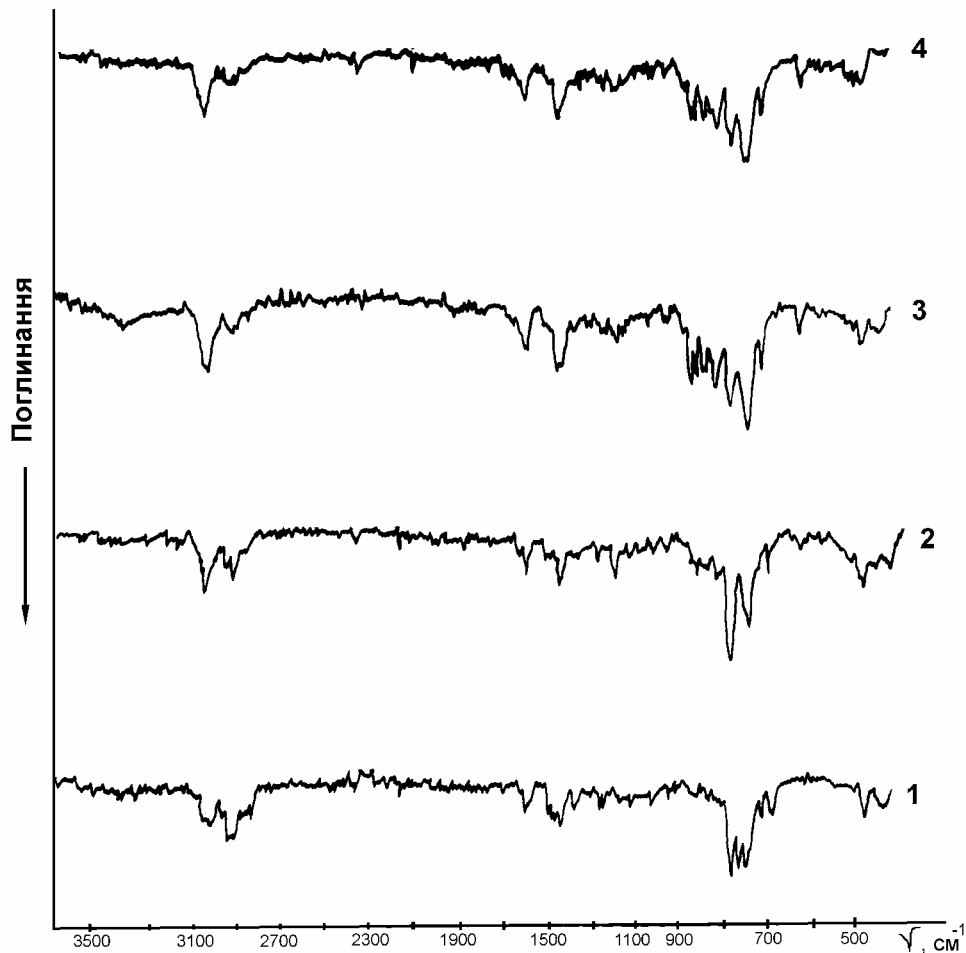


Рис. 5.1. ІЧ-спектри кам'яновугільних масел:
1 – обезфенолене масло; 2 – вбирне масло;
3 – друга антраценова фракція; 4 – пековий дистиллят.

Найбільш інтенсивні смуги поглинання в ІЧ-спектрах знаходяться в інтервалі хвильових чисел $900-700\text{ см}^{-1}$ та відповідають *СН*-групам конденсованих ароматичних сполук.

Таким чином, спектральний аналіз показує, що кам'яновугільні масла є сумішшю ароматичних вуглеводнів в основному дво-, три- і чотирикільчатих з переважанням аліфатичних *СН₂* – і *СН₃*-груп в обезфеноленому маслі та ароматичних – в інших продуктах.

За технічними умовами, держстандартами та спеціальною літературою [153, 154], обезфенолене масло характеризується підвищеним вмістом одно- і двоядерних ароматичних сполук (феноли, нафталін, його гомологи та ін.), а також аліфатичних сполук. Вбирне масло представлено в основному двоядерними ароматичними сполуками – нафталіном та його гомологами (до 40 %), ацетонафтенном (до 12 %), флуореном (до 6 %), дифенілом та ін. Друга антраценова фракція складається з дво-, три- та чотирикільчатих конденсованих ароматичних сполук типу нафталіну та його гомологів (до 5 %), антрацену (до 5 %), фенантрени (до 20-22 %) і карбазолу. Пековий дистилят приблизно на 90 % складається з ароматичних вуглеводнів, що мають від 3 до 6 конденсованих ядер.

У цілому проведені дослідження показали, що кам'яновугільні масла характеризуються невисокою густиною, але відносно великою в'язкістю, високим вмістом фракцій з температурою кипіння до $300-360^{\circ}\text{C}$. Для їхнього групового хімічного складу характерне зростання ступеня ароматичності в такому ряді: обезфенолене масло – вбирне масло – друга антраценова фракція – пековий дистилят. Це можна проілюструвати збільшенням густини, в'язкості й виходу висококиплячих фракцій у масел цього ряду. Специфічні особливості будови ароматичних кілець (компланарність, ненасиченість *С-С* зв'язків) обумовлюють високу активність кам'яновугільних масел до вугільної поверхні. Крім того, наявність *ОН*-груп у бічних ланцюжках підвищує імовірність виникнення водневих та диполь-дипольних зв'язків з полярними функціональними групами на вугільній поверхні. Технічні нафтопродукти типу гасу і ААР-2 характеризуються низькою густиною і в'язкістю, малим вмістом полярних груп і є типовими представниками аполярних реагентів. Порівняно з гасом реагент ААР-2 має більшу поверхневу активність, оскільки в його складі переважають низькокиплячі ароматичні сполуки.

5.2. Особливості механізму формування вуглемасляних флокул

Як зауважено раніше (див. п. 3.3), адгезійне закріплення масляного флокулянта на вугільній поверхні можливе за умови зіткнення його крапель з вугільними частинками в турбулентних потоках суспензії. Оскільки імовірність зіткнень визначається концентрацією в суспензії частинок вугілля та флокулянта, основною задачею початкової стадії процесу флокуляції є створення розвинутої поверхні розділу «вугілля-реагент». Переважання в твердій фазі тонких вугільних фракцій, що мають високу питому поверхню (1500-4000 см²/г), сприяє вирішенню цієї задачі. Іншим фактором є диспергування масляної фази. Інтенсивне турбулентне перемішування суспензії з масляним реагентом зумовлює значну силову дію вихрових потоків на всі її компоненти. При цьому відбувається спонтанне диспергування масла, тобто його емульгування. Відповідно до одного з найважливіших напівемпіричних постулатів теорії емульгування – правила «співвідношення об'ємів фаз» [155] – при перемішуванні системи з двох рідин дисперсійним середовищем стає та з них, об'єм якої є більшим. Оскільки масова та об'ємна концентрація водної фази в суспензії набагато вище відповідних концентрацій масляної фази, диспергування (емульгування) реагенту відбувається у воді з виникненням емульсії типу «масло у воді».

Збільшення кількості крапель у процесі емульгування реагенту можна описати такою залежністю [156]:

$$\frac{1}{N_t} = \frac{1}{N_\infty} \pm \left(\frac{1}{N_0} - \frac{1}{N_\infty} \right) \cdot \exp(-kt), \quad (5.1)$$

де N_t – число крапель емульсії в момент часу t ; N_0 – первинне (вихідне) число крапель ($N_0 \rightarrow 0$); N_∞ – число крапель реагенту в момент завершення процесу емульгування; k – константа, яка визначається експериментально.

Якщо емульсія монодисперсна, тобто представлена краплями одного розміру, то об'єм таких крапель у довільний момент часу t можна визначити за рівнянням:

$$V_t = V_0 - (V_0 - V_\infty) \cdot [1 - \exp(-kt)], \quad (5.2)$$

де V_0 – первинний об'єм масляного реагенту; V_∞ – об'єм емульсійної краплі масла в момент завершення емульгування; k – константа.

З рівняння (5.2) видно, що в процесі емульгування об'єм крапель масла повинен експоненційно зменшуватися до певного граничного значення V_∞ . За реальних умов диспергування масляного реагенту супроводжується виникненням полідисперсної емульсії. У цьому випадку маємо:

$$V_0 = \sum_{j=1}^K \sum_{i=1}^{N_j} V_{ij} . \quad (5.3)$$

Краплі масла за своєю формою подібні до сферичної, тому рівняння (5.3) можна представити в такому вигляді:

$$V_0 = \frac{\pi}{6} \cdot \sum_{j=1}^K \sum_{i=1}^{N_j} S_{ij} \cdot d_j , \quad (5.4)$$

де V_{ij} , S_{ij} – об'єм і площа поверхні i -тої краплі j -того розміру; d_j – діаметр краплі; N_j – число крапель j -того розміру; K – кількість класів крупності крапель масла.

Таким чином, сумарну питому поверхню диспергованої масляної фази S_{num} визначають:

$$S_{num} = \frac{1}{m} \cdot \sum_{j=1}^K \sum_{i=1}^{N_j} S_{ij} , \quad (5.5)$$

де m – маса флокулянта.

Ступінь диспергування, розмір емульсійних крапель масла і, відповідно, площа поверхні S_{num} визначаються багатьма факторами, а саме: геометричними та конструктивними особливостями змішувача, інтенсивністю перемішування, фізико-хімічними властивостями дисперсної фази та дисперсійного середовища і т. і. У роботі [156] наведено наближене кількісне співвідношення для змішувачів з мішалками імпульсного типу:

$$S_{num} = \left(\frac{B\delta}{n} \right)^{1/3} \cdot \frac{1}{D_{cm}} \exp \left[\frac{3,6 \cdot (\rho_c - \rho_m)}{\rho_c} \right] , \quad (5.6)$$

де n – частота обертання імпульса мішалки; $B\delta$ – критерій Вебера ($B\delta = \frac{D_M^3 \cdot n^2 \cdot \rho_c}{\sigma}$), що є відношенням зсувних сил до сил поверх-

невого натягу в системі; D_m – діаметр мішалки; D_{cm} – внутрішній діаметр змішувача; ρ_c – густина дисперсійного середовища (води); ρ_m – густина дисперсної фази (масла); σ – поверхневий натяг у системі «масло-вода».

Аналіз співвідношення (5.6) у застосуванні до диспергування масляної фази в процесі селективної флокуляції показує, що S_{num} крапель масла зростає зі збільшенням частоти обертання n та діаметра мішалки D_m , різниці густини води ρ_c та масляного реагенту ρ_m , а також при зменшенні діаметра змішувача D_{cm} і поверхневого натягу на межі «масло-вода».

Недоліком співвідношення (5.6) є неврахування тривалості турбулентного перемішування, а також в'язкості дисперсної фази та дисперсійного середовища. Емульгування супроводжується двома взаємопов'язаними процесами – диспергуванням об'ємної плівки реагенту та коалесценцією нових крапель. При цьому необхідна тривалість турбулентного перемішування визначатиметься співвідношенням швидкості цих процесів. Як показано в роботі [156], початковий етап емульгування характеризується максимальною швидкістю диспергування і супроводжується різким (протягом декількох секунд) зменшенням середнього діаметра емульсійних крапель. Подальше перемішування зумовлює відносно повільне наростання швидкості процесу коалесценції за рахунок зіткнень емульсійних крапель. Процес емульгування завершується при досягненні рівності швидкостей розглядуваних процесів, тобто динамічної рівноваги в системі. Як показує практика емульгування, тривалість перемішування є оптимальною в межах 1-5 хвилин.

Диспергування реагенту в процесі селективної флокуляції вугілля маслами відбувається в присутності твердої фази суспензії. Таким чином, взаємодія твердих частинок з краплями масла спричиняє збурення в рівноважному стані між процесами диспергування та коалесценції крапель масла. Зіткнення твердих часток з краплями масла знижує швидкість коалесценції цих крапель. Крім того, контактні взаємодії вугільних частинок з краплями масла супроводжуються закріпленням, тобто зв'язуванням вуглеводневої рідини вугільною фазою. У цих випадках має місце порушення динамічної рівноваги в системі емульсії. Згідно з фундаментальним законом протікання фізико-хімічних процесів (принципом Ле Шательє), при будь-якій зміні стану рівноваги в рівноважній оборотній системі рівновага зміщається вбік процесу, який компенсує збурення [157]. Оскільки емульгування

масляного реагенту у водовугільній суспензії супроводжується зв'язуванням нових крапель органічною масою вугілля, рівновага в системі зміщається вбік диспергування, що є наслідком збільшення швидкості й зменшення тривалості емульгування. Скорочення тривалості емульгування, у свою чергу, спричиняє суттєве зниження тривалості процесу флокуляції в цілому. Останнє положення узгоджується з експериментальними даними, а саме: сумарна тривалість селективної флокуляції, як ми встановили, може досягати 30-40 секунд без суттєвого погіршення якісних та кількісних показників процесу. Теоретичні розрахунки показують [156], що значення S_{num} дещо знижується при збільшенні співвідношення в'язкості дисперсної фази до в'язкості дисперсійного середовища. Іншими словами, чим вища відносна в'язкість масла у водовугільній суспензії, тим нижча ефективність його диспергування. Але ця закономірність може змінюватися на протилежну у випадку, коли досить висока в'язкість масла перешкоджатиме його коалесценції. У цьому випадку рівновага системи знову зміститься вбік процесу диспергування, тобто зростання числа крапель і збільшення поверхні S_{num} .

В'язкість масла суттєво впливає на тривалість процесу диспергування. Якщо вона досить велика, то проміжок часу, необхідний для емульгування масла, збільшується. У роботі [110] на основі аналізу рівняння Нав'є-Стокса отримано співвідношення, яке визначає тривалість диспергування краплі в'язкої рідини τ :

$$\tau \sim \frac{\rho \cdot d \cdot \gamma}{\sigma}, \quad (5.7)$$

де ρ – густина масла, що диспергується; d – первинний діаметр краплі масла; γ – в'язкість масла; σ – поверхневий натяг на межі «масло-вода».

Як видно з рівняння (5.7), за інших рівних умов час, необхідний для диспергування, збільшується пропорційно густині, в'язкості та крупності іхідних крапель масла. Якщо ж вуглеводнева рідина піддається дії турбулентних потоків водовугільної суспензії протягом часу меншого значення τ , то диспергування масла практично не відбувається, попри наявність необхідних умов.

Таким чином, інтенсивне турбулентне перемішування суспензії з вуглеводневою рідиною спричиняє емульгування останньої з виникненням розвинутої поверхні масляної фази в об'ємі суспензії. Наяв-

ність в останній твердій органічній масі вугілля сприяє пришвидшенню процесу диспергування масла.

Контактні взаємодії (зіткнення) крапель масла з вугільними зернами мають як спільні для обох різновидів селективної флокуляції закономірності (див. підрозділ 3.3), так і власні особливості. Специфічним явищем є так званий димпл – деформаційна хвиля, яка виникає при зближенні вугільного зерна і краплі масла на поверхні останньої [8]. Амплітуда флуктуацій димплу збільшується при негативному розклинюючому тиску. Подальше формування адгезійних комплексів «вугілля-масло» забезпечується при вибіркового змочуванні вугілля масляним реагентом у присутності водної фази. Умови цього змочування описують рівнянням Юнга:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{ум} - \sigma_{ув}}{\sigma_{мв}}, \quad (5.8)$$

де θ – крайовий кут змочування; $\sigma_{ум}$ – поверхневий натяг на межі «вугілля-масло»; $\sigma_{ув}$ і $\sigma_{мв}$ – поверхневий натяг на межі «вугілля-вода» і «масло-вода».

Площа адгезійного контакту залежить від ступеня спорідненості реагенту та вугільної поверхні. Неоднорідність цієї поверхні зумовлює появу енергетичних бар'єрів на межі між гідрофобними та гідрофільними ділянками. Гістерезис змочування, який при цьому виникає, утруднює контакти на межі «вугілля-масло». Однак, розвинута шорсткість поверхні вугільних зерен сприяє фактичному контакту адгезиву з субстратом, оскільки:

$$\cos \theta_u = k \cdot \cos \theta, \quad (5.9)$$

де k – коефіцієнт шорсткості (відношення фактичної площі поверхні до площі проекції на горизонтальну площину, $k > 1$). При досягненні рівноваги сил під час змочування енергію адгезії масляного флокулянта до вугільної поверхні можна оцінити за рівнянням Дюпре-Юнга, яке пов'язує поверхневий натяг на межі розділу фаз з роботою адгезії:

$$W_{ум} = \sigma_{мв}(1 + \cos \theta), \quad (5.10)$$

де $W_{ум}$ – робота адгезії масла до вугільної поверхні.

Але одного тільки змочування не достатньо для утворення міцного адгезійного зв'язку. Рівняння (5.8) та (5.10) характеризують змочування і адгезію як довершений факт, не розкриваючи їх механізмів.

У п. 3.4 нами докладно розглянуті закономірності виникнення адгезійних комплексів «вугілля-флокулянт».

Якщо явище абсорбції при змочуванні вугілля маслами або відсутнє, або слабо виражене, сумарний тепловий ефект процесу змочування визначається в основному зменшенням вільної енергії поверхні в результаті виникнення контакту «адгезив-субстрат». Отже, теплота змочування є найважливішою характеристикою адгезії вуглеводневої рідини до вугільної поверхні. Як і робота адгезії, інтегральна теплота змочування вимірюється кількістю енергії (роботи), віднесеної до одиниці поверхні ($\text{Дж}/\text{м}^2$) або (для дисперсних систем) до маси тіла з відомою питомою поверхнею ($\text{Дж}/\text{г}$). Для вивчення закономірностей адгезійного змочування піддослідного вугілля нами використано мікрокалориметр типу ДАК-1-1 (методика запозичена в роботі [158]). Результати досліджень наведені в табл. 5.3 [159].

Як бачимо, теплота змочування вугілля кам'яновугільними маслами зростає в такому ряду: пековий дистилят – друга антраценова фракція – вбирне масло – обезфенолене масло. При цьому більші значення теплот характерні для вугілля марок Г і Ж, які мають поверхневі карбоксильні й фенольні групи (див. табл. 3.4), а також вугілля марок ПС, яке згідно з [160], характеризується значним збільшенням адсорбційного потенціалу поверхні за рахунок мікропористості. Усі кам'яновугільні масла мають низьку теплоту змочування донецького вугілля марки К, що пов'язано з відсутністю на його поверхні кисневих функціональних груп. За інших рівних умов ефективність адгезійних взаємодій кам'яновугільних масел з вугіллям є функцією вмісту поверхневих кисневих груп. Наявність у кам'яновугільних маслах дифільних молекул гетерополярних сполук сприяє вирівнюванню полярності реагенту і вугільної поверхні, особливо окисненої. Це підвищує міцність адгезійного комплексу «вугілля-флокулянт».

Таблиця 5.3. – Інтегральна теплота змочування вугілля реагентами, $\text{Дж}/\text{м}^2$

Реагент	Марки вугілля					
	донецьке				кузнецьке	
	Г	Ж	К	ПС	Г	К
Обезфенолене масло	11,05	5,71	4,22	6,25	6,31	5,63
Вбирне масло	9,42	6,30	4,02	5,54	6,12	5,81
Друга антраценова фракція	4,89	4,00	2,81	3,91	4,26	3,87
Пековий дистилят	3,45	3,14	1,75	2,88	3,03	3,01
Гас освітлювальний	2,30	2,36	2,38	2,30	2,61	3,19
ААР-2	4,21	4,53	4,78	4,04	5,29	5,68

З таблиці 5.3 видно, що обезфенолені й вбирні масла більш ефективно взаємодіють з вугільною поверхнею, ніж флотаційні реагенти-збирачі. Так, наприклад, теплоти змочування донецького вугілля марки Г обезфеноленим і вбирним маслом у 4-5 разів вищі, ніж гасом, і в 2-2,5 раза вищі, ніж ААР-2. Технічні нафтопродукти типу гасу та ААР-2 в основному представлені парафіновими та нафтовими сполуками, які мають симетричну будову молекул, унаслідок чого електричний дипольний момент їх молекул практично дорівнює нулю. Отже, зі збільшенням концентрації на вугільній поверхні кисневих функціональних груп збільшується різниця в полярності контактуючих фаз і, відповідно, знижується міцність адгезійного зв'язку. Найнижчу ефективність адгезійних взаємодій з вугіллям має гас, хімічний склад якого вирізняється найбільш високим вмістом нафтових та парафінових сполук. Одночасно підвищений вміст у реагенті ААР-2 простих ароматичних сполук (до 75 %) зумовлює його більшу, ніж у гасу, ефективність взаємодії з вугіллям. Теплота змочування вугілля реагентом ААР-2 вища, ніж для другої антраценової фракції і пекового дистилляту, у складі яких переважають поліядерні (три- і більше) конденсовані ароматичні сполуки. Поліядерні сполуки на геометрично та енергетично неоднорідній поверхні вугілля не можуть розташовуватися з раціональною орієнтацією і, отже, енергія зв'язку в них менше, ніж в одно- або двоядерних ароматичних сполуках.

З метою більш глибокого вивчення закономірностей адгезії масел по відношенню до вугільної поверхні нами були проведені технологічні випробовування селективної флокуляції вугілля до і після його зберігання [7, 25]. Як базовий реагент було використано ароматизоване масло АМТ-300 виробництва Авдієвського КХЗ. Другий реагент являв собою суміш масла АМТ-300 та антраценової фракції II. Реагенти № 1 та № 2 відрізняються між собою ступенем полярності (рис. 5.2). Масло АМТ-300 має значний вміст ароматичних (смуги та піки поглинання 1950-1900, 1770, 1600, 900-700 cm^{-1}) та неароматичних (смуги та піки поглинання 3040, 2920, 2850, 1450 і 1380 cm^{-1}) вуглеводнів, а також невелику кількість поверхнево-активних компонентів (піки поглинання 1700, 1320, 1010, 600 cm^{-1}) [100,106]. В антраценовій фракції II поряд із ароматичними вуглеводнями (середні та сильні піки поглинання в області 1960-1900, 1600, 950-700 cm^{-1}) є також нафтові структури (середні та слабкі піки при 3040, 2920, 2850 і 1450 cm^{-1}) та значна кількість вуглеводнів, які містять функціональні групи (сильні, середні та слабкі піки в області 3460, 1320, 1270-1100, 1030, 1010, 620-600 cm^{-1}).

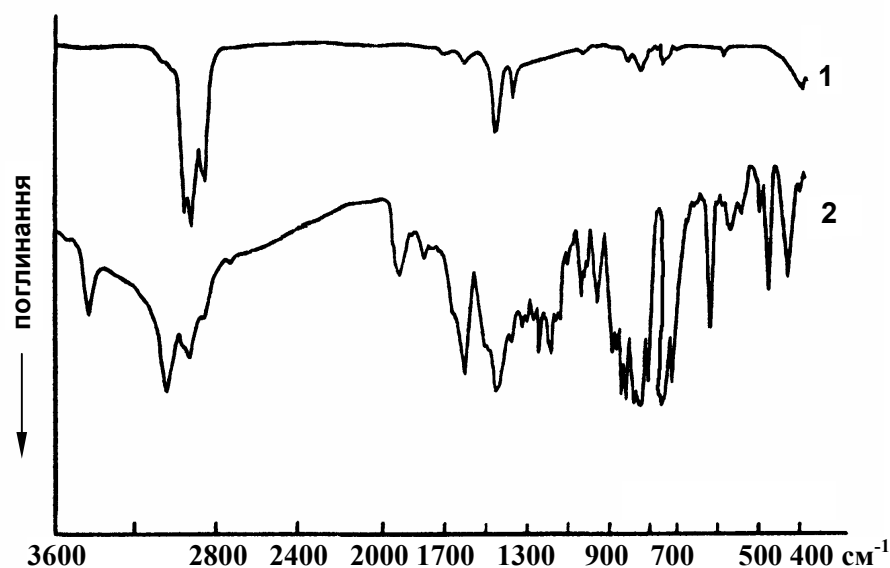


Рис. 5.2. ІЧ-спектри масляних реагентів:
1 – ароматизоване масло АМТ-300;
2 – друга антраценова фракція.

Селективна флокуляція здійснювалася на лабораторній установці періодичної дії, основним елементом якої була турбінна мішалка. Режимні параметри процесу: частота обертання валу – 1500 хв^{-1} ; витрати масел становили 1 мас. %; густина суспензії – 150 кг/м^3 ; тривалість агітації пульпи – 5 хв. Продукт флокуляції спрямовувався на флотацію без додаткових реагентів на лабораторній флотомашині. Модифікація масла АМТ-300 здійснювалася шляхом уведення в нього 20 мас. % антраценової фракції II.

Результати порівняльних технологічних досліджень (табл. 5.4) показують, що неокиснене вугілля добре флокулюється аполярним реагентом АМТ-300.

Таблиця 5.4. – Вилучення вугілля у флокульований концентрат, %

Марка вугілля, басейн	Неокиснене вугілля		Окиснене вугілля	
	АМТ-300	АМТ-300 модифіковане	АМТ-300	АМТ-300 модифіковане
Г, Донецький	95,6	89,1	46,4	82,1
Г, Кузнецький	92,0	85,8	49,7	79,4
Ж, Донецький	96,0	92,0	52,4	83,7
К, Донецький	96,2	91,9	51,8	82,0
К, Кузнецький	95,8	90,8	50,2	80,9
ПС, Донецький	93,5	89,8	54,7	79,5

Те саме масло (АМТ-300), але з додаванням полярного модифікатора, працює набагато гірше, що пояснюється збільшенням різниці полярностей пари «адгезив-субстрат». При флокуляції окисненого вугілля одержані гірші результати на маслі АМТ-300. Таким чином, експериментальні дані підтверджують висунуте раніше припущення про характер впливу специфічних властивостей вугільної поверхні та масляного реагенту на результати селективної флокуляції.

Отже, ефективність адгезійного закріплення масляного реагенту на вугільних частинках тим вища, чим більша концентрація в реагенті й на вугільній поверхні кисневих функціональних груп, найпростіших і конденсованих ароматичних сполук із невеликою кількістю (не більше 2 або 3) бензольних ядер. Максимальна адгезія масляного реагенту до вугільного субстрату досягається при відсутності різниці в полярностях контактуючих фаз.

Як показують наші дослідження, підбір масляних флокулянтів необхідно здійснювати з урахуванням їх групового хімічного складу, а також поверхневих сполук вугілля. При окисненні вугільної поверхні необхідно модифікувати реагент шляхом уведення в нього полярних хімічних сполук, подібних за своєю природою до вугільних.

5.3. Дослідження механізму виникнення вторинних вуглемасляних асоціатів (мікрофлокул)

Формування вторинних вуглемасляних асоціатів (мікрофлокул) доцільно розглядати з позиції аутогезійного механізму як процес самозлипання плівок адгезиву, які утворилися на поверхні вугільних зерен. Аутогезія є окремим проявом адгезії, тому наведені вище закономірності, які описують адгезію, справедливі й для аутогезії. Специфічні особливості явища аутогезії в процесі селективної флокуляції вугілля маслами пов'язані з властивостями масел та закономірностями формування їх адгезійних плівок.

Дослідження показують, що властивості тонких адгезійних плівок є неоднорідними [161, 162]. Граничні шари, що безпосередньо прилягають до субстрату, за фізико-хімічними та механічними властивостями помітно відрізняються від об'ємної фази адгезиву. Це обумовлено взаємодією вугільної поверхні з масляним реагентом, яка спричиняє структурно-хімічні зміни у масляній плівці. Ці зміни пов'язані з енергетичною, орієнтаційною та стеричною дією вугільного субстрату.

Енергетична дія базується на молекулярній взаємодії вугільної поверхні з молекулами вуглеводневого адгезиву. Її суть докладно

розглянута нами при аналізі молекулярного механізму формування адгезійного зв'язку. Виникнення ван-дер-ваальсових, водневих та хімічних зв'язків між контактуючими молекулами субстрату та адгезиву суттєво зменшують рухливість молекул адгезиву (масла), змінюють частоту й амплітуду коливань молекулярних комплексів і, отже, їх фізичні властивості.

Орієнтуюча дія вугільної поверхні полягає в упорядкуванні структури адгезиву. Унаслідок взаємодії з субстратом у пристінному шарі реагенту виникають численні ланцюжки орієнтованих молекул низькомолекулярних сполук, які простягаються всередину адгезиву. Орієнтуюча дія характерна не для всієї поверхні, а для її активних центрів, які вирізняються так званою дальністю на відстань до декількох тисяч нанометрів [161]. Дія активних центрів спричиняє нарощування (нашарування) орієнтованих шарів молекул адгезиву. Стерична (конформаційна) взаємодія субстрату й адгезиву полягає в тому, що наявність твердої поверхні просторово утруднює розташування високомолекулярних фрагментів масляного реагенту біля поверхні в енергетично найбільш вигідному положенні.

Енергетичні й орієнтаційні взаємодії вугільного субстрату і масляного адгезиву сприяють зміцненню та впорядкуванню структури реагенту, тобто призводять до його структурування. Зазначені стеричні ефекти створюють перешкоди для формування структури в плівці реагенту й суттєво впливають на кінетику структуроутворення в цілому. Максимальний ефект структурування спостерігається тільки в найтоншій плівці реагенту, яка безпосередньо прилягає до вугільної поверхні – граничному (адсорбційному) шарі товщиною не більше декількох мікрометрів [162]. Граничний шар вирізняється високою адгезійною здатністю та максимальною когезійною міцністю. По мірі віддалення елементарного шару реагенту від вугільної поверхні ступінь його структурованості зменшується. Граничний шар переходить в об'ємний, властивості якого не відрізняються від властивостей вихідного реагенту. Співвідношення між товщиною граничного та об'ємного шарів залежить як від властивостей адгезиву і субстрату, так і від кількості масла в плівці. Переважання адсорбційного шару над об'ємним досягається при мінімальних витратах вуглеводневої рідини та високій адгезії масла до вугільної поверхні.

Таким чином, завдяки дії вугільної поверхні на масляний реагент у його адгезійній плівці з'являються два прошарки: граничний (адсорбційний), в'язкість, густина і міцність якого зменшується по

мірі віддалення від твердої поверхні, і об'ємний, властивості якого не відрізняються від вихідного реагенту. Співвідношення між товщиною цих прошарків, а також їх властивості значною мірою визначають ефективність формування вторинних вуглемасяних асоціатів за аутогезійним механізмом.

При зіткненні обмаслених вугільних зерен виникає безпосередній контакт частинок плівками зв'язуючого. У перший момент контакти відбуваються між об'ємними шарами реагенту. При невеликій товщині об'ємного шару він легко витісняється із зазору між частинками завдяки власній високій пластичності та текучості, зумовленій відносно низькою когезійною міцністю масла. При малих витратах реагенту товщина об'ємних плівок, як правило, невелика. Зауважимо, що в процесі флокуляції маслами аутогезійні контакти вугільних частинок здійснюються в основному по граничним шарам реагенту. У будь-якому випадку особливістю аутогезійних взаємодій є створення умов, за яких дотик двох поверхонь одного й того ж адгезива забезпечує їх злиття, тобто коалесценцію. Однак, одного лише дотику плівок масла недостатньо для їхньої коалесценції. На початковому етапі контакту тут, як і у випадку адгезії, спостерігається прилипання з обопільним змочуванням контактуючих плівок. Далі процес аутогезії завдяки дифузійному механізму розповсюджується в глибину цих контактуючих плівок. Дифузія протікає як за рахунок мікроброунівського руху (масопереносу низькомолекулярних, а також окремих сегментів високомолекулярних сполук реагенту), так і за рахунок макроброунівського руху окремих макромолекул та надмолекулярних структур (фібрил, глобул і т. і.). З часом аутогезія досягає максимального значення. При цьому в зоні контакту відбувається об'ємне відновлення балансу міжмолекулярних сил з виникненням структури, яка відповідає структурі контактуючих шарів масла. Коалесценція плівок, у свою чергу, призводить до агрегації обмаслених вугільних частинок. Парні аутогезійні взаємодії плівок реагенту на вугільних зернах швидко переростають у ланцюгову реакцію виникнення вторинних вуглемасяних асоціатів (мікрофлокул), які складаються з окремих вугільних частинок, зв'язаних плівками масла.

Крупність мікрофлокул визначається, з одного боку, міцністю зв'язків усередині асоціатів, а з іншого – інтенсивністю руйнуючої дії турбулентних потоків. Таким чином, механічна міцність мікрофлокул залежить від когезійної міцності масла, величини адгезії масла до вугільної поверхні, а також гранулометричного складу вугільної фази. Причому, результуючу механічну міцність асоціата визначають найс-

лабші ланки зв'язку. Як правило, величина адгезії реагенту до вугільної поверхні перевищує його когезійну міцність, тому механічна міцність вуглемасляних асоціатів визначається головним чином рівнем міжмолекулярних взаємодій при аутогезійному злипанні плівок масла. При цьому найбільша міцність мікрофлокул забезпечується при контакті вугільних зерен по граничним шарам масла на їх поверхні, які мають найбільшу когезійну міцність. На рис. 5.3. наведено фрагмент аншліфа вуглемасляної флокули при збільшенні $\times 800$. Як видно з мікрофото, у зазорі між частинками 1-3, 1-4 переважають граничні шари масла (товщиною до 10 мкм), а у частинок 2-4, 3-4 – об'ємні. Наявність на вугільних частинках великої кількості ділянок з об'ємними шарами реагенту може послабити міцність сформованих флокул, оскільки міцність аутогезійних зв'язків зерен по об'ємним шарам масла-зв'язуючого невелика.

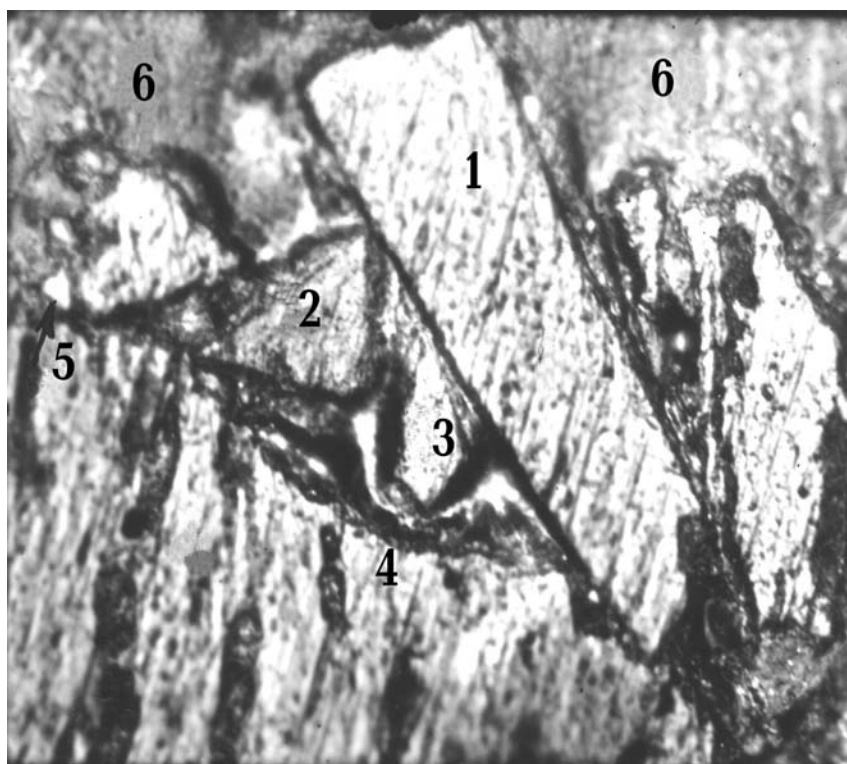


Рис. 5.3. Фрагмент аншліфа вуглемасляної флокули:
 1 – вугільна частинка $d = 0,100$ мм; 2 – $0,0250$ мм;
 3 – $0,075$ мм ; 4 – $0,150$ мм; 5 – $0,044$ мм;
 6 – заповнююча речовина аншліфа (епоксидна смола).

Збільшення міцності зв'язків усередині асоціатів можливе за рахунок капілярних сил, що виникають при заповненні вуглеводневою

рідиною порового простору між частинками твердої фази. Однак це означає перехід до принципово іншого механізму формування більш крупних агрегатів (агломератів, гранул) в технології масляної агломерації та грануляції [8]. Зрозуміло, що при цьому втрачаються переваги селективної флокуляції.

Гранулометричний склад вугільної фази визначає поверхню контакту «вулілля-масло», а також щільність упаковки зерен у мікрофлокулах. За інших рівних умов міцність мікрофлокул пропорційна числу контактів на одиницю площі (об'єму) і середній міцності індивідуальних контактів «зерно-зерно», яка, як показано вище, визначається когезійною міцністю масляного реагенту. Число індивідуальних контактів визначається розмірами вугільних частинок та способами їх упаковки: чим щільніша упаковка, тим більше число контактів на одиницю площі (об'єму). Щоб визначити це число, необхідно знати скільки контактів припадає на кожен частинку – так зване координаційне число K . Число K залежить від пористості агрегату Π . У реальних полідисперсних системах максимальна щільність упаковки може бути досягнута в структурі, у якій співвідношення зерен полідисперсного матеріалу характеризується емпіричним рівнянням Фуллера:

$$\gamma = 100 \sqrt{\frac{d}{D}}, \quad (5.11)$$

де γ – масовий вихід зерен, менших певного розміру d , %; D – максимальний діаметр зерен суміші.

Розрахунок показує, що для рівняння (5.11) максимальна щільність флокул досягається при співвідношенні $d/D = 1/20$. Руйнуюча дія турбулентних потоків зводиться до виникнення розтягуючих зусиль, які намагаються розірвати флокулу.

5.4. Теоретичний аналіз основних чинників флокулоутворення

5.4.1. Визначення раціональної товщини плівки масляного флокулянта на твердій поверхні

Незалежно від природи флокулянта і механізму його флокулюючої дії найважливішим технологічним параметром процесу селективної флокуляції є витрати реагенту-флокулянта. У технічній літературі наводяться численні експериментальні дослідження цього параметра, що мають частинний характер для певного виду сировини

і не мають достатнього теоретичного обґрунтування. Це не дозволяє повною мірою розкрити механізми флокулоутворення і правильно визначити раціональні межі цього параметра. Таким чином, необхідна узагальнена теоретична оцінка раціональних меж витрат рідких органічних флокулянтів.

Найбільш ґрунтовною спробою визначення раціональних витрат флокулянта є вираз, запропонований в роботі [25] для селективної флокуляції (агрегації) тонкодисперсного вугілля маслами:

$$V_m = h_a \cdot \sum_1^N K_{ni} \cdot S_i \cdot \gamma_i + V_n, \quad (5.12)$$

де V_m – об’ємна витрата масла при агрегації вугілля; h_a – товщина граничної плівки масляного флокулянта на вугільній поверхні; K_{ni} – коефіцієнт покриття маслом i -го класу крупності; S_i – площа поверхні i -го класу; γ_i – частка i -го класу крупності в суміші; N – число елементарних класів у суміші; V_n – об’єм флокулянта, що проник у пори вугілля.

Недоліком виразу (5.12) є його напівемпіричний характер, оскільки величини h_a , K_{ni} і S_i визначаються тільки експериментальним шляхом і їхня точність та вірогідність залежать від застосовуваних фізико-хімічних методів дослідження. Крім того, область застосування виразу (5.12) має обмежений характер і стосується тільки вуглевмісних продуктів.

Виконаємо теоретичний аналіз раціональних меж витрати рідкого органічного флокулянта. При цьому, по-перше, необхідно визначити раціональну товщину плівки флокулянта на твердій поверхні, по-друге, одержати аналітичний вираз для питомої поверхні будь-якого заданого класу крупності вихідного матеріалу і, по-третє, вивести рівняння для розрахунку раціональної межі витрати флокулянта.

Першу задачу виконаємо на основі аналізу енергетичного стану плівки флокулянта на твердій поверхні. У загальному випадку сумарна енергія розриву адгезійної плівки флокулянта E_p може бути представлена як сума наступних доданків:

$$E_p = E_p^{ad} + E_p^{\kappa}, \quad (5.13)$$

де E_p^{ad} і E_p^{κ} – енергія адгезійного і когезійного розриву плівок флокулянта.

З урахуванням ліофобно-ліофільної гетерогенності (мозаїчності) твердої поверхні та допускаючи наявність адгезійного розриву на ліофобних ділянках і когезійного на ліофільних для E_p^{ad} і E_p^k , можна записати:

$$E_p^{ad} = \sigma_{\phi_2} \cdot (1 + \cos \theta) \cdot S_{\phi_2 o}, \quad (5.14)$$

$$E_p^k = 2 \cdot \sigma_{\phi_2} \cdot S_{\phi_2 i}, \quad (5.15)$$

де σ_{ϕ_2} – поверхневий натяг на межі «флокулянт–газ»; θ – крайовий кут змочування твердої поверхні флокулянтом; $S_{\phi_2 o}$ і $S_{\phi_2 i}$ – площі ліофобних і ліофільних ділянок на твердій поверхні.

Підставляючи вирази (5.14) і (5.15) у рівняння (5.13) для E_p одержимо:

$$E_p = \sigma_{\phi_2} (1 + \cos \theta) \cdot S_{\phi_2 o} + 2 \cdot \sigma_{\phi_2} \cdot S_{\phi_2 i}. \quad (5.16)$$

Практичну цінність становить питома величина E_{pn} на одиницю маси флокулянта m_{ϕ_2} на твердій поверхні. Уведемо коефіцієнт ліофобності поверхні $K_l = \frac{S_{\phi_2 o}}{S_{\phi_2}}$, де $S_{\phi_2} = S_{\phi_2 o} + S_{\phi_2 i}$.

Тоді з урахуванням того, що $m_{\phi_2} = \rho_{\phi_2} \cdot S_{\phi_2} \cdot h_{\phi_2}$, де ρ_{ϕ_2} – густина флокулянта, h_{ϕ_2} – товщина плівки флокулянта на твердій поверхні, після перетворень для E_{pn} маємо:

$$E_{pn} = \frac{(1 + \cos \theta) \cdot K_l \cdot \sigma_{\phi_2}}{\rho_{\phi_2} \cdot h_{\phi_2}} + \frac{2 \cdot \sigma_{\phi_2}}{\rho_{\phi_2} \cdot h_{\phi_2}} \cdot (1 - K_l). \quad (5.17)$$

Проаналізуємо отриманий вираз (5.17) для селективної флокуляції тонкодисперсного вугілля з водовугільних суспензій аполярним реагентом – гасом. Виходячи з фізико-хімічних характеристик гасу, а також з огляду звичайних умов проведення експериментів, приймемо $\sigma_{\phi_2} = 30$ мН/м; $\theta = 0 - 90^\circ$; $\rho_{\phi_2} = 800$ кг/м³; $h_{\phi_2} = 50 - 1000$ нм.

Графіки залежностей $E_{pn}(K_l) | h_{\phi_2} = var$ і $E_{pn}(h_{\phi_2}) | \theta = var$ отримані за допомогою програми MathCAD.

Як видно з рис. 5.4, ліофобно-ліофільний баланс вугільної поверхні впливає на E_{pn} тільки в області малих значень h_{ϕ_2} (до 50–100 нм).

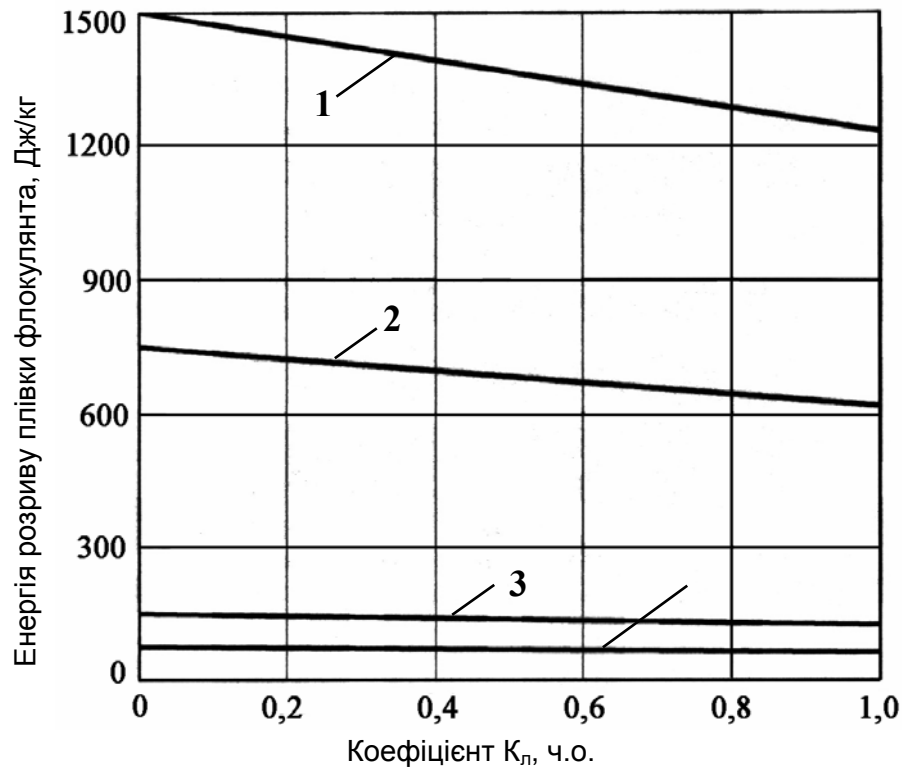


Рис. 5.4. Залежність енергії розриву плівки флокулянта від коефіцієнта ліофобності ($K_{л}$) при різних значеннях товщини плівки ($h_{пл}$): 1 – 50 нм; 2 – 100 нм; 3 – 500 нм; 4 – 1000 нм.

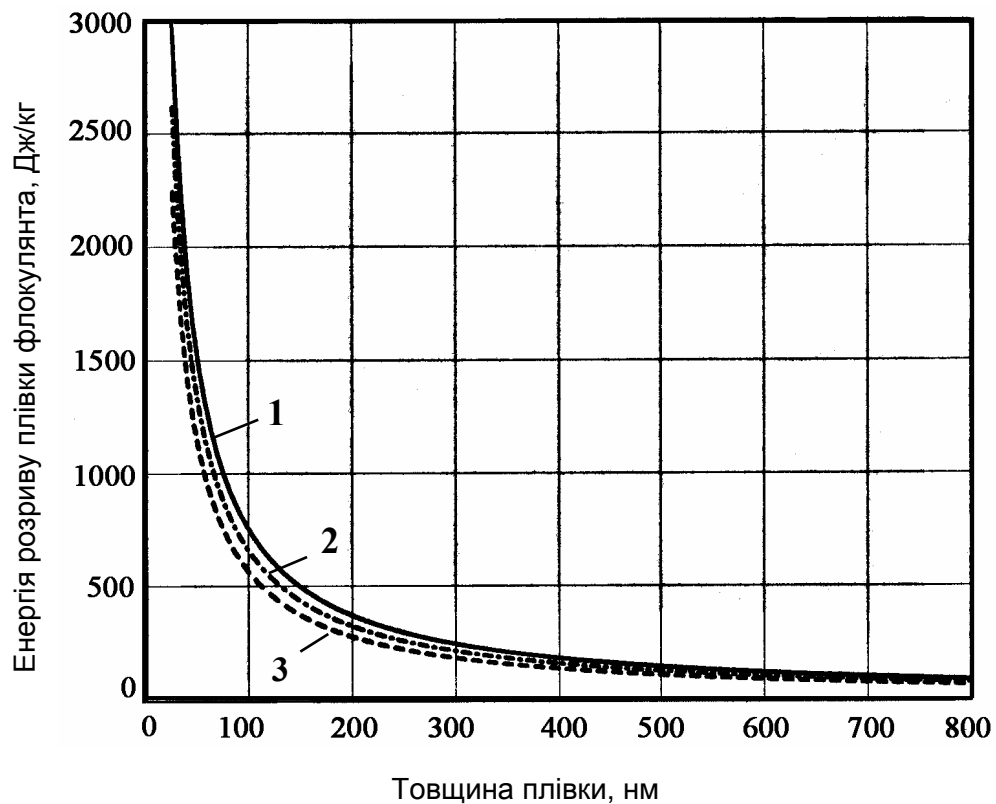


Рис. 5.5. Залежність енергії розриву плівки флокулянта від її товщини ($h_{пл}$) при різних значеннях крайового кута змочування (θ): 1 – 0° ; 2 – 60° ; 3 – 90° .

При великих значеннях h_{nl} енергія розриву E_{pn} майже не змінюється, оскільки в «товстих» плівках флокулянта не відчувається енергетичний вплив твердої поверхні.

Крива $E_{pn}(h_{nl})$ має гіперболічну форму з перегином в області $h_{nl} = 50\text{--}200$ нм (див. рис. 5.5). При цьому вплив крайового кута змочування θ незначний. Як випливає з характеру кривої $E_{pn}(h_{nl})$, область перегину можна вважати критичною, оскільки подальше збільшення товщини плівки флокулянта практично не позначається на величині енергії розриву E_{pn} .

Отже, раціональні межі витрати флокулянта повинні забезпечувати товщину плівки флокулянта на твердій поверхні не більше 50–200 нм. Виходячи з цього положення, знайдемо аналітичний вираз для розрахунку питомих витрат флокулянта $Q_{фл}$ та їх раціональних меж.

5.4.2. Теоретичний аналіз раціональних меж витрат масляного флокулянта

Маса флокулянта, що закріпився на твердій поверхні, може бути визначена з виразу:

$$m_{фл} = \rho_{фл} \cdot K_n \cdot S_o \cdot h_{nl}, \quad (5.18)$$

де K_n – коефіцієнт (ступінь) покриття твердої поверхні флокулянтом, д.е.; S_o – сумарна поверхня твердого матеріалу, м².

У цьому випадку можемо записати:

$$S_o = \frac{m_{фл}}{\rho_{фл} \cdot K_n \cdot h_{nl}}. \quad (5.19)$$

Якщо $S_o = S_{nut} \cdot m_{вуг}$, де S_{nut} і $m_{вуг}$ – питома поверхня і маса флокульованого вугілля, тоді справедливо:

$$S_{nut} \cdot m_{вуг} = \frac{m_{фл}}{\rho_{фл} \cdot K_n \cdot h_{nl}}. \quad (5.20)$$

Розділимо обидві частини рівняння (5.20) на $m_{вуг}$ і позначимо $Q_{фл} = m_{фл} / m_{вуг}$, отже, маємо:

$$Q_{\text{фл}} = S_{\text{num}} \cdot \rho_{\text{фл}} \cdot K_n \cdot h_{\text{нл}}. \quad (5.21)$$

Для визначення S_{num} скористаємося рівнянням, яке одержано нами в підрозділі 3.5.2 на основі аналізу сумарної характеристики крупності Розіна-Раммлера.

Питома поверхня зерен S_{num} у класі крупніше x_1 і дрібніше x_2 складе:

$$S_{\text{num}} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{6}{\rho_{\text{вуг}}} \cdot \frac{(1 - e^{-b \cdot x^n})' dx}{x} = \frac{6 \cdot 10^6 \cdot b \cdot n}{\rho_{\text{вуг}}} \int_{x_1}^{x_2} x^{(n-2)} \cdot \exp(-b \cdot x^n) dx. \quad (5.22)$$

Підставимо вираз (5.22) у рівняння (5.21):

$$Q_{\text{фл}} = \frac{6 \cdot 10^6 \cdot \rho_{\text{фл}} \cdot K_n \cdot h_{\text{нл}} \cdot b \cdot n}{\rho_{\text{вуг}}} \cdot \int_{x_1}^{x_2} x^{(n-2)} \cdot \exp(-b \cdot x^n) dx. \quad (5.23)$$

Як видно, вираз (5.23) містить співмножник у вигляді визначеного інтеграла з підінтегральною функцією, що немає стандартного рішення. Рішення цього інтеграла в символьному вигляді в програмі *MathCAD* можливе тільки для $n = 1$, тобто для матеріалів, які характеризуються прямими лініями на подвійній логарифмічній сітці з кутом нахилу $\alpha \approx 45^\circ$. Інші загальновизнані математичні пакети *Mathematica* і *Maple* дають символьне рішення інтеграла у вигляді складного набору спеціальних математичних функцій, які через свою складність і громіздкість не мають практичного значення. Таким чином, найбільш прийнятним є рішення зазначеного інтегралу в чисельному вигляді. Крім того, це рішення в трьох вказаних математичних програмах має повністю ідентичні результати..

На підставі аналізу виразу (5.23) можна зробити висновок, що раціональні витрати органічного флокулянта прямо пропорційні густині флокулянта $\rho_{\text{фл}}$, товщині його плівки на твердій поверхні $h_{\text{нл}}$, ступеню покриття флокулянтом цієї поверхні K_n і обернено пропорційні густині твердої фази $\rho_{\text{вуг}}$. Крім того, ці витрати зростають зі збільшенням вмісту в твердому матеріалі частинок крупністю менше 1 мкм і зі зменшенням крупності матеріалу в цілому, тобто зі зростанням параметрів b і n рівняння Розіна-Раммлера.

На рис. 5.6 показано алгоритм розрахунку раціональних меж витрат флокулянта в програмі *MathCAD* для селективної флокуляції газом вугільного шламу крупністю менше 100 мкм і зольністю 27,2 %.

Експериментальні дослідження з селективної флокуляції цього матеріалу в лабораторних умовах показали, що раціональні межі витрат флокулянта знаходяться в межах 1-1,25 %.

Подібність експериментальних і розрахункових значень параметра $Q_{фл}$ дозволяє зробити висновок про можливість використання отриманого аналітичного виразу як для теоретичної, так і практичної оцінки раціональних меж витрат органічних флокулянтів при селективній флокуляції гідрофобних матеріалів [163, 164]. Оскільки параметр K_n отриманого виразу немає точного теоретичного обґрунтування і визначається експериментальним шляхом, то надалі видається необхідним пошук аналітичного виразу для ступеня покриття флокулянтном поверхні флокульованого матеріалу.

5.4.3. Оцінка ступеня покриття масляним флокулянтном поверхні твердого матеріалу

Як витікає з рівняння (5.23), раціональні витрати масляного флокулянта зростають пропорційно ступеня покриття вугільної поверхні реагентом K_n . Знайдемо аналітичний вираз, який би пов'язав цей показник з основними факторами, що впливають на процес флокуляції.

Масу емульсійної краплі флокулянта, що утворюється в процесі турбулентного перемішування водовугільної гідросуміші з маслом, можна визначити з рівняння (при допущенні утворення монодисперсної емульсії):

$$m_{кр} = \rho_{фл} \cdot \frac{\pi \cdot d_{кр}^3}{6} = \rho_{фл} \cdot S_{розт} \cdot h_{пл}, \quad (5.24)$$

де $d_{кр}$ – діаметр крапель флокулянта, м; $S_{розт}$ – площа розтікання краплі, м²; $h_{пл}$ – середня товщина плівки флокулянта на вугільній поверхні, м;

Дифференцирование суммарной характеристики крупности
(по Розину-Рамлеру)

$$\frac{d}{dx} \left(1 - e^{-b \cdot x^n} \right) \rightarrow b \cdot x^{n-1} \cdot n \cdot \exp(-b \cdot x^n) \quad \text{simplify} \quad b \cdot x^{(n-1)} \cdot n \cdot \exp(-b \cdot x^n)$$

Численное интегрирование:

$$a := 1 \cdot 10^{-7} \quad d := 100 \cdot 10^{-6} \quad b := 0.02 \quad n := 1.0$$

$$I := \int_a^d \frac{b \cdot x^{(n-1)} \cdot n \cdot \exp(-b \cdot x^n)}{x} dx \quad I = 0.138$$

Нахождение удельной поверхности материала:

$$\rho := 1400 \quad \text{- плотность угля}$$

$$S := \frac{I \cdot 6 \cdot 10^6}{\rho} \quad S := \frac{I \cdot 6 \cdot 10^6}{1400} \quad S = 592.092 \quad \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}$$

Нахождение рационального предела расхода флокулянта, Q,%:

$$k := 0.1 \quad \text{- коэффициент покрытия поверхности флокулянтом}$$

$$h := 200 \cdot 10^{-9} \quad \text{- толщина пленки флокулянта}$$

$$\rho := 1000 \quad \text{- плотность флокулянта}$$

$$Q := S \cdot k \cdot h \cdot \rho \cdot 100 \quad Q = 1.184 \quad \%$$

Рис. 5.6. Послідовність розрахунку раціональних витрат масляного флокулянта в програмі MathCAD.

З цього рівняння витікає:

$$S_{розт} = \frac{\pi \cdot d_{кр}^3}{6} \cdot \frac{1}{h_{пл}}.$$

У цьому випадку сумарна поверхня вугілля, що покрита флокулянтами, дорівнює $S_{покр} = S_{розт} \cdot N$, де N – число крапель флокулянта, яке утворюється в гідросуміші. Цю величину можна визначити зі співвідношення:

$$N = \frac{S_{нит}}{S_{кр}} \cdot m_{фл}, \quad (5.25)$$

де $m_{фл}$ – маса флокулянта, кг; $S_{нит}$ – сумарна питома поверхня диспергованої масляної фази, м²/кг; $S_{кр}$ – площа поверхні масляної краплі, $S_{кр} = \pi \cdot d_{кр}^2$.

Звідси маємо вираз:

$$S_{покр} = \frac{S_{розт} \cdot S_{нит}}{\pi \cdot d_{кр}^2} \cdot m_{фл} = \frac{\pi \cdot d_{кр}^3}{6 \cdot h_{пл}} \cdot \frac{S_{нит}}{\pi \cdot d_{кр}^2} \cdot m_{фл}. \quad (5.26)$$

Після спрощення можна записати:

$$S_{покр} = \frac{1}{6} \cdot \frac{d_{кр} \cdot S_{нит}}{h_{пл}} \cdot m_{фл},$$

тоді для величини K_n маємо:

$$K_n = \frac{S_{покр}}{S_{заг}} = \frac{d_{кр} \cdot S_{нит} \cdot m_{фл}}{6 \cdot h_{пл} \cdot S_{вуг} \cdot m_{вуг}} = \frac{q_{фл} \cdot d_{кр}}{6 \cdot h_{пл}} \cdot \frac{S_{нит}}{S_{вуг}}, \quad (5.27)$$

де $S_{заг}$ – загальна зовнішня поверхня флокульованого вугілля; $S_{заг} = S_{вуг} \cdot m_{вуг}$, де $S_{вуг}$ та $m_{вуг}$ – питома поверхня та маса цього вугілля.

Як зауважувалося в підрозділі 4.2, величину $S_{нит}$ можна визначити з рівняння (4.6). Аналітичний вираз (4.13) для розрахунку $S_{вуг}$ знайдено нами в підрозділі 4.5. Після підстановки виразів для $S_{нит}$ і $S_{вуг}$ у рівняння (5.27) маємо:

$$K_n = \frac{q_{\text{фл}} \cdot d_{\text{кр}}}{6 \cdot h_{\text{нл}}} \cdot \frac{D_{\text{м}}}{D_{\text{зм}}} \cdot \left(\frac{n \cdot \rho_{\text{в}}}{\sigma_{\text{фл}}} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \exp \left[\frac{3,6 \cdot (\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{фл}})}{\rho_{\text{в}}} \right] \times$$

$$\times \frac{\rho_{\text{вуг}}}{6 \cdot 10^6 \cdot b \cdot k \cdot \int_{x_1}^{x_2} x^{(k-2)} \cdot \exp(-b \cdot x^k) dx}.$$

Остаточно вираз для K_n має такий вигляд:

$$K_n = \frac{q_{\text{фл}} \cdot d_{\text{кр}} \cdot \rho_{\text{вуг}}}{36 \cdot 10^6 \cdot h_{\text{нл}} \cdot b \cdot k} \cdot \frac{D_{\text{м}}}{D_{\text{зм}}} \cdot \left(\frac{n \cdot \rho_{\text{в}}}{\sigma_{\text{фл}}} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{\exp \left[\frac{3,6 \cdot (\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{фл}})}{\rho_{\text{в}}} \right]}{\int_{x_1}^{x_2} x^{(k-2)} \cdot \exp(-b \cdot x^k) dx}. \quad (5.28)$$

Як видно з виразу (5.28), ступінь покриття вугільної поверхні масляним флокулянтом K_n зростає по мірі збільшення витрат флокулянта ($q_{\text{фл}}$), крупності його емульсійних крапель ($d_{\text{кр}}$), густини вугілля ($\rho_{\text{вуг}}$), співвідношення $D_{\text{м}} / D_{\text{зм}}$, частоти обертання імпелерної мішалки (n) та відносної густини флокулянта $\rho_{\text{від}} = \frac{\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{фл}}}{\rho_{\text{в}}}$. Одночасно величина K_n зменшується при зростанні товщини плівки флокулянта ($h_{\text{фл}}$) та поверхневого натягу на межі «флокулянт-вода» ($\sigma_{\text{фл}}$).

Розрахунки за рівнянням (5.28) за стандартних умов ($d_{\text{кр}} = 10$ мкм; $\rho_{\text{вуг}} = 1400$ кг/м³; $\rho_{\text{фл}} = 950$ кг/м³; $D_{\text{м}} / D_{\text{зм}} = 0,8$; $n = 1500$ хв⁻¹; $h_{\text{нл}} = 200$ нм; $\sigma_{\text{фл}} = 42$ мН/м; $b = 0,02$; $\kappa = 1,0$) показують, що при витратах флокулянта в межах $q_{\text{фл}} = 1-2$ % ступінь покриття K_n складає 4,5–9 %. Ці цифри добре корелюють з експериментально визначеними показниками K_n у роботі [8].

Підставимо у рівняння (4.28) значення $q_{\text{фл}}$ з виразу (5.23). Після деяких скорочень маємо:

$$K_n = \frac{K_n \cdot d_{\text{кр}} \cdot \rho_{\text{фл}}}{6} \cdot \frac{D_{\text{м}}}{D_{\text{зм}}} \cdot \left(\frac{n \cdot \rho_{\text{в}}}{\sigma_{\text{фл}}} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \exp \left[\frac{3,6 \cdot (\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{фл}})}{\rho_{\text{в}}} \right]. \quad (5.29)$$

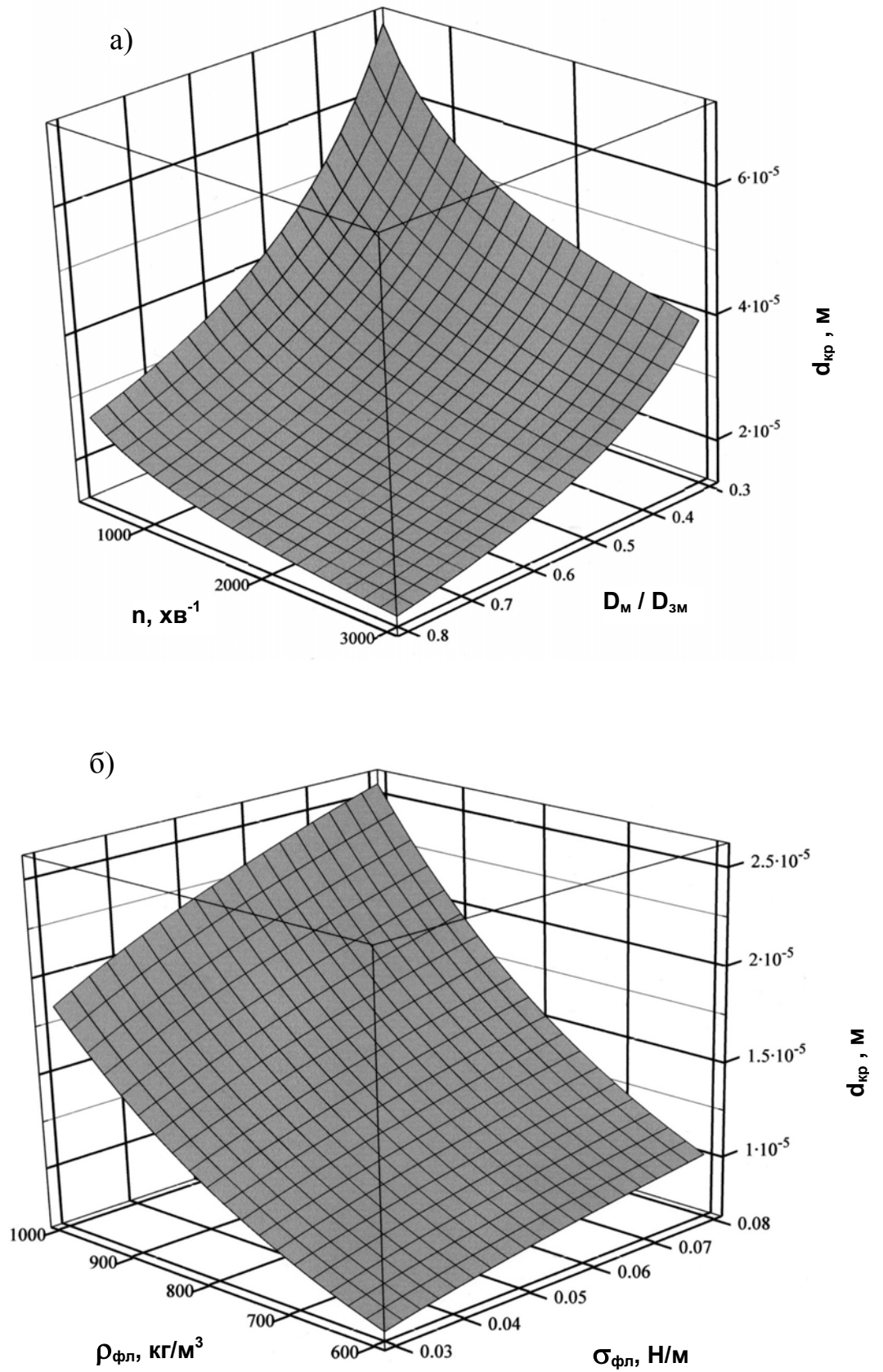


Рис. 5.7. Тривимірні поверхні, отримані на основі рівняння (5.31).

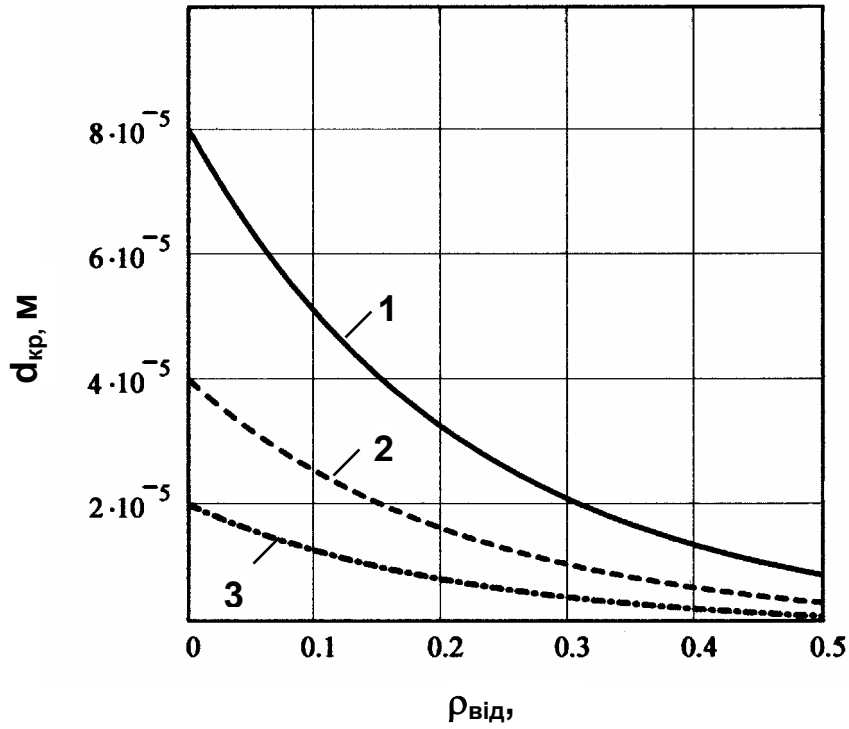


Рис. 5.8. Двовимірна залежність $d_{\text{кр}} = f(\rho_{\text{від}})$ при різних значеннях співвідношення $D_{\text{м}} / D_{\text{зм}}$:
1 – 0,2; 2 – 0,4; 3 – 0,8.

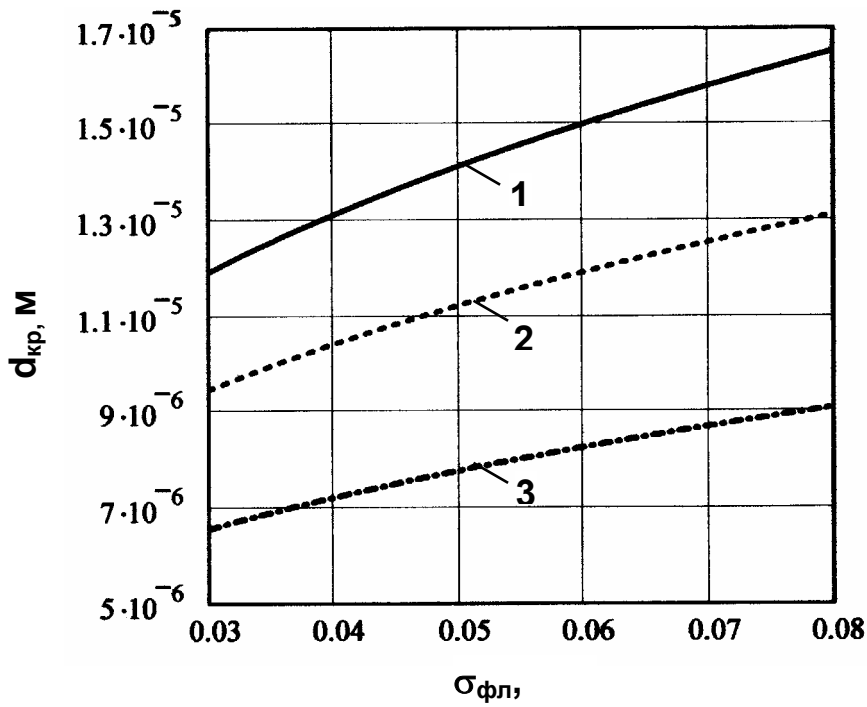


Рис. 5.9. Двовимірна залежність $d_{\text{кр}} = f(\sigma_{\text{фл}})$ при різних значеннях частоти обертання мішалки, n :
1 – 500 хв^{-1} ; 2 – 1000 хв^{-1} ; 3 – 3000 хв^{-1} .

Розділимо обидві частини рівняння (5.29) на K_n та запишемо:

$$\frac{d_{кр} \cdot \rho_{фл}}{6} \cdot \frac{D_m}{D_{зм}} \cdot \left(\frac{n \cdot \rho_{\epsilon}}{\sigma_{фл}} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \exp \left[\frac{3,6 \cdot (\rho_{\epsilon} - \rho_{фл})}{\rho_{\epsilon}} \right] = 1. \quad (5.30)$$

З рівняння (5.30) знаходимо вираз для визначення діаметра краплі флокулянта $d_{кр}$:

$$d_{кр} = \frac{6}{\rho_{фл}} \cdot \frac{D_{зм}}{D_m} \cdot \left(\frac{\sigma_{фл}}{n \cdot \rho_{\epsilon}} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \exp \left[\frac{3,6 \cdot (\rho_{\epsilon} - \rho_{фл})}{\rho_{\epsilon}} \right]^{-1}. \quad (5.31)$$

На рис. 5.7 наведені тривимірні поверхні, отримані на основі рівняння (5.31) за допомогою графічних можливостей програми *MathCAD*. Поверхня, яка зображена на рис. 5.7 (а), віддзеркалює вплив на $d_{кр}$ основних чинників апарату масляної флокуляції – частоти обертання імелера (n , хв^{-1}), співвідношення діаметра мішалки D_m та внутрішнього діаметра самого змішувача $D_{зм}$ ($D_m / D_{зм}$). Рис. 5.7 (б) характеризує залежність $d_{кр}$ від показників флокулянта – густини $\rho_{фл}$ та поверхневого натягу $\sigma_{фл}$. На рис. 5.8–5.9 показані найбільш характерні двовимірні залежності, отримані на основі рівняння (5.31).

Як видно з рисунків, діаметр крапель масляного флокулянта зменшується по мірі зростання частоти обертання мішалки (n), співвідношення $D_m / D_{зм}$, а також зменшення поверхневого натягу на межі «флокулянт-вода» ($\sigma_{фл}$) та відносної густини флокулянта $\rho_{від}$ ($\rho_{від} = \frac{\rho_{\epsilon} - \rho_{фл}}{\rho_{\epsilon}}$).

При звичайних значеннях основних параметрів ($n = 2000-3000 \text{ хв}^{-1}$; $D_m / D_{зм} = 0,8-0,9$; $\rho_{від} = 0 - 0,1$ та $\sigma_{фл} = 30-40 \text{ мН/м}$) діаметр емульсійних крапель масляного флокулянта знаходиться в межах 5-15 мкм.

Отже, виконані дослідження механізму селективної флокуляції вугілля маслами показали наступне:

1. Як масляні реагенти процесу селективної флокуляції вугілля можуть застосовуватися різноманітні вуглеводневі рідини: нафтопродукти, продукти вуглехімії та масложирових виробництв, вторинні масла та ін. На динаміку окремих стадій та результати флокуляції суттєво впливають в'язкість та густина, груповий хімічний склад, наявність та склад активних функціональних груп масляних реагентів.

2. Турбулентне перемішування водовугільної суспензії з масляним реагентом призводить до спонтанного диспергування масла, тобто його емульгування. Наявність у суспензії органічної маси вугілля сприяє пришвидшенню процесу диспергування. Сумарна питома поверхня диспергованої масляної фази S_{num} і, відповідно, розмір емульсійних крапель масла визначається такими факторами: конструктивними особливостями змішувача, режимом перемішування, фізико-хімічними властивостями дисперсної фази (масла) та дисперсійного середовища (водовугільної суспензії). Одержаний математичний вираз для визначення діаметра крапель масляного флокулянта показує, що цей діаметр зменшується зі зростанням частоти обертання мішалки (n), співвідношення D_m / D_{zm} , а також зі зменшенням поверхневого натягу на межі «флокулянт-вода» ($\sigma_{фл}$) та відносної густини флокулянта $\rho_{від}$.

3. Ефективність адгезійного закріплення масляного реагенту на вугільних частинках низької і середньої стадії вуглефікації тим вища, чим більша концентрація в реагенті й на вугільній поверхні кисневих функціональних груп, найпростіших і конденсованих ароматичних сполук з невеликою кількістю (не більше 2 або 3) бензольних ядер. Максимальна адгезія масляного реагенту до вугільного субстрату досягається при відсутності різниці в полярностях контактуючих фаз. Підбір масляних флокулянтів необхідно здійснювати з урахуванням їх групового хімічного складу, а також поверхневих сполук вугілля. При окисненні вугільної поверхні необхідно модифікувати реагент шляхом уведення в нього полярних хімічних сполук, подібних за своєю природою до вугільних.

4. Аналіз теоретично знайденого виразу для визначення питомої енергії розриву плівки масляного флокулянта на вугільній поверхні E_{py} показує, що ліофобно-ліофільний баланс (гетерогенність) вугільної поверхні впливає на E_{py} тільки в області малих значень товщини плівки масляного флокулянта $h_{пл}$ (до 50–100 нм). При великих (понад 200 нм) значеннях $h_{пл}$ енергія розриву E_{py} майже не змінюється, оскільки в “товстих” плівках флокулянта майже не відчувається енергетичний вплив твердої поверхні. Раціональні межі витрат флокулянта повинні забезпечувати товщину плівки флокулянта на твердій поверхні не більше 50–200 нм, оскільки подальше збільшення товщини плівки флокулянта практично не позначається на величині енергії розриву E_{py} .

5. Формування вторинних вуглемасляних асоціатів (мікрофлокул) доцільно розглядати з позиції аутогезійного механізму як процес самозлипання плівок адгезиву, що утворилися на поверхні вугільних зерен. Завдяки енергетичній орієнтаційній та стеричній дії вугільної

поверхні на масляний реагент у його адгезійній плівці з'являються два прошарки: граничний (адсорбційний), в'язкість, густина і міцність якого зменшується по мірі віддалення від твердої поверхні, та об'ємний, властивості якого не відрізняються від вихідного реагенту. Співвідношення між товщиною цих прошарків, а також їх властивості значною мірою визначають ефективність формування вторинних вуглемаляних асоціатів за аутогезійним механізмом. Механічна міцність вуглемаляних асоціатів визначається головним чином рівнем міжмолекулярних взаємодій при аутогезійному злипанні плівок масла. Найбільша міцність мікрофлокул забезпечується при контакті вугільних зерен по граничних шарах масла на їх поверхні. Наявність на вугільних частинках ділянок з об'ємними шарами реагенту може послабити міцність сформульованих флокул, оскільки міцність аутогезійних зв'язків зерен по об'ємних шарах масла невелика.

6. Раціональні витрати масляних флокулянтів прямо пропорційні густині флокулянта $\rho_{фл}$, товщині його плівки на твердій поверхні $h_{пл}$, ступеню покриття флокулянтом цієї поверхні K_n і зворотно пропорційні густині твердої фази $\rho_{уг}$. Крім того, вони зростають зі збільшенням вмісту в твердому матеріалі частинок крупністю менше 1 мкм і зі зменшенням крупності матеріалу в цілому.

7. Розроблені алгоритми розрахунку раціональних витрат масляного флокулянта у відомих математичних програмах *MathCAD*, *Maple* та *Mathematica* дозволяють працювати в інтерактивному режимі й ураховують основні фізико-хімічні характеристики вихідного вугілля та реагенту. Подібність експериментальних і розрахункових значень параметра $Q_{фл}$ дозволяє зробити висновок про можливість використання отриманого аналітичного виразу як для теоретичної, так і практичної оцінки раціональних меж витрат масляних флокулянтів при селективній флокуляції гідрофобних матеріалів, зокрема вугільних шлаків.

8. Розрахунки за отриманими аналітичними виразами показують, що при витратах флокулянта в межах $q_{фл} = 1-2\%$ ступінь покриття вугілля реагентом-флокулянтом K_n складає 4,5-9%. Це практично співпадає з експериментально визначеними показниками K_n .

6. ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ СЕЛЕКТИВНОЇ ФЛОКУЛЯЦІЇ ВУГІЛЛЯ ОРГАНІЧНИМИ РЕАГЕНТАМИ

Ефективне збагачення тонкодисперсного вугілля із застосуванням селективної флокуляції органічними реагентами потребує поглибленого дослідження, по-перше, кінетики флокулоутворення, і, по-друге, впливу основних технологічних факторів на процес флокуляції. При цьому досліджуються різні типи застосовуваних реагентів – латекси і масла. Окремо стоїть питання дослідження процесу інтенсифікації латексами зневоднення вугілля фільтруванням.

6.1. Дослідження кінетичних закономірностей селективної флокуляції

Ефективність промислового використання технології селективної флокуляції гідрофобними органічними реагентами багато в чому залежить від правильності вибору раціональних значень основних технологічних параметрів. Серед останніх важливе значення належить факторові «тривалість флокуляції». Знання кінетичних закономірностей не тільки розширює теоретичні уявлення про процес, але й дозволяє на практиці визначити раціональні точки подачі флокулянта в технологічні схеми збагачувальних фабрик. Крім того, оптимізація процесу за фактором «тривалість флокуляції» дозволить істотно підвищити його продуктивність, а також якість продуктів поділу.

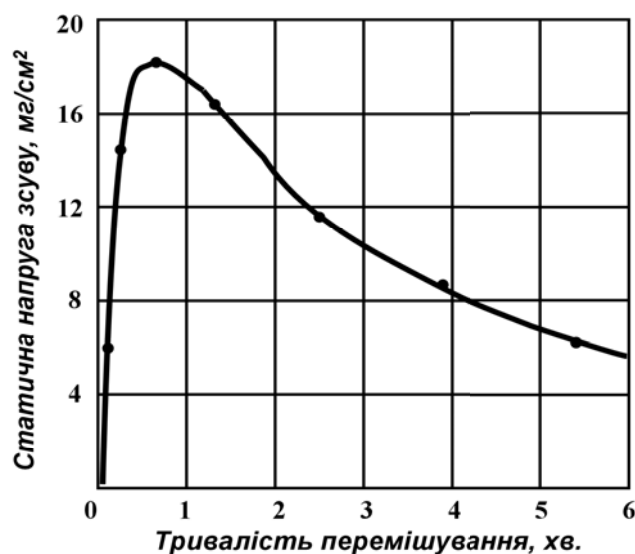


Рис. 6.1. Вплив на міцність вуглелатексних структур тривалості перемішування (флокуляції).

Ефективність селективної флокуляції вугілля латексами багато в чому залежить від міцності мікрофлокул. Якщо вона недостатня, відбувається руйнування флокул у турбулентних потоках суспензії. У роботі [165] досліджена залежність міцності флокул від тривалості флокуляції, що оцінювалася за величиною граничної статичної напруги зрушення в коагуляційних вуглелатексних структурах, що утворюються в суспензії (див. рис. 6.1). Як видно, міцність коагуляційної

структури спочатку різко збільшується, досягаючи максимальних значень при тривалості флокуляції 30-40 с, а потім падає за рахунок руйнування флокул. Отже, максимальна міцність флокул може бути досягнута при тривалості селекції не менше 30-40 с.

Проведені нами дослідження закономірностей флокуляції маслами високозольного вугілля широкого спектру марочного складу із суспензій малої густини показують, що залежність крупності флокул від тривалості перемішування має нелінійний характер і на графіку являє собою характерну двоступінчасту криву (рис. 6.2) [8].

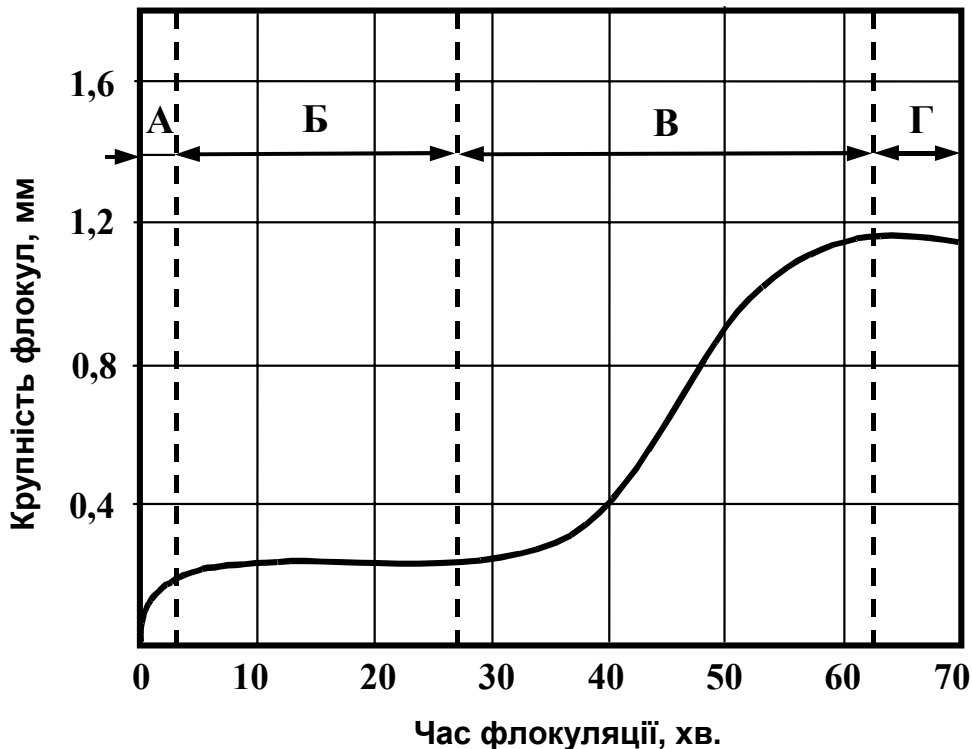


Рис. 6.2. Характеристична залежність крупності вуглемасяних флокул від тривалості флокуляції (при витратах масла до 10 % від маси твердого у вихідному живленні).

На першому етапі (зона А) відбувається швидка вибіркова агрегація маслом вугільних частинок у мікрофлокули крупністю 0,2-0,3 мм. Потім настає тривалий латентний період відсутності помітної зміни крупності агрегатів (зона Б). Лише після тривалого (30-40 хв) турбулентного перемішування відбувається різке стрибкоподібне укрупнення мікрофлокул (зона В). Надалі крупність флокул стабілізується (зона Г). Аналогічні криві кінетики масляної флокуляції тонкодисперсних вуглевмісних продуктів із суспензій малої густини наведені в роботі [7].

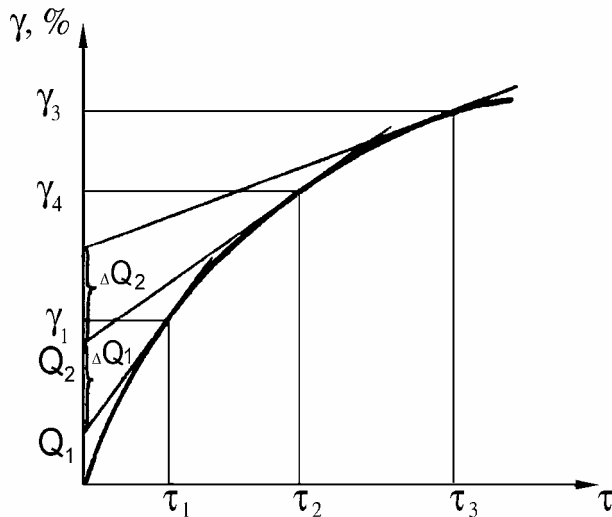


Рис. 6.3. Крива седиментації полідисперсної системи.

Нами також проведені дослідження з кінетики агрегатоутворення при селективній флокуляції вугілля синтетичними бутадієнстирольними латексами. Процес оцінювався за величиною середнього діаметра сфлукуюваного продукту, який, у свою чергу, визначається седиментаційним методом за допомогою торсіонних ваг типу WT-PRLT-4 [168]. Для кожного виміру визначали масу осаду, що осів за заданий проміжок часу, і розраховували виходи відповідних фракцій γ . За результатами розрахунків побудована крива седиментації $\gamma = f(\tau)$ (рис. 6.3).

Діаметр частинок фракцій, що осіли за час τ , розраховували за формулою Стокса, яка дає найбільш точні результати для частинок крупністю 0,01-0,12 мм [169]:

$$d = 18 \mu H / g (\rho_m - \rho_{жс}) \tau, \quad (6.1)$$

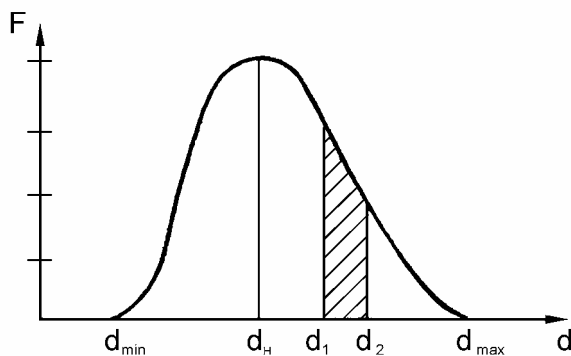


Рис. 6.4. Крива розподілу вуглелатексних флокул за крупністю.

Крім того, тим самим закономірностям підпорядковується і кінетика процесів неселективної сферичної агломерації різних мінералів (бариту, кварциту, алюмосилікатів, карбонатів та ін.) з рідин [166, 167]. У будь-якому випадку кінетика процесу агрегації визначається головним чином тривалістю латентного періоду, внесок якого в сумарний час флокуляції може досягати 70-75 %.

де d – еквівалентний діаметр частинок сферичної форми, м; μ – динамічна в'язкість рідини (води), Па·с; H – висота шару суспензії, м; g – прискорення сили ваги, м/с²; $\rho_m, \rho_{жс}$ – густина твердої фази і рідини відповідно, кг/м³; τ – час осадження, с.

Використовуючи криву седиментації (рис. 6.3), була побудована диференціальна крива поділу частинок за діаметрами

та обчислене значення масової функції розподілу:

$$F = \Delta Q / \Delta d. \quad (6.2)$$

За отриманими даними побудована залежність $F=f(d)$ (рис. 6.4). Абсциса точки перегину графіка відповідає середньому значенню крупності досліджуваного матеріалу.

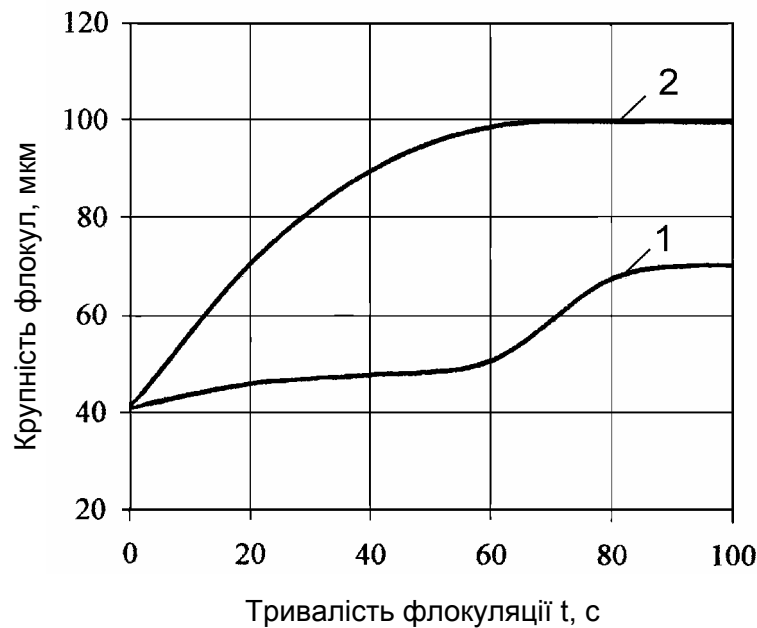


Рис. 6.5. Кінетичні криві флокулоутворення при витратах латексу: 1 – 100 г/т; 2 – 200 г/т.

На рис. 6.5 наведені характерні кінетичні криві флокулоутворення для донецького вугілля при використанні як флокулянта латексу БС-30Ф. Як видно, залежність крупності вуглелатексних флокул від тривалості процесу при витратах латексу до 100 г/т, як і у випадку флокуляції масляними реагентами, має чітко виражений двоступінчатий характер. Після швидкої, протягом 5-10 с, первинної агрегації вугільних зерен латексом настає індукційний період, що характеризується низькою швидкістю росту флокул і завершується приблизно через хвилину після початку процесу різким вторинним укрупненням агрегатів. У цілому тривалість селективної флокуляції вугілля латексом складає 80-100 с.

На нашу думку, визначені особливості кінетики флокулоутворення при селективній флокуляції вугілля гідрофобними реагентами можна пояснити виходячи із сучасних положень фізичної і колоїдної хімії. Вугільні зерна з мозаїчною гідрофобно-гідрофільною поверхнею за характером агрегативної стійкості подібні до частинок

класичних ліофобних колоїдів. Гальмування процесу агрегації може бути спричинене тим, що первинні контакти між вугільними частинками за рахунок латексних «містків» або тонких плівок масел виникають переважно на гідрофобних ділянках поверхні. При цьому поверхня утворених агрегатів складається, переважно, з гідрофільних гідратованих ділянок. Ці ділянки не беруть участі в первинній агрегації.

Таким чином, у розвитку процесу флокуляції має місце швидкий перехід від ліофобної до ліофілізованої (гідрофілізованої) системи. У свою чергу, ліофілізація поверхні первинних агрегатів призводить до зниження швидкості агрегації та виникнення індукційного або латентного періоду.

Вторинне укрупнення матеріалу можна розглядати з позицій фізико-хімічної гідродинаміки як перехід від дифузійного до переважно інерційного механізму зустрічей частинок контактуючих фаз [110]. Очевидно, у процесі флокуляції повільно зростаючі первинні вугільні агрегати в певний момент часу досягають розмірів, що перевищують внутрішній масштаб турбулентності λ_0 . Здобуваючи значний запас кінетичної енергії, вони перестають дотримуватися ліній току елементарних струменів суспензії і виконують у ній хаотичні рухи, що значно підвищує імовірність зіткнень і агрегації. Імовірно, що саме інерційний механізм зіткнень і призводить до вторинної агрегації вугільних зерен.

Із використанням програмного модуля *SigmaPlot* нами проведені дослідження з визначення найбільш оптимальної регресійної моделі, що описує двоступеневі кінетичні криві флокулоутворення. У результаті аналізу декількох сотень можливих моделей було встановлено, що найбільш високими статистичними характеристиками володіють сігмоїдальні рівняння регресії виду:

$$d_{\text{фл}} = d_0 + \frac{A}{\left[1 + e^{-\frac{t-t_0}{B}}\right]^C} \quad \text{або} \quad d_{\text{фл}} = d_0 + \frac{A}{\left[1 + e^{-\frac{t-t_0}{B}}\right]}, \quad (6.3)$$

де $d_{\text{фл}}$ – діаметр флокул у довільний момент часу t ; d_0 – діаметр вихідних вугільних частинок; A , t_0 , B і C – параметри рівняння регресії.

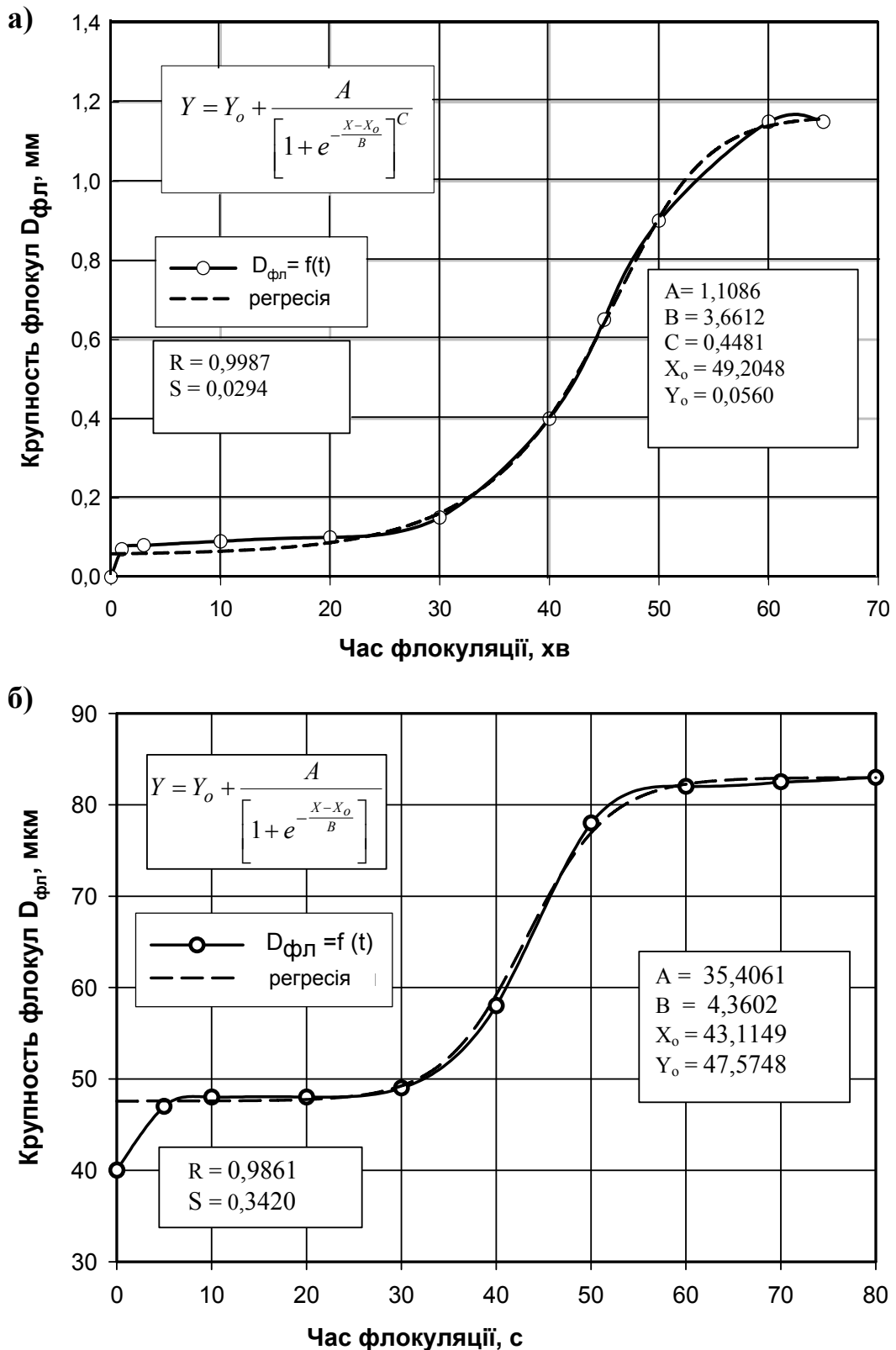


Рис. 6.6. Двоступеневі криві кінетики флокулоутворення і апроксимуючих їх функцій при флокуляції вугілля: а) маслами; б) латексами.

R – коефіцієнт детермінації моделі.

S – стандартна похибка оцінки.

На рис. 6.6 показані експериментальні двоступеневі кінетичні криві флокуляції вугілля маслами і латексами, а також графіки апроксимуючих їх функцій. Адекватність рівнянь регресії досліджуваним процесам підтверджується не тільки графічно, але й високими значеннями коефіцієнтів детермінації R , а також малими значеннями стандартної помилки оцінки S .

Збільшення витрат латексу спричиняє прискорення процесу флокуляції. Кількості полімерної фази стає достатньою для швидкої агрегації всієї маси вугільних зерен за рахунок утворення великої кількості латексних місточкових зв'язків. Унаслідок цього, збільшення витрат латексу з 50-100 г/т до 200 г/т супроводжується зникненням індукційного періоду (див. рис. 6.5, крива 2). При цьому час досягнення максимальної крупності флокул скорочується з 80–90 с при витратах латексу 100 г/т до 60–70 с при 200 г/т. При витратах латексу більше 100 г/т кінетичні криві флокулоутворення мають експонентний характер.

Регресійні дослідження, проведені за допомогою програми DataFit (див. рис. 6.7), показали, що кінетичні криві флокулоутворення при витратах латексу понад 100 г/т найбільш ефективно описуються поліномом третього порядку:

$$d_{\text{фл}} = a \cdot t^3 + b \cdot t^2 + c \cdot t + d, \quad (6.4)$$

де a , b , c і d – параметри рівняння регресії.

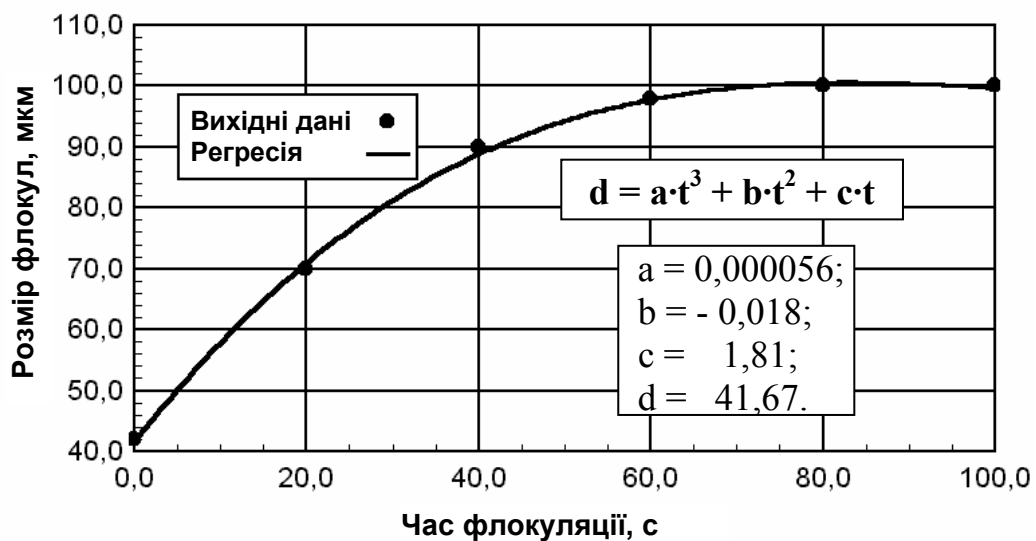


Рис. 6.7. Регресійний аналіз кінетичної залежності $d_{\text{фл}} = f(t)$ при витратах латексу 200 г/т.

Оскільки основною метою селективної флокуляції латексами є максимально повне вилучення у сфлукуюваний продукт органічної маси вугілля, важливого значення набуває дослідження кінетичних залежностей вилучення вугільних фракцій у концентрат. Подібні дослідження проводилися нами на вугільних шламах ЦЗФ «Держинська» різної зольності при витратах латексу (БС-30Ф) 100, 200 і 300 г/т.

На рис. 6.8 наведені залежності вилучення ε від часу флокуляції t при зазначених витратах флокулянта і зольності шламу 17 і 32 %.

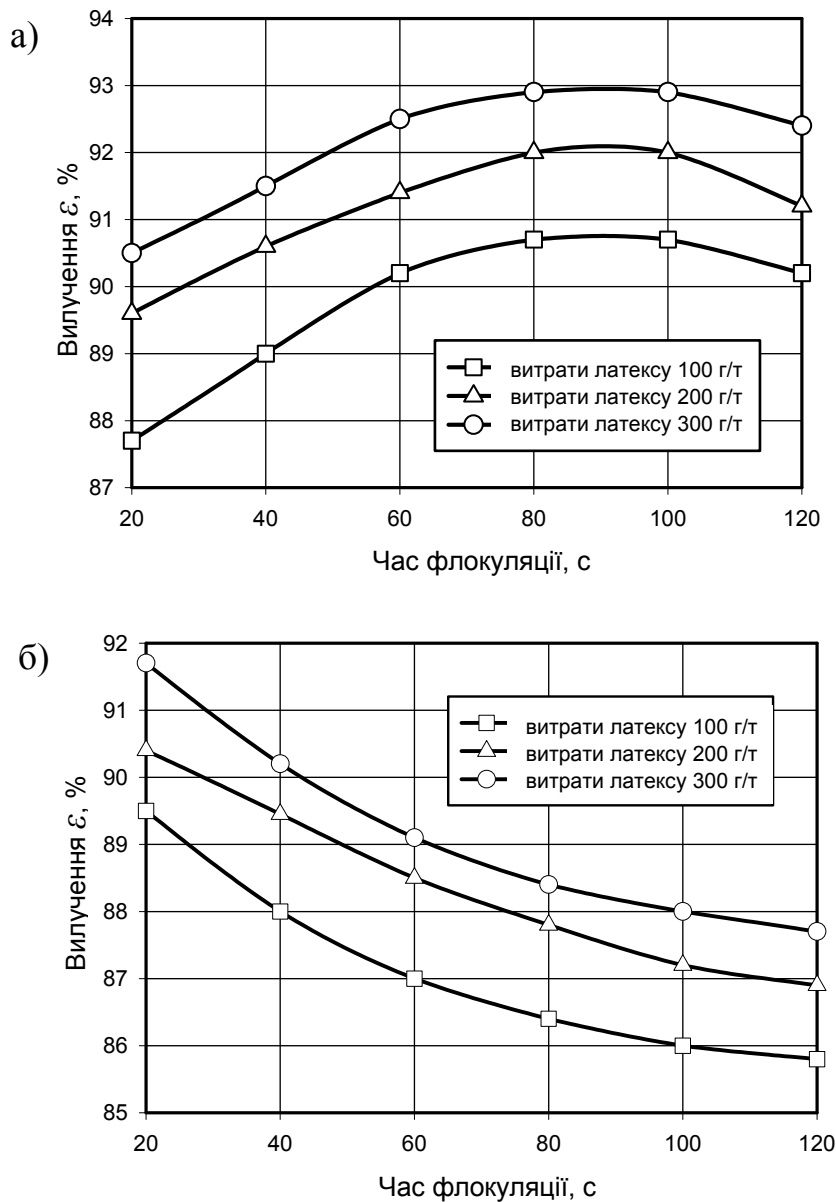


Рис. 6.8. Залежність вилучення E від часу флокуляції для вугілля різної зольності: а – 17 %; б – 32 %.

Як впливає з рис. 6.8, характер кривих $\varepsilon = f(t)$ істотно змінюється по мірі зростання зольності вихідного вугілля. У низькозольного вугілля залежність $\varepsilon = f(t)$ є зростаючою з екстремумом в області $t = 80-100$ с. Подальше збільшення тривалості флокуляції призводить до певного зниження вилучення ε , що викликано руйнуванням частини флокул у турбулентних потоках водовугільної суміші та втратою органічної маси з відходами флоатації.

Зі збільшенням зольності вихідного вугілля характер кривих $\varepsilon = f(t)$ змінюється на протилежний, тобто спостерігається істотне зниження вилучення ε по мірі збільшення тривалості турбулентного перемішування. Це зумовлено негативним впливом мінеральної компоненти на процес флокуляції латексами. *По-перше*, збільшення зольності вихідного шламу супроводжується зменшенням концентрації в суспензії власне вугільних частинок, що підлягають флокуляції. У результаті знижується імовірність зіткнень типу «вугільна частинка-латексна глобула» з подальшим зв'язуванням вугільних частинок за місточковим механізмом. *По-друге*, мінеральна компонента внаслідок високої питомої поверхні тонких породних частинок спричиняє різке зниження концентрації емульгатора на поверхні латексних глобул за рахунок його адсорбції на породних частинках. Це призводить до втрати латексними глобулами агрегативної стійкості ще до закріплення на вугільній поверхні. У результаті селективність процесу флокуляції різко знижується. *По-третє*, зі збільшенням тривалості флокуляції зростає імовірність механічного «захоплення» у флокули мінеральних частинок, що також знижує селективність розділення.

З показаних на рис. 6.8 кінетичних залежностей видно, що зі збільшенням витрат латексного флокулянта вилучення ε вугільних фракцій у концентрат зростає незалежно від зольності вихідного матеріалу. Однак, зауважимо, що при витратах флокулянта 300 г/т і більше спостерігається суттєве (на 1,5-2 %) збільшення зольності флотоконцентрату за рахунок захоплення у флокули мінеральних частинок надлишковою кількістю латексу.

На рис. 6.9 наведені результати регресійного аналізу кінетичних залежностей $\varepsilon = f(t)$ для витрат флокулянта 200 г/т. Установлено, що найбільш прийнятними статистичними характеристиками володіє поліном другого порядку з логарифмічною функцією:

$$\varepsilon = a + b \cdot t^2 + c \cdot t^2 \cdot \ln(t), \quad (6.5)$$

де a , b і c – параметри рівняння регресії.

Як видно, зазначене рівняння регресії (6.5) описує залежність $\varepsilon = f(t)$ у досліджуваному діапазоні зольності вихідного вугільного шламу. Статистична значущість отриманих результатів підтверджується високими значеннями коефіцієнтів детермінації моделей R , а також низькими значеннями стандартної похибки їхньої оцінки S . Рівняння регресії (6.5) адекватно описують кінетику процесу флокуляції при будь-яких витратах флокулянта.

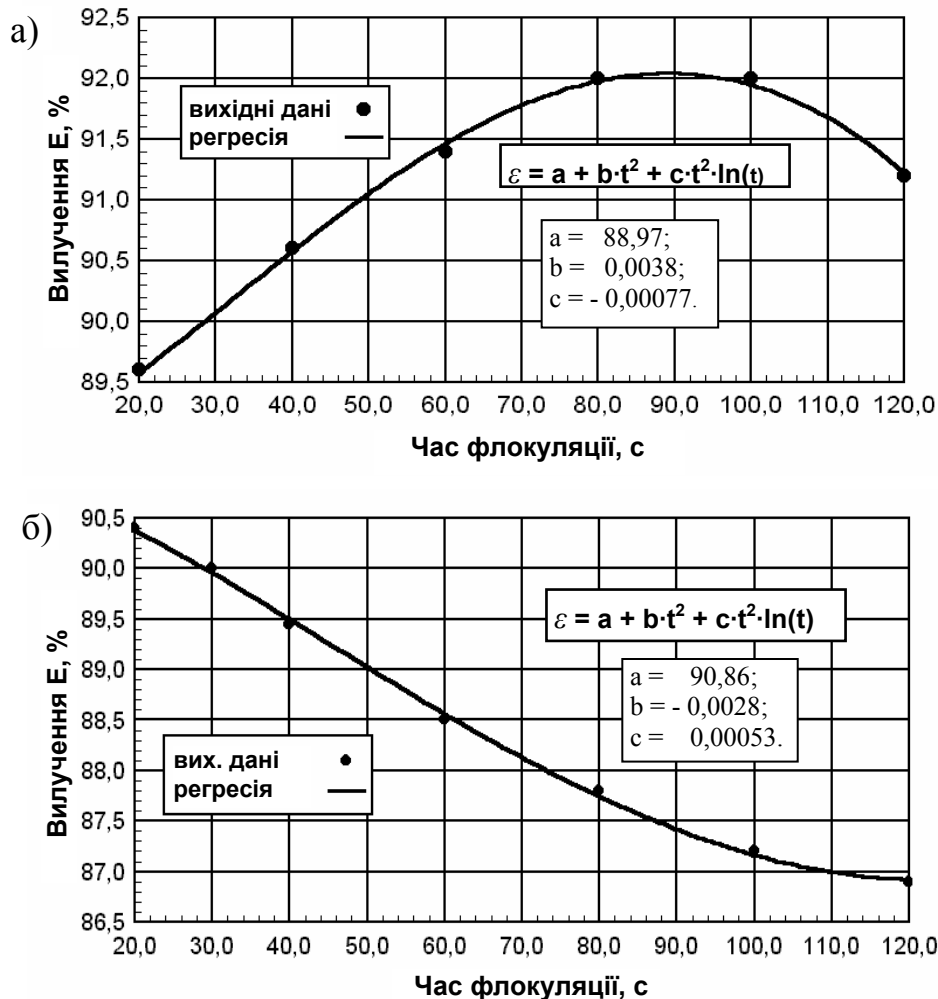


Рис. 6.9. Регресійний аналіз кінетичних залежностей $\varepsilon = f(t)$ при зольності вугілля:

а – 17 % ($R = 0,9980$, $S = 0,0533$);

б – 32 % ($R = 0,9988$, $S = 0,0577$).

Таким чином, залежності крупності флокул від часу флокуляції при селективній флокуляції вугілля маслами, а також синтетичними латексами при витратах останніх до 100 г/т мають двоступінчатий характер. Ці кінетичні криві можна описати сигмоїдальними регресійними функціями.

Тривалість флокуляції в цілому визначається тривалістю латентного періоду, що характеризує перехід від ліофобної до частково ліофілізованої системи. Вторинне укрупнення флокул зумовлене переходом від дифузійного до переважно інерційного механізму зіткнень частинок. Отже, інерційний механізм зіткнень і спричиняє вторинну агрегацію вугільних зерен.

При витратах латексного флокулянта більше 100 г/т кінетичні криві флокулоутворення найбільш ефективно описуються поліномом третього порядку.

Кінетична залежність вилучення вугільних фракцій у концентрат $\varepsilon = f(t)$ при селективній флокуляції синтетичними латексами змінює характер від екстремального з екстремумом максимумом при низькій зольності, до убутного при високій зольності вихідного вугілля. Ця зміна зумовлена негативним впливом мінеральної компоненти на процес селективної флокуляції латексами. В обох випадках залежність $\varepsilon = f(t)$ ефективно описується поліномом другого порядку з логарифмічною функцією.

Максимальною міцність вуглелатексних флокул може бути при тривалості селекції не менше 30-40 с. Максимальне вилучення вугілля у флокульований концентрат при невеликій (до 15-17 %) зольності вихідного шламу досягається впродовж 60-80 с турбулентного перемішування. При більш високій зольності вихідного шламу оптимальний час флокуляції складає до 30 с. Таким чином, загальна тривалість селективної флокуляції вугілля латексами не повинна бути меншою 30-40 с.

6.2. Розробка та аналіз регресійних моделей процесу селективної флокуляції латексами

Селективна флокуляція латексами – складний, багатоступеневий процес, який визначається певними технологічними факторами. Аналіз показує, що основними вхідними та вихідними параметрами процесу є:

- фізико-хімічні властивості (φ_s) та зольність (A_s^d) вугілля;
- густина (ρ_c), температура (T_c) і рН суспензії;
- фізико-хімічні властивості (φ_l), концентрація (c_l) та витрати (Q_l) латексу;
- тривалість (τ_ϕ), інтенсивність (n_ϕ) турбулентного перемішування;
- температура суспензії під час флокуляції (T_ϕ);
- вихід (γ_k) та зольність (A_k^d) концентрату;
- вихід (γ_o) та зольність (A_o^d) відходів.

На основі апріорної інформації, отриманої з технічної літератури та попередніх досліджень [19, 62, 129], визначено, що при застосуванні бутадієн-стирольних латексів за звичайних умов збагачувальних фабрик найбільш важливими вхідними параметрами є витрати флокулянта, густина водовугільної суспензії, зольність вугілля та тривалість флокуляції. Для вивчення характеру та ступеня впливу цих факторів на процес флокуляції нами було розроблено математичну регресійну модель з використанням повного факторного експерименту типу 2^4 . При цьому реалізовано центрально-композиційний рототабельний план другого порядку [170, 171].

Дослідження проведені на шламах ЦЗФ «Київська», яка переробляє вугілля марки Ж шахти ім. Засядько. Крупність шламу становила 0-0,5 мм, температура та рН суспензії – 18-20 °С і 7,4 відповідно. Як флокулянт використано синтетичний латекс БС-30Ф. Селективна флокуляція здійснювалася у турбулізаторі-змішувачі, що являв собою модернізовану лабораторну флотомашину з демонтованим статором та імпелерною мішалкою лопатевого типу з діаметром імпелера 60 мм та регульованою частотою обертання. Частота обертання імпелера змішувача при флокуляції складала 29 с^{-1} .

Відділення флокульованого продукту від мінералізованої суспензії проводилося в камері лабораторної флотомашини типу ФЛ-1 з об'ємом камери 750 см^3 . Режим флотаційного розділення у всіх експериментах був постійним:

- витрати реагенту-збирача (гасу) – 1200 г/т шламу;
- витрати реагенту-спінювача («Оксаль») – 75 г/т шламу;
- час кондиціонування суспензії з реагентами – 30 с;
- частота обертання імпелера – 1750 хв^{-1} ;
- питомі витрати повітря – $2 \text{ м}^3/(\text{год} \cdot \text{м}^2)$;
- тривалість флотації – 2 хвилини.

Фактори та умови їх кодування наведені в табл. 6.1.

Таблиця 6.1. – Фактори та умови їх кодування

Фактори	Код фактора	Одиниці виміру	Інтервал змін	Нижній рівень	Основний рівень	Верхній рівень
Витрати латексу	X_1	г/т	40	80	120	160
Густина суспензії	X_2	г/л	40	80	120	160
Зольність вугілля	X_3	%	5	15	20	25
Тривалість флокуляції	X_4	с	20	40	60	80

Прийнятий факторний простір для параметрів X_2 і X_3 відповідає дійсним змінам цих факторів в умовах фабрик. Інтервали факторів X_1 і X_4 встановлено за апріорною інформацією.

Цільовою функцією прийнято вилучення вугільних фракцій у концентрат ε . Матриця планування та значення цільової функції в експериментах наведені в табл. 6.2. Обробка та аналіз даних експерименту виконані на ПК з використанням статистичного програмного модуля Statgraphics.

Таблиця 6.2. – Матриця планування та результати експериментів

№	X_1	X_2	X_3	X_4	$\varepsilon, \%$
1	-1	-1	-1	-1	95,5
2	1	-1	-1	-1	95,0
3	-1	1	-1	-1	96,4
4	1	1	-1	-1	96,4
5	-1	-1	1	-1	95,1
6	1	-1	1	-1	96,0
7	-1	1	1	-1	95,6
8	1	1	1	-1	96,9
9	-1	-1	-1	1	95,8
10	1	-1	-1	1	95,7
11	-1	1	-1	1	96,6
12	1	1	-1	1	96,6
13	-1	-1	1	1	94,9
14	1	-1	1	1	95,7
15	-1	1	1	1	95,7
16	1	1	1	1	96,8
17	-2	0	0	0	96,0
18	2	0	0	0	96,7
19	0	-2	0	0	94,1
20	0	2	0	0	96,0
21	0	0	-2	0	96,4
22	0	0	2	0	95,7
23	0	0	0	-2	96,0
24	0	0	0	2	96,2
25	0	0	0	0	95,4
26	0	0	0	0	95,3
27	0	0	0	0	95,4
28	0	0	0	0	95,2
29	0	0	0	0	95,3
30	0	0	0	0	95,3
31	0	0	0	0	95,4

Як видно з парето-графіка, наведеного на рис. 6.10 (а), статистично значущими є більшість коефіцієнтів моделі за винятком коефіцієнтів при парних взаємодіях X_1X_4 , X_2X_4 та X_2X_3 .

Рівняння регресії з урахуванням значущості коефіцієнтів має такий вигляд:

$$\begin{aligned} \varepsilon = & 95,3286 + 0,204167 \cdot X_1 + 0,4625 \cdot X_2 - 0,1125 \cdot X_3 + 0,0541667 \cdot X_4 + \\ & + 0,260565 \cdot X_1^2 + 0,08125 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,29375 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,0644345 \cdot X_2^2 + \\ & + 0,185565 \cdot X_3^2 - 0,11875 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,198065 \cdot X_4^2. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Адекватність регресійної моделі підтверджується високим значенням коефіцієнту детермінації $R^2 = 98,15\%$. На рис. 6.10 (б) проілюстровано порівняння отриманих (*observed*) і розрахункових (*predicted*) даних. Як видно, у більшості випадків різниця між цими даними невелика. Значна кількість експериментальних точок знаходиться в області прямої.

На рис. 6.10 (в) показані тривимірні перетини гіперповерхні моделі, а на рис. 6.10 (г) – контурні криві цих поверхонь. Як видно з рівняння регресії та наведених графіків, зростання значень факторів X_1 , X_2 та X_4 призводить до відповідного зростання функції відгуку ε . Одночасно підвищення зольності вугілля (X_3) супроводжується зниженням ε . Найбільш впливовими факторами є витрати латексу (X_1) та густина суспензії (X_2).

Можна зробити висновок, що залежність $\varepsilon = f(Q_n)$ має екстремальний характер. Таким чином, підвищення витрат латексу в діапазоні 40-80 г/т призводить до деякого зниження ε . Це можна пояснити, якщо припустити, що в цьому інтервалі витрат відстань між вугільними частинками, зв'язаними полімерними ланцюжками, не перевищує подвійний радіус дії електростатичних сил відштовхування між ними. Як зауважувалося, ці сили знижують міцність флокул. У результаті частина вугільних зерен відокремлюється від флокул, що супроводжується зменшенням вилучення вугілля в концентрат. Подальше зростання довжини латексних ланцюжків за рахунок підвищення витрат латексу унеможливорює негативний вплив на вилучення електростатичних сил відштовхування.

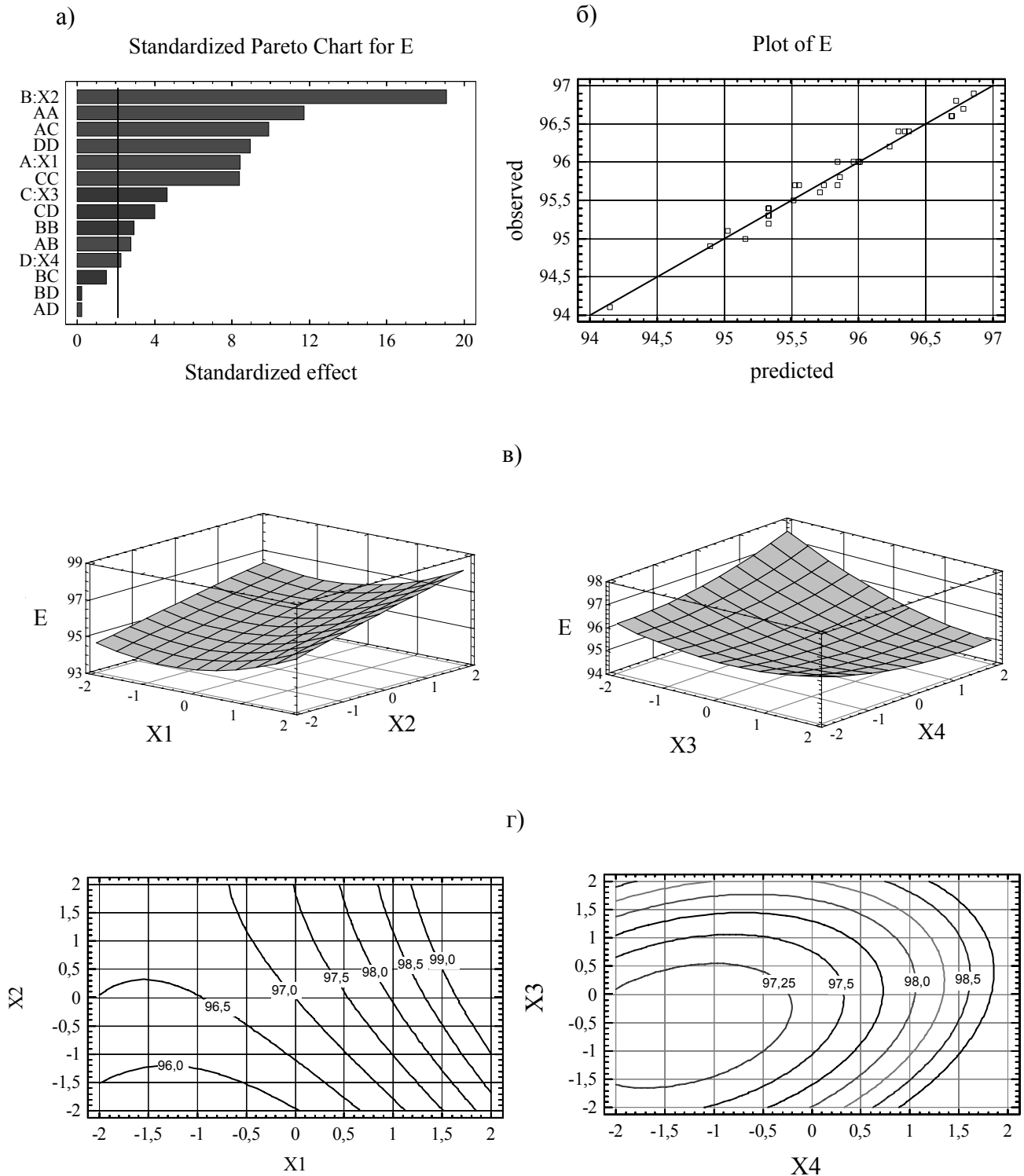


Рис. 6.10. Результати аналізу рівняння регресії (5.6):
 а – парето-графік (вертикальна лінія відповідає 95 % значущості коефіцієнтів моделі); б – графік порівняння розрахункових (*predicted*) і експериментальних (*observed*) даних; в – тривимірні перетини функції відгуку; г – контурні криві поверхні відгуку.

Аналіз наведених поверхонь вказує на значне зниження ε при агрегації вугілля з високим вмістом золи (зростання параметра X_3).

Особливо чітко ця тенденція спостерігається при тривалості флокуляції 60 секунд і більше. Це зумовлено вже згаданим вище негативним впливом мінеральної компоненти на формування латексних ланцюжків та їх закріплення на вугільних частках. Крім того, зі збільшенням тривалості флокуляції підвищується імовірність механічного «захвату» у флокули мінеральних частинок, що знижує селективність подальшої флотації. При невеликій зольності вугілля цей ефект не спостерігається, тому залежність $\varepsilon = f(X_4)$ є зростаючою, а при підвищенні зольності вугілля (X_3) вона поступово змінюється на протилежну.

Таким чином, розроблена регресійна модель підтверджує висунуті вище теоретичні положення, дозволяє прогнозувати результати процесу і може бути використана при розробці технологічних режимів селективної флокуляції вугілля латексами для промислових потреб [172].

Регресійні моделі флокуляційно-флотаційного способу збагачення вугільних шламів мають включати параметри власне флотаційного процесу, зокрема витрати латексу (X_1), витрати реагенту-збирача (X_2) і витрати реагенту-спінювача (X_3). Дослідження здійснювалися на тій самій лабораторній установці з використанням суспензії вугільних шламів шахти ім. Засядько густиною 150 кг/м^3 і зольністю 26 %. Параметри режиму селективної флокуляції латексом: витрати латексу – згідно з планом експерименту; тривалість перемішування (флокуляції) – 80 с; частота обертання імпелера змішувача – 29 с^{-1} . Режим флотаційного поділу флокульованого продукту:

- витрати реагенту-збирача (гасу) – згідно з планом експерименту;
- витрати реагенту-спінювача («Оксаль») – згідно з планом експерименту;
- час кондиціонування суспензії з реагентами – 30 с;
- частота обертання імпелера – 1750 хв^{-1} ;
- питомі витрати повітря – $2 \text{ м}^3/(\text{год} \cdot \text{м}^2)$;
- час флотації – 2 хвилини.

При розробці статистичної моделі флокуляційно-флотаційного процесу був реалізований симетричний некомпозитивний трирівневий план Бокса-Бенкена, що являє собою сполучення дворівневого (-1,+1) повного факторного експерименту з неповноблочним збалансованим планом [173]. Ці плани за рядом статистичних характеристик перевершують центрально-композиційні ортогональні й рототабельні плани, що найбільш широко використовуються сьогодні [174].

Як і в попередньому випадку, як відгук був обраний показник вилучення вугільних фракцій у концентрат ε (%).

Рівні факторів та інтервали їх варіювання наведені в таблиці 6.3, а матриця планування і результати експерименту – у таблиці 6.4.

Таблиця 6.3. – Область експериментування

Фактор	Код фактора	Одиниці виміру	Інтервал змін	Нижній рівень	Основний рівень	Верхній рівень
Витрати латексу	X_1	г/т	50	150	200	250
Витрати збирача	X_2	г/т	500	500	1000	1500
Витрати спінювача	X_3	г/т	50	50	100	150

Таблиця 6.4. – Матриця планування та результати експерименту

№ досліду	X_1	X_2	X_3	$\varepsilon_{експ}$ %
1	-1	-1	0	85,3
2	+1	-1	0	87,3
3	-1	+1	0	94,4
4	+1	+1	0	95,6
5	-1	0	-1	87,0
6	+1	0	-1	90,7
7	-1	0	+1	94,4
8	+1	0	+1	95,2
9	0	-1	-1	79,1
10	0	+1	-1	91,2
11	0	-1	+1	89,1
12	0	+1	+1	95,5
13	0	0	0	95,0
14	0	0	0	95,1
15	0	0	0	95,1

Розробка та аналіз регресійної моделі здійснювалися за допомогою статистичної програми *Statgraphics*. Результати наведені на рис. 6.11.

Як видно з парето-графіка (див. рис. 6.11, а), статистично значущими в цій моделі є всі коефіцієнти, окрім коефіцієнта при парній взаємодії X_1X_2 . З урахуванням цього рівняння регресії має вигляд:

$$\varepsilon = 95,0667 + 0,9625 \cdot X_1 + 4,4875 \cdot X_2 + 3,275 \cdot X_3 - 0,658333 \cdot X_1^2 - 0,725 \cdot X_1 \cdot X_3 - 3,75833 \cdot X_2^2 - 1,425 \cdot X_2 \cdot X_3 - 2,58333 \cdot X_3^2. \quad (6.7)$$

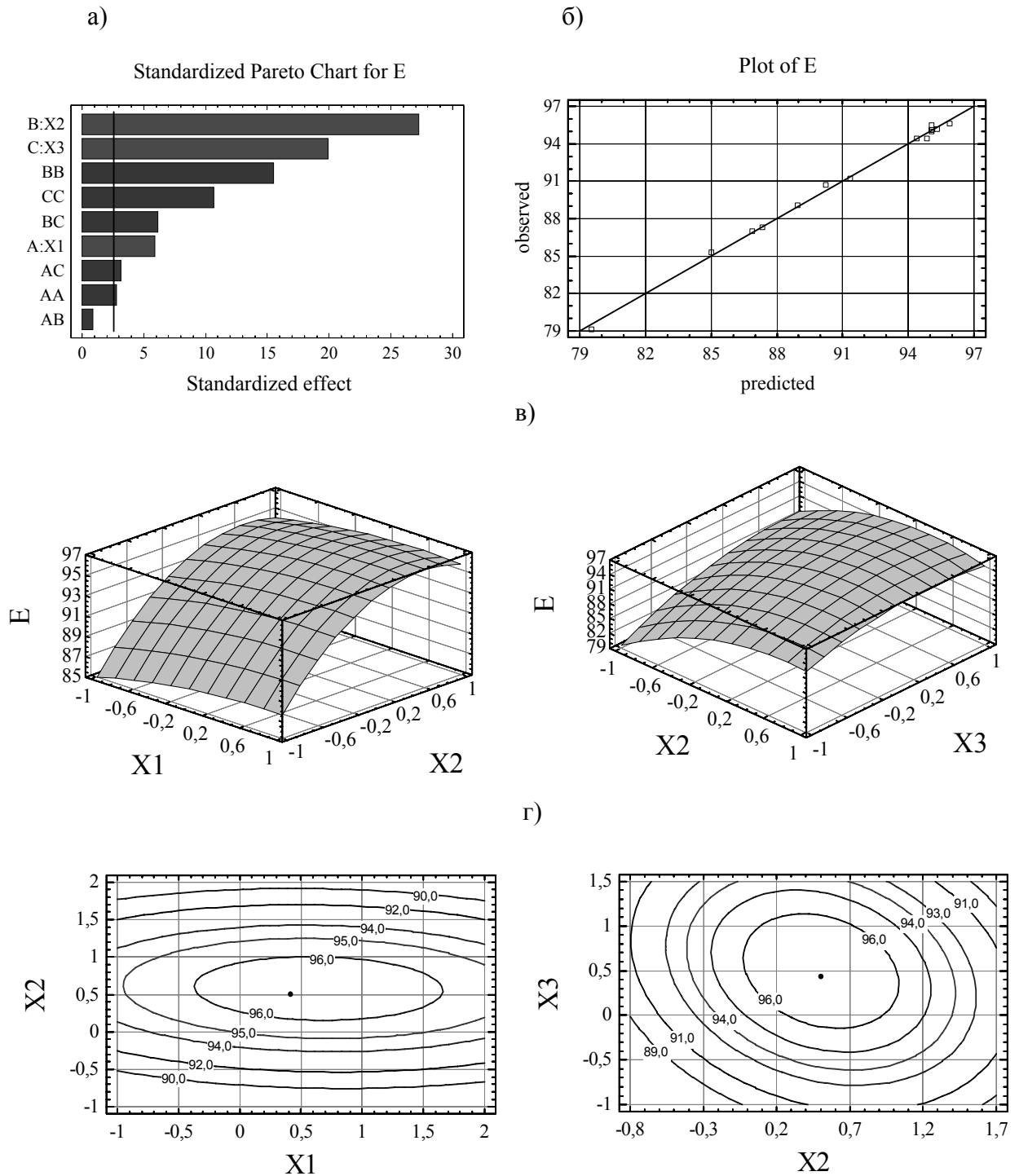


Рис. 6.11. Аналіз регресійної моделі процесу флокуляційно-флотаційного збагачення вугільних шламів:
 а – парето-графік (вертикальна лінія відповідає 95% значущості коефіцієнтів моделі); б – графік порівняння розрахункових (*predicted*) і експериментальних (*observed*) даних; в – тривимірні перетини функції відгуку; г – контурні криві поверхні відгуку.

Графік порівняння розрахункових і експериментальних даних (рис. 6.11, б) показує, що в більшості випадків різниця між ними мінімальна. Адекватність моделі досліджуваного процесу підтверджується великим значенням коефіцієнта детермінації $R^2 = 99,68 \%$.

З наведених даних витікає, що значущість досліджуваних факторів зростає в ряду $X_1 \rightarrow X_3 \rightarrow X_2$. Залежність функції відгуку ε від обраних факторів має екстремальний характер з чітко визначеним екстремумом-максимумом. Це свідчить про можливість оптимізації процесу за всіма трьома факторами. Ця оптимізація була виконана за допомогою програми *Statgraphics*.

У межах факторного простору, заданого в експерименті, екстремум-максимум функції відгуку ε характеризується такими оптимальними значеннями факторів (у нормованому вигляді): $X_1 = 0,4138$; $X_2 = -0,5030$; $X_3 = 0,4373$. Координати екстремуму позначені точками на контурних кривих поверхні відгуку (див. рис. 6.11, г). У перерахунку на натуральні значення маємо:

- витрати латексу $X_1 = 230$ г/т ;
- витрати реагенту-збирача (гасу) $X_2 = 1250$ г/т;
- витрати реагенту-спінювача (Оксаль) $X_3 = 130$ г/т.

Значення цільової функції, передбачене регресійною моделлю в точці екстремуму, складає $\varepsilon = 97,1 \%$. Експериментально знайдене значення в цій точці $\varepsilon = 96,9 \%$. Близькість експериментальних і розрахункових значень цільової функції в точці екстремуму є ще одним підтвердженням адекватності одержаного рівняння регресії.

6.3. Інтенсифікація процесу вакуумного фільтрування вугільних шламів за допомогою латексних флокулянтів

Як зазначалося в розділі 1, латексні флокулянти можуть ефективно застосовуватися для підвищення ефективності зневоднення вугільних флотоконцентратів вакуумним фільтруванням. Оскільки наведені в технічній літературі дані про цей напрямок використання латексів мають обмежений характер і не дозволяють зробити узагальнюючих висновків, нами проведені лабораторні дослідження впливу синтетичних латексів на цей процес.

Дослідження здійснювалися на лабораторній фільтрувальній установці за методикою, наведеною в роботі [175]. Як об'єкт досліджень було використано флотоконцентрат вугілля марки Ж ЦЗФ «Київська», ситовий склад якого наведено в табл. 5.5. Як флокулянти використовували синтетичні латекси БС-30Ф, БС-50 і ПС-100, що відрізнялися один від одного поступовим зростанням концентрації стиролу в тому ж ряду (від 30 % у БС-30Ф, до 100 % у латексу ПС-100).

Таблиця 6.5. – Ситовий склад вихідного флококонцентрату

Клас крупності, мкм	Вихід класу, %	Зольність класу, %
+ 500	2,1	3,8
250–500	12,0	4,3
150–250	15,3	5,5
63–150	29,5	5,8
- 63	40,1	14,6
Усього	100,0	9,0

Суть досліджень полягала у встановленні впливу природи та витрат згаданих латексів на питомий об'ємний опір осаду (R_{oc}), його вологість (W_{oc}) та питому продуктивність процесу фільтрування по твердому продукту (q).

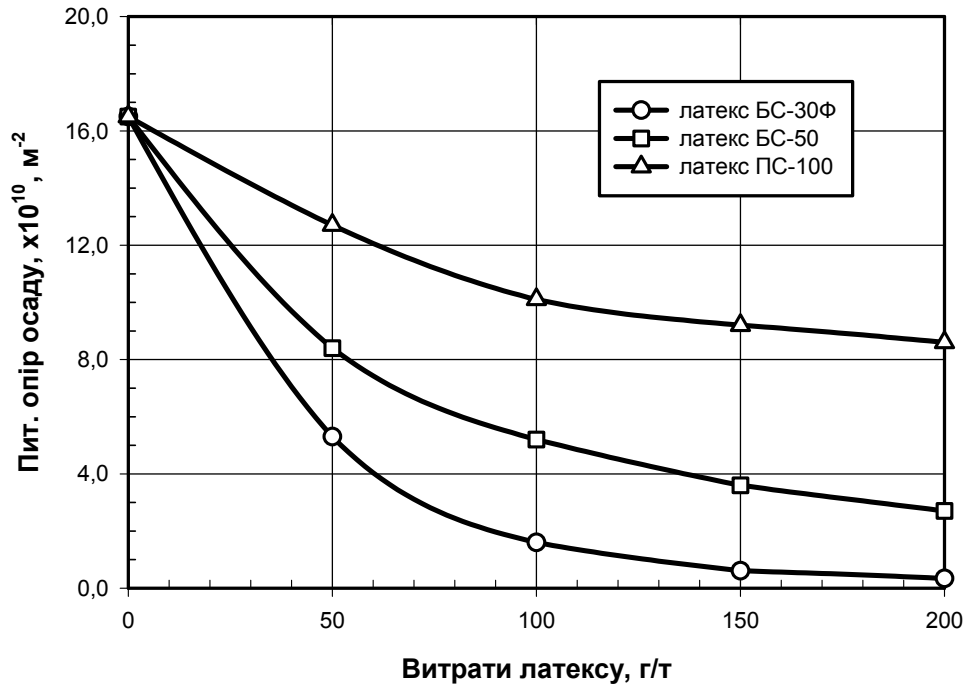
Густина гідросуміші флококонцентрату в усіх дослідах складала 250 кг/м^3 . Латексний флокулянт змішувався з гідросумішню безпосередньо в посудині з мішалкою. Процес фільтрування здійснювався після 60 с перемішування з латексом при вакууметричному тиску 70 кПа. Тривалості фаз накопичення осаду та його сушки склали 10 с і 20 с відповідно. Ці значення відповідають реальним, що характерні для дискових вакуум-фільтрів ДУ 250 «Сибір».

Результати експериментів наведені в табл. 6.6, на рис. 6.12 – залежності $R_{oc} = f(Q)$ та $W_{oc} = f(Q)$, збудовані на основі даних табл. 6.6.

Таблиця 6.6. – Результати експериментів

Витрати латексу Q , г/т	БС-30Ф			БС-50			ПС-100			Примітки
	R_{oc} , $\times 10^{10}$, м^{-2}	W_{oc} , %	q , $\text{т}/(\text{г}\cdot\text{м}^2)$	R_{oc} , $\times 10^{10}$, м^{-2}	W_{oc} , %	q , $\text{т}/(\text{г}\cdot\text{м}^2)$	R_{oc} , $\times 10^{10}$, м^{-2}	W_{oc} , %	q , $\text{т}/(\text{г}\cdot\text{м}^2)$	
0	16,5	24,8	0,32	16,5	24,8	0,32	16,5	24,8	0,32	фільтрація без латексу
50	5,3	24,1	0,36	8,4	24,4	0,33	12,7	24,6	0,33	
100	1,6	23,7	0,41	5,2	24,1	0,36	10,1	24,5	0,34	
150	0,61	23,5	0,46	3,6	24,0	0,39	9,2	24,4	0,36	
200	0,34	23,4	0,49	2,7	23,9	0,42	8,6	24,4	0,37	

а)



б)

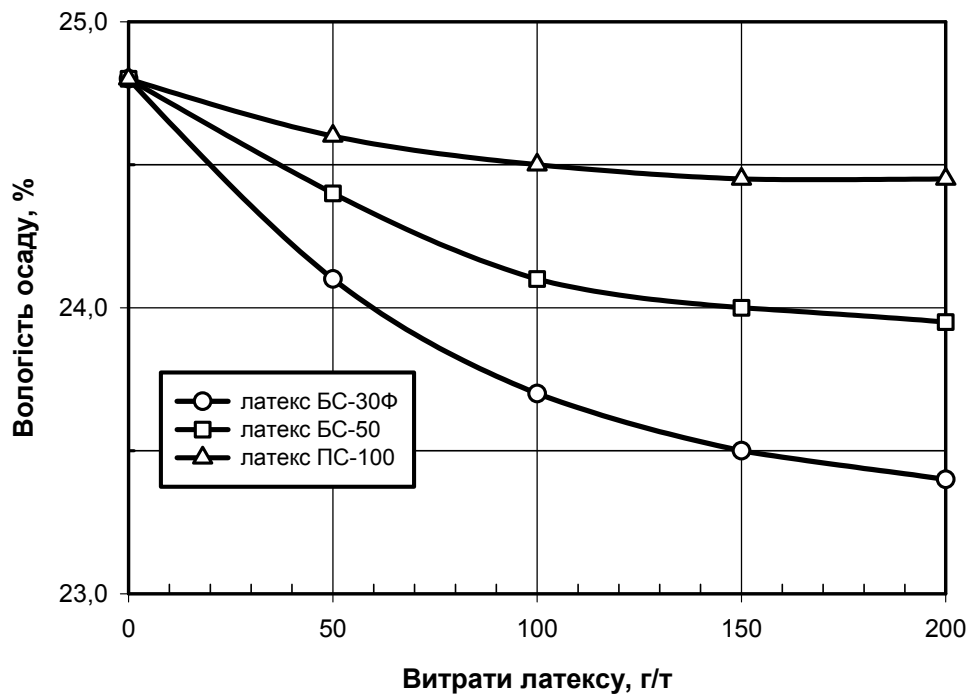


Рис. 6.12. Вплив витрат латексних флокулянтів на:
а – пито́мий опір осаду;
б – вологість осаду.

Латексні флокулянти суттєво зменшують питомий опір осаду R_{oc} . Зменшення R_{oc} при введенні в гідросуміш флококонцентрату латексів обумовлено агрегацією тонкодисперсних вугільних частинок у мікрофлокули. Це суттєво збільшує пористість осаду, знижує його опір, унаслідок чого зростає швидкість фільтрації води.

Найбільш активно на процес фільтрації впливає латекс БС-30Ф. При його витратах 150–200 г/т величина R_{oc} зменшується в десятки разів. Збільшення концентрації в полімерних ланцюжках латексів БС-50 і ПС-100 стиrolу призводить до значного зниження їх впливу на R_{oc} . При витратах латексу ПС-100 200 г/т питомий опір осаду зменшується тільки вдвічі.

Аналогічна закономірність спостерігається для залежності $W_{oc} = f(Q)$. Вплив латексів на зниження вологості осаду W_{oc} зростає у флокулянтів ПС-100 – БС-50 – БС-30Ф. При витратах останнього 100-150 г/т вологість осаду зменшується на 1,1–1,3 %.

Із використанням програмного модуля *SigmaPlot* нами проведені дослідження з визначення регресійних моделей, що найбільш адекватно описують отримані залежності $R_{oc} = f(Q)$ та $W_{oc} = f(Q)$. Установлено, що в обох випадках найбільш високими статистичними характеристиками володіють експоненційні рівняння регресії виду:

$$R_{oc} = R_{oc}^o + a \cdot e^{-b \cdot Q}, \quad (6.8)$$

$$W_{oc} = W_{oc}^o + a \cdot e^{-b \cdot Q}, \quad (6.9)$$

де R_{oc}^o та W_{oc}^o – деякі початкові значення питомого опору та вологості осаду; a , b – параметри рівняння регресії.

Для латексу БС-30Ф рівняння регресії $R_{oc} = f(Q)$ має вигляд:

$$R_{oc} = 0,1186 + 16,3911 \cdot e^{-0,0233 \cdot Q}. \quad (6.10)$$

Оцінки моделі: коефіцієнт детермінації $R^2 = 0,99988$; стандартна похибка оцінки $SE = 0,1051$.

Для того ж латексу рівняння регресії $W_{oc} = f(Q)$:

$$W_{oc} = 23,267 + 1,5354 \cdot e^{-0,0125 \cdot Q}. \quad (6.11)$$

Оцінки моделі: коефіцієнт детермінації $R^2 = 0,99982$; стандартна похибка оцінки $SE = 0,0150$.

Серед технологічних показників осаду, які реально можуть контролюватися на фабриці, найбільш суттєво з додаванням латекс-

ного флокулянта змінюється питома продуктивність процесу фільтрування по твердому продукту (q).

З даних табл. 6.6 витікає, що обробка латексами гідросуміші вугільного флотоконцентрату призводить до значного збільшення q . Як і у випадку залежностей $R_{oc} = f(Q)$ та $W_{oc} = f(Q)$, зростання цього впливу спостерігається у флокулянтів ПС-100 – БС-50 – БС-30Ф. При витратах латексу БС-30Ф 150-200 г/т питома продуктивність q зростає на 30-50 %.

Для більш ґрунтовного дослідження впливу на питому продуктивність процесу фільтрування його основних технологічних параметрів реалізовано активний факторний експеримент на основі некомпозиційного плану Бокса-Бенкена для трьох факторів: густини гідросуміші (X_1), величини вакууму (X_2), витрат латексу БС-30Ф (X_3). Рівні варіювання факторів наведені в табл. 6.7.

Таблиця 6.7. – Фактори та рівні їх варіювання

Фактори	Код фактора	Одиниці виміру	Рівні факторів		
			-1	0	+1
Густина гідросуміші	X_1	кг/м ³	200	300	400
Вакууметричний тиск	X_2	кПа	40	60	80
Витрати латексу БС-30Ф	X_3	г/т	0	100	200

Дослідження здійснювалися на тій самій лабораторній фільтрувальній установці та на тому ж вугіллі, що й у попередніх експериментах. Розробка та аналіз рівняння регресії здійснювалися за допомогою програми *Statgraphics Plus*. Матриця планування та результати експериментів наведені в табл. 6.8.

Як видно з парето-графіка, наведеного на рис. 6.13 (а), статистично значущими є більшість коефіцієнтів рівняння регресії, окрім коефіцієнтів при парній взаємодії X_2X_3 та квадратичному члені X_{22} .

З урахуванням значущості коефіцієнтів рівняння регресії має вигляд:

$$q = 0,2933 + 0,05 \cdot X_1 + 0,0875 \cdot X_2 + 0,0775 \cdot X_3 + 0,0333 \cdot X_1^2 - 0,015 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,02 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,0383 \cdot X_3^2. \quad (6.12)$$

Таблиця 6.8. – Матриця планування та результати експериментів

№ дослід	Фактори			Питома продуктивність q , т/(год·м ²)	
	X_1	X_2	X_3	експерименталь- на	розрахункова
1	-1	-1	0	0,17	0,1725
2	+1	-1	0	0,30	0,3025
3	-1	+1	0	0,38	0,3775
4	+1	+1	0	0,45	0,4475
5	-1	0	-1	0,21	0,2175
6	+1	0	-1	0,35	0,3575
7	-1	0	+1	0,42	0,4125
8	+1	0	+1	0,48	0,4725
9	0	-1	-1	0,17	0,1600
10	0	+1	-1	0,35	0,3450
11	0	-1	+1	0,32	0,3250
12	0	+1	+1	0,48	0,4900
13	0	0	0	0,29	0,2933
14	0	0	0	0,29	0,2933
15	0	0	0	0,30	0,2933

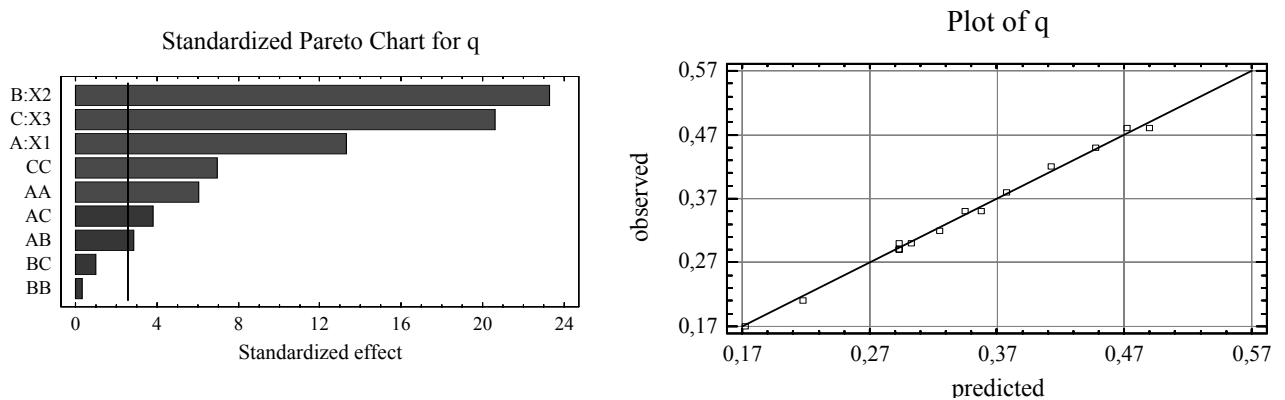


Рис. 6.13. Статистичні оцінки регресійної моделі:

- а – парето-графік (вертикальна лінія відповідає 95 % значущості коефіцієнтів);
 б – графік порівняння експериментальних (*observed*) і розрахункових (*predicted*) значень цільової функції.

Адекватність регресійної моделі підтверджується високим значенням коефіцієнта детермінації $R^2 = 99,60\%$ та малою величиною стандартної похибки оцінки $SE = 0,01065$. На рис. 6.13 (б) проілюстровано порівняння отриманих (*observed*) і розрахункових (*predicted*) даних. Як

видно, у більшості випадків різниця між цими даними невелика. Значна кількість експериментальних точок знаходиться в області прямої.

На рис. 6.14 наведені часткові тривимірні перетини гіперповерхні цільової функції та її контурні криві.

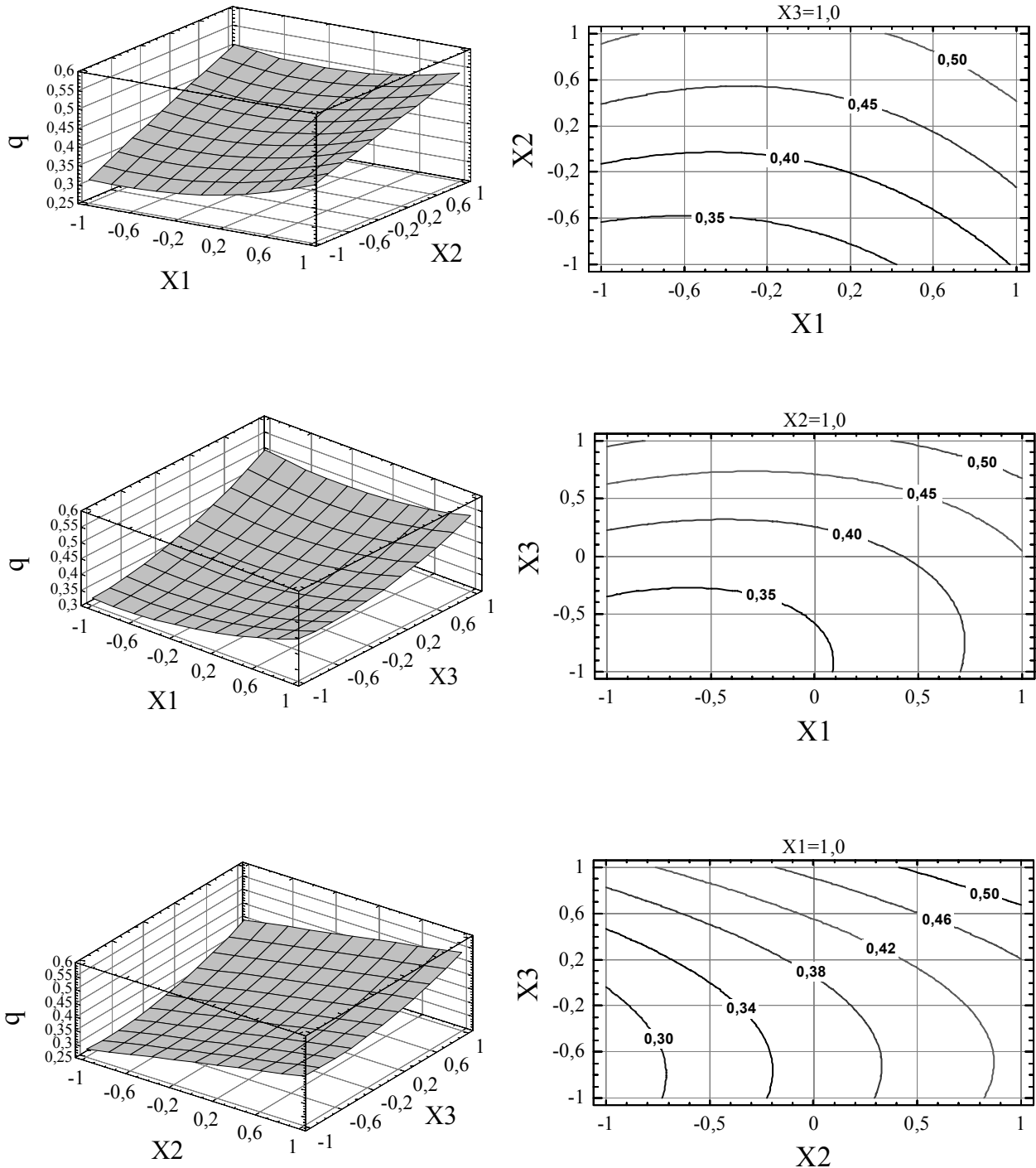


Рис. 6.14. Тривимірні перетини поверхні цільової функції та її контурні криві.

Як видно, зростання величини кожного з досліджуваних факторів призводить до збільшення питомої продуктивності процесу фільтрації. Найбільш впливовим фактором є вакууметричний тиск X_2 . Зростання вакууметричного тиску з 40 до 80 кПа спричиняє збільшення величини q у середньому на 50-60 %. Значущість коефіцієнта при парній взаємодії X_1X_2 свідчить про суттєвий вплив вакууметричного тиску на характер залежності $q = f(X_1)$. Як видно з тривимірного графіка $q = f(X_1X_2)$, при великих значеннях вакууметричного тиску ($X_2 \rightarrow +1$) зростаюча функція $q = f(X_1)$ майже нівелюється, тобто густина гідросуміші істотно не впливає на питому продуктивність процесу фільтрації. Це підтверджує відомий факт, що механічні фактори в процесі зневоднення фільтруванням є домінуючими.

При витратах латексного флокулянта (фактор X_3) 100-200 г/т спостерігається збільшення питомої продуктивності фільтрації q у середньому на 20-50 %. Значущість коефіцієнта при парній взаємодії X_1X_3 вказує на суттєвий взаємний вплив цих факторів на цільову функцію q . Зростання витрат флокулянта (значень фактора X_3) значно зменшує вплив густини гідросуміші (фактора X_1) на питому продуктивність процесу. Це, імовірно, зумовлено певною стабілізацією в'язкості гідросуміші при агрегації латексом вугільних частинок у мікрофлокули. Застосування латексів для підвищення ефективності вакуумного фільтрування достатньо ефективно у широкому діапазоні густини вихідної гідросуміші [176].

6.4. Визначення оптимального складу масляних флокулянтів

6.4.1. Визначення оптимального складу флокулянта на основі нафтопродуктів

Проведені теоретичні дослідження показують, що природа і фізико-хімічні властивості флокулянтів є найважливішими технологічними параметрами процесів селективної флокуляції. Як зауважувалося раніше, груповий хімічний склад більшості масляних реагентів являє собою суміш різноманітних вуглеводних речовин, співвідношення між якими може коливатися в широких межах. Таким чином, визначення раціонального складу масляних флокулянтів є актуальним питанням розробки промислової технології селективної флокуляції маслами.

Подібні дослідження найбільш доцільно проводити методами симплекс-решітчатого або симплекс-центроїдного планування для систем «склад-властивість» [177]. Нами був використаний симплекс-

центроїдний план Шеффе, що забезпечує рівномірний розкид експериментальних точок у багатовимірному просторі [177].

Суть досліджень полягала у визначенні впливу складу композиційного флокулянта на показник вилучення вугільних фракцій у концентрат, ε . Цей параметр виступав як цільова функція і визначався з виразу:

$$\varepsilon = \frac{A_o^d - A_u^d}{A_o^d - A_k^d} \cdot \frac{100 - A_k^d}{100 - A_u^d} \cdot 100\%, \quad (6.13)$$

де A_o^d , A_k^d і A_u^d – зольності відходів, концентрату і вихідного вугілля.

Дослідження здійснювалися на шламах крупністю – 0,1 мм чотирьох марок донецького вугілля:

- марки Д (ш. Трудівська), $A_u^d = 34,2 \%$;
- марки Г (ш. Куйбишівська), $A_u^d = 35,7 \%$;
- марки Д (ш. ім. Леніна), $A_u^d = 33,7 \%$;
- марки П (ш. «Комсомолец Донбасу»), $A_u^d = 35,1 \%$.

Рівняння регресії розроблялися окремо для кожної марки вугілля.

У першій серії експериментів як вихідні компоненти композиційного флокулянта застосовувалися реагенти-нафтопродукти, що найбільш широко використовуються у вуглезбагаченні: освітлювальний гас (X_1), дизельне паливо (X_2) і флотаційний реагент ААР-2 (X_3). У всіх експериментах, що реалізують матрицю трикомпонентного симплекс-центроїдного плану, витримувалась умова $\sum_{i=1}^3 X_i = 1$, де X_i – пайова участь у флокулянті i -го компонента. Витрати флокулянта у всіх дослідах складали 1 % від маси вихідного шламу.

Дослідження проводилися на лабораторній установці, що включає високошвидкісний імпульсний змішувач і лабораторну флотомашину ФЛ-1 з камерою об'ємом 750 см³.

Вихідна водовугільна суспензія густиною 150 кг/м³ оброблялася в змішувачі флокулянт, склад якого відповідав необхідному (згідно з планом експерименту). Після турбулентного перемішування протягом 60 с при частоті обертання імпульсера мішалки $n = 2500 \text{ хв}^{-1}$ сфлокульований продукт піддавався флотаційному розділенню за рахунок аероефекту в камері флотомашини без подачі додаткових реагентів.

Продукти розділення висушувалися і піддавалися аналізу на зольність. За даними аналізів (згідно з рівнянням (6.13)), розраховувалися значення цільової функції – вилучення ε .

Розробка планів експериментів, оцінка значущості коефіцієнтів і адекватності регресійних моделей у цілому, а також аналіз отриманих рівнянь здійснювалися за допомогою модуля «Планування експерименту» програми *Statgraphics Plus* [178].

Попередня оцінка показала, що серед пропонованих у модулі регресійних моделей сумішей (лінійної, квадратичної, кубічної та спеціальної кубічної) найбільш високими статистичними характеристиками володіє модель другого порядку у вигляді наступного полінома:

$$\varepsilon_p = \sum_{i=1}^3 b_i x_i + \sum_{i \neq j}^3 b_{ij} x_i x_j . \quad (6.14)$$

У зв'язку з цим усі подальші розрахунки й оцінки здійснювалися на основі цієї моделі.

У таблиці 6.9 наведені матриці планування, експериментальні й розрахункові (відповідно до моделі) значення цільової функції, а також основні статистичні оцінки рівнянь регресії. Як видно, усі регресійні моделі володіють надійними статистичними характеристиками. Про це свідчать високий рівень значущості ($p < 0,05$) і великі (більш 90 %) значення коефіцієнта детермінації R-квадрат для всіх моделей. Це дозволяє вважати ці моделі адекватними досліджуваному процесові.

Отримані остаточні рівняння регресії для різних марок вугілля мають такий вигляд:

$$\text{Д: } \varepsilon = 89,34X_1 + 84,80X_2 + 82,53X_3 - 15,94X_1 \cdot X_2 - 16,48X_1 \cdot X_3 - 17,58X_2 \cdot X_3;$$

$$\text{Г: } \varepsilon = 74,06X_1 + 90,24X_2 + 87,15X_3 - 16,44X_1 \cdot X_2 - 6,63X_1 \cdot X_3 - 26,26X_2 \cdot X_3;$$

$$\text{К: } \varepsilon = 73,59X_1 + 82,41X_2 + 87,14X_3 - 0,07X_1 \cdot X_2 - 6,62X_1 \cdot X_3 + 19,02X_2 \cdot X_3;$$

$$\text{П: } \varepsilon = 72,68X_1 + 77,32X_2 + 89,86X_3 + 6,07X_1 \cdot X_2 + 19,16X_1 \cdot X_3 + 16,43X_2 \cdot X_3.$$

Таблиця 6.9. – Результати експериментів та оцінки моделей

Марка вугілля	Фактори (компоненти)			ε , % експ.	ε , % розр.	Оцінки моделей	
	X_1	X_2	X_3			Рівень значущості (p-рівень)	Коефіцієнт детермінації R-кв., %
Д	1	0	0	89	89,34	0,0239	92,31
	0	1	0	85	84,80		
	0	0	1	83	82,52		
	0,5	0,5	0	83	83,09		
	0,5	0	0,5	82	81,81		
	0	0,5	0,5	80	79,27		
	0,333	0,3333	0,3333	81	80,00		
	0,6667	0,1667	0,1667	84	83,36		
	0,1667	0,6667	0,1667	80	80,99		
	0,1667	0,1667	0,6667	78	78,81		
Г	1	0	0	74	74,06	0,0090	98,57
	0	1	0	90	90,24		
	0	0	1	87	87,14		
	0,5	0,5	0	78	78,04		
	0,5	0	0,5	79	78,95		
	0	0,5	0,5	82	82,13		
	0,3333	0,3333	0,3333	77	78,33		
	0,6667	0,1667	0,1667	76	75,54		
	0,1667	0,6667	0,1667	83	82,10		
	0,1667	0,1667	0,6667	82	81,37		
К	1	0	0	74	73,59	0,0015	95,76
	0	1	0	82	82,41		
	0	0	1	87	87,13		
	0,5	0,5	0	78	77,98		
	0,5	0	0,5	79	78,71		
	0	0,5	0,5	89	89,52		
	0,3333	0,3333	0,3333	82	82,42		
	0,6667	0,1667	0,1667	76	77,10		
	0,1667	0,6667	0,1667	85	83,65		
	0,1667	0,1667	0,6667	86	85,47		
П	1	0	0	72	72,68	0,0071	90,75
	0	1	0	77	77,32		
	0	0	1	90	89,86		
	0,5	0,5	0	77	76,52		
	0,5	0	0,5	87	86,06		
	0	0,5	0,5	89	87,70		
	0,3333	0,3333	0,3333	82	84,58		
	0,6667	0,1667	0,1667	81	79,58		
	0,1667	0,6667	0,1667	82	81,67		
	0,1667	0,1667	0,6667	88	89,03		

Для аналізу отриманих моделей були використані графічні можливості програми *Statgraphics*. На рис. 6.15 показані тернарні тривимірні графіки поверхонь відгуку, а на рис. 6.16 – контурні криві (карти ліній рівня) цих поверхонь. На основі цих графіків виконаємо оцінку впливу складу композиційних реагентів на їх флокулюючу здатність.

При флокуляції вугілля марки Д однокомпонентними (індивідуальними) реагентами їх флокулююча здатність знижується в ряді «гас – дизпаливо – реагент ААР». Розрахунки за визначенням екстремума-максимуму рівняння регресії показують, що максимальне значення вилучення досягається при $X_1 = 1,0$, тобто при використанні як флокулянта тільки гасу. Також можливе застосування двокомпонентного флокулянта на базі гасу з додаванням дизельного палива не більш 10-12 %. Трикомпонентні суміші при флокуляції вугілля марки Д є малоефективними.

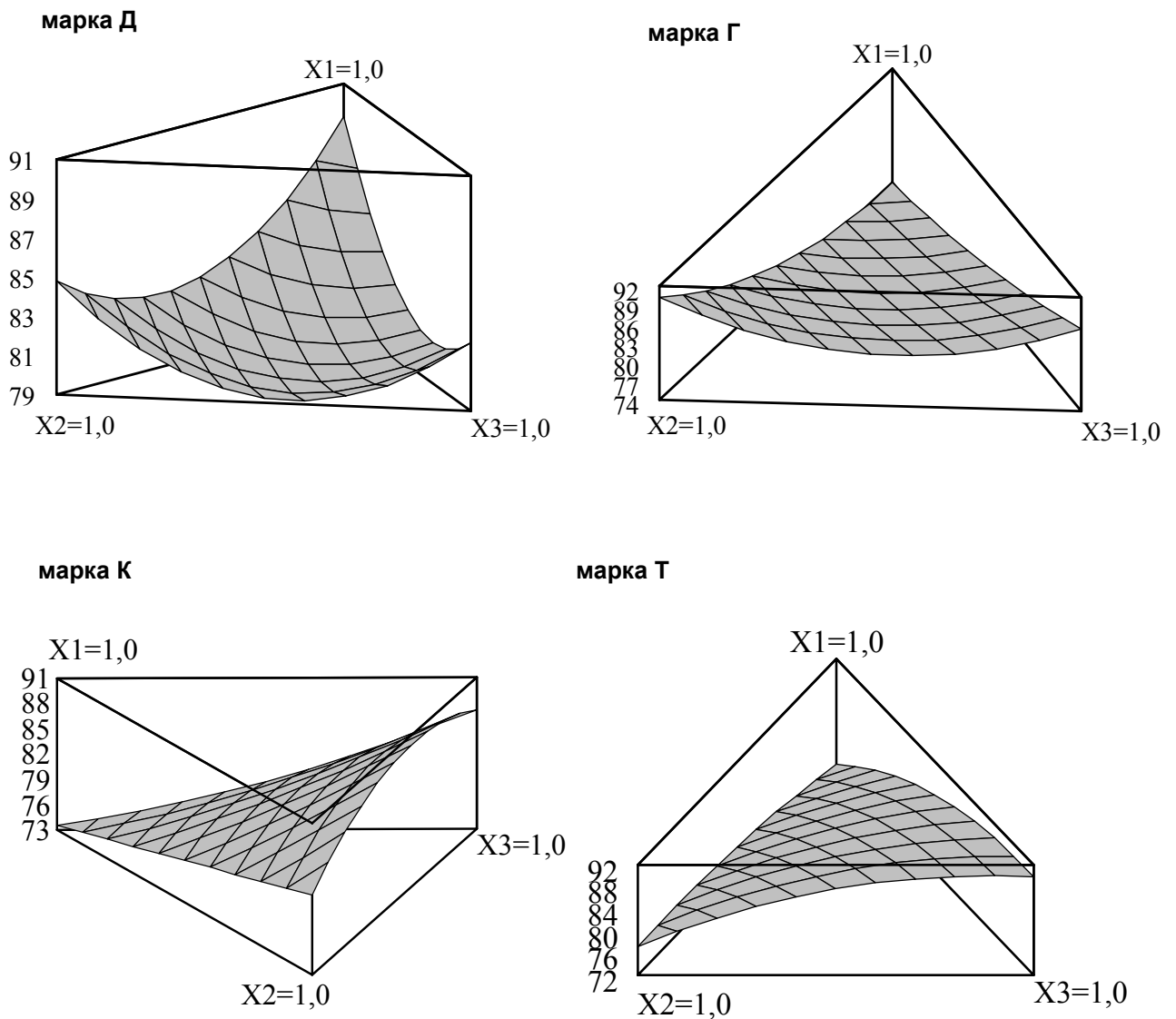


Рис. 6.15. Тернарні графіки поверхонь відгуку.

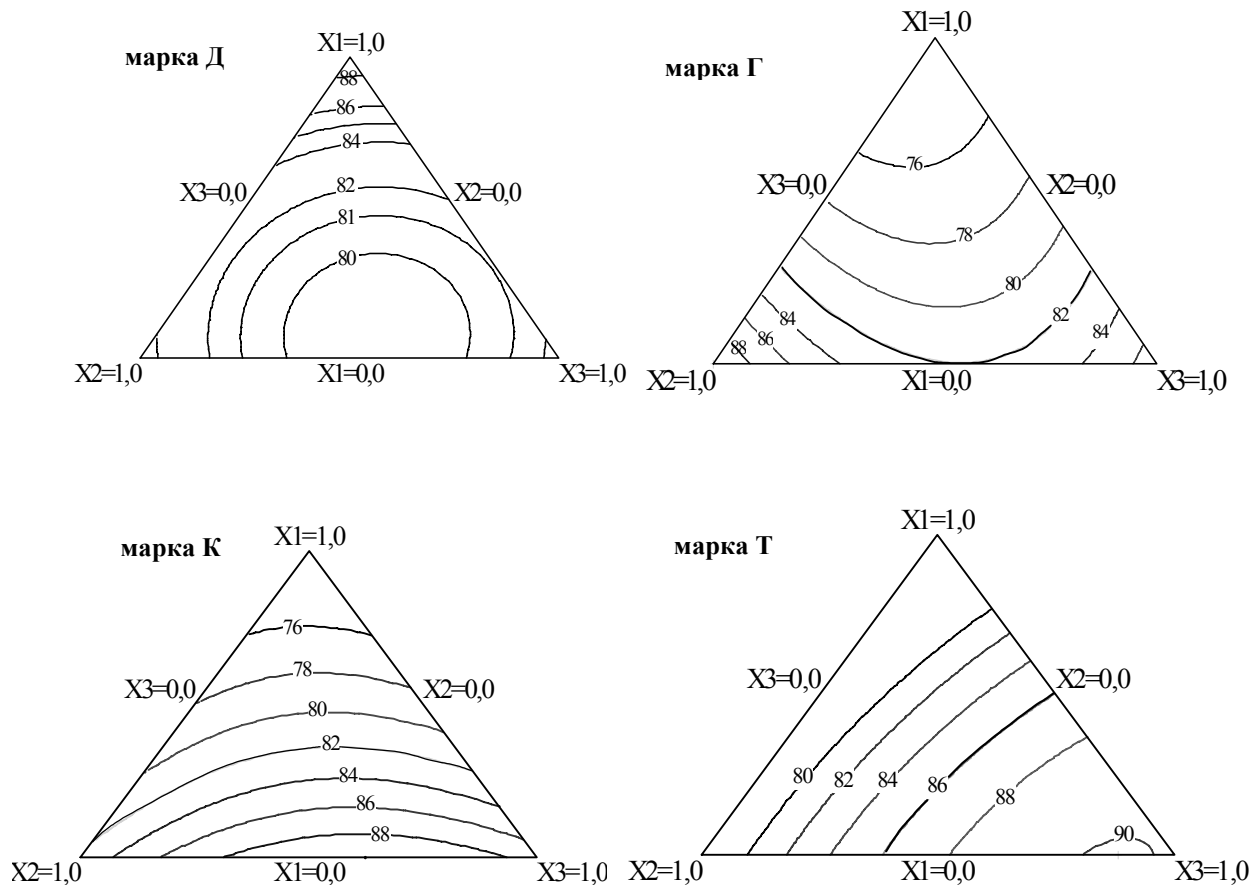


Рис. 6.16. Контурні криві поверхонь відгуку.

При обробці вугілля марки Г флокулююча здатність індивідуальних реагентів зменшується в ряду «дизпаливо – реагент ААР – гас». Цільова функція досягає максимальних значень при $X_2 = 1,0$. Двокомпонентні суміші є ефективними тільки на основі дизпалива при участі реагенту ААР у межах 0 – 10 %. Як і в попередньому випадку, флокуляція вугілля марки Г трикомпонентними сумішами є малоефективною.

При селективній флокуляції вугілля марок К і П ситуація істотно змінюється. Найбільш ефективними стають двокомпонентні суміші на основі дизпалива і реагенту ААР. Для вугілля марки К оптимальним є співвідношення $X_2 = 38\%$ та $X_3 = 62\%$. Для вугілля марки П маємо $X_2 = 12\%$, $X_3 = 88\%$. Трикомпонентні суміші можливі на базі дизпалива і реагенту ААР з додаванням гасу до 10 %.

У цілому аналіз показує, що гас є найбільш ефективним флокулянтном при переробці вугілля малого ступеня вуглефікації. Зі збільшенням ступеня хімічної зрілості вугілля найбільш ефективним стає спочатку дизпаливо, а потім двокомпонентні суміші «дизпаливо –

реагент ААР» з поступовим зростанням частки реагенту ААР при переході від вугілля середнього ступеня зрілості до високого.

Звідси випливає, що флокулююча здатність розглянутих нафтопродуктів зі збільшенням ступеня хімічної зрілості вугілля зростає в ряді «гас – дизпаливо – реагент ААР». Аналіз групового хімічного складу і властивостей цих реагентів показує [179], що в тій самій послідовності спостерігається закономірне збільшення густини, в'язкості, молекулярної маси інгредієнтів і вмісту ароматичних сполук. Отже, підвищення кожного з цих показників спричиняє збільшення флокулюючої здатності реагентів.

Таким чином, флокулююча здатність реагентів-нафтопродуктів та їх композицій є функцією їх групового хімічного складу і властивостей. Вона зростає зі збільшенням густини, в'язкості, молекулярної маси індивідуальних сполук, а також вмісту ароматичних сполук.

Для вугілля низької стадії метаморфізму найбільш ефективними є індивідуальні флокулянти на основі гасу і дизпалива, а також їх композиції. Для вугілля середньої і високої стадії метаморфізму найбільш ефективні композиції дизпалива і флотореагенту ААР.

6.4.2. Визначення оптимального складу флокулянта на основі продуктів коксохімії

Друга серія експериментів визначала оптимальний склад масляних реагентів на основі продуктів переробки кам'яновугільної смоли коксохімічного виробництва. Як вихідні компоненти композиційного флокулянта застосовувалися вбирне масло (X_1), друга антраценова фракція (X_2) і пековий дистилат (X_3).

Дослідження виконувалися на тому ж вугіллі, на тій самій установці та при тих самих режимних параметрах флокуляції, що і в попередній серії експериментів. Для розробки й аналізу рівнянь регресії також застосовувалася програма *Statgraphics*, як цільова функція – вилучення вугілля в концентрат ε (%).

Встановлено, що у випадку композиційних флокулянтів на основі продуктів коксохімії найбільш високими статистичними характеристиками володіє спеціальна кубічна модель у вигляді такого полінома:

$$\varepsilon = b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 + b_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + b_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + b_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 + b_{123} \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3.$$

Таблиця 6.10. – Результати експериментів та оцінки моделей

Марка вугілля	Фактори (компоненти)			ε , % експ.	ε , % рознр.	Оцінки моделей	
	X_1	X_2	X_3			Рівень значущості (р-рівень)	Коефіцієнт детермінації R-кв., %
Д	1	0	0	91,3	91,12	0,0042	99,02
	0	1	0	88,0	88,20		
	0	0	1	81,0	80,95		
	0,5	0,5	0	90,9	90,92		
	0,5	0	0,5	88,0	87,74		
	0	0,5	0,5	87,8	87,95		
	0,333	0,3333	0,3333	89,5	89,41		
	0,6667	0,1667	0,1667	90,0	90,56		
	0,1667	0,6667	0,1667	90,2	89,64		
	0,1667	0,1667	0,6667	86,0	86,18		
Г	1	0	0	88,5	88,48	0,0005	99,77
	0	1	0	88,0	88,10		
	0	0	1	81,0	80,94		
	0,5	0,5	0	91,2	91,28		
	0,5	0	0,5	88,0	87,92		
	0	0,5	0,5	87,8	87,84		
	0,3333	0,3333	0,3333	89,5	89,56		
	0,6667	0,1667	0,1667	90,0	90,03		
	0,1667	0,6667	0,1667	90,2	89,88		
	0,1667	0,1667	0,6667	86,2	86,37		
К	1	0	0	88,3	88,42	0,0016	99,48
	0	1	0	90,8	90,84		
	0	0	1	81,0	80,84		
	0,5	0,5	0	90,6	90,57		
	0,5	0	0,5	87,0	86,95		
	0	0,5	0,5	87,8	87,67		
	0,3333	0,3333	0,3333	90,6	90,57		
	0,6667	0,1667	0,1667	90,4	90,06		
	0,1667	0,6667	0,1667	91,2	91,10		
	0,1667	0,1667	0,6667	86,0	86,50		
П	1	0	0	88,3	88,35	0,0001	99,94
	0	1	0	90,8	90,77		
	0	0	1	81,0	80,97		
	0,5	0,5	0	90,6	90,62		
	0,5	0	0,5	89,0	89,02		
	0	0,5	0,5	89,8	89,74		
	0,3333	0,3333	0,3333	90,6	90,59		
	0,6667	0,1667	0,1667	90,4	90,25		
	0,1667	0,6667	0,1667	91,2	91,29		
	0,1667	0,1667	0,6667	87,4	87,49		

Усі подальші розрахунки й оцінки здійснювалися на основі цієї моделі.

У таблиці 6.10 наведені матриці планування, експериментальні й розрахункові (відповідно до моделі) значення цільової функції, а також основні статистичні оцінки рівнянь регресії. Як видно, усі регресійні моделі володіють надійними статистичними характеристиками. Про це свідчать високий рівень значущості ($p < 0,05$) і великі (більше 90 %) значення коефіцієнта детермінації R-квадрат для всіх моделей. Це дозволяє вважати ці моделі адекватними досліджуваному процесові.

Отримані рівняння регресії для різних марок вугілля мають такий вигляд:

$$\text{марка Д: } \varepsilon = 91,1235 \cdot X_1 + 88,1962 \cdot X_2 + 80,9508 \cdot X_3 + 5,03952 \cdot X_1 \cdot X_2 + 6,94861 \cdot X_1 \cdot X_3 + 13,4941 \cdot X_2 \cdot X_3 - 4,76443 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3;$$

$$\text{марка Г: } \varepsilon = 88,4826 \cdot X_1 + 88,1008 \cdot X_2 + 80,9372 \cdot X_3 + 11,9668 \cdot X_1 \cdot X_2 + 12,8395 \cdot X_1 \cdot X_3 + 13,2759 \cdot X_2 \cdot X_3 - 13,7644 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3;$$

$$\text{марка К: } \varepsilon = 88,4178 \cdot X_1 + 90,836 \cdot X_2 + 80,836 \cdot X_3 + 4,50744 \cdot X_1 \cdot X_2 + 9,30744 \cdot X_1 \cdot X_3 + 7,3438 \cdot X_2 \cdot X_3 + 41,0827 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3;$$

$$\text{марка П: } \varepsilon = 88,3531 \cdot X_1 + 90,7712 \cdot X_2 + 80,9712 \cdot X_3 + 4,24861 \cdot X_1 \cdot X_2 + 17,4486 \cdot X_1 \cdot X_3 + 15,485 \cdot X_2 \cdot X_3 - 6,56441 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3.$$

На рис. 6.17 показані тернарні тривимірні графіки поверхонь відгуку, а на рис. 6.18 – контурні криві (карти ліній рівня) цих поверхонь. На основі цих графіків виконаємо оцінку впливу складу композиційних реагентів на їх флокулюючу здатність.

Як видно з рисунків та рівняння регресії, при флокуляції вугілля марки Д однокомпонентними флокулянтами їх ефективність зростає в ряду «пековий дистилят (X_3) – друга антраценова фракція (X_2) – вбирне масло (X_1)». Найвищою ефективністю володіють двокомпонентні суміші на основі вбирного масла і другої антраценової фракції. Оптимальний склад двокомпонентного флокулянта має таке співвідношення складових: $X_1 = 80 \%$, $X_2 = 20 \%$.

Для вугілля марки Г визначені вище особливості в основному зберігаються. Але слід відмітити значне зростання частки другої антраценової фракції (X_2) у двокомпонентному флокулянті. У цьому випадку оптимальний склад флокулянта такий: $X_1 = 52 \%$, $X_2 = 48 \%$.

При селективній флокуляції вугілля марки К однокомпонентними флокулянтами їх ефективність зростає в ряду «пековий дистилят (X_3) – вбирне масло (X_1) – друга антраценова фракція (X_2)». Таким чином, найвищу флокулюючу здатність на вугіллі К має друга антраце-

нова фракція. Для композиційних флокулянтів найбільш ефективна трикомпозиційна суміш такого складу: $X_1 = 33\%$; $X_2 = 54\%$; $X_3 = 13\%$.

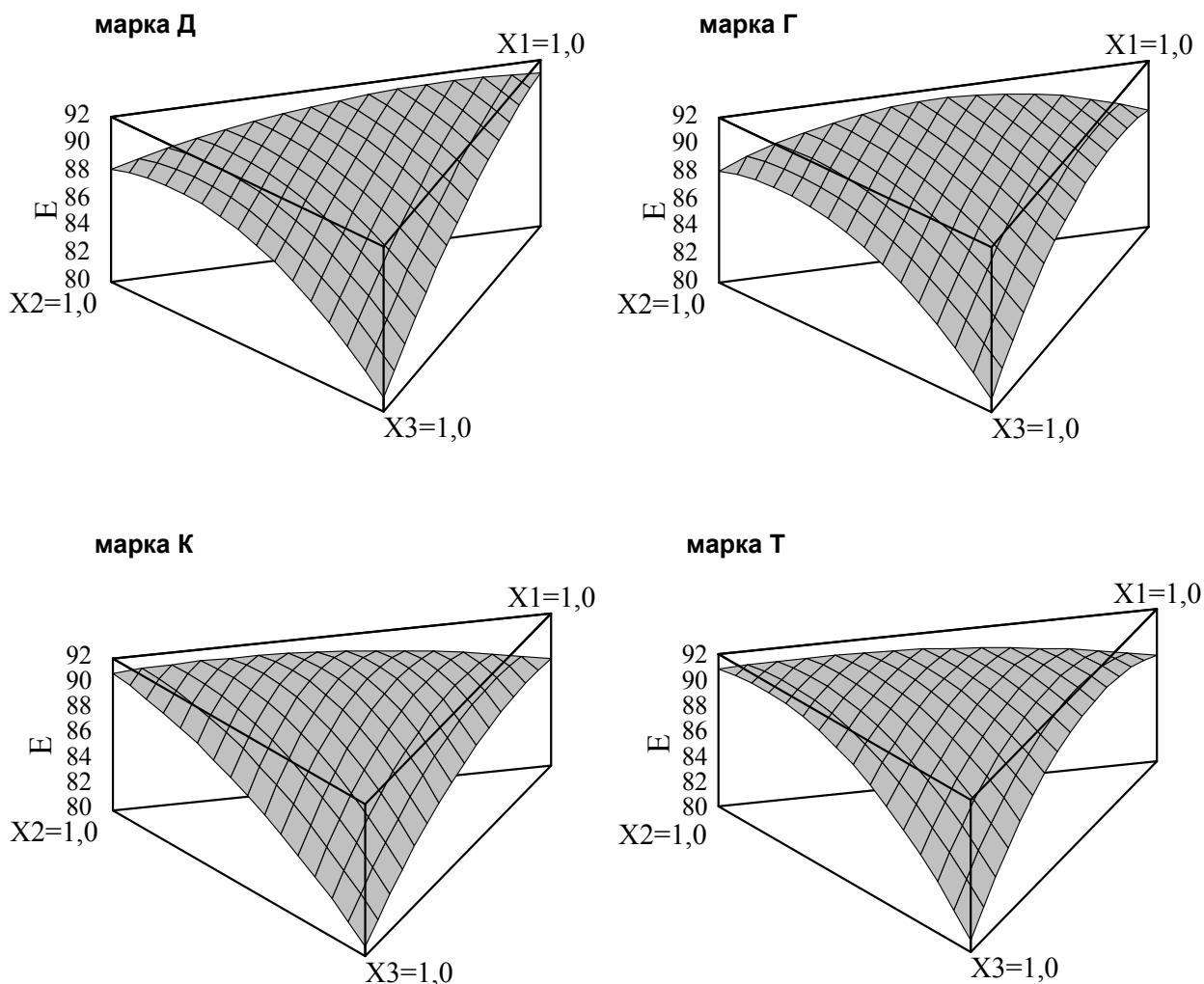


Рис. 6.17. Тернарні графіки поверхонь відгуку.

Флокуляція індивідуальними і композиційними флокулянтами вугілля марки П має ті ж тенденції, що й у вугілля марки К – високу флокулюючу здатність другої антраценової фракції, найбільшу ефективність трикомпонентних флокулянтів. Оптимальний склад флокулянта такий: $X_1 = 8\%$; $X_2 = 75\%$; $X_3 = 17\%$. Особливістю в цьому випадку можна вважати зростання частки в композиційному флокулянті другої антраценової фракції та пекового дистилляту.

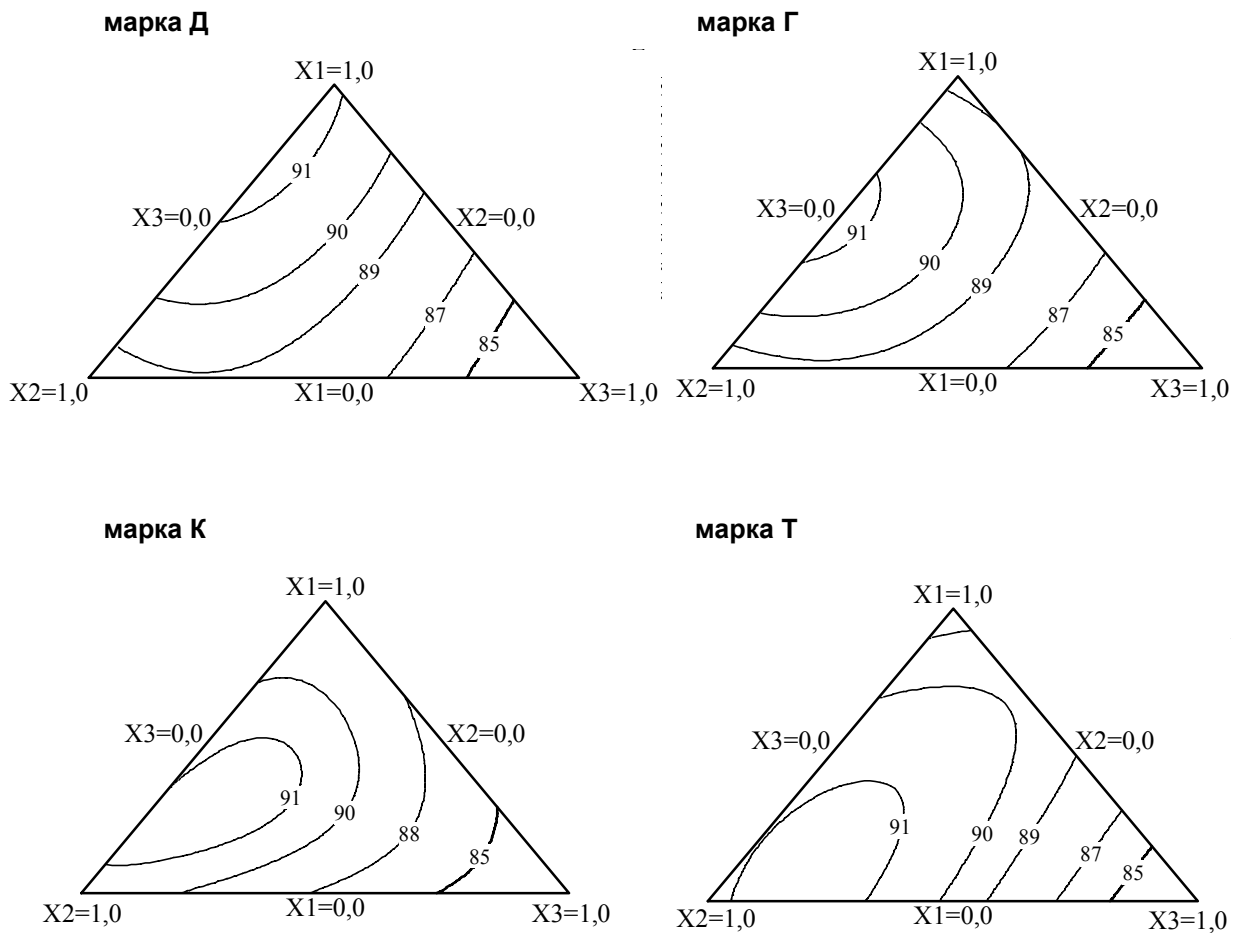


Рис. 6.18. Контурні криві поверхонь відгуку.

Узагальнюючи одержані результати, можна зазначити такі особливості селективної флокуляції вугілля широкого метаморфічного ряду композиційними флокулянтами на основі коксохімічних продуктів. *По-перше*, у випадку флокуляції вугілля малого ступеня вуглефікації (марок Д і Г) найбільшою ефективністю володіють двокомпонентні реагенти на основі вбирного масла і другої антраценової фракції. *По-друге*, при флокуляції вугілля середньої і високої стадії вуглефікації найбільш ефективними стають трикомпонентні суміші з додаванням пекового дистилляту.

У цілому слід відмітити, що зі зростанням хімічної зрілості вугілля для його ефективної флокуляції потрібно знижувати частку в композиційному реагенті вбирного масла та поступово підвищувати частку другої антраценової фракції і пекового дистилляту. Як зауважувалося в розділі 5, груповий хімічний склад цих реагентів характеризується зростанням ступеня ароматичності в такому ряді: вбирне масло – друга антраценова фракція – пековий дистиллят.

Очевидно, специфічні особливості будови ароматичних кілець (компланарність, ненасиченість С-С зв'язків) зумовлюють високу активність кам'яновугільних масел до вугільної поверхні. Ця активність набуває вирішального значення при флокуляції більш хімічно зрілого вугілля, оскільки його структурна одиниця – макромолекула – також вирізняється максимальною ароматичністю за рахунок домінування ядерної частини над периферійною.

6.5. Розробка та аналіз регресійних моделей процесу селективної флокуляції вугілля маслами

Розробка промислової технології селективної флокуляції вугілля маслами потребує попереднього глибокого дослідження характеру та ступеня впливу на процес найважливіших технологічних параметрів.

Як зазначалося в розділі 5, ефективність селективної флокуляції маслами багато в чому визначається фізико-хімічними властивостями контактуючих фаз, гідродинамічними умовами перемішування. Попередні дослідження дозволили одержати апріорну інформацію про найбільш значущі технологічні параметри процесу, до яких належать витрати флокулянта, зольність вихідного матеріалу, інтенсивність і тривалість перемішування, густина суспензії, витрати рН-регулятора середовища (їдкого натру).

Подальші дослідження характеру і ступеня впливу на процес зазначених параметрів здійснювалися на основі аналізу регресійних моделей процесу, які були отримані за результатами активного факторного експерименту.

При розробці статистичної моделі процесу був реалізований симетричний некомпозитивний трирівневий план Бокса-Бенкена для шести факторів, що являє собою поєднання дворівневого (-1,+1) повного факторного експерименту з неповноблочним збалансованим планом. Як уже зазначалося у п. 5.2, ці плани за статистичними характеристиками перевершують широко застосовувані сьогодні центрально-композиційні ортогональні й рототабельні плани. План Бокса-Бенкена для шести факторів включає 48 основних дослідів і 6 на нульовому рівні.

Усього здійснено дві серії експериментів і відповідно одержано дві регресійні моделі – на шламах коксівного вугілля і енергетичного. У першій серії за вихідну сировину використовували шлами вугілля марки Ж мулонакопичувача ЦЗФ «Київська». Дослідження проводилися на спеціальному лабораторному турбулізаторі з мішалкою лопатевого типу.

Відділення концентрату від мінералізованої суспензії здійснювалося в камері лабораторної флотомашини. Як флокулянт застосовувалася композиція із двох нафтопродуктів – дизельного палива та флотореагенту ААР. Співвідношення між цими компонентами відповідало оптимальному, знайденому в п. 5.4: дизельне паливо – 38 %; флотореагент ААР – 62 %.

Цільовою функцією було обрано показник вилучення вугільних фракцій у концентрат, ε (%). Фактори і рівні їхнього варіювання подані в таблиці 6.11.

Умови експериментів були обрані на основі апріорної інформації про процес, що дозволило визначити координати центру експерименту в багатофакторному просторі у відносній близькості до області оптимуму (максимуму).

Таблиця 6.11. – Фактори і рівні їх варіювання

Фактори	Код	Один. виміру	Інтервал варіювання	Рівні факторів		
				Нижній рівень -1	Основний рівень 0	Верхній рівень +1
Витрати флокулянта	X_1	%	0,5	0,5	1,0	1,5
Зольність вихідного шламу	X_2	%	10	30	40	50
Окружна швидкість імелера	X_3	м/с	1,6	1,6	3,2	4,8
Тривалість флокуляції	X_4	с	30	30	60	90
Густина суспензії	X_5	кг/м ³	50	50	100	150
Витрати їдкового натру	X_6	%	0,01	0	0,01	0,02

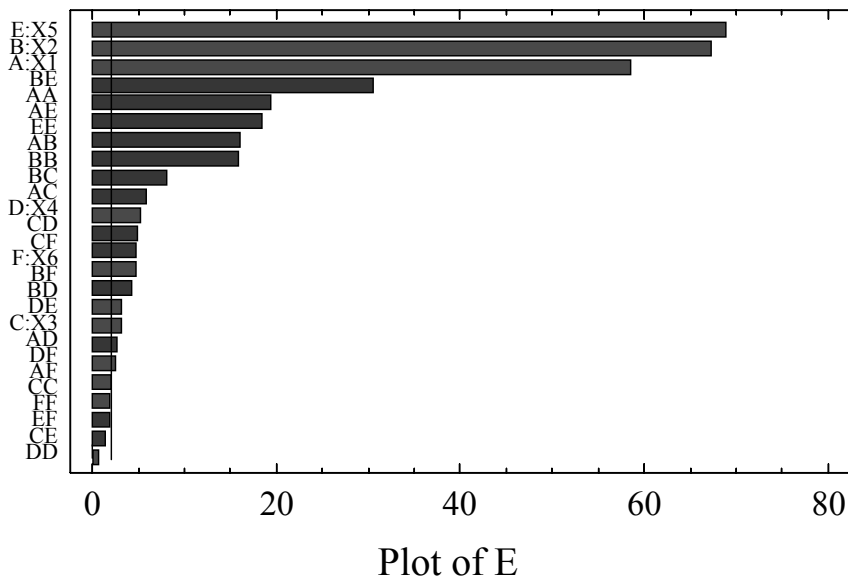
Розробка й аналіз регресійної моделі здійснювалися з використанням статистичного модуля «Планування експерименту» програми *Statgraphics Plus*.

Як видно з парето-графіка, наведеного на рис. 6.19 (а), статистично значущими є більшість коефіцієнтів, окрім коефіцієнтів при парних взаємодіях X_3X_5 , X_5X_6 та квадратичних членах рівняння регресії

X_3^2 , X_4^2 і X_6^2 . Із урахуванням значущості коефіцієнтів рівняння регресії має вигляд:

$$\begin{aligned} \varepsilon = & 83,9867 + 3,58125 \cdot X_1 + 4,12375 \cdot X_2 + 0,180833 \cdot X_3 + 0,309583 \cdot X_4 + \\ & + 4,21417 \cdot X_5 + 0,280417 \cdot X_6 - 1,80181 \cdot X_1^2 - 1,6675 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,61 \cdot X_1 \cdot X_3 - \\ & - 0,184375 \cdot X_1 \cdot X_4 - 1,95125 \cdot X_1 \cdot X_5 + 0,205 \cdot X_1 \cdot X_6 - 1,16556 \cdot X_2^2 - 0,8475 \cdot X_2 \cdot X_3 - \\ & - 0,44 \cdot X_2 \cdot X_4 - 2,28313 \cdot X_2 \cdot X_5 + 0,47625 \cdot X_2 \cdot X_6 - 0,5025 \cdot X_3 \cdot X_4 - 0,345 \cdot X_3 \cdot X_6 + \\ & + 0,32625 \cdot X_4 \cdot X_5 + 0,25 \cdot X_4 \cdot X_6 - 1,48931 \cdot X_5^2. \end{aligned} \quad (6.15)$$

а) Standardized Pareto Chart for E



б)

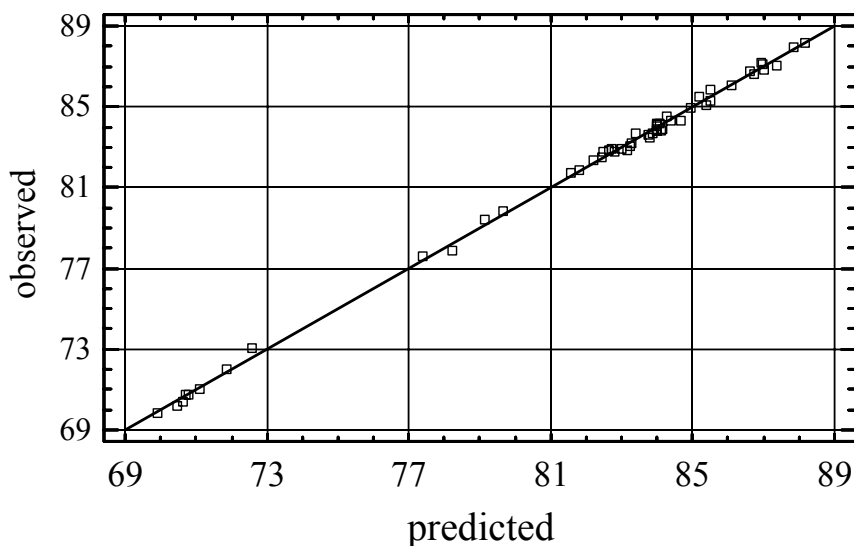


Рис. 6.19. Статистичні оцінки регресійної моделі (шлам марки Ж):
 а – парето-графік (вертикальна лінія відповідає 95 % значущості коефіцієнтів); б – графік порівняння експериментальних (*observed*) і розрахункових (*predicted*) значень цільової функції.

Високе значення коефіцієнта детермінації ($R^2 = 99,8308\%$) свідчить про адекватність отриманої регресійної моделі досліджуваному процесові. На рис. 6.19 (б) проілюстровано порівняння одержаних (*observed*) і розрахункових (*predicted*) даних. Як видно, у більшості випадків різниця між цими даними невелика. Значна кількість експериментальних точок знаходиться в області прямої.

На рис. 6.20 показані найбільш характерні часткові тривимірні перетини гіперповерхні цільової функції та її контурні криві. Графіки були отримані при фіксації значень факторів на оптимальних рівнях. Точками на контурних кривих позначені координати оптимуму цільової функції у факторному просторі.

Як видно з парето-графіка (див. рис. 6.20, а) і рівняння регресії 6.15, найбільш суттєвими факторами є густина вихідної суспензії (X_5), зольність шламів (X_2) та витрати масляного флокулянта (X_1). Збільшення кожного з них призводить до помітного зростання вилучення вугільних фракцій у концентрат ε (див. рис. 6.20). При цьому залежність $\varepsilon = f(X_1)$ є екстремальною при оптимальному значенні фактора $X_1 = 0,1$. У натуральному вираженні оптимальні витрати масляного флокулянта складають 1,05 %. Також екстремальною є залежність $\varepsilon = f(X_5)$ з екстремумом-максимумом $X_5 = 0,8$ (140 кг/м³ у натуральному вираженні). Як видно з рис. 6.20, оптимальне значення зольності шламу складає $X_2 = 1,0$ або 50 % у натуральному масштабі.

З графіків залежностей $\varepsilon = f(X_3, X_4)$ витікає, що в рамках обраного факторного простору зростання інтенсивності турбулентного перемішування (фактор X_3) призводить до помітного зменшення цільової функції ε . Це свідчить про можливість зниження окружної швидкості обертання імелера до мінімального значення $X_3 = -1,0$ (1,6 м/с). У цьому випадку зростання часу флокуляції X_4 до максимального значення $X_4 = 1,0$ (90 с) дозволяє значно підвищити вилучення ε . Водночас при максимальних значеннях параметра X_3 вплив фактора «час флокуляції» на цільову функцію майже відсутній. Отже, оптимальні значення факторів X_3 та X_4 відповідно становлять $X_3 = -1,0$ (1,6 м/с); $X_4 = 1,0$ (90 с).

Як показують попередні дослідження, ступінь впливу на процес витрат їдкого натру (X_6) може бути різним залежно від мінерального складу досліджуваних шламів. При масляній флокуляції вугільних шламів марки «Ж» ЦЗФ «Київська» зростання витрат їдкого натру до $X_6 = 1,0$ (0,02 %) дещо підвищує значення цільової функції ε .

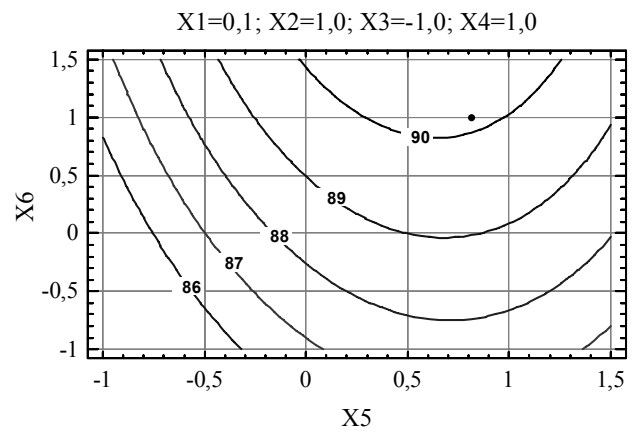
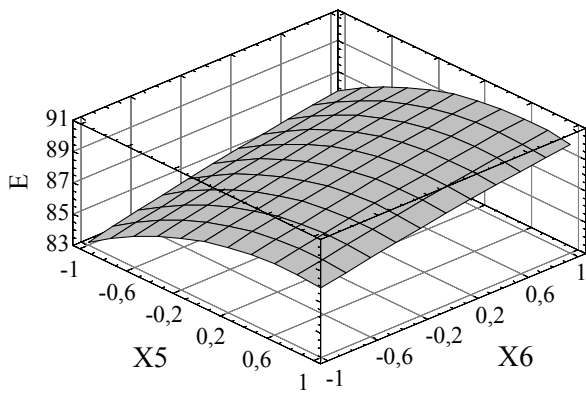
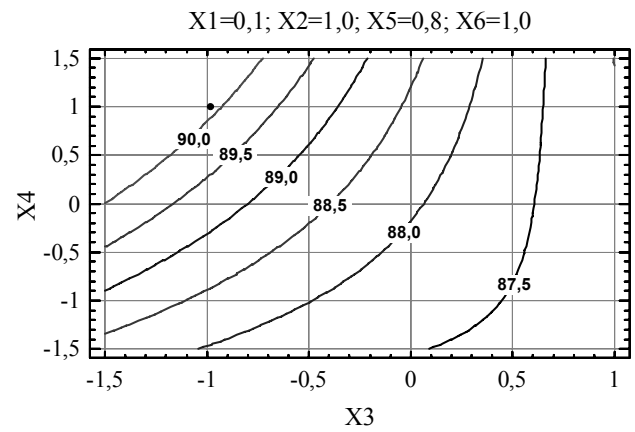
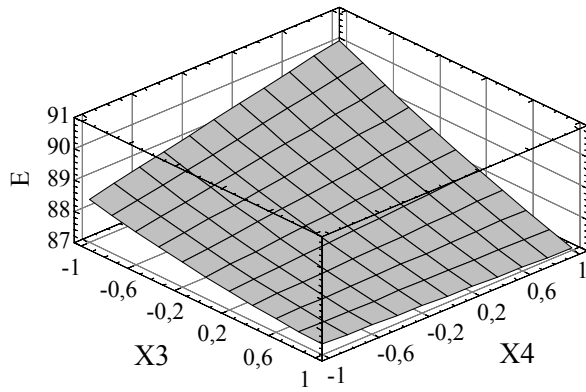
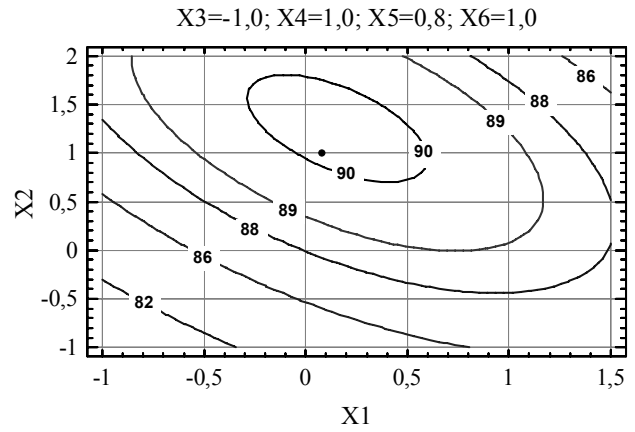
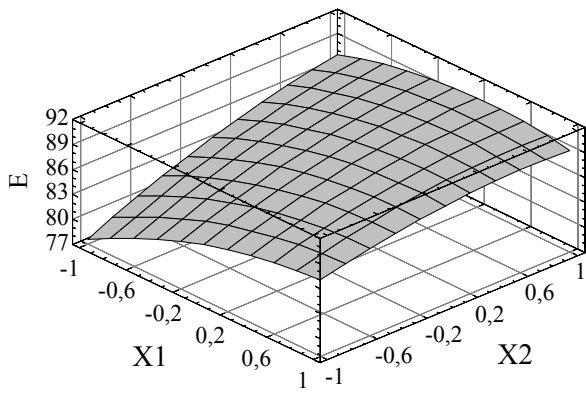


Рис. 6.20. Тривимірні перетини поверхні цільової функції та її контурні криві (шлам марки Ж).

Таким чином, при селективній флокуляції маслом вугільних шламів марки Ж у межах заданого в експерименті факторного простору екстремум-максимум цільової функції ε характеризується такими оптимальними значеннями параметрів:

$$\begin{aligned} X_1 &= 1,05 \% ; X_2 = 50 \% ; \\ X_3 &= 1,6 \text{ м/с} ; X_4 = 90 \text{ с} ; \\ X_5 &= 140 \text{ кг/м}^3 ; X_6 = 0,02 \% . \end{aligned}$$

Прогнозоване значення цільової функції в точці екстремуму складає $\varepsilon = 90,084 \%$. У результаті реалізації досліду в точці екстремуму вилучення вугілля в концентрат становило $90,21 \%$. Подібність експериментальних і розрахункових значень цільової функції в точці екстремуму є ще одним підтвердженням адекватності отриманого рівняння регресії [180].

Аналогічні дослідження проведенні на шламах енергетичного вугілля. Як об'єкт масляної селекції було обрано вугільні шлами марки Д мулонакопичувача ЦЗФ «Україна». Експерименти здійснювалися на тій самій лабораторній установці, що і в попередніх дослідженнях. Фактори та область їх варіювання також відповідали даним, наведеним у табл. 6.11. Цільовою функцією було прийняте вилучення вугільних фракцій у концентрат, ε .

Відмінність полягала в тому, що як флокулянт застосовувався освітлювальний гас, який, як встановлено в п. 5.4, забезпечує максимальну ефективність процесу на вугіллі низького ступеня вуглефікації.

Розробка й аналіз регресійної моделі здійснювалися з використанням статистичного модуля «Планування експерименту» програми *Statgraphics Plus*.

Як видно з парето-графіка, наведеного на рис. 6.21 а, статистично значущими є більшість коефіцієнтів, окрім коефіцієнтів при парних взаємодіях X_1X_5 , X_1X_6 , X_1X_6 та X_4X_5 . Із урахуванням значущості коефіцієнтів рівняння регресії має вигляд:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 72,545 + 6,75333 \cdot X_1 + 7,10958 \cdot X_2 + 1,52708 \cdot X_3 + 0,58125 \cdot X_4 + \\ &+ 7,86458 \cdot X_5 + 1,63708 \cdot X_6 - 2,61861 \cdot X_1^2 - 1,08875 \cdot X_1 \cdot X_2 - 1,425 \cdot X_1 \cdot X_3 + \\ &+ 0,34125 \cdot X_1 \cdot X_4 - 1,69778 \cdot X_2^2 + 3,25 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,67875 \cdot X_2 \cdot X_4 - 1,6325 \cdot X_2 \cdot X_5 + \\ &+ 0,555556 \cdot X_3^2 - 1,42375 \cdot X_3 \cdot X_4 - 2,0725 \cdot X_3 \cdot X_5 + 0,963125 \cdot X_3 \cdot X_6 + \\ &+ 0,660139 \cdot X_4^2 - 1,63125 \cdot X_4 \cdot X_6 - 2,49028 \cdot X_5^2 + 1,97 \cdot X_5 \cdot X_6 - 1,08444 \cdot X_6^2. \end{aligned} \quad (6.16)$$

Високе значення коефіцієнта детермінації ($R^2 = 99,7721\%$) свідчить про адекватність отриманої регресійної моделі досліджуваному процесові. На рис. 6.21 (б) проілюстровано порівняння одержаних (*observed*) і розрахункових (*predicted*) даних. Як видно, у більшості випадків різниця між цими даними невелика. Значна кількість експериментальних точок знаходиться в області прямої.

Standardized Pareto Chart for E

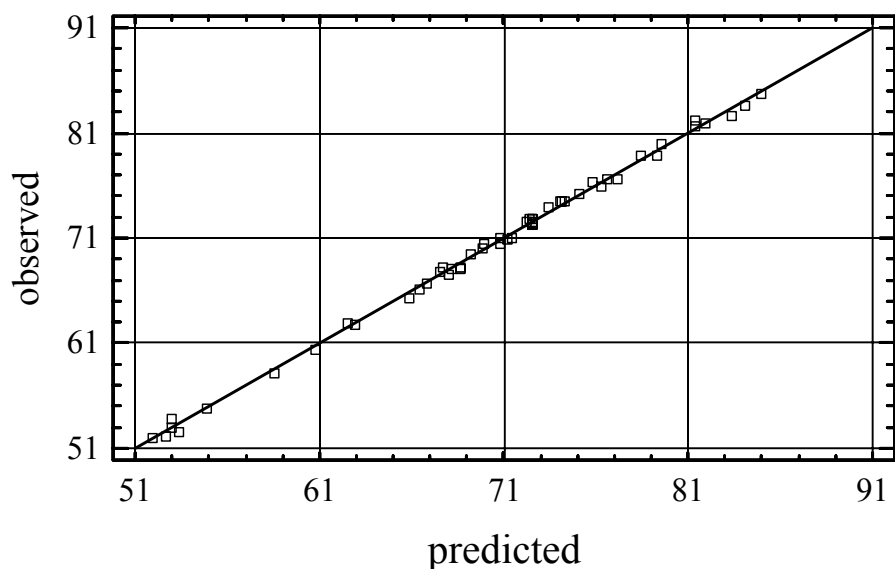
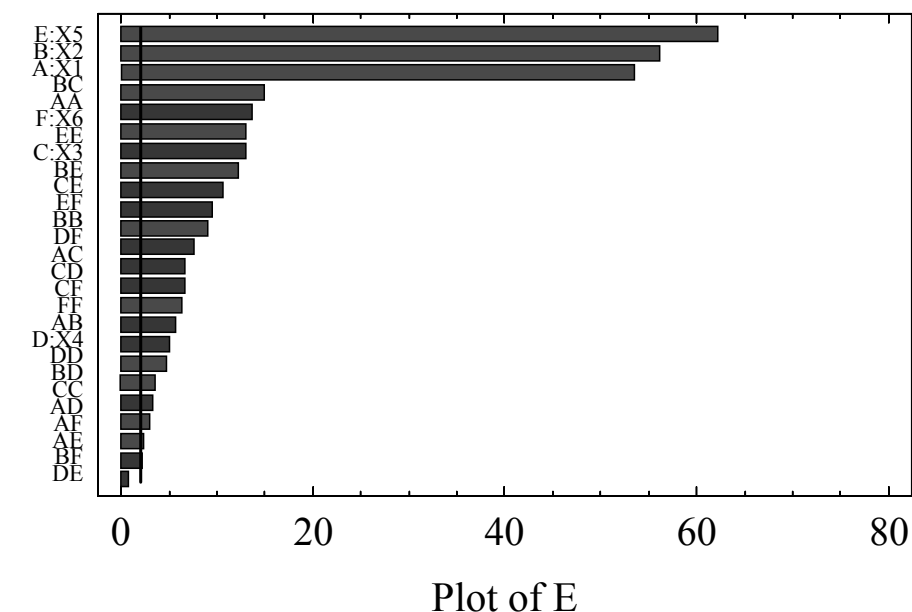


Рис. 6.21. Статистичні оцінки регресійної моделі (шлам марки Д): а – парето-графік (вертикальна лінія відповідає 95 % значущості коефіцієнтів); б – графік порівняння експериментальних (*observed*) і розрахункових (*predicted*) значень цільової функції.

На рис. 6.22 наведені найбільш характерні часткові тривимірні перетини гіперповерхні цільової функції та її контурні криві. Тенденції, виявлені у моделі (6.15) для вугілля марки Ж, зберігаються й у випадку моделі (6.16) для вугілля марки Д. Відмінність полягає у більшому ступені впливу факторів, про що свідчать більші абсолютні значення коефіцієнтів моделі (6.16) та більш «крутий» характер гіперповерхонь. Більший вплив на процес технологічних факторів зумовлений значною хімічною активністю вугілля низького ступеня вуглефікації.

Найбільш суттєвими факторами є густина вихідної суспензії (X_5), зольність шламів (X_2), витрати масляного флокулянта (X_1) та їдкого натру (X_6). Збільшення кожного з них призводить до помітного зростання вилучення вугільних фракцій у концентрат ε .

На відміну від коксівного вугілля, ефективність флокуляції вугілля марки Д суттєво зростає при більш високій інтенсивності турбулентного перемішування (зростанні фактора X_3) та мінімальній тривалості флокуляції (X_4).

Зі збільшенням тривалості флокуляції підвищується імовірність механічного «захвату» у флокули мінеральних частинок, що, у свою чергу, знижує селективність процесу. При невеликих значеннях окружної швидкості обертання (фактора X_3) цей ефект не спостерігається, а при підвищенні значень (X_3) залежність $\varepsilon = f(X_4)$ стає спадною.

Екстремум-максимум цільової функції ε характеризується такими оптимальними значеннями досліджуваних факторів: $X_1 = 0,6$; $X_2 = 1,0$ %; $X_3 = 1,0$; $X_4 = -1,0$; $X_5 = 1,0$; $X_6 = 1,0$. У перерахунку на натуральні значення оптимальний режим селективної флокуляції вугілля марки Д має такі показники:

$$X_1 = 1,3 \text{ \%}; X_2 = 50 \text{ \%};$$

$$X_3 = 4,8 \text{ м/с}; X_4 = 30 \text{ с};$$

$$X_5 = 150 \text{ кг/м}^3; X_6 = 0,02 \text{ \%}.$$

Прогнозоване значення цільової функції в точці екстремуму складає $\varepsilon = 92,77$ %. У результаті реалізації досліду в точці екстремуму вилучення вугілля в концентрат становило 92,57 %. Близькість експериментальних і розрахункових значень цільової функції в точці екстремуму підтверджує адекватність отриманого рівняння регресії.

Таким чином, розроблені регресійні моделі адекватні процесу селективної флокуляції вугілля масляними реагентами. Вони дозволяють оцінити характер та ступінь впливу на процес флокуляції найважливіших технологічних параметрів. Незалежно від ступеня хімічної зрілості вугілля зростання його зольності та витрат реагенту-регулятора рН середовища (їдкого натру) призводить до помітного підвищення вилучення вугільних фракцій у концентрат ε .

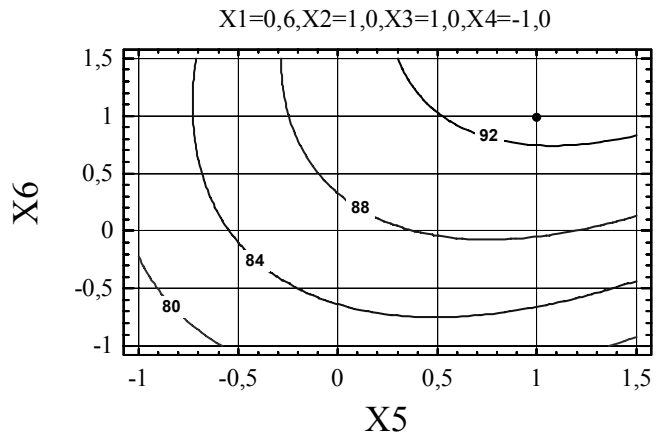
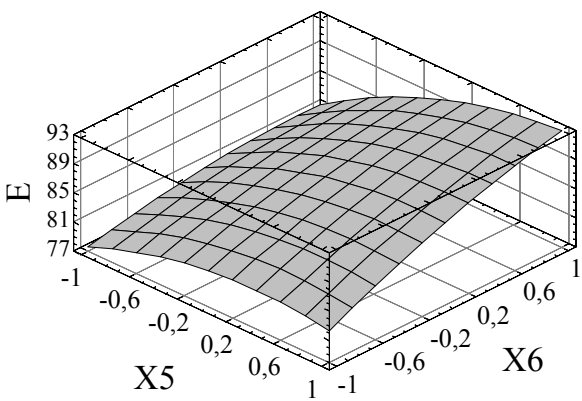
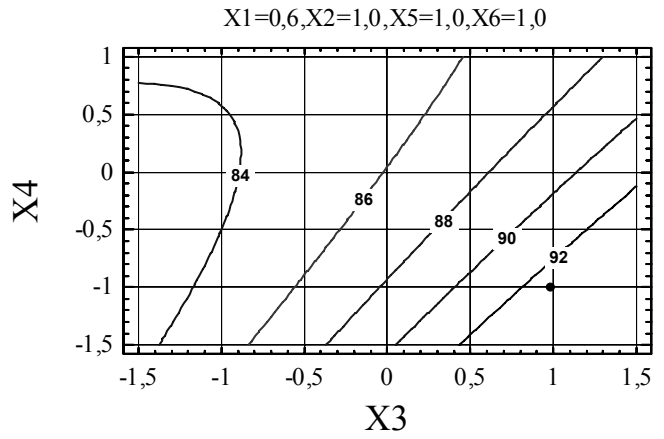
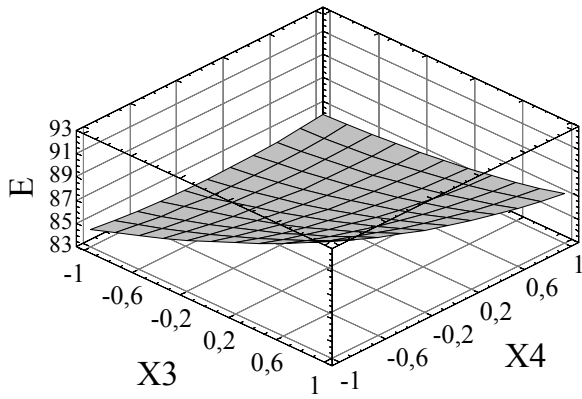
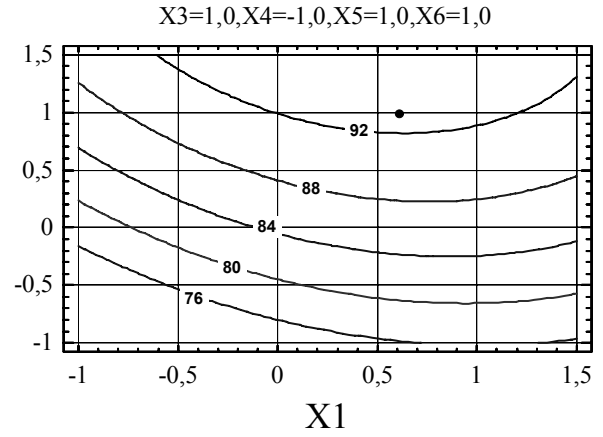
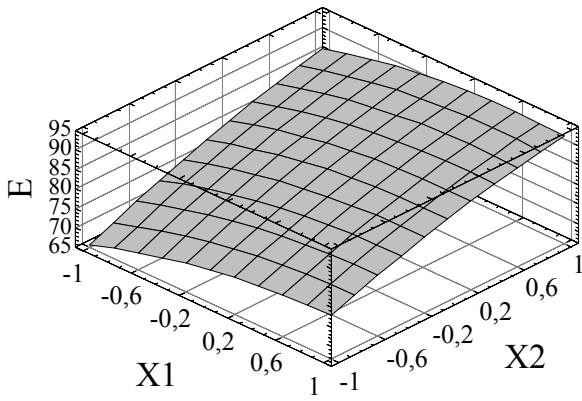


Рис. 6.22. Тривимірні перетини поверхні цільової функції та її контурні криві (шлам марки Д).

Залежності вилучення ε від витрат масла та густини суспензії є екстремальними. Оптимальні значення витрат масляного флокулянта та густини суспензії складають 1,05–1,3 % і 140–150 кг/м³ відповідно.

Селективна флокуляція молодого вугілля потребує більш інтенсивного режиму перемішування водовугільної суспензії, ніж це потрібно при переробці більш зрілого вугілля. У першому випадку оптимальне значення окружної швидкості імелера змішувача складає 4,8 м/с, у другому – 1,6 м/с.

Оптимальна тривалість флокуляції маслами молодого вугілля складає 30 с. Подальше зростання тривалості флокуляції спричиняє зменшення ефективності процесу за рахунок механічного «захвату» у флокули мінеральних частинок. У хімічно зрілого вугілля негативний вплив мінеральної компоненти зменшується й оптимальний час флокуляції складає близько 90 с.

Отримані результати були використані при розробці дослідно-промислової технології селективної флокуляції вугільних шламів маслами [181, 182].

Таким чином, базисні технологічні основи селективної флокуляції вугілля органічними реагентами можна коротко сформулювати такими тезами:

1. Залежність крупності флокул від тривалості флокуляції при селективній флокуляції вугілля маслами, а також синтетичними латексами при витратах останніх до 100 г/т має двоступінчастий характер. Перший ступінь характеризується швидким контактом зерен вугілля з реагентом на гідрофобних ділянках поверхні з виникненням первинних агрегатів. Після цього настає найбільш тривалий період контактів первинних агрегатів за дифузійним механізмом. Вторинне укрупнення флокул (другий ступінь) зумовлене переходом від дифузійного до переважно інерційного (більш ефективного) механізму зустрічей первинних агрегатів. При витратах латексного флокулянта більше 100 г/т кінетичні криві флокулоутворення найбільш ефективно описуються поліномом третього порядку.

2. Кінетична залежність вилучення вугільних фракцій у концентрат $\varepsilon = f(t)$ при селективній флокуляції синтетичними латексами змінює характер від екстремальної при низькій зольності вихідного вугілля, до убутної при високій зольності. Ця зміна спричинена нега-

тивним впливом мінеральної компоненти на процес селективної флокуляції латексами. В обох випадках залежність $\varepsilon = f(t)$ ефективно описується поліномом другого порядку з логарифмічною функцією. Загальна тривалість селективної флокуляції вугілля латексами має бути не менше 30–40 с.

3. Розроблені регресійні моделі процесу селективної флокуляції вугілля синтетичними латексами підтверджують висунуті вище теоретичні положення щодо впливу на ефективність процесу найважливіших технологічних факторів. Зростання витрат флокулянта більше 100 г/т, густини суспензії та тривалості флокуляції призводить до відповідного збільшення вилучення вугільних фракцій у флокульований концентрат ε . Водночас підвищення зольності вугілля супроводжується зниженням ε . Найбільш впливовими факторами є витрати латексу та густина суспензії.

Зниження величини ε у діапазоні витрат латексу 40-80 г/т є експериментальним підтвердженням висунутого теоретичного положення, що раціональні витрати латексного флокулянта повинні забезпечувати довжину латексних глобул більше подвійного радіуса дії електростатичних сил відштовхування між вугільними частинками.

При флокуляційно-флотаційному збагаченні вугільних шламів залежність ε від витрат латексу, реагенту-збирача та спінювача має екстремальний характер. Це свідчить про можливість оптимізації процесу за цими факторами.

Розроблені регресійні моделі дозволяють прогнозувати результати процесу і можуть бути використані при розробці технологічних режимів селективної флокуляції вугілля латексами для промислових потреб.

4. При інтенсифікації процесу вакуумного фільтрування вугільних флотоконцентратів за допомогою латексних флокулянтів суттєво зменшується питомий опір осаду R_{oc} , його вологість W_{oc} та зростає питома продуктивність процесу фільтрації по твердому (q). Покращення показників фільтрації зумовлено агрегацією тонкодисперсних вугільних частинок у мікрофлокули. Це суттєво збільшує пористість осаду, знижує його опір, унаслідок чого зростає швидкість фільтрації води. Вплив латексів на ефективність процесу фільтрування зростає по мірі підвищення концентрації в полімерному ланцюгу глобул бутадієнового фрагменту та зменшення концентрації стирольного фрагменту.

5. Флокулююча здатність реагентів-нафтопродуктів та їх композицій є функцією їх групового хімічного складу і властивостей. Вона

зростає зі збільшенням густини, в'язкості, молекулярної маси індивідуальних сполук, а також вмісту ароматичних сполук.

Для вугілля низької стадії метаморфізму найбільш ефективними є індивідуальні флокулянти на основі гасу і дизпалива, а також їх композиції. У випадку вугілля середньої і високої стадії метаморфізму найбільш ефективні композиції дизпалива і флотореагенту ААР.

6. Ефективність селективної флокуляції вугілля композиційними реагентами на основі продуктів коксохімії залежить від ступеня хімічної зрілості вугілля та ароматичності масляного флокулянта. Зі зростанням хімічної зрілості вугілля для його ефективної флокуляції потрібно знижувати частку в композиційному реагенті вбирного масла та поступово підвищувати частку другої антраценової фракції і пекового дистилляту, тобто підвищувати ступінь ароматичності композиційного флокулянта.

При флокуляції вугілля малого ступеня вуглефікації найбільшою ефективністю володіють двокомпонентні реагенти на основі вбирного масла і другої антраценової фракції. При флокуляції вугілля середньої і високої стадії вуглефікації найбільш ефективними стають трикомпонентні суміші з додаванням пекового дистилляту.

7. Розроблені регресійні моделі процесу селективної флокуляції вугілля масляними реагентами дозволяють оцінити характер та ступінь впливу на процес флокуляції найважливіших технологічних параметрів. Незалежно від ступеня хімічної зрілості вугілля зростання його зольності та витрат реагенту-регулятора рН середовища (ідконого натру) призводить до помітного підвищення вилучення вугільних фракцій у концентрат ϵ .

Залежності вилучення ϵ від витрат масла та густини суспензії є екстремальними. Оптимальні значення витрат масляного флокулянта та густини суспензії складають 1,05–1,3 % і 140–150 кг/м³ відповідно.

Селективна флокуляція молодого вугілля потребує більш інтенсивного режиму перемішування водовугільної суспензії, ніж це необхідно при переробці більш зрілого вугілля. У першому випадку оптимальне значення окружної швидкості імпелера змішувача становить 4,8 м/с, у другому – 1,6 м/с.

Оптимальна тривалість флокуляції маслами молодого вугілля складає 30 с. Подальше зростання тривалості флокуляції спричиняє зменшення ефективності процесу за рахунок механічного «захвату» у флокули мінеральних частинок. У хімічно зрілого вугілля негативний вплив мінеральної компоненти зменшується й оптимальний час флокуляції становить близько 90 с.

7. ПРОМИСЛОВА АПРОБАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЙ СЕЛЕКТИВНОЇ ФЛОКУЛЯЦІЇ ВУГІЛЛЯ

7.1. Технології селективної флокуляції вугілля маслами

Для умов вуглезбагачувальних фабрик України був розроблений різновид технології флокуляції маслами під назвою «ЗВВМС» (збагачення високозольного вугілля масляною селекцією). Процес «ЗВВМС» призначений для збагачення високозольних вуглевмісних продуктів збагачувальних фабрик – відходів флотації, шламових вод, фугатів центрифуг тощо. Характерною особливістю процесу є інтенсивне й короткотривале (1-3 хв) перемішування водовугільної суспензії з вуглеводневим реагентом-флокулянтом при витратах останнього 1-3 мас. %. У результаті такої обробки пульпи виникають мікрофлокули крупністю 0,1-0,2 мм, а гідрофільні породні частинки залишаються у водній фазі. Для виділення сфлокульованого концентрату використовується флотаційна машина (перший варіант) або відсаджувальна центрифуга (другий варіант). Як флокулянти при збагаченні коксівного вугілля можна використовувати кам'яно-вугільні смоли. Найбільшу ефективність має масло для обмаслення шихти (МОШ), вбирне масло, антраценові фракції.

Наведемо більш докладні дані з апробації селективної флокуляції вугілля в стендових, напівпромислових і промислових умовах.

1. На експериментальній установці Донецького національного технічного університету (ДонНТУ) (рис. 7.1) здійснені стендові випробування технології. Як апарат масляної флокуляції була застосована циліндро-конічну ємність 1 ($V = 150$ л), що являла собою триярусний змішувач лопатевого типу з власним приводом. Для змішування вугільного шламу з водою використовувалася спеціальна камера 6 шнекового типу. Для дозування масляного реагенту (МОШ) і регулятора середовища (NaOH) передбачені відповідні тракти. Розділення продуктів масляної флокуляції здійснювалося на відсаджувальній центрифuzі НОГШ-325. Продуктивність установки у безупинному режимі становила до 3 т/год.

Дослідження здійснювалися на різних вуглевмісних продуктах: шламових водах, фугатах відсаджувальних центрифуг, флотовідходах. Стендові випробування підтвердили принципову можливість ефективної переробки різних вуглевмісних продуктів методом селективної флокуляції маслами. Уже при витратах масла 0,5 % і широкому діапазоні зольності вихідного продукту (43-65 %) можна отримати

кондиційні відходи ($A_{отх}^d = 76-78 \%$) і концентрат зольністю 11,5-15 %, вихід якого складає 26-54 %. Зростання витрат реагенту до 12 % спричиняє суттєве збільшення зольності відходів (до 83-85 %) та виходу концентрату при його частковому озоленні в середньому на 2-3 %.

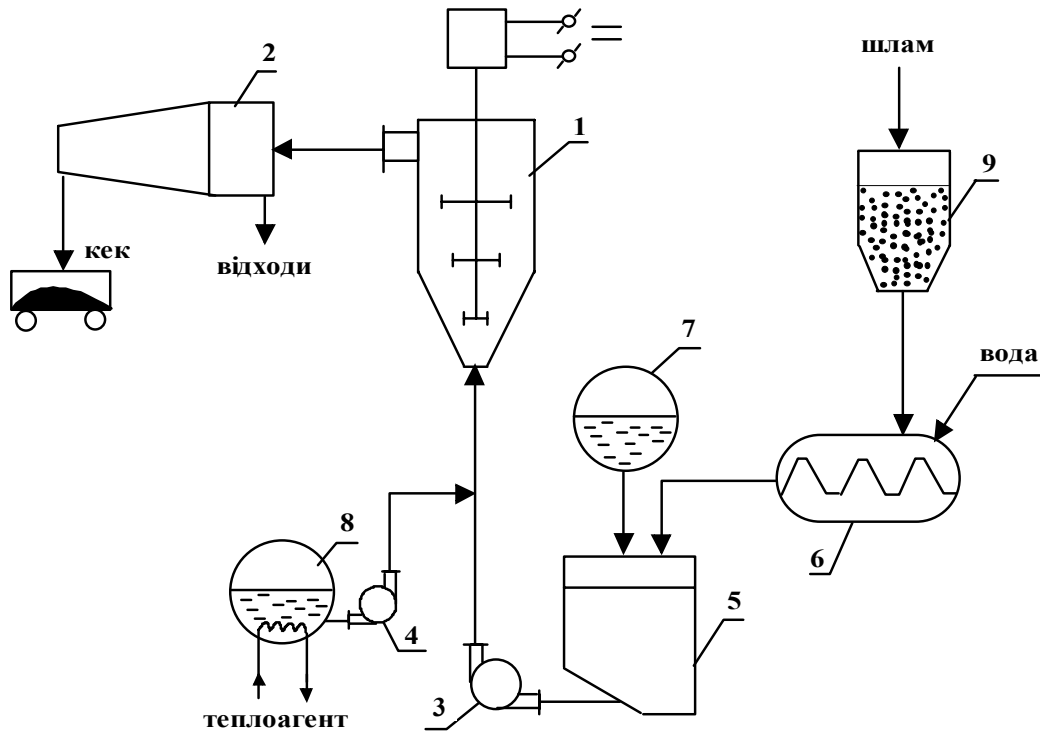


Рис. 7.1. Стендова установка ДонНТУ селективної флокуляції маслами: 1 – апарат масляної флокуляції; 2 – центрифуга НОГШ-325; 3 – насос, що подає суспензію; 4 – насос-дозувач масла; 5 – зумпф суспензії; 6 – змішувач шламів з водою; 7 – ємність для регулятора середовища; 8 – ємність для масла; 9 – ємність для вихідного шламів.

Сьогодні у зв'язку з недостатнім обсягом видобутку коксівного вугілля актуальною є проблема розширення сировинної бази коксохімічного виробництва. Одним із напрямків її вирішення є використання шламів мулонакопичувачів вуглезбагачувальних фабрик України, що переробляють коксівні марки вугілля. Реалізовано декілька проектів, які передбачають переробку шламів мулонакопичувачів на гвинтових сепараторах з метою зниження їх зольності та флотацію класу менше 0,5 мм. Разом із тим, недоліком гравітаційних технологій преробки є їх низька ефективність на класах $-0,1$ мм. Ефективність флотації ультра-

тонких частинок також низька. Це актуалізує пошук і впровадження комплексних технологій збагачення шламів включно з тонкими класами. Нами пропонується для збагачення вугілля класу $-0,1$ мм застосувати технологію селективної флокуляції маслами. При цьому доцільніше застосування цієї технології для коксівного вугілля з використанням як флокулянта продуктів коксохімічного виробництва (які у цьому випадку повертаються у процес коксування разом із вугіллям).

2. На полігонній установці АТЗТ «НВО «Хаймек» (м. Донецьк) нами проведено випробування сумісної технології «масляна флокуляція – гідротранспорт вугілля». Технологія передбачає обробку попередньо збагачених гравітаційними методами шламів масляним флокулянтом із подальшим гідравлічним транспортуванням гідросуміші до вуглепідготовчого цеху коксохімічного заводу.

Об'єктом досліджень були вугільні шлами мулонакопичувача Ясинівського КХЗ, збагачені на гвинтових сепараторах до зольності $A_{\text{шл}}^d = 25$ %. Крупність шламу складала 0-3 мм (вміст класу -100 мкм становив 30 %). Як флокулянт використовували суміш продуктів коксохімічного виробництва (Авдіївського КХЗ) такого складу: вбирне масло (33 %), друга антраценова фракція (54 %) і пековий дистилат (13 %).

Селективна флокуляція шламів маслом здійснювалася на установці з імпелерною мішалкою продуктивністю до 3 т/год. Гідравлічне транспортування обробленої маслом гідросуміші відбувалося за допомогою установки напірного гідротранспорту з трубопроводом $\varnothing 104$ мм і відцентровим насосом продуктивністю $60 \text{ м}^3/\text{год}$. Зневоднення шламів після гідротранспорту виконувалося на центрифугі НОГШ-325 з числом Фруда $Fr = 2000$.

Режимні параметри гідротранспорту відповідали промисловим: швидкість суспензії $v = (1,05-1,1) v_{\text{кр}}$; температура суспензії при гідротранспортуванні – $15-20$ °С. Флокуляція здійснювалася при витратах масляного реагенту 1 % (мас.) на суху масу шламу, частота обертання імпелера мішалки – 32 с^{-1} , тривалість агітації – 2 хв, температура гідросуміші – 20 °С, $pH = 7$.

Випробування здійснювалися за такою схемою: селективна флокуляція шламу на головній станції – гідротранспорт продукту флокуляції – зневоднення та знезолення на відсаджувальній центрифугі. Дальність гідравлічного транспортування шламів складала 10 км.

Аналогічні випробування здійснювалися без попередньої обробки шламу масляним флокулянтом. Режимні параметри гідротранспор-

ту і зневоднення зберігалися однаковими (див. вище). Аналіз узагальнених результатів випробувань (табл. 7.1) показує, що технологія «масляна флокуляція – гідротранспорт вугілля» дозволяє:

- суттєво (майже вдвічі) зменшити вологість осаду центрифуг;
- знизити практично до кондиційних норм зольність осаду центрифуг (з 12 до 8,5 %);
- до мінімуму зменшити втрати тонкодисперсного вугілля з фугатом центрифуг і забезпечити зольність твердої фази фугату на рівні 80 %.

Таблиця 7.1. – Порівняльна характеристика схем гідротранспортування вугільних шламів

Технологічні характеристики	Схема з масляною флокуляцією	Схема без флокуляції
<p>1. <u>Селективна флокуляція шламу:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - витрати масляного флокулянта, % - температура гідросуміші, °С - додаткове обладнання 	<p>1,0 20 імпелерний змішувач</p>	<p>- 20 немає</p>
<p>2. <u>Гідротранспорт шламу:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - масова концентрація гідросуміші, % - відносні гідравлічні втрати напору в трубопроводі (при $v_c = 1, 1v_{кр}$) - дальність транспортування, км 	<p>50 0,85 10</p>	<p>50 1,0 10</p>
<p>3. <u>Зневоднення та обеззолення шламу:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - вологість осаду центрифуги, % - вихід осаду, % - зольність осаду, % - зольність відходів (фугату), % 	<p>18,0 76,9 8,5 80,0</p>	<p>32,0 53,6 12,0 40,0</p>

Таким чином, запропонована технологія «масляна флокуляція – гідротранспорт вугілля» дозволяє значно розширити сировинну базу коксохімічного виробництва за рахунок високоефективної технології попередньої переробки і гідравлічного транспортування на коксохімічні заводи шламів мулонакопичувачів вуглезбагачувальних фабрик.

3. В умовах ЦЗФ «Моспінська» (ТОВ «Моспінське ВПП») здійснена промислова апробація технології селективної флокуляції вугільних шламів масляними реагентами. Роботи здійснювалися на устаткуванні вузла переробки шламових вод фабрики. Вихідним живленням були зливи гідроциклонів ГЦ-360 90-100 кг/м³ і зольністю твердої фази 28,5-30 % (табл. 7.2).

Спочатку обробка шламових вод здійснювалася за звичайною схемою флотаційного збагачення. Режимні параметри процесу флотації при випробуваннях: об'ємні витрати пульпи на флотацію – 440-450 м³/год; витрати реагенту-збирача (ААР) – 1300-1500 г/т; витрата спінювача («Оксаль») – 30-40 г/т. Флотація здійснювалася на двох машинах МФУ-12 при штатному режимі роботи блоків-аераторів. Подальше зневоднення флоконцентрату та утилізація хвостів здійснювалися за існуючою на фабриці схемою.

Після стабільної роботи вузла переробки шламу за флотаційною схемою впродовж 6-8 годин подача флотаційних реагентів припинялася. На вільну поверхню пульпи у витратовимірному баці подавався масляний флокулянт, що являв собою композицію продуктів нафтопереробки такого складу: дизпаливо – 12 %; реагент ААР – 88 %. Витрати флокулянта становили 0,5 або 1,0 % від маси твердого у вихідному шламі.

Оскільки перші камери флотомашин МФУ-12 використовувалися як апарати селективної флокуляції, засмоктування повітря в них відключалося ежектуванням. Після турбулентного перемішування пульпи з масляним флокулянтом у перших камерах відділення сфлукуюваного концентрату від мінералізованої суспензії здійснювалося за рахунок аероефекту в наступних камерах флотомашин. Обробка концентрату й хвостів здійснювалися за тією ж схемою, що й при флотаційному збагаченні. Результати випробувань наведені в таблиці 7.2.

Результати промислових випробувань технології селективної флокуляції вугілля в умовах ЦЗФ «Моспінська» масляними реагентами дозволяють зробити такі висновки:

- порівняно з технологією флотаційного збагачення селективна флокуляція вугільних шламів маслами при витратах останніх 0,5–1,0 % від маси твердого у вихідному забезпечує збільшення виходу концентрату на 3-5 %; зростання зольності відходів на 5,5–8,5 %; зниження вологості кека вакуум-фільтрів на 0,4–0,9 %; підвищення зольності концентрату на 0,4–1,4 %.

- результати промислових випробувань дозволяють рекомендувати технологію селективної флокуляції вугілля маслами як альтернативу процесу флотації в тих випадках, коли виникає необхідність у збагаченні вугільних шламів флотаційної крупності.

Таблиця 7.2. – Результати промислових випробувань в умовах ЦЗФ «Моспінська»

Зольність вихідного шламу, %	Режим флотації (флокуляції)			Концентрат		Хвости		Вологість кеку, %	Зростання виходу концентрату, %	Зростання зольності хвостів, %	Зниження вологості кеку, %
	витрати флокулянта, %	витрати ААР, г/т	витрати «Оксаль» г/т	вихід, %	зольність, %	вихід, %	зольність, %				
29,4	-	1300	30	73,1	13,0	26,9	70,7	24,2	-	-	-
29,4	0,5	-	-	77,0	13,8	23,0	76,9	23,8	+3,9	+6,2	-0,4
29,6	1,0	-	-	78,2	14,2	21,8	79,0	23,3	+5,1	+8,3	-0,9
28,5	-	1500	30	70,8	12,6	29,2	70,1	23,5	-	-	-
28,3	0,5	-	-	74,7	13,5	25,3	76,4	23,0	+3,9	+6,3	-0,5
28,3	1,0	-	-	75,9	14,0	24,1	78,6	22,6	+5,1	+8,5	-0,9
30,0	-	1500	40	70,9	13,2	29,1	70,9	24,7	-	-	-
30,0	0,5	-	-	73,9	13,6	26,1	76,4	24,3	+3,0	+5,5	-0,4
29,9	1,0	-	-	75,8	14,3	24,2	78,8	23,9	+4,9	+7,9	-0,8

4. В умовах ЦЗФ «Росія» ВО «Донецьквуглезбагачення» здійснено дослідно-промислову апробацію розробленого процесу «ЗВВМС». Технологія збагачення енергетичного вугілля на фабриці передбачає присадку зневодненого високозольного вугільного шламу до відсіву. Це, у свою чергу, спричиняє значне підвищення зольності відсіву, що погіршує якість енергетичного палива. Якщо ж скидати шламові води фабрики в мулонакопичувачі, то це призводить до великих втрат горючої речовини та є причиною екологічних проблем. Стендові випробування довели, що обробка високозольних шламів масляною селекцією дозволяє суттєво знизити зольність продукту, що додається до відсіву, а також виділити зі шламу кондиційні відходи зольністю 75-80 %. Ці відходи придатні після їх зневоднення для складування в загальному породному відвалі фабрики.

Для проведення промислової апробації було розроблено установку селективної флокуляції, що включала спеціально сконструйовані апарати, кожен з яких являв собою циліндричну ємність діаметром 1,3 м та дном у формі усіченого конусу невеликої висоти. Об'єм апарата складав $2,3 \text{ м}^3$, загальна висота – 1,5 м. У середині апарата розміщено консольний вал, закріплений в обоймі підшипників на верхній кришці. На валу встановлено три імелера турбіного типу змінного діаметра. Вал обертається від електродвигуна ($P = 55 \text{ кВт}$) завдяки ремінній передачі. Середня окружна швидкість обертання імелерів 20 м/с.

Для отримання гарантованої високої селекції розділення та забезпечення утворення стійких вуглемалярних комплексів установка включала три послідовно розміщених апарата селективної флокуляції, які були встановлені з невеликим перепадом висот, що забезпечувало найкращі умови транспортування пульпи самопливом. У цілому технологічний комплекс зі збагачення та зневоднення вугільних шламів масляною селекцією показано на рис. 7.2.

Шламові води фабрики надходять у радіальний згущувач 1, де відбувається процес прояснення водної фази і згущення осаду без додавання флокулянта. Прояснена вода є оборотною. Осад насоса 2 спрямовувався на селективну флокуляцію. У вихідну пульпу вводились за допомогою насосів-дозаторів регулятор середовища (ємність 5) та флокулянт (ємність 6). Завантаження апаратів-агітаторів пульпи здійснювалося знизу. Крутильний момент на валу 3 передавався від індивідуальних енергоприводів 4 реміною передачею.

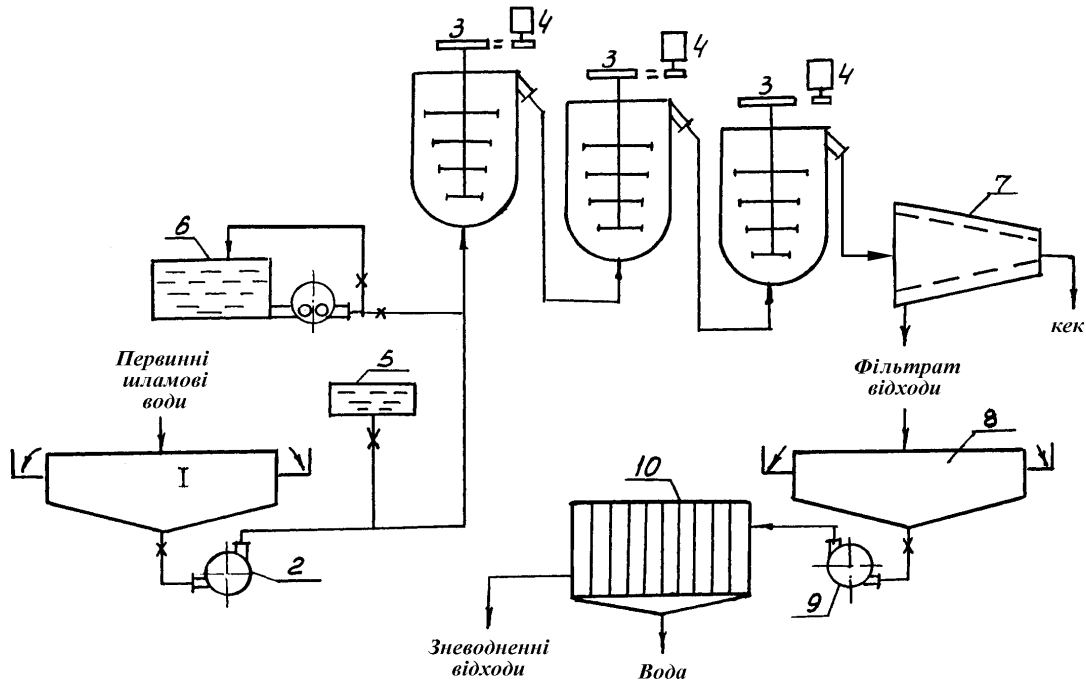


Рис. 7.2. Промислова установка збагачення енергетичних шламів селективною флокуляцією на ЦЗФ «Росія»:

1, 8 – радіальний згущувач; 2, 9 – шламований насос; 3 – апарат флокуляції; 4 – привод; 5 – збірник регулятора середовища; 6 – збірник флокулянта; 7 – відсаджувальна центрифуга; 10 – прес-фільтр.

Продукт масляної флокуляції зневоднювався на центрифугі 7. Концентрат (кек) змішувався з відсівом, а відходи (фугат) спрямовувалися в радіальний згущувач 8. Згущені відходи подавали насосом 9 для остаточного зневоднення на блок фільтр-пресів 10. При цьому прояснення відходів (фугату) здійснювалося без застосування флокулянтів, оскільки вони мають достатню коагуляційну здатність. Зневоднені на фільтр-пресі відходи вивозилися у відвал.

Дослідно-промислові випробування здійснювалися в такому режимі: продуктивність по твердому складала 30-40 т/год, по пульпі – до 100 м³/год, швидкість імпелерів – до 20 м/с, вміст твердого в пульпі – 300-400 г/л, зольність вихідного продукту – 43-55 %, витрати флокулянта (масло обмаслювання шихти) – 1-1,5 мас. %, витрати луку (NaOH) – 0,01-0,02 мас. %.

Аналіз результатів випробування показує, що процес селективної флокуляції маслами є високоефективним. Були отримані осад центрифуги зольністю 18-23 %, відходи (тверда фаза фугату) зольністю до 75-76 %. Разом із тим, було виявлено, що вміст масел у фугаті досягає 30-50 мг/л, що вимагає додаткової його очистки, наприклад, фло-

тацією. Оскільки остання в схемі фабрики відсутня, то експлуатацію установки «ЗВВМС» було припинено.

Важливою особливістю застосовуваної схеми є те, що відсажувальна центрифуга являє собою не тільки зневоднювальний, але й збагачувальний апарат, що забезпечує селективне розділення флокульованого продукту і породи.

7.2. Промислова апробація технології селективної флокуляції вугілля синтетичними латексами

Одним із найважливіших завдань цієї роботи є визначення можливості використання технології селективної флокуляції синтетичними латексами для переробки вугільних шламів вуглезбагачувальних фабрик ВО «Донецьквуглезбагачення». З метою визначення раціональних значень основних технологічних параметрів було виконано лабораторні дослідження. Під час вибору об'єктів досліджень ми керувалися певними вимогами, що повинні виконуватися в умовах збагачувальних фабрик:

- наявність флотаційного циклу збагачення вугільних шламів;
- можливість певного озолення флотоконцентрату за рахунок латексної технології флокуляції;
- забезпечення точного та стабільного дозування латексного флокулянта залежно від навантаження на фабрику;
- можливість розробки та реалізації на фабриці найбільш ефективних схем зі збереження, підготовки та дозування латексного флокулянта в технологічний процес.

Було прийняте рішення апробувати вугільні шлами таких фабрик: «Київської», «Дзержинської», «Микитівської», «Пролетарської», «Добропільської», «Чумаківської» та «Моспінської».

Дослідження здійснювали за такою схемою: селективна флокуляція – флотація – аналіз продуктів збагачення. Процес флокуляції виконували в турбінній імпелерной мішалці, а флотації – в лабораторній флотомашині ФЛ-1. Реагентний режим відповідав загальноприйнятому на вуглезбагачувальних фабриках Донбасу [68]. Усього виконано три серії експериментів. У першій вирішувалася задача визначення оптимальних витрат флокулянта. Як показали дослідження, їх зміни в інтервалі 0–300 г/т суттєво впливають на ефективність процесу. Найкращі результати досягнуто при витратах латексу 150 г/т. Як правило, при селективній флокуляції високозольних шламів витрати флокулянта більші, ніж при обробці малозольних.

Другу та третю серії експериментів виконано з метою визначення оптимальних умов турбулентного перемішування суспензії на стадії флокуляції. При цьому контролювали тривалість флокуляції та лінійну швидкість перемішування. Було встановлено, що залежність ефективності вилучення вугілля в мікрофлокули від тривалості флокуляції має експоненціальний характер. Загальна тривалість агітації суспензії при флокуляції для досягнення максимального вилучення вугілля у флокульований продукт залежно від якості вихідного продукту складає 30-90 с. Для всіх шламів висока ефективність флокуляції досягнута при лінійній швидкості перемішування імпелера флокулятора в межах 6,3-8 м/с. Отримані показники раціональних режимів процесу флокуляції на вугільних шламах фабрик наведені в табл. 7.3.

Таблиця 7.3. – Показники раціонального режиму флокуляції шламів фабрик ВО «Донецьквуглезабагачення»

Показники	Збагачувальні фабрики						
	Київська	Моспінська	Добропільська	Микитівська	Дзержинська	Пролетарська	Чумаківська
Густина суспензії кг/м ³	140	100	70	140	130	130	100
Зольність шламу, %	20,5	32,0	43,7	14,5	24,5	21,0	26,3
Витрати латексу, г/т	50-100	150-200	100-150	50	100	50-100	100
Тривалість флокуляції, с	60	60	60	60	60-90	30-60	30-60
Лінійна швидкість, м/с	6,3-8,0	6,3-8,0	6,3-8,0	6,3-8,0	6,3-8,0	6,3-8,0	6,3-8,0

Розглянемо детальніше окремі приклади дослідно-промислової апробації технології селективної флокуляції вугілля синтетичними латексами.

1. Дослідно-промислова апробація технології в умовах ЦЗФ «Чумаківська» (ДонНТУ спільно з інститутом УВХІН, м. Харків).

За першим варіантом латексний флокулянт БС-30Ф дозували у збірник насоса, що подавав суспензію шламу на флотацію. Це забезпечувало потрібну інтенсивність перемішування та тривалість флокуляції (30-40 с). Результати випробувань наведені в таблиці 7.4.

Таблиця 7.4. – Результати апробації технології селективної флокуляції латексом в умовах ЦЗФ «Чумаківська»

Зольність шламу, %	Витрати реагентів, г/т			Концентрат		Відходи		$\Delta\gamma_k$, %
	збирача (ААР)	спінювача (оксаль)	латексу (БС-30Ф)	γ , %	A^d , %	γ , %	A^d , %	
21,8	3500	40	-	81,9	9,5	18,1	77,9	-
23,8	3500	40	100	82,6	11,0	17,4	80,9	+0,7
21,6	3500	40	100	84,9	11,3	15,1	79,3	+3,0
21,0	3500	40	-	77,6	7,5	22,4	67,7	-
21,0	3500	40	50	81,0	9,3	19,0	71,3	+3,4

З отриманих даних видно, що при витратах латексу 50-100 г/т шламу вихід флотоконцентрату зростає в середньому на 2 %, а зольність відходів – на 1,4-3,7 % залежно від вихідної сировини. При цьому спостерігається певне підвищення зольності концентрату. Крім того, можна відзначити підвищення швидкості флотації в середньому на 25-30 %.

Якщо при звичайній флотації виділення пінного продукту здійснюється з усіх шести камер флотомашини, то при флокуляційно-флотаційному способі збагачення процес завершується в четвертій камері.

Другий варіант технології являв собою флокуляційно-гравітаційний спосіб збагачення дрібного вугілля спільно з крупнозернистим шламом у відсаджувальній машині (рис. 7.3). Подача флокулянта здійснювалася перед відсаджувальними машинами дрібного класу.

Результати випробування цієї схеми дозування латексного флокулянта довели, що зольність відходів гравітаційного збагачення значно зростає зі збільшенням витрат флокулянта. Спостерігається збільшення виходу концентрату на 0,4-1,8 % та певною мірою його зольності. Останнє може відбуватися за рахунок переходу до концентрату сфлукуюваних більш зольних частинок вугілля.

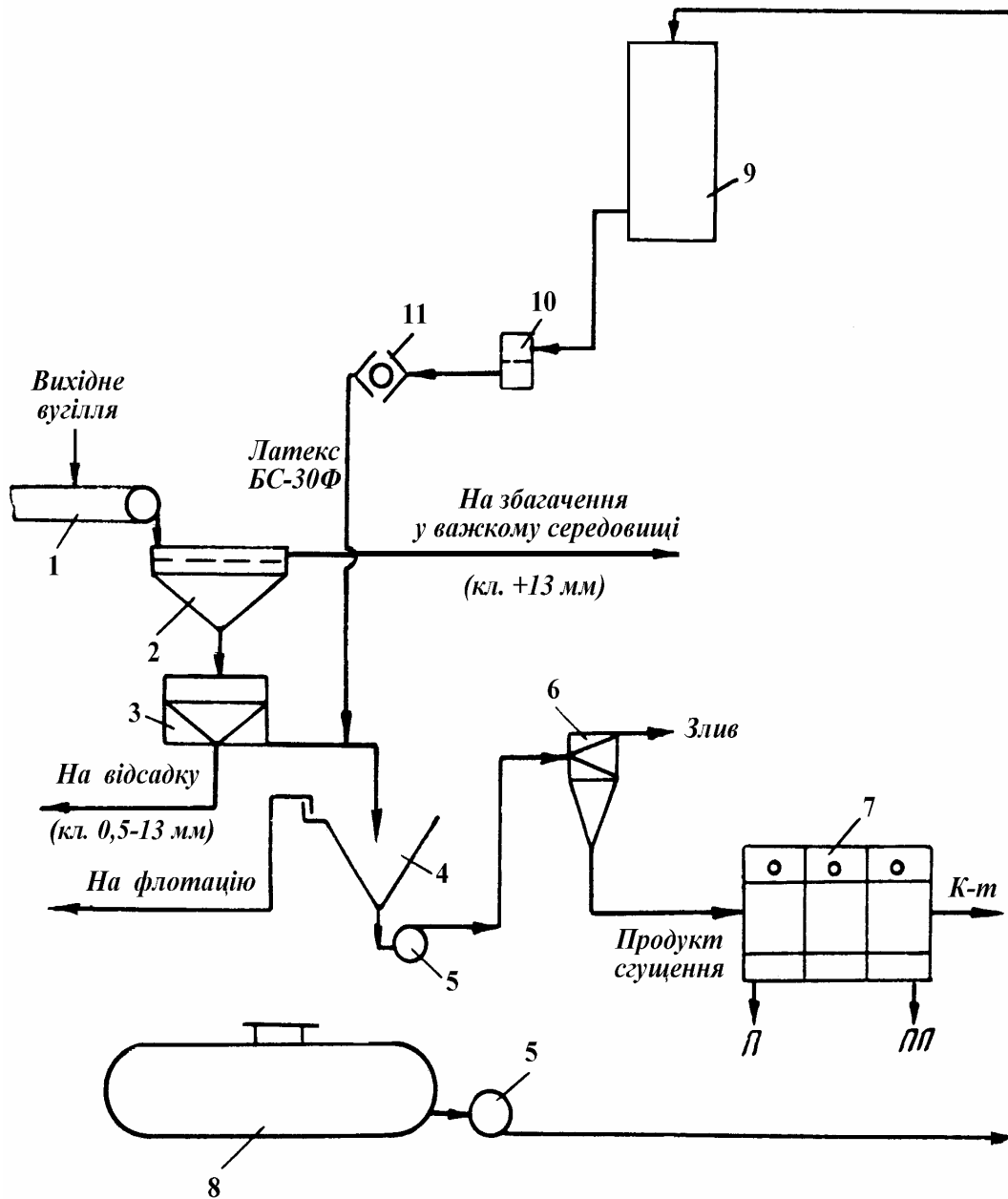


Рис. 7.3. Схема флокуляційно-гравітаційного збагачення вугільних шламів на ЦЗФ «Чумаківська»:

- 1 – конвеєр вихідного вугілля; 2 – гідрогрохот; 3 – конусний грохот; 4 – воронка для згущення; 5 – насос; 6 – гідроциклон; 7 – відсаджувальна машина; 8 – сховище флокулянта; 9 – буферний бак флокулянта; 10 – фільтр; 11 – дозатор.

Крім того, встановлено, що такий варіант дозування латексу сприяє підвищенню ефективності флотації вторинних вугільних шламів. Це пояснюється тим, що на флотацію подається вже селективно сфлокульований шлам.

Рациональні витрати латексного флокулянта перед гідравлічною відсадкою дрібного вугілля складають 30-40 г/т.

2. Дослідно-промислова апробація технології на ЦЗФ «Держинська» (рис. 7.4).

Випробовування технології проводилося за двома схемами [183]:

- із дозуванням латексу у вихідний продукт флотації;
- із дозуванням латексу в злив пірамідального відстійника.

У першому варіанті подача флокулянта (латексу БС-50) здійснювалася у витратомірний бак флотаційного відділення перед апаратом АКП-1600. При витратах латексу 100 г/т отримано:

- збільшення виходу концентрату на 1,18-3,58 %;
- збільшення зольності флотовідходів на 2,9-6,3 %;
- підвищення зольності концентрату на 0,8-2 %.

У другому варіанті флокулянт дозувався у зливний вузол пірамідального відстійника, де змішувався з шламовими водами. Потім пульпа подавалася насосом у радіальний згущувач, згущений продукт якого піддавався флотації. У цьому варіанті технології значно зростає сумарна тривалість контакту флокулянта зі шламом. Одночасно спостерігається підвищення густини згущеного продукту, зниження густини зливу радіального згущувача та зростання зольності твердої фази зливу. При витратах латексу 60-120 г/т шламу отримано:

- підвищення виходу флотоконцентрату на 1,75-7,9 %;
- зростання зольності відходів флотації на 3,95-19 %;
- збільшення зольності флотоконцентрату на 0,7-2,7 %.

Широкий діапазон значень показників в обох варіантах пояснюється змінами сировини під час випробовувань. Кращі показники другого варіанта технології зумовлені значно більшою тривалістю контакту латексу з суспензією шламу [184].

Таким чином, проведені дослідно-промислові випробування процесу селективної флокуляції латексами ще раз підтвердили його високу ефективність на вугільних шламах різної якості. Ця технологія є простою в експлуатації, екологічно не шкідливою, не потребує значних капітальних витрат та спеціального обладнання. При наявності достатньої кількості латексного флокулянта вона успішно може впроваджуватися на вуглезбагачувальних фабриках України.

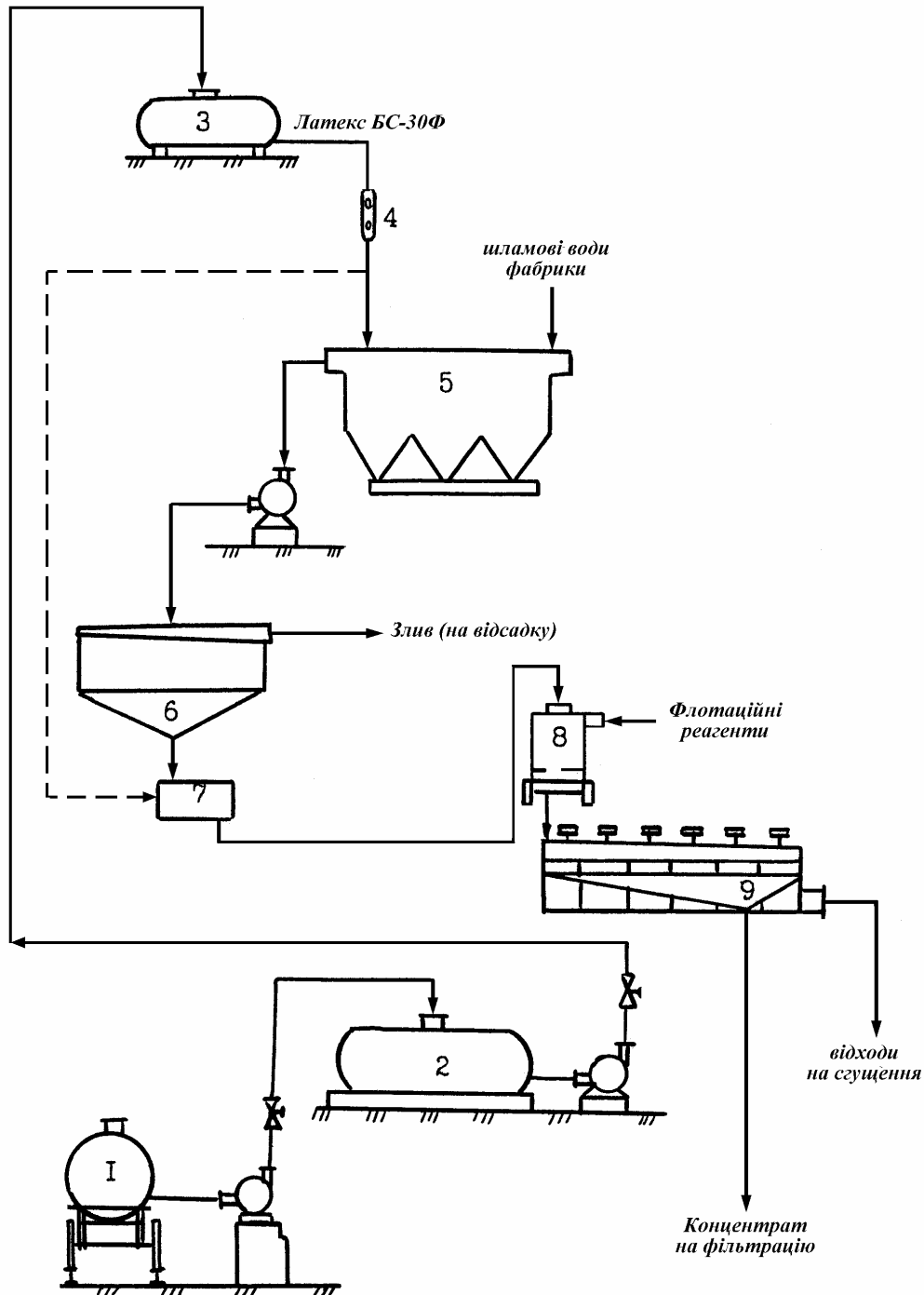


Рис. 7.4. Схема селективної флокуляції шламів ЦЗФ «Держинська»:
 1, 2 – баки для транспортування та зберігання латексу;
 3 – буферний бак; 4 – дозатор латексу; 5 – пірамідальний відстійник;
 6 – радіальний згущувач; 7 – витратимірний бак;
 8 – апарат АКП; 9 – флотомашина.

7.3. Рекомендації із застосування технологій селективної флокуляції в промисловості

Дослідно-промислова експлуатація в умовах діючих вуглезбагачувальних фабрик підтвердила можливість ефективного застосування технологій селективної флокуляції вугілля гідрофобними органічними реагентами. Технології забезпечують селективне розділення тонкодисперсних вугільних шламів з отриманням кондиційних продуктів – флокульованого концентрату та високозольних відходів. При цьому не тільки досягається додатковий вихід органічної сировини, але й з'являється можливість утилізації мінеральної компоненти як будівельного матеріалу. Створюються умови для впровадження у вуглезбагаченні безвідходної технології [185].

Конкретні галузі застосування процесів селективної флокуляції органічними речовинами визначаються їх технологічними особливостями. Наведемо рекомендації із застосування кожної із двох розглянутих технологій.

7.3.1. Технології селективної флокуляції маслами

Призначення. Збагачення та зневоднення вугільних шламів та мулів зольністю до 60-65 %, крупністю менше 0,5 мм із суспензій густиною 100-500 кг/м³.

Застосування. Технологія може бути застосована при перезбагаченні відходів флотації, збагаченні та зневодненні шламових вод зневоднювальних апаратів, перезбагаченні вуглевмісних продуктів мулонакопичувачів та шламових відстійників.

Переваги технології:

- підвищення ефективності збагачення тонкодисперсного вугілля, особливо класів 0-100 мкм, порівняно із збагаченням того ж матеріалу флотацією;
- підвищення ефективності зневоднення тих самих продуктів;
- можливість переробки високозольних (до 60-65 %) тонкодисперсних фракцій вугілля;
- можливість поєднання технології селективної флокуляції з подальшим гідравлічним транспортуванням гідросуміші до місця переробки.

Особливості технологічної схеми. Основними технологічними операціями є дозування масляного реагенту в турбулентний потік водовугільної суспензії; перемішування водно-масло-вугільної суміші до

утворення мікрофлокул крупністю до 0,2-0,3 мм; виділення флокульованого вуглемаляного концентрату з водомінеральної суспензії.

Дозування реагентів рекомендується проводити за допомогою насосів об'ємної дії. Перемішування відбувається у високошвидкісних лопатевих мішалках, загальний об'єм яких забезпечує необхідну тривалість агітації. Можуть застосовуватися мішалки типу циліндро-конічних турботронів, горизонтальні багатоступеневі трубчаті мішалки, віброустановки. Виділення флокульованих концентратів рекомендується здійснювати на відсаджувальних центрифугах, у камерах флотаційних машин. Утилізація мінеральної компоненти відбувається за традиційною технологічною схемою, що застосовується для переробки хвостів флотації.

Раціональні режимні параметри процесу. Витрати масляного реагенту можуть складати 0,5-2 % залежно від крупності й зольності вихідного вугілля. Вони визначаються на стадії лабораторних випробувань. Тривалість флокуляції становить 0,5-2 хвилини, лінійна швидкість лопаток імелера мішалки – 1,5-10 м/с ($Re \gg 1000$), густина суспензії – 100-300 кг/м³, водневий показник середовища рН = 5-12 (залежно від фізико-хімічних властивостей вугільної поверхні).

7.3.2. Технології селективної флокуляції синтетичними латексами

Призначення. Збагачення та зневоднення тонкодисперсного вугілля флотаційної крупності (0-0,5 мм) зольністю не вище 25-30 %.

Застосування. Технологія може бути застосована разом із традиційними методами збагачення вугілля, особливо флотацією.

Переваги технології:

- підвищення ефективності збагачення тонкодисперсного вугілля. У поєднанні з флотацією вона дозволяє збільшити вихід флотоконцентрату на 2-5 % при збільшенні зольності відходів до 80 %.

- підвищення ефективності зневоднення флотоконцентратів вакуумним фільтруванням. Вологість флотоконцентратів знижується на 1-1,2 %, продуктивність процесу зростає на 30-50 %.

Особливості технологічної схеми. Основними технологічними операціями є дозування флокулянта у водовугільну суспензію; турбулентне перемішування суміші; флотаційне розділення.

Дозування флокулянта рекомендується проводити за допомогою плунжерних дозувальних агрегатів (насосів). Допускається використання пробкових кранів за умови оперативного та постійного стеження за їх роботою.

Турбулентне перемішування суспензії (власне флокуляція) може бути поєднане з її гідравлічним транспортуванням від збірника шламу до флотомашини. Флотаційне розділення продуктів флокуляції відбувається у звичайній флотомашині. Подальша переробка концентрату та хвостів флотації здійснюється за традиційною технологією.

Раціональні режимні параметри процесу. Витрати флокулянта становлять 30-100 г/т шламу; тривалість перемішування (флокуляції) – 1-2 хв; число Re – не менше 1500-2000; pH – не менше 6-7; твердість водної фази – не більше 16-18 мг·екв/л.

Флокулянти. Як флокулянти доцільно застосовувати синтетичні бутадієнові та бутадієн-стирольні латекси при співвідношенні в останніх бутадієну і стиролу не менш 50:50. Як емульгатори флокулянтів рекомендується застосовувати низькопінні натрієві або калієві мила синтетичних жирних кислот та каніфолі.

Як селективні флокулянти найбільш придатними є синтетичні латекси типу СКС-1С, БС-50, БС-30Ф виготовлення Воронежського заводу синтетичних каучуків або їх аналоги.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Курченко И. П. Состояние, проблемы и перспективы развития обогащения углей в Украине / И. П. Курченко, А. А. Золотко // Збагачення корисних копалин : наук. техн. зб. – 2004. – Вип. 20 (61). – С. 3–13.
2. Федоров В. И. Извлечение угля из отходов обогащения: техника, технология качества, возможные ресурсы / В. И. Федоров, И. П. Курченко // Углекимический журнал. – 1999. – № 1-2. – С. 15–16.
3. Федоров В. И. Состояние и проблемы развития углеобогащения Украины / В. И. Федоров, И. П. Курченко, А. А. Золотко // Уголь Украины. – 1999. – № 8 – С. 13–17.
4. Технично-економический доклад об использовании высокозольных углей в качестве топлива котельных. – Донецк : Донгипрошахт, 1986. – Кн. 1. – 391 с.
5. Исследование технологии флокуляционного обогащения высокодисперсных угольных шламов с использованием органических соединений : [отчет о НИР/ИОТТ. – № ГР 76046055]. – Люберцы, 1979. – 280 с.
6. Исследование процесса селективной коагуляции угольных шламов : [отчет о НИР (заключительный) / ДГИ. – № ГР 76016361]. – Днепропетровск, 1977. – 89 с.
7. Сергеев П. В. Селективна флокуляція вугілля / П. В. Сергеев, В. С. Білецький. – Донецьк : ДонДТУ, УКЦентр, 1999. – 136 с.
8. Білецький В. С. Теорія і практика селективної масляної агрегації вугілля / В. С. Білецький, П. В. Сергеев, Ю. Л. Папушин. – Донецьк : Грань, 1996. – 264 с.
9. Молявко А. Р. Основные направления технического перевооружения обогатительных фабрик / А. Р. Молявко, В. И. Маковеев, Н. В. Бахранова // Проблемы обогащения и брикетирования угля : науч. труды ин-та обогащения твердого топлива. – Люберцы, 1987. – С. 3–8.
10. Классен В. И. Флотация углей / В. И. Классен. – М. : Госгортехиздат, 1963. – 379 с.
11. Возный Г. Ф. Состояние использования отходов углеобогащения коксохимических заводов Минчермета Украины / Г. Ф. Возный, Р. Ф. Горбач, Б. П. Преображенский // Структура и свойства ископаемых углей. – К. : Наук. думка, 1986. – С. 126–132.

12. Гальперн Э. И. Технологические особенности эффективного использования отходов добычи и обогащения угля в производстве строительных материалов / Э. И. Гальперн // Рациональное использование вторичных ресурсов (Донецк, 23-24 сент. 1986 г.) : тез. докл. – Донецк : ДПИ, 1986. – С. 5–6.

13. Иофа М. Б. Обогащение мелкого угля в тяжелосредних гидроциклонах / М. Б. Иофа, Л. С. Зарубин, В. И. Хайдакин. – М. : Недра, 1978.

14. Самылин Н. А. Отсадка / Н. А. Самылин, А. А. Золотко, В. В. Починок. – М. : Недра, 1976. – 320 с.

15. Кірнарський А. С. Технологічні основи мокрої гвинтової сепарації вугілля : автореф. дис. на здобуття вченого ступеня докт. техн. наук / А. С. Кірнарський. – Дніпропетровськ, 2000. – 28 с.

16. Гаркушин Ю. К. Фізико-хімічні впливи на енергію зв'язків у плівково-капілярній волозі / Ю. К. Гаркушин // Збагачення корисних копалин : наук.-техн. зб. – 2000. – Вип. 10 (51). – С. 99–104.

17. Небера В. Н. Селективная флокуляция. Основы теории и практики / В. Н. Небера, И. М. Алябин // Итоги науки и техники. – М. : ВИНТИ, 1989. – С. 3–81. – (Серия „Обогащение полезных ископаемых”).

18. Дерягин Б. В. Вода в дисперсных системах / Б. В. Дерягин, Ф. Д. Овчаренко, Н. В. Чураев. – М. : Химия, 1989. – 286 с.

19. Никитин И. Н. Селективное разделение каменноугольных шламов: Экспресс-информация / И. Н. Никитин, Б. П. Преображенский, Г. Ф. Возный ; ЦНИЭИуголь. – М., 1982. – 13 с.

20. Флотация шламов обезылиных методом селективной коагуляции / [В. И. Мозговой, И. И. Мнушкин, Ю. М. Рабинович и др.] // Обогащение и брикетирование угля. – 1968. – № 1. – С. 12–14.

21. Обогащение ультратонких углей / [Елишевич А. Т., Оглоблин Н. Д., Белецкий В. С., Папушин Ю. Л.]. – Донецк : Донбасс, 1986. – 64 с.

22. Capes C. E. A Survey of Oil Agglomeration in Wet Fine Coal Processing / C. Capes, K. Darcovich // Powder Technology. – 1984. – № 1-3. – P. 43–52.

23. Клейн М. С. Масляная грануляция угольных шламов Кузбасса / М. С. Клейн, А. А. Байченко, Е. В. Почевалова // Вестник КузГТУ. – 1999. – № 6. – С. 59–62.

24. Перспективы освоения соленых углей Украины / [В. С. Белецкий, С. Д. Пожидаев, А. Кхелуфи, П. В. Сергеев]. – Донецк : ДонГТУ, УКЦентр, 1998. – 96 с.

25. Білецький В. С. Розробка наукових основ і способів селективної масляної агрегації вугілля та вуглевмісних продуктів : дис. на здобуття вченого ступеня докт. техн. наук / В. С. Білецький. – Донецьк, 1994. – 452 с.

26. Папушин Ю. Л. Масляная агломерация высокозольного антрацитового топлива : автореф. дисс. на соиск. уч. степени канд. техн. наук / Ю. Л. Папушин. – Днепропетровск, 1987. – 16 с.

27. Шилаев В. П. Обогащение и обезвоживание тончайших угольных шламов с применением каскадно-адгезионной сепарации и грануляции / В. П. Шилаев. – М. : ВЗПИ, 1969. – 29 с.

28. Новые методы обогащения и обезвоживания низкосортных углей / [Елишевич А. Т., Белецкий В. С., Сергеев П. В. и др.] // Пути переработки углей Украины. – К. : Наук. думка, 1988. – С. 125–140.

29. А.С.1248661 СССР, МКИ В 03 В 7/00. Способ обогащения и обезвоживания угля “ОВЗУМС” / [А. Т. Елишевич, Н. Д. Оглоблин, В. С. Белецкий и др. (СССР)]. – № 3804173/22-03 ; заявл. 09.10.84 ; опубл. 07.08.86, Бюл. № 29. – 2 с.

30. А.С.1558473 СССР, МКИ В 03 В 7/00. Способ обогащения и обезвоживания угля “ОВЗУМС” / Сергеев П. В., Белецкий В. С., Елишевич А. Т. (СССР). – № 4395886/31-03 ; заявл. 21.03.88 ; опубл. 23.04.90, Бюл. № 15. – 4 с.

31. Lemke K. Sortierung und Entwässerung von Schlam nach dem Convertol verfahren / K. Lemke // Gluckauf. – 1954. – № 39/40. – S. 219–224.

32. Lemke K. Wege und Ziele der Entwässerung von Fein- und Feinstkorn beider Aufbereitung von Steinkohle / K. Lemke // Gluckauf. – 1956. – № 17/18. – S. 452–465.

33. Bogenschneider B. Oliflok-process / B. Bogenschneider // Aufbereitungs – Technik. – 1977. – № 5. – S. 219–224.

34. Bogenschneider B. Die betriebliche Erprobung des Oliflokverfahrens bei der Ruhrkohle A. G. / B. Bogenschneider, W. Erdman // Aufbereitungs – Technik. – 1981. – № 4. – S. 188–198.

35. Leninger D. Application of the Oliflok-process for a selective agglomeration of ultrafine hard coal slurries / D. Leninger, K. Kubitzka, W. Erdmann // Chem. Eng. – 1982. – № 1. – P. 53–58.

36. Кейпс К. Е. Применение сферической агломерации в углеобогащении / К. Е. Кейпс, Мак Иллини, Мак Кивер // 7-й Международный конгресс по обогащению углей. – Сидней, 1976. – С. 2.

37. Chen C. H. Cleaning a Western Canadian coals by spherical agglomeration / C. H. Chen, G. V. Nguyen // Proc. 73rd Annu. – Meet., Montreal., 1980. – V. 1. – P. 22–27.

38. Mehrotra V. P. Review of oil agglomeration techniques for processing of fine coals / V. P. Mehrotra, K. V. Sastry, B. W. Morey // Int. J. Miner. Process. – 1983. – № 11. – P. 175–201.

39. Деминерализация углей с помощью технологии агломерации / [Саркар Д. Д., Конар Б. Б., Сакха С., Синха А. Р. и др.] // 7-й Международный конгресс по обогащению угля. – Сидней, 1976. – С. 3.

40. Эффективное обогащение труднообогатимых углей с применением отсадки и масляной агломерации / [Конар Б. Б., Саркар Д. Д., Рао Т. К. и др.] // Технические документы 9 Международного конгресса по обогащению угля. – Нью Дели, – С. 3.

41. Konar B. B. Development of oil Agglomeration Process and plants for beneficiation of fine coals / B. B. Konar, D. D. Halдар, S. K. Majumber // IE jornal – MM. – 1983. – Vol. 64. – P. 58–64.

42. Патент Англії 1114820. М. Кл. В 03 D. Спосіб збагачення та обезводнення вугільного дріб'язку / Chakravarti A. K, Chattopadhyay J., Sarkar G. G., Lahiri A. – Заявл. 24.01.67 ; опубл. 22.05.68.

43. High-sulfur coal upgrading by improved oil agglomeration / [W. Pavlak, K. Szymocha, Y. Briker, B. Ignasiak] // Processing and utilization of high-sulfur coals. – Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo, 1990. – P. 279–287.

44. Елишевич А. Т. Обогащение и обезвоживание углесодержащих продуктов методом масляной селекции / А. Т. Елишевич, В. С. Белецкий, П. В. Сергеев // Обогащение полезных ископаемых. – 1988. – Вып. 38. – С. 63–66.

45. Сергеев П. В. Разработка и внедрение технологии обогащения высокозольных угольных шламов методом масляной селекции : дисс. на

соиск. ученой степени канд. техн. наук / П. В. Сергеев. – Донецк, 1992. – 173 с.

46. Kristian S. V. Polymeric Flocculants / S. V. Kristian, Y. A. Attia // Reagents Miner Technol. – New York : Basel, 1988. – P. 485–518.

47. Movdgil B. M. Effect of poliacrylamide and polyethylene oxide polymer on coal flotation / B. M. Movdgil // Colloids and Surfaces. – 1983. – № 2. – P. 44–51.

48. Hencl V. Soucasne a perspektivne trendy upravy energy tickych uhli / V. Hencl // Uhli. – 1989. – № 10. – С. 439–441.

49. Zuleta M. Використання крохмалю при селективній флокуляції / M. Zuleta, Z. Gutierrez, J. Matar // Redgents Miner J. Int. Pap. Conf., Romel, 18-21 Sept. – London, 1984. – P. 277–285.

50. Porookes G. F. Селективна флокуляція вугільносланцевої суспензії з використанням звичайних і модифікованих полімерних флокулянтів / G. F. Porookes, M. I. Littlefair, L. Spenser // Worldwide and Appl. Miner. Process Technol (Oct. 17-23). – Toronto, 1982. – P. 7–8.

51. Байченко А. А. Научные основы и интенсивная технология очистки шламовых вод углеобогащения : автореф. дисс. на соиск. ученой степени докт. техн. наук / А. А. Байченко. – М., 1987. – 34 с.

52. Lakatos I. Flocculation of Coal Sludges by polyacrylamides / I. Lakatos // Publ. Techn. Univ. Heavy Ind. – 1986. – № 1–4.

53. Акопов М. Г. Гравитационные и специальные методы обогащения мелких классов углей / М. Г. Акопов, И. С. Благов. – М. : Недра, 1975. – 245 с.

54. Мнушкин И. И. Селективная коагуляция угольных шламов / И. И. Мнушкин // Обогащение полезных ископаемых. – 1975. – Вып. 17. – С. 68–73.

55. Вейцер Ю. И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / Ю. И. Вейцер, Д. М. Минц. – М. : Стройиздат, 1984. – 200 с.

56. Фоменко Т. Г. Водношламовое хозяйство углеобогатительных фабрик / Т. Г. Фоменко, В. С. Бутовецкий, В. М. Погарцева. – М. : Недра, 1974. – 270 с.

57. Обратное водоснабжение углеобогатительных фабрик / [И. С. Благов, М. А. Борц, В. И. Вехремеев и др.]. – М. : Недра, 1980. – 215 с.

58. Ройтер И. Полимерные синтетические флокулянты и их применение при обогащении минерального сырья / И. Ройтер // Глюкауф. – 1976. – № 3. – С. 23–28.

59. Ding Y. Selective flocculation versus oil agglomeration in removing sulfur ultra fine coal / Y. Ding, M. Erfen // Proc. and Util. High-Sulfur Coals III : 3-rd Int. Conf. Ames Iowa. (Nov. 14-16, 1989). – 1990. – P. 255–264.

60. Мнушкин И. Н. Исследование процесса селективной коагуляции угольных шламов : автореф. дисс. на соискание ученой степ. канд. техн. наук / И. Н. Мнушкин. – Днепропетровск, 1973. – 23 с.

61. Spenser L. Hydraphobic polymers in coal preparation / L. Spenser, S. Thompson, G. F. Brookes // MINPREP 87 : Symp. and Exhib. Innov. Plant and Process. Miner Eng., Donkaster 31 March – 2 Apr., 1987. – Liffleover, 1987. – P. 173–189.

62. Никитин И. Н. Разработка флокуляционно-флотационного способа обогащения угольных шламов с применением латексного флокулянта : автореф. дисс. на соискание учен. степени канд. техн. наук / И. Н. Никитин. – Люберцы : ИОТТ, 1986. – 16 с.

63. Коллоидная химия синтетических латексов / [Р. Э. Нейман, О. Г. Киселева, А. К. Егоров, Т. М. Васильева]. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1984. – 196 с.

64. Лебедев А. В. Коллоидная химия синтетических латексов / А. В. Лебедев. – Л. : Химия, 1976. – 100 с.

65. Никитин И. Н. Разработка и исследование латексного селективного флокулянта / И. Н. Никитин // Кокс и химия. – 1982. – № 10. – С. 7–9.

66. А.С.732018 СССР, МКИ В 03 Д 1/02. Модификатор для флотации угольных шламов / И. Н. Никитин, Б. П. Преображенский, Б. В. Лядов УХИН. – № 2694859/22-037 ; заявл. 16.11.78 ; опубл. 05.05.79, Бюл. 17. – 3 с.

67. А.С.1720192 СССР, МКИ В 03 В 7/00. Способ обогащения угольных шламов / [А. Т. Елишевич, В. С. Белецкий, П. В. Сергеев, И. Н. Никитин, В. В. Кочетов, А. П. Левандович], Донецк. политехн. ин-т. – № 4478258/03 ; заявл. 01.09.88 ; опубл. 05.10.92 ; Бюл. 12. – 3 с.

68. Елишевич А. Т. Промышленная апробация технологии селективной флокуляции углей латексом / А. Т. Елишевич, П. В. Сергеев, В. С. Белецкий // Кокс и химия. – 1991. – № 11. – С. 10–12.

69. Лядов В. В. Промышленные испытания селективно-флокуляционного процесса обогащения угольных шламов / В. В. Лядов, В. И. Грянко, И. Н. Никитин // Кокс и химия. – 1979. – № 10. – С. 5–6.

70. Никитин И. Н. Флокуляционно-флотационный способ обогащения угольных шламов / И. Н. Никитин // Уголь. – 1992. – № 3. – С. 49–51.

71. Исследование и освоение в условиях ПО “Донецкуглеобогащение” технологии обогащения углей с применением латексного флокулянта : [отчет о НИР (заключительный)] / ДПИ-УХИН. – № ГР 01900004526. – Донецк, 1990. – 56 с.

72. Влияние флокулянта БС-30Ф на спекаемость углей / [Никитин И. Н., Соснова Е. Б., Ладыжинский В. М., Никитин Н. И.] // Углекислотный журнал. – 2004. – № 1-2. – С. 11–14.

73. Attia Y. A. e.a. Selective flocculation cleaning of Upper Freeport coal with a totally hydrophobic polymeric flocculant / Y. A. Attia // Floccul. Biotechnol. and Separ. Syst. Proc. Int. Symp. – San Francisco-Calif.-Amsterdam, 1987. – P. 547–564.

74. Elzeky M. Feasibility of selective flocculation froth flotation process for simultaneous deashing and desulfurization of high-sulfur coals / M. Elzeky, F. Bavarian, Y. Attia // Proc. and Util. High-Sulfur Coals : 3-rd Int. Conf., Ames, Iowa (Nov. 14-16, 1989). – Amsterdam etc., 1990. – P. 209–219.

75. Yu S. Thermodynamic of adsorption et hydrophobic polymeric flocculant on coal, pyrite and scale minerals / S. Yu, Y. A. Attia // Adv. Fine Part. Process. : Proc. Int. Symp. (May 10, 1990). – New York etc., 1990. – P. 299–310.

76. Attia Y. A. Adsorption thermodynamics of a hydrophobic polymeric flocculant on hydrophobic colloidal coal particles / Y. A. Attia, S. Yu // Langmuir. – 1991. – № 10. – P. 2203–2207.

77. Никитин И. Н. Обогащение угля методом селективной флокуляции / И. Н. Никитин, П. В. Сергеев // Кокс и химия. – 1990. – № 5. – С. 54–55.

78. Attia Y. A. Flocculation and Filtration Dewatering of Coal Slurries Aided by Hydrophobic Polymeric Flocculant / Y. A. Attia, S. Yu // Separ. Sci. and Technol. – 1991. – № 6. – P. 808–818.

79. Recovering coal fines : заявка 2190310 Великобритании, МКИ4 В 03 В1/04, В 03D 1/02 / G. Brookes, L. Spencer ; Fospur Ltd. – № 8711401 ; заявл. 14.03.87 ; опубл. 18.11.87.

80. Additive compositions for recovering coal fines by froth flotation : заявка 2225260 Великобритании, МКИ В 03 D 1/00 / G. Brookes, L. Spencer ; Fospur Ltd. – № 8924014 ; заявл. 14.05.87 ; опубл. 30.05.90.(8).

81. Treatment and recovery of larger particles of fine oxidized coal : патент США, кл. 209-116 (В 03 D1/02). – № 4222861, заявл. 08.06.78 № 913974 ; опубл. 16.09.80.

82. Mengxiong G. The study of mechanisms of selective dispersion flocculation in fine coal processing / G. Mengxiong, G. Changyin // Biotechnol. and Separ. Syst. Proc. Int. Sump., San Francisco, Calif, 1986. – Amsterdam, 1987. – P. 511–524.

83. Ko Higashitani. Solid-liquid separation in concentrated suspensions by pelleting flocculation / Ko Higashitani, Hiroyuki Kage, Yoshizo Matsuno // World Congress III of Chemical Engineering (Sept. 21-25, 1986). – Tokyo, 1986. – V. 3. – S. 1. – P. 160–163.

84. Гаркушин Ю. К. Стан та перспективи переробки вугільних шламів / Ю. К. Гаркушин, П. В. Сергєєв, В. С. Білецький // Збагачення корисних копалин : наук.-техн. зб. – 2003. – Вип. 17 (58). – С. 143–149.

85. Барский Л. А. Системный анализ в обогащении полезных ископаемых / Л. А. Барский, В. З. Козин. – М. : Недра, 1970. – 486 с.

86. Рубинштейн Ю. Б. Математические методы в обогащении полезных ископаемых / Ю. Б. Рубинштейн, Л. А. Волков. – М. : Недра, 1987. – 296 с.

87. Гаврилова Т. Б. Получение изотерм адсорбции и быстрое определение удельной поверхности газохроматографическим методом тепловой десорбции / Т. Б. Гаврилова, А. В. Киселев // Журнал физической химии. – 1965. – № 10. – С. 2582–2585.

88. Киселев А. В. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / А. В. Киселев, В. П. Древинг. – М. : Изд-во МГУ, 1973. – 448 с.

89. Сысков К. И. Баритовый (хемсорбционный) метод определения кислородсодержащих функциональных групп / К. И. Сысков, Т. А. Кухаренко // Заводская лаборатория. – 1947. – № 1. – С. 25.

90. Сысков К. И. Исследование поверхностных свойств ископаемых каменных углей / К. И. Сысков, Т. А. Кухаренко // Химия твердого топлива. – 1947. – № 8. – С. 1064.

91. Назаренко В. М. О связи между электрокинетическим потенциалом и флотацией / В. М. Назаренко, Е. Е. Могилевская, Ю. А. Шантер // Обогащение и брикетирование углей. – М. : ЦНИЭИУголь, 1969. – № 2. – С. 12–13.

92. Исследование суспензионного эффекта / [Ю. М. Чернобережский, Ю. Н. Зубкова, С. Д. Усанова, Л. В. Афанасьева] // Коллоидный журнал. – 1965. – Т. 27. – № 5. – С. 780–783.

93. Духин С. С. Электрофорез / С. С. Духин, Б. В. Дерягин. – М. : Наука, 1976. – 324 с.

94. Зубкова Ю. Н. Особенности электроповерхностных свойств углеродистых веществ в растворах электролитов и их связь с флотацией / Ю. Н. Зубкова, А. И. Лопанов // Химия твердого топлива. – 1982. – № 2. – С. 100–102.

95. Назаренко В. М. К вопросу о связи между электрокинетическим потенциалом и флотацией углей / В. М. Назаренко, Е. Е. Могилевская, Ю. А. Шантер // Научные труды УкрНИИУглеобогащение. – М. : Недра, 1971. – Т. VII. – С. 195.

96. Айвазов Б. В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции / Б. В. Айвазов. – М. : Высшая школа, 1973. – С. 208.

97. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – М. : Химия, 1988. – 464 с.

98. Пилов П. И. Исследование отвальных шламов углеобогачительных фабрик / П. И. Пилов, А. С. Кирнарский, Н. А. Бутенко // Збагачення корисних копалин : наук.-техн. зб. – 1999. – Вип. 5 (46). – С. 3–9.

99. Бутовецкий В. С. Охрана природы при обогащении углей / В. С. Бутовецкий. – М. : Недра, 1991. – 231 с.

100. Казицына Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. – М. : МГУ, 1968. – 292 с.

101. Егоров П. А. О термодинамике поверхностных явлений / П. А. Егоров, А. С. Кирнарский // Науковий вісник Національної гірничої академії України. – 1999. – № 4. – С. 59–61.

102. Лазаров Л. Структура и реакции углей / Л. Лазаров, Г. Ангелова. – София : Из-во болгарской академии, 1990. – 232 с.

103. Саранчук В. И. Окисление и самовозгорание углей / В. И. Саранчук. – К. : Наук. думка, 1982. – 168 с.

104. Сергеев П. В. Принципы подбора и модификации связующих для процессов масляной агломерации угля / П. В. Сергеев, В. С. Белецкий, А. Т. Елишевич // Химия твердого топлива. – 1993. – № 4. – С. 26–29.

105. Кухаренко Т. А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли / Т. А. Кухаренко. – М. : Недра, 1972. – 320 с.

106. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М. : Изд-во иностр. лит., 1963. – 590 с.

107. Белецкий В. С. Электрокинетические свойства гидравлически транспортируемого угля / В. С. Белецкий, М. К. Борейко, П. В. Сергеев // Химия твердого топлива. – 1989. – № 5. – С. 121–124.

108. Папушин Ю. Л. Влияние электростатических взаимодействий на образование углемасляных агломератов / Ю. Л. Папушин, А. Т. Елишевич, П. В. Сергеев // Химия твердого топлива. – 1984. – № 3. – С. 101–104.

109. Саранчук В. И. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля / В. И. Саранчук, А. Т. Айруни, Е. В. Ковалев. – К. : Наук. думка, 1988. – 192 с.

110. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика / В. Г. Левич. – М. : Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1959. – 699 с.

111. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание / А. Д. Зимон. – М. : Химия, 1974. – 416 с.

112. Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б. В. Дерягин. – М. : Наука, 1986. – 206 с.

113. Дебройн Н. Адгезия / Н. Дебройн, Р. Гувинк. – М. : Изд-во АН СССР, 1949. – 580 с.

114. Зимон А. Д. Адгезия пыли и порошков / А. Д. Зимон. – М. : Химия, 1976. – 432 с.

115. Воюцкий С. С. Аутогезия и адгезия высокополимеров / С. С. Воюцкий. – М. : Гостехиздат, 1960. – 244 с.

116. Воюцкий С. С. Влияние молекулярного веса, полидисперсности и полярности высокополимеров на их адгезию к высокомолекуляр-

ным субстратам / С. С. Воюцкий, В. Л. Вакула, В. Е. Гуль // Исследование в области поверхностных сил. – М. : АН СССР, 1961. – 112 с.

117. Дерягин Б. В. Адгезия твердых тел / Б. В. Дерягин, Н. Л. Кротова, В. Н. Смилга. – М. : Наука, 1973. – 270 с.

118. Елисеева В. И. Полимерные дисперсии / В. И. Елисеева. – М. : Химия, 1980. – 296 с.

119. Нейман Р. Э. Очерки коллоидной химии синтетических латексов / Р. Э. Нейман. – Воронеж : Изд-во БГУ, 1980. – 236 с.

120. Дерягин Б. В. Вода в дисперсных системах / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, Ф. Д. Овчаренко. – М. : Химия, 1989. – 288 с.

121. Нейман Р. Э. Коагуляция синтетических латексов / Р. Э. Нейман. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1967. – 187 с.

122. Нейман Р. Э. Адсорбционное титрование латексов / Р. Э. Нейман. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1972. – 40 с.

123. Нейман Р. Э. Влияние адсорбционной насыщенности поверхности глобул эмульгатора / Р. Э. Нейман, О. А. Ляшенко, А. П. Кирдеева // Коллоидный журнал. – 1961. – Т. 23. – Вып. 6. – С. 732–738.

124. Нейман Р. Э. Кинетика изменения мутности разбавленных синтетических латексов при коагуляции их электролитами / Р. Э. Нейман, О. А. Ляшенко // Коллоидный журнал. – 1960. – Т. 22. – Вып. 6. – С. 757–759.

125. ИК-спектроскопия полимеров. – М. : Химия, 1976. – 471 с.

126. ИК и ЯМР-спектроскопия полимеров : справочник. – К. : Наук. думка, 1985. – Т. 3. – 590 с.

127. Литтл Л. ИК-спектры адсорбированных молекул / Л. Литтл. – М. : Мир, 1969. – 250 с.

128. Моисеев В. В. Синтетические каучуки и материалы для их производства / В. В. Моисеев, Ю. В. Перина // Каталог-справочник. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1990. – 36 с.

129. Залевський В. І. Селективна флокуляція вугільних шламів синтетичними латексами : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук / В. І. Залевський. – Дніпропетровськ : ДНГА, 2001. – 20 с.

130. Яминский В. В. Коагуляционные контакты в дисперсных системах / В. В. Яминский, В. А. Пчелин, Е. А. Амелина. – М. : Химия, 1982. – 185 с.

131. Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б. В. Дерягин. – М. : Наука, 1986. – 206 с.

132. Исследование методом ИК-спектроскопии межфазной зоны уголь-латекс при селективной флокуляции углей / [Белецкий В. С., Сергеев П. В., Рыбаченко В. И., Залевский В. И.] // Химия твердого топлива. – 1993. – № 5. – С. 93–96.

133. Никитин И.Н., Возный Г.Ф. // Кокс и химия. – 1986. – № 5. – С. 14–16.

134. Закономерности селективной флокуляции углей / [Сергеев П. В., Залевский В. И., Елишевич А. Т., Галушко Л. Я.] // Химия твердого топлива. – 1995. – № 6. – С. 3–8.

135. Небера В. П. Флокуляция минеральных суспензий / В. П. Небера. – М. : Недра, 1983. – 288 с.

136. Сергеев П. В. Исследование кинетики флокулообразования при селективной агрегации углей латексами / П. В. Сергеев, В. И. Залевский // Сб. трудов горноэлектромеханического факультета ; Дон. гос. техн. ун-т. – Донецк : ДонГТУ, 1996. – 193 с.

137. Аскадский А. А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А. А. Аскадский, Ю. Н. Матвеев. – М. : Химия, 1983. – 350 с.

138. Химическая энциклопедия : у 5 т. / [редкол.: Кнунянц Н. Л. и др.]. – М. : Сов. энциклопедия, 1990. – Т. 2. – 671 с.

139. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы) / Ю. Г. Фролов. – М. : Химия, 1982. – 400 с.

140. Нікітін І. М. Селективна флокуляція вугільних шламів латексами / І. М. Нікітін, П. В. Сергєєв, В. С. Білецький. – Донецьк : ДонДТУ, Схід. вид. дім, 2001. – 152 с.

141. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – Л. : Химия, 1984. – 368 с.

142. Технологическая оценка минерального сырья. Методы исследования : справочник / [под ред. П. Е. Остапенко]. – М. : Недра, 1990. – 264 с.

143. Справочник по обогащению руд. Подготовительные процессы. – М. : Недра, 1982. – 366 с.

144. Гурский Д. А. Вычисления в MathCAD / Д. А. Гурский. – Минск : Новое знание, 2003. – 814 с.

145. Дьяконов В. Maple 6.0 : учебный курс / В. Дьяконов. – СПб. : Питер, 2001. – 608 с.

146. Дьяконов В. Mathematica 4 : учебный курс / В. Дьяконов. – СПб. : Питер, 2001. – 656 с.

147. Сергеев П. В. Рациональные пределы расхода латекса при селективной флокуляции угольных шламов / П. В. Сергеев // Збагачення корисних копалин. – 2004. – № 21 (62). – С. 63–70.

148. Влияние электрокинетических свойств на селективную флокуляцию углей синтетическими латексами / [П. В. Сергеев, М. К. Борейко, В. С. Белецкий, И. Н. Никитин] // Химия твердого топлива. – 1993. – № 3. – С. 31–35.

149. Сергеев П. В. Дослідження механізму селективної флокуляції вугілля синтетичними латексами / П. В. Сергеев // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1999. – № 4. – С. 76–82.

150. Наметкин С. С. Химия нефти / С. С. Наметкин. – М. : Химия, 1964. – 456 с.

151. Елишевич А. Т. Брикетирование угля со связующим / А. Т. Елишевич. – М. : Недра, 1972. – 216 с.

152. Елишевич А. Т. Исследование связующих и межфазной зоны уголь-связующее при масляной грануляции угля методом ИК-спектроскопии / А. Т. Елишевич, В. С. Белецкий, В. И. Рыбаченко // Химия твердого топлива. – 1986. – № 3. – С. 126–132.

153. Лазорин С. Н. Каменноугольная смола (получение и переработка) / С. Н. Лазорин, Е. А. Скрипник. – М. : Metallurgiya, 1985. – 118 с.

154. Литвиненко М. С. Химические продукты коксования / М. С. Литвиненко. – К. : Техніка, 1974. – 220 с.

155. Клейтон В. Эмульсии / В. Клейтон ; [пер. с англ.] ; под ред. П. А. Ребиндера. – М. : ИЛ, 1950. – 680 с.

156. Шерман Ф. Эмульсии / Ф. Шерман ; [пер. с англ.] ; под ред. А. А. Абрамзона. – Л. : Химия, 1972. – 448 с.

157. Глинка Н. Л. Общая химия : [учеб. пособие для вузов] / Н. Л. Глинка ; под. ред. В. А. Рабиновича. – Л. : Химия, 1988. – С. 181–183.

158. О взаимодействии длинноцепочных алкиламинов с углем и породой / [Саранчук В. И., Галушко Л. Я., Галушко А. Г., Хази-пов В. А.] // Химия твердого топлива. – 1985. – № 2. – С. 92–96.

159. О закономерностях адгезионного взаимодействия при масляной селекции углей / [Сергеев П. В., Елишевич А. Т., Галушко Л. Я., Бутузова Л. Ф.] // Химия твердого топлива. – 1989. – № 2. – С. 127–131.

160. Эттингер И. Л. Распределение метана в порых ископаемых углей / И. Л. Эттингер, Н. В. Шульман. – М. : Наука, 1975. – 111 с.

161. Фрейдин А. С. Свойства и расчет адгезионных соединений / А. С. Фрейдин, Р. А. Турусов. – М. : Химия, 1990. – 256 с.

162. Елишевич А. Т. Брикетирование полезных ископаемых / А. Т. Елишевич. – М. : Недра, 1989. – 300 с.

163. Сергеев П. В. Рациональные пределы расхода флокулянта при селективной флокуляции по пленочно-адгезионному механизму / П. В. Сергеев // Разработка рудных месторождений : науч.-техн. зб. – Кривой Рог, 2003. – Вып. 84. – С. 94–100.

164. Сергеев П. В. Оценка механической прочности микрофлокул при селективной флокуляции углей маслами / П. В. Сергеев // Збагачення корисних копалин : наук.-техн. зб. – 2002. – Вип. 14 (55). – С. 74–78.

165. Исследование процесса селективной коагуляции угольных шламов : [отчет о НИР /ДГИ. – № ГР 76016361]. – Днепропетровск, 1977. – 89 с.

166. Vemer G. G. Growth regimes in the spherical agglomeration process / G. G. Vemer, F. I. Zuiderweg // International Symposium on Fine Particles Processing (Chapter 77). – Las Vegas, USA, 1980. – P. 1524–1546.

167. О процессах роста агломератов. Изучение агломерации в водной среде / [Цуоши Н., Такакатси Т., Цунекава М., Масао Т.] // Нихон коге кайси. – 1987. – № 1195. – С. 577–585.

168. Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Обезвоживание, кондиционирование и очистка сточных и оборотных вод» (для студентов специальности 0903) / [сост.: Е. И. Назимко, П. В. Сергеев]. – Донецк : ДПИ, 1993. – 44 с.

169. Кизельватер Б. В. Теоретические основы гравитационных процессов обогащения / Б. В. Кизельватер. – М. : Недра, 1979. – 295 с.

170. Новик Ф. С. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования эксперимента / Ф. С. Новик, Я. Б. Арсов. – М. : Машиностроение, 1980. – 304 с.

171. Красовский Г. И. Планирование эксперимента / Г. И. Красовский, Г. Ф. Филаретов. – Минск : Изд-во БГУ, 1982. – 302 с.

172. Сергеев П. В. Закономерности селективной флокуляции антрацитов синтетическими латексами / П. В. Сергеев, В. И. Залевский // Обогащение полезных ископаемых : науч.-техн. зб. – 2004. – Вып. 19 (60). – С. 66–71.

173. Бродский Б. З. Таблицы планов эксперимента для факторных и полиномиальных моделей / Бродский Б. З., Бродский Л. И., Голикова Т. И. – М. : Metallurgy, 1982. – 752 с.

174. Налимов В. В. Логические основания планирования эксперимента / В. В. Налимов, Т. И. Голикова. – М. : Metallurgy, 1981. – 152 с.

175. Чуянов К. Г. Обезвоживание, пылеулавливание и охрана окружающей среды / К. Г. Чуянов, М. М. Шемаханов. – М. : Недра, 1987. – 226 с.

176. Сергеев П. В. Інтенсифікація процесу зневоднення вугільних шламів фільтруванням за допомогою латексних флокулянтів / П. В. Сергеев // Наук. праці ДонНТУ. – 2004. – Вип. 83. – С. 272–278. – (Серія „Гірничо-електромеханічна”).

177. Зедгинидзе И. Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем / И. Г. Зедгинидзе. – М. : Наука, 1976. – 296 с.

178. Дюк В. Обработка данных на ПК в примерах / В. Дюк. – СПб. : Питер, 1997. – 240 с.

179. Саранчук В. І. Хімія і фізика горючих копалин / В. І. Саранчук, В. В. Ошовський, Г. О. Власов. – Донецьк : Схід. вид. дім, 2003. – 204 с.; Основи хімії і фізики горючих копалин / [Саранчук В. І., Ільяшов М. О., Ошовський В. В., Білецький В. С.]. – Донецьк : Схід. вид. дім, 2008. – 640 с.

180. Сергеев П. В. Рациональный состав флокулянтов при селективной флокуляции углей маслами / П. В. Сергеев // Збагачення корисних копалин : наук.-техн. зб. – 1999. – Вип. 4 (45). – С. 114–118.

181. Теоретические основы окомкования углей и углесодержащих материалов / [А. Т. Елишевич, Ю. Л. Папушин, А. И. Самойлов,

В. С. Белецкий, П. В. Сергеев, О. Е. Григорюк, Г. Н. Залевская] // Геология і геохімія горючих копалин. – 1994. – № 1-2 (86-87). – С. 107–114.

182. Дослідження кінетики знесолювання обмасленого вугілля / [Білецький В. С., Сергеев П. В., Кхелуфі А., Шендрік Т. Г.] // Геология і геохімія горючих копалин. – 1998. – № 2 (103). – С. 85–89.

183. Сергеев П. В. Селективная флокуляция углей латексами как способ интенсификации процесса флотации / П. В. Сергеев, В. И. Залевский, В. С. Белецкий // Переработка мелкозернистых углей и углесодержащих материалов. – Донецк : ЦБНТИ угольной промышленности, 1993. – С. 12–15.

184. Разработать и внедрить технологию селективной флокуляции углей в условиях ЦОФ “Дзержинская” ПО “Донецкуглеобогащение” : [отчет о НИР (заключительный) / Донецк. политехн. ин-т. – № ГР 01910014708]. – Донецк, 1992. – 40 с.

185. Розробка теорії процесів селективної флокуляції вуглевмісних продуктів органічними реагентами : [звіт з НДР (заключний) / Дон. держ. тех. ун-т – № ДР 019U006735]. – Донецьк, 1999. – 145 с.

186. Білецький В. С. Дослідження збагачення вугільних шламів селективною флокуляцією в умовах гідротранспорту / В. С. Білецький, П. В. Сергеев, Ю. О. Протасов // Збагачення корисних копалин : наук.-техн. зб. – 2005. – Вип. 23 (64). – С. 119–122.

187. Сергеев П. В. Рациональные пределы расхода латекса при селективной флокуляции угольных шламов / П. В. Сергеев // Збагачення корисних копалин : наук.-техн. зб. – 2004. – Вип. 21 (62). – С. 63–70.

188. Сергеев П. В. Рациональные пределы расхода флокулянта при селективной флокуляции угля маслами / П. В. Сергеев // Збагачення корисних копалин : наук.-техн. зб. – 2005. – Вип. 23 (64). – С. 107–112.

189. Розробки та впровадження технологій промислового використання шламів, поліпшення екологічної ситуації у вугледобувних регіонах та відвернення можливих надзвичайних ситуацій : програма (розроблена на виконання постанови Кабінету Міністрів України від 28.03.97, № 280 „Про хід структури перебудови вугільної промисловості). – К. : Міністерство вугільної промисловості України, 1997. – 31 с.

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

Павло Всеволодович Сергєєв
Володимир Стефанович Білецький

**Селективна флокуляція вугільних шламів
органічними реагентами**

Монографія

Редагування і коректура
Комп'ютерна верстка
Дизайн обкладинки

О.О. Федоряченко
С.В. Федоренко
І.А. Венгренюк

Підп. до друку 14.07.2010. Формат 60x84 1/16. Папір офісний.
Друк цифровий. Гарнітура Times. Ум. друк. арк. 15,5.
Обл. вид. арк.11,0. Зам. 6012010. Наклад 300 пр.

Видавниче підприємство «Східний видавничий дім»
(Державне свідоцтво № ДК 697 от 30.11.2001)
83086, г. Донецьк, вул. Артема, 45
тел./факс (062) 338-06-97, 337-04-80
e-mail: svd@stels.net

УДК 622.765.063.24

Сергєєв П. В. Селективна флокуляція вугільних шламів органічними реагентами : [монографія] / П. В. Сергєєв, В. С. Білецький. – Донецьк : Східний видавничий дім, Донецьке відділення НТШ, Редакція гірничої енциклопедії, 2010. – 240 с.

ISBN 978-966-317-060-2

У монографії викладені результати теоретичних досліджень та практичні аспекти технологій селективної флокуляції тонкодисперсного вугілля гідрофобними органічними реагентами, зокрема маслами та синтетичними латексами. Основна увага приділена теоретичному дослідженню механізмів флокулоутворення. Викладені результати лабораторних досліджень, дослідно-промислової апробації та експлуатації відомих вітчизняних та закордонних технологій селективної флокуляції вугілля.

Книга розрахована на спеціалістів у галузі збагачення та переробки вугілля, може слугувати посібником для магістрів та аспірантів зі спеціальності «Збагачення корисних копалин».

ISBN 978-966-317-060-2

Для нотаток