

Е.И. НАЗИМКО, д-р техн. наук,**Н.А. ЗВЯГИНЦЕВА, Л.И. СЕРАФИМОВА**

(Украина, Донецк, Донецкий национальный технический университет)

**ВЫБОР РАЦИОНАЛЬНОГО РЕАГЕНТНОГО РЕЖИМА
ДЛЯ ФЛОТАЦИИ УГОЛЬНЫХ ШЛАМОВ**

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. В современных условиях отмечается нехватка углей для коксования, особенно углей марки Г. Отгрузка потребителям товарного концентрата для целей коксования предполагает полный цикл обогащения, т.е. обогащение до 0 мм. Невозможно достичь полного извлечения полезных компонентов в товарные продукты без обогащения частиц шламовой крупности, доля которых на предприятиях составляет порядка 30% от перерабатываемого угля. Для углей коксующихся марок или используемых в качестве добавок в шихте для коксования совершенствование технологии флотации с целью возможно более полного извлечения горючей массы является актуальной научной и практической задачей.

Анализ исследований и публикаций. Исследования многих авторов посвящены изучению флотационного обогащения и подбору рациональных реагентных режимов как в прошлые годы, так и в настоящее время [1-5]. В ходе этих исследований определены зависимости результатов флотационного обогащения от различных параметров. Одними из основных являются свойства объекта флотации – угольных шламов – и реагентный режим. В качестве объекта исследования выбран шлам газовых углей, который относится к трудным с точки зрения его флотации.

В малометаморфизованных углях, к которым относится марка Г, макромолекулы соединяются гибкими длинными цепями, поэтому между ними имеются большие промежутки. За счет этого газовые угли характеризуются значительной пористостью и большой внутренней поверхностью, что вместе с наличием в макромолекулах активных кислородных групп обеспечивает их высокую адсорбционную способность. Боковые цепи менее устойчивы по сравнению с ароматическими ядрами макромолекул, содержат группы, определяющие гидратированность поверхности (-ОН, -СООН, -ОСН₃ и др.) и, следовательно, возможность флотации. В углях марки Г число этих групп и их удаленность от ядра максимальные [1, 6, 7].

На основе термической деструкции и рентгенограмм углей определено принципиальное строение элементарных структурных единиц газового угля, отличающихся по составу [1]. В спорах ядро ароматическое наименьшей степени конденсации (С/Н = 0,95), боковые цепи длинные с наибольшим количеством нестойких атомных групп. В фюзене (F) ядро ароматическое максимальной степени конденсации (С/Н = 2,01), боковые цепи короткие с наиболее низким

количеством нестойких атомных групп. В витрене (Vt) ядро ароматическое промежуточной степени конденсации (C/H=1,29), боковые цепи по свойствам так же промежуточные между спорами и фюзеном, в них отмечается высокое содержание кислородсодержащих полярных групп. Наихудшей флотуемостью обладают лейптиновые компоненты и наилучшей – фюзенизированные, которые имеют наименее развитые боковые связи [8]. Петрографический анализ шламов марки Г показал, что лейптиновые и гелифицированные компоненты концентрируются в более крупных классах, а фюзенизированные и глина – в классах менее 0,1 мм. Глина находится в свободном состоянии и в сростках с органическим веществом.

Многие исследователи отмечают сложность изучения взаимодействия между реагентами и поверхностью угля в связи с ее неоднородностью, образованной не только различными органическими группами без определенной кристаллической структуры, но и макроскопическими включениями породы и других минеральных компонентов, наличием трещин и пор, микро- и макрорельефа [9, 10]. Накоплен значительный экспериментальный материал по изучению свойств аполярных реагентов, но при этом не удалось установить однозначную связь между свойствами реагента (летучесть, растворимость, вязкость, плотность) и выходом концентрата. Это, по мнению Мелик-Гайказяна В.И. [11] является следствием того, что эффективным при флотации может быть реагент, обладающий оптимальным сочетанием этих свойств, при этом таких сочетаний может быть несколько.

Постановка задачи. Целью настоящей работы является исследование и выбор рационального сочетания реагентов для флотации углей марки Г.

Изложение материала и результаты. В работе [1] приводятся данные о том, что при использовании керосина происходит увеличение краевого угла смачивания у мало гидрофобных петрографических компонентов в 6-8 раз (кларен, дюрен). Для природногидрофобных составляющих (витрен) этот параметр увеличивается только в 1.5 раза в прямой зависимости от концентрации собирателя. Повышение гидрофобности сланца незначительно.

Установлено также, что адсорбция аполярного реагента и растекание его капель по поверхности происходит быстрее при наличии в его составе или на поверхности угля гетерополярных молекул ПАВ, ориентированная адсорбция которых ускоряет гидрофобизацию поверхности угля [12].

Исходя из этих соображений для исследования в лабораторных условиях флотации шлама марки Г применялись широко используемые реагенты: керосин и соляровое масло (дизельное топливо), масло ПОД. Эксперименты проводились с дробным съемом пенного продукта. Предварительными опытами была установлена рациональность эмульгирования смеси в течение 1 мин. и дробной подачи в процесс.

На основании полученных результатов дробной флотации рассчитывалась скорость, эффективность и селективность флотации. Последние два показателя

Флотация

можно рассматривать как взаимно противоположные, поэтому их использование дает наиболее объективную оценку процесса разделения. Поскольку во всех сериях опытов сьем пенного продукта был дробным, то скорость флотации рассчитывалась непосредственно по выходу пенного продукта за определенный период времени. Эффективность определялась по формуле Фоменко, показатель селективности процесса по Годэну вычислялся по формуле:

$$S_G = (100 - A_k) A_o / (100 - A_o) A_k, \quad (1)$$

где A_k и A_o – зольность концентрата и отходов, соответственно, %.

Вещественный состав керосина и дизтоплива колеблется в широких пределах, но оба реагента содержат парафиновые, ароматические, нафтеновые и другие соединения. Дизельное топливо содержит также ряд ненасыщенных соединений, что должно положительно влиять на результаты флотации угля. Фракционный состав собирателей показан на рис. 1 (по данным работ [3, 13]).

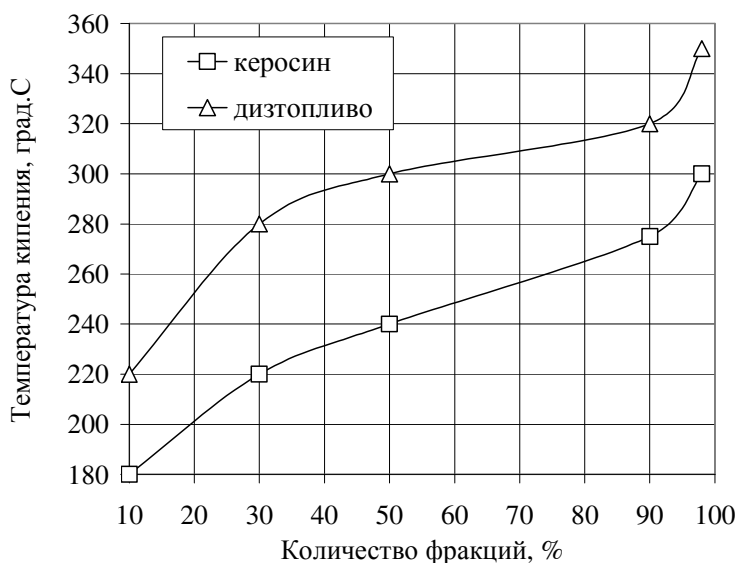


Рис. 1. Фракционный состав реагентов-собирателей

Из графиков следует, что дизтопливо по сравнению с керосином содержит больше углеводородов, кипящих при более высоких температурах. Следовательно, в составе этого реагента выше содержание соединений с большим молекулярным весом, но с худшей растворимостью. При флотации углей марки Г такие молекулы труднее проникают в поры, увеличивая время флотации, но, блокируя устья пор, снижают расход реагентов. Кроме того, молекулы с большим углеводородным радикалом оказывают более сильное гидрофобизирующее действие на поверхность угля. По данным рис. 1 в составе керосина фракций с температурой кипения менее 250 °С порядка 60%, а в составе дизтоплива – только 18...20%. Показатель преломления для дизтоплива выше, чем у керосина [3], что свидетельствует о большем содержании ароматических соединений, флотационная активность которых выше.

В ходе имитационных компьютерных экспериментов было установлено, что с увеличением вязкостного сопротивления поверхностей фаз время существования флотационного комплекса достаточно длительное даже при критическом эксцентриситете столкновения за счет снижения тангенциальной скорости движения частицы по поверхности пузырька [14]. Вязкость дизтоплива и масла ПОД выше по сравнению с вязкостью керосина. Следовательно, применение этих реагентов будет сказываться положительно на длительности существования образовавшегося флотационного комплекса. А более низкая вязкость керосина будет компенсировать отрицательное влияние масла ПОД – образование вязкой пены, т.к. по данным работы [13] пеногасящее действие аполярного собирателя усиливается с уменьшением его вязкости. Кроме того, использование керосина, состоящего из более легкокипящих углеводородов, в составе смеси будет способствовать лучшему эмульгированию углеводородов дизтоплива, имеющих более высокую температуру кипения.

В таблице приведены коды режимов флотации и способы подачи реагентов.

Код режима	Расход смеси собирателей, г/т	Вид подачи в процесс	Расход масла ПОД, г/т	Вид подачи в процесс
Режим 1-1	900	Разовая	150	Разовая
Режим 2-1	1300	Разовая	200	Разовая
Режим 3-1	1300	Разовая	250	Разовая
Режим 4-1	900	50%+50%	150	75%+25%
Режим 5-1	1300	50%+50%	200	75%+25%
Режим 6-1	1300	50%+50%	250	75%+25%

Результаты флотации свидетельствуют о том, что эмульгирование обеспечивает получение большего количества концентрата по сравнению с режимом без эмульгирования при некотором снижении его зольности. Дробная подача эмульсии не оказывает существенного влияния на выход концентрата, однако при этом достигнута максимальная зольность отходов – 76,39% при повышении зольности концентрата на 0,7%.

Скорость перехода частиц в пенный продукт показана на рис. 2. Приведенные данные позволяют заключить, что максимальные значения наблюдаются при эмульгировании смеси реагентов в течение 1 мин. и дробной подаче эмульсии (режим 6-1). При этом после съема первых двух концентратов скорость флотации снижается (точка, соответствующая 3 мин. на рис. 2, а). Затем после подачи второй порции реагентов этот параметр несколько повышается, и в пену переходят (доизвлекаются) более зольные угольные частицы, формируя третий концентрат. При пониженных расходах реагентов (режим 4-1) незначительное повышение скорости перехода в пену наблюдается только после съема третьего концентрата. Для сравнения на рис. 2, б показана скорость флотации при использовании вспенивателя Т-80, керосина и дизтоплива не в виде смеси (в тех же количествах, но без эмульгирования). Как следует из данных, применение смеси собирателей и масла ПОД увеличивает скорость флотации почти в 1.5 раза.

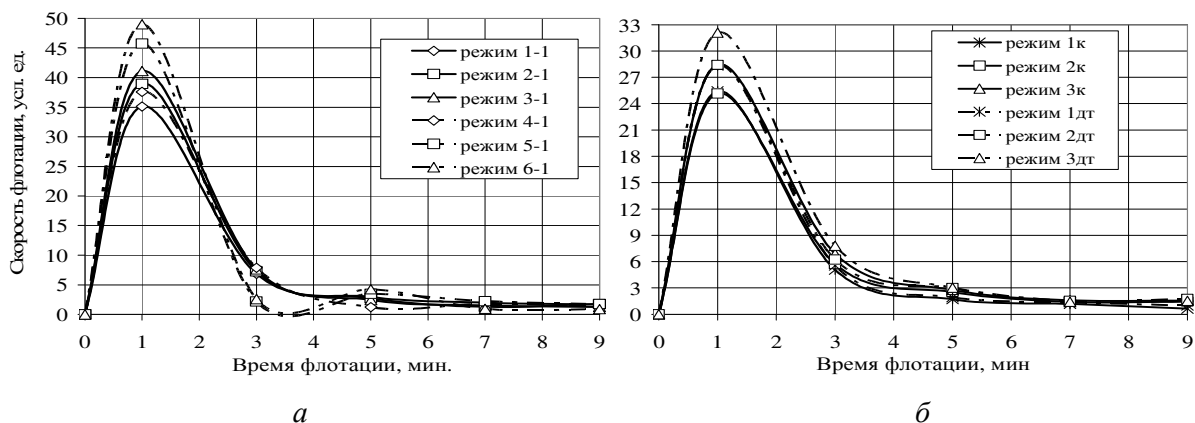


Рис. 2. Скорость флотации для: а – смеси собирателей; б – раздельного использования керосина (к) и дизтоплива (дт)

Для всех режимов были определены извлечение горючей массы в общий концентрат, эффективность обогащения и селективность разделения, представленные на рис. 3.

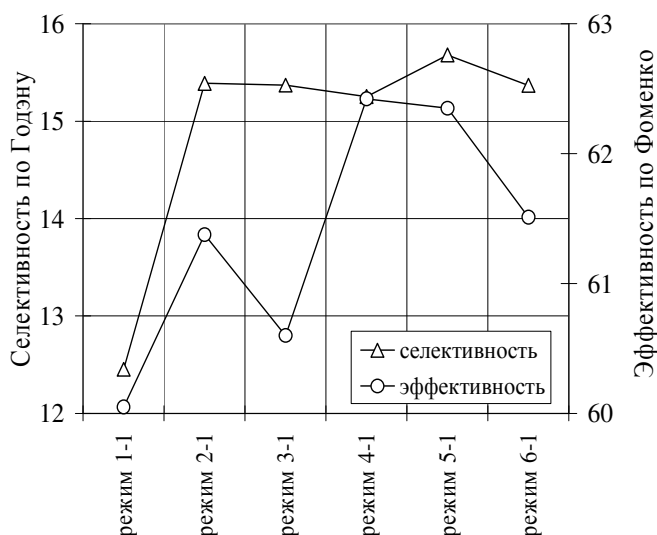


Рис. 3. Эффективность и селективность флотационного разделения при разных режимах

Данные рис. 3 свидетельствуют о преимуществе режима 5-1, при котором обеспечивается наиболее высокая селективность разделения при достаточной технологической эффективности. Этот режим был принят в следующей серии экспериментов, целью которой было уточнение рационального сочетания керосина и дизтоплива в смеси собирателей.

Результаты флотации в зависимости от долевого участия керосина в смеси собирателей показаны на рис. 4. Из графиков следует, что при снижении долевого участия керосина и, соответственно, увеличении количества дизельного

топлива, повышается зольность частиц, выходящих в пенный слой, что показано на рис. 4, а.

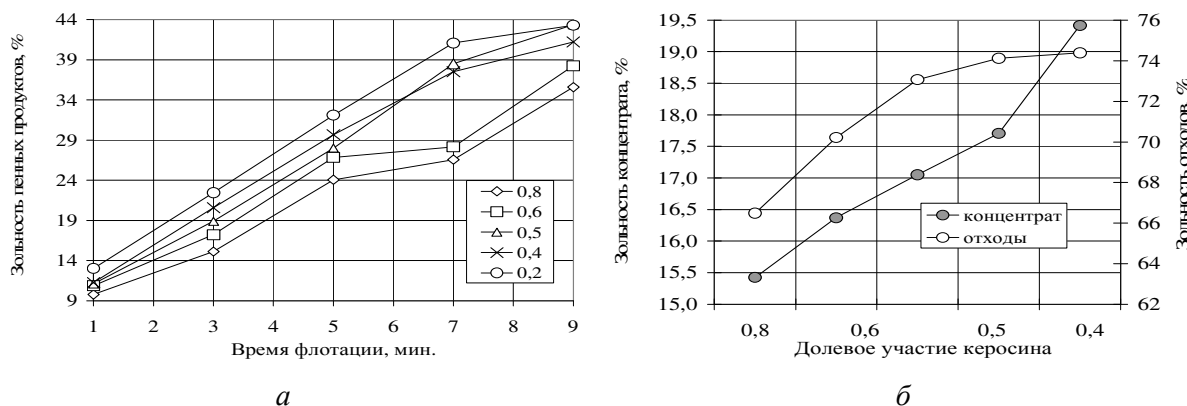


Рис. 4. Зольность дробных концентратов (а) и общих продуктов флотации (б)

Одновременно увеличивается выход общего концентрата и зольность камерного продукта (рис. 4, б). Таким образом, следует ограничивать доленое участие дизельного топлива в смеси собирателей как флотационно активного реагента, но не обеспечивающего необходимую избирательность разделения.

Для этой серии экспериментов также определены эффективность и селективность разделения и выполнено их сопоставление с таким параметром реагентов как кинематический коэффициент вязкости, что приведено на рис. 5.

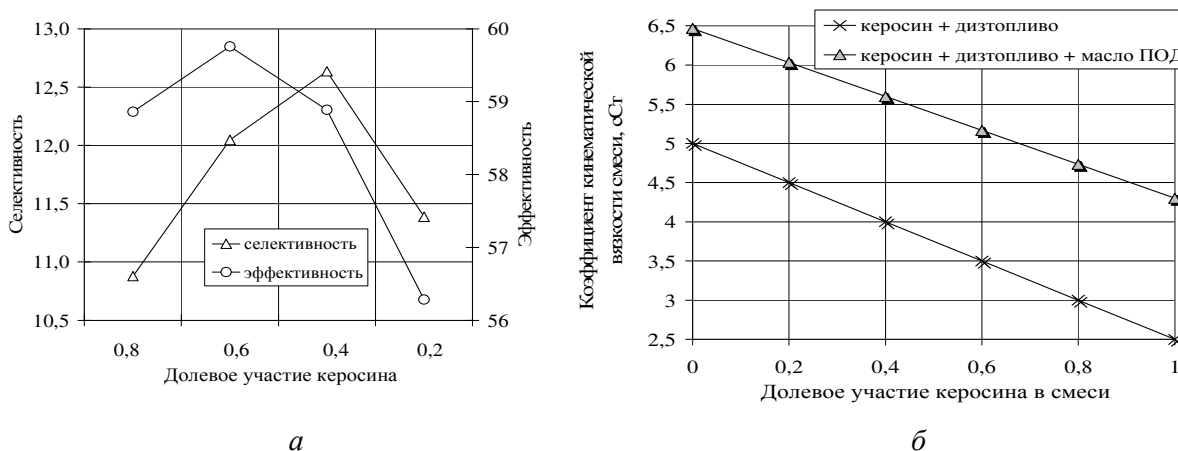


Рис. 5. Влияние долевого участия керосина в смеси реагентов на: а – эффективность и селективность флотации; б – вязкость смеси

Вязкость смеси определена расчетным методом в зависимости от долевого участия не только собирателей, но вспенивателя масла ПОД, которое является наиболее вязким из всех используемых реагентов.

Данные исследований (рис. 5) позволяют заключить, что рациональным сочетанием соединений, кипящих при высокой температуре (дизтопливо) и при более низкой (керосин), является поддержание их соотношения в интервале

Флотация

0,4-0,6. В этом случае обеспечиваются приемлемые технологические показатели и достижение эффективности процесса на уровне 59-60 ед. при достаточно высокой селективности (12-12,5). При снижении долевого участия керосина от 0,4 до 0,2 зольность концентрата повышается до 20% при мало увеличивающейся зольности отходов – от 73 до 74%. Увеличение количества керосина в смеси от 0,6 до 0,8 снижает выход концентрата на 3% при уменьшении его зольности на 1%, зольность отходов падает с 70,2 до 66,5%, что приводит к потерям горючей массы.

Сопоставление результатов флотационных опытов с вязкостью смесей реагентов позволяет считать рациональным изменение ее вязкости в интервале 3,5-4 сСт, а с учетом присутствия в смеси собирателей высоковязкого масла ПОД – 5,1-5,6 сСт.

Проведенные эксперименты полностью подтверждают вывод о положительном влиянии вязкости реагентных поверхностных пленок на увеличение времени существования флотационного комплекса, полученный на базе компьютерного имитационного моделирования [14]. Следует отметить, что увеличение вязкости дает положительный эффект до определенного предела, что вполне согласуется с общими направлениями совершенствования флотации труднообогатимых углей, разрабатывавшимися ранее [10].

Выводы и направления дальнейших исследований. Выполненные исследования позволяют заключить, что для трудно флотируемых шламов газовых углей при подборе реагентных режимов следует сочетать аполярные собиратели с разным содержанием высоко- и низкотемпературных фракций углеводородов. Применение дизельного топлива и масла ПОД с высокой вязкостью сказывается положительно на длительности существования образовавшегося флотационного комплекса и повышает скорость выхода угольных частиц в пенный продукт. Более низкая вязкость керосина компенсирует отрицательное влияние масла ПОД – образование вязкой пены, т.к. пеногасящее действие аполярного собирателя усиливается с уменьшением его вязкости. Использование керосина в составе смеси при долевого участия 0,4-0,6 способствует лучшему эмульгированию углеводородов дизтоплива, имеющих более высокую температуру кипения.

Сопоставление результатов флотационных опытов с вязкостью смесей реагентов позволяет считать рациональным изменение ее вязкости в интервале 3,5-4 сСт, а с учетом присутствия в смеси собирателей масла ПОД – 5,1-5,6 сСт.

Флотационные эксперименты подтверждают вывод о положительном влиянии вязкости реагентных поверхностных пленок на увеличение времени существования флотационного комплекса, полученный на базе компьютерного имитационного моделирования. Однако, это влияние имеет экстремальный характер.

Разработанные в лабораторных условиях технологические режимы необходимо опробовать в промышленных условиях.

Список літератури

1. **Классен В.И.** Флотація углей. М.: Недра, 1963. – 480 с.
2. **Ельяшевич М.Г., Коновалова Т.Ф., Пашенко В.П.** О кинетике адсорбции некоторых реагентов на поверхности углей различной стадии метаморфизма // Разработка месторождений полезных ископаемых. Межвед. респ. науч.-техн. сб. Киев: Техніка. – 1966. – Вып. VI. – С. 13-20.
3. Исследование флотационной активности и экономической эффективности различных реагентов / **И.П. Курченко, Л.А. Морозова, Г.А. Мавренко, и др.** // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2005. – Вип. 21(62). – С. 47-55.
4. **Жура В.В., Майкова С.В.** Поверхнево-активні властивості спінювачів "Оксаль" і масло "ПОД" // Збагачення корисних копалин Наук.-техн. зб. – 2005. – Вип. 23(64). – С. 83-88.
5. **Морозов О.А., Федосеева С.О., Китаєв К.Ф.** Регулирование физико-химических свойств и флотационной активности аполярных реагентов // Збагачення корисних копалин. Дніпропетровськ. – 2006. – Вип. 25(66)-26(67). – С. 102-106.
6. **Братичак М.М., Пиш'єв С.В., Рудкевич М.І.** Хімія та технологія переробки вугілля. Підручник. – Львів: Бескид Біт, 2006. – 272с.
7. **Саранчук В.И., Айруни А.Г., Ковалев К.Е.** Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. – Киев: Наук. думка, 1988. – 192с.
8. Теоретические исследования и совершенствование технологии обогащения мелких углей, антрацита и графита (рук.). Отчет по теме №59-75. Рук. **Ельяшевич М.Г.** – 1980. – 146 с.
9. **Дочкал М.** Исследование кинетики сорбции поверхностно-активных веществ на угле // Материалы VIII Международного конгресса по обогащению полезных ископаемых. Ленинград. – 1966. – С 14.
10. **Власова Н.С.** К вопросу о механизме действия гетерополярных реагентов при флотации углей // В кн. Современное состояние и перспективы развития теории флотации. – М.: Наука, 1979. – С. 262-272.
11. **Мелик-Гайказян В.И., Драганов А.В., Емельянова Н.П.** Оценка характеристик взаимодействия аполярных флотационных реагентов и их комбинаций с различными фазами // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. – 2004. – №5. – С. 10-13.
12. **Касаточкин В.И., Ларина Н.К.** Строение и свойства природных углей. – М: Недра, 1975. – 190с.
13. **Шубов Л.Я., Иванков С.И., Щеглова Н.К.** Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья. В 2-х кн. – М.: Недра, 1990. – 664 с.
14. **Назимко Е.И., Друц И.Н., Серафимова Л.И.** Исследование процесса флотации угольных частиц на микроуровне. // Наукові праці Донецького національного технічного університету: Серія гірничо-електромеханічна. – 2008. – Вип. 15(131) – С. 115-121.

© Назимко Е.И., Звягинцева Н.А., Серафимова Л.И., 2010

*Надійшла до редколегії 25.04.2010 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. П.І. Піловым*