

## РАЗДЕЛ 2 ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ БУРОУГОЛЬНЫХ ШЛАМОВЫХ ПУЛЬП БРИКЕТНЫХ ФАБРИК

### 2.1. Установление особенностей полидисперсной фазы буроугольного шлама

Коагуляция твердой фазы пульпы происходит при добавке коагулянтов, механических воздействиях, а также при повышении температуры. Считают, что, с одной стороны нагрев пульпы способствует сближению частиц и их слипанию, а с другой – интенсивному броуновскому движению, что разрушает образовавшиеся флоккулы.

Явление термокоагуляции (при нагревании до температуры 48 – 50 °С без добавления кислоты) можно объяснить понижением рН буроугольной пульпы в результате растворения гуминовых кислот, содержащихся в буроугольном шламе.

Скорость осаждения твердой фазы при термокоагуляции и температуре 48 – 50 °С составляет около 0,333 мм/с [31, 38]. При повышении температуры образуются более крупные хлопья, но скорость осаждения возрастает незначительно.

Отсюда следует, что достичь эффективного сгущения и улавливания буроугольного шлама не представляется возможным. При этом необходимы затраты энергии на нагрев пульпы.

Для исследований использовались пробы буроугольного шлама отобранные на Байдаковской и Димитровской брикетных фабриках до его гидротранспортирования в карьер-отстойник, т.е. шлам не был подвергнут истиранию при транспортировании [11, 12].

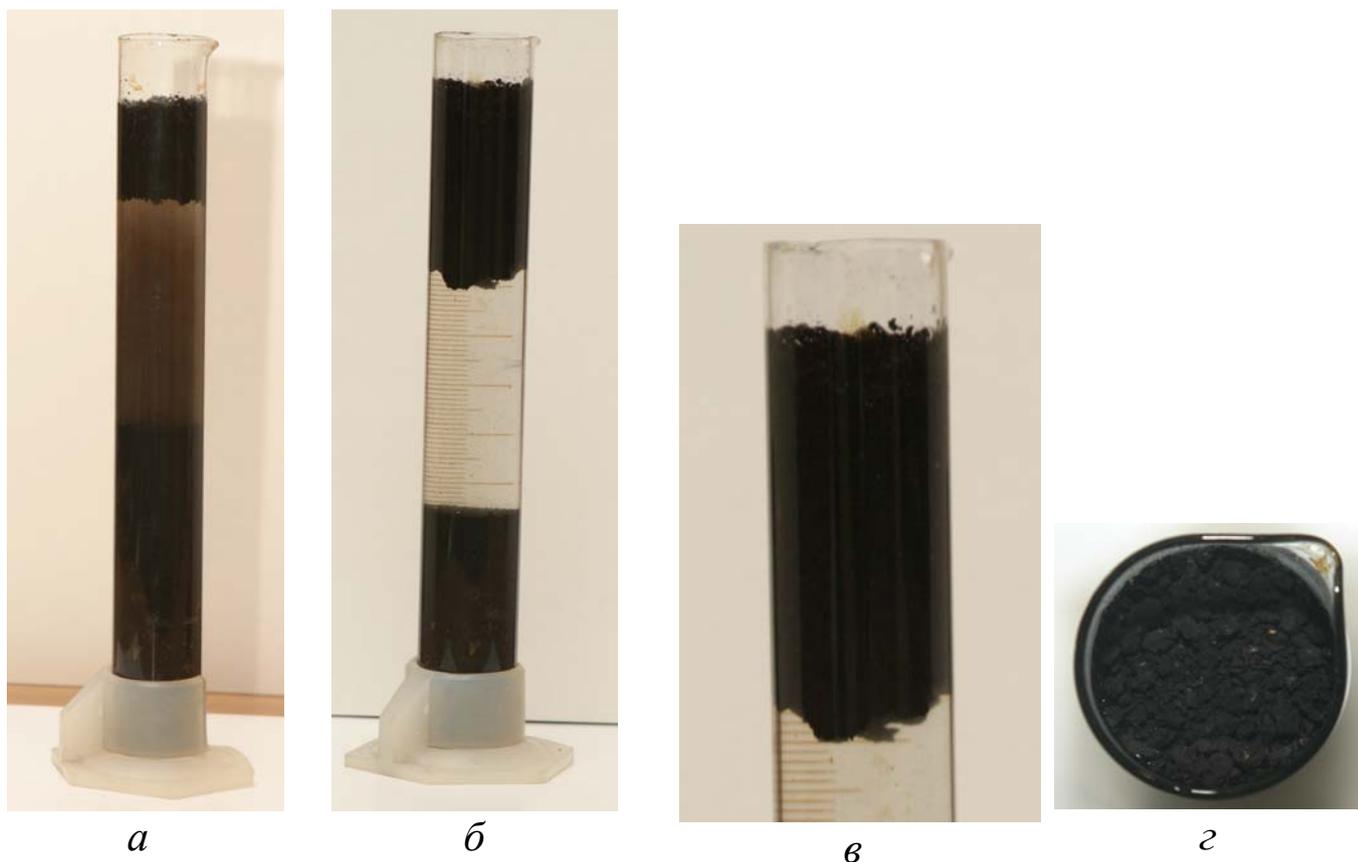
Плотность насыпной массы свежедобытых углей Днепровского бассейна зольностью 20 % составляет 0,7–0,75 г/см<sup>3</sup>. Колебания значений зольности и влажности буроугольного шлама приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

#### *Колебания значений зольности и влажности буроугольного шлама*

<b>A<sup>d</sup>, %</b>	<b>13–17</b>	<b>17–20</b>	<b>20–25</b>	<b>25–30</b>	<b>30–35</b>	<b>35–40</b>
<b>W<sup>r</sup>, %</b>	<b>58–56</b>	<b>56–55</b>	<b>55–53</b>	<b>53–52</b>	<b>52–50</b>	<b>50–48</b>

В статических условиях разделение буроугольного шлама на всплывшую и потонувшую фракции наблюдается уже через 1,5 с, а по истечении 4 мин четко видна граница разделения на две фракции (рис. 2.1).



***Рис. 2.1. Образцы разделения бурогоугольного шлама на всплывшую и потонувшую фракции:***

- а) – по истечении 1,5 сек;***
- б) – по истечении 4 мин;***
- в, г) – всплывшая фракция***

Проба порционно при концентрации твердой фазы до  $30 \text{ кг/м}^3$  перемешивалась в воде, длительное время отстаивалась с разделением на всплывшую (находящуюся на поверхности) и потонувшую фракции. Всплывшая фракция удалялась с поверхности пульпы и определялась ее влажность.

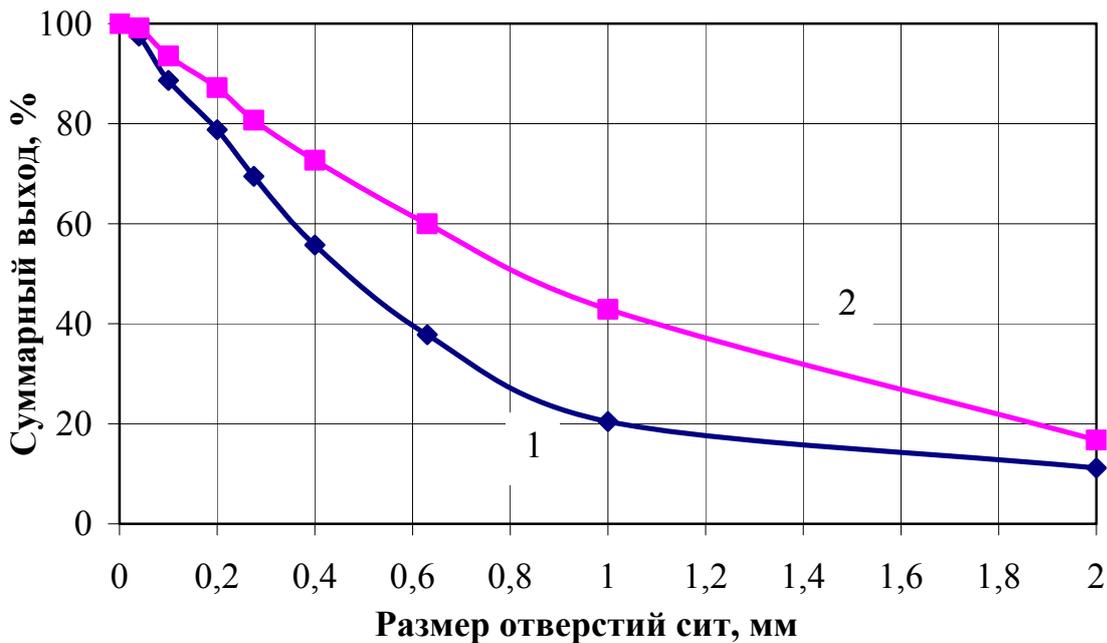
Высушенные всплывшая и потонувшая фракции подвергались ситовому анализу. Гранулометрический состав фракций и исходной пробы приведен в табл. 2.2.

Суммарная характеристика крупности бурогоугольного шлама изображена на рис. 2.2.

Таблица 2.2

**Гранулометрический состав буроугольного шлама**

Класс крупности, мм	Всплывшая фракция, %			Потонувшая фракция, %		Исходная проба, %
	$\gamma$	$\gamma_{к\text{ исх}}$	$W^r$	$\gamma$	$\gamma_{к\text{ исх}}$	
+2	11,16	5,24	26,1	16,75	8,88	14,12
1–2	9,30	4,37	37,3	26,12	13,85	18,22
0,63–1	17,34	8,14	38,2	17,13	9,08	17,22
0,4–0,63	17,94	8,42	47,5	12,69	6,74	15,16
0,315–0,4	13,73	6,45	48,0	8,01	4,25	10,70
0,2–0,315	9,30	4,37	49,4	6,50	3,45	7,82
0,1–0,2	9,88	4,64	50,7	6,33	3,36	8,00
0,063–0,1	8,85	4,16	58,0	5,62	2,98	7,14
–0,063	2,50	1,17	64,2	0,85	0,45	1,62
Итого	100,0	46,96	43,88	100,0	53,04	100,0



**Рис. 2.2. Суммарные характеристики крупности буроугольного шлама всплывшей (1) и потонувшей (2) фракции**

Фракционный анализ всплывшей фракции (табл. 2.3) буроугольного шлама проводили по следующей методике. Пробу фракции помещали в воду при  $t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , перемешивали, охлаждали, декантировали воду, с которой удалялись и битумные компоненты. После чего пробу высушивали при комнатной температуре и фракционировали в растворе хлористого натрия с содержанием соли 1,5; 2,8; 5,0; 9,0 и 15 %.

Таблица 2.3

**Данные фракционного анализа всплывшей фракции  
буроугольного шлама**

Плотность фракции, кг/м <sup>3</sup>	Выход $\gamma$ , %	Зольность $A^d$ , %	$\gamma_i A_i^d$	Суммарные показатели, %			
				Легкая фракция		Тяжелая фракция	
				$\gamma$	$A^d$	$\gamma$	$A^d$
<1009	5,18	11,94	61,85	5,18	11,94	100,0	12,67
1009–1017	17,61	12,56	221,18	22,79	12,42	94,82	12,71
1017–1035	72,75	12,68	922,47	95,54	12,62	77,21	12,75
1035–1070	2,42	12,73	30,81	97,96	12,62	4,46	13,85
1070–1109	1,17	14,85	17,37	99,13	12,65	2,04	15,17
>1109	0,87	15,61	13,58	100,0	12,67	0,87	15,61
<b>Итого</b>	<b>100,0</b>	<b>12,67</b>	<b>1267,26</b>	-	-	-	-

Фракционный анализ потонувшей фракции буроугольного шлама проводился в растворе хлористого цинка ( $ZnCl_2$ ) плотностью 1100, 1200, 1300, 1400, 1500 и 1600 кг/м<sup>3</sup> последовательно, начиная с минимальной плотности (табл. 2.4).

Таблица 2.4

**Данные фракционного анализа потонувшей фракции  
буроугольного шлама**

Плотность фракции, кг/м <sup>3</sup>	Выход $\gamma$ , %	Зола $A^d$ , %	$\gamma_i A_i^d$	Суммарные показатели, %			
				Легкая фракция		Тяжелая фракция	
				$\gamma$	$A^d$	$\gamma$	$A^d$
<1100	0,27	12,61	3,40	0,27	12,61	100,0	22,18
1100–1200	1,03	14,35	14,78	1,30	13,98	99,73	22,21
1200–1300	15,05	16,52	248,63	16,35	16,32	98,70	22,29
1300–1400	72,53	23,07	1673,27	88,88	21,83	83,65	23,33
1400–1500	9,58	24,45	234,23	98,46	22,08	11,12	25,03
1500–1600	1,04	24,83	25,82	99,50	22,11	1,54	28,62
>1600	0,50	36,52	18,26	100,0	22,18	0,50	36,52
<b>Итого</b>	<b>100,0</b>	<b>22,18</b>	<b>2218,39</b>	-	-	-	-

Данные табл. 2.2–2.4 свидетельствуют, что буроугольный шлам брикетной фабрики (смыв промплощадок и системы мокрого обеспыливания) включает отличающихся количественно и качественно всплывшую и потонувшую фракции (соответственно 46,96 и 53,04 %); причем содержание тонких шламов (класс 0–0,315 мм) в ней составляет

24,59 % против 90 % в случае гидротранспортирования шламовых вод в карьер-отстойник [14].

Буроугольный шлам брикетной фабрики по способности коагулировать в зависимости от рН среды можно представить потонувшей и всплывшей фракциями: потонувшая (темно-коричневого цвета), содержащая гумины и составляющая около 53 % массы шлама, коагулирует в кислой среде, а всплывшая (светло-коричневого цвета) – в щелочной. Эта особенность обусловлена тем, что частицы потонувшей фракции имеют отрицательный заряд и по мере увеличения рН среды от 5,5 до 10,5 их дзета-потенциал возрастает от 20 до 40 мВ, а агрегативная устойчивость основной массы шлама увеличивается [8, 11, 12, 38]. При этом у частиц всплывшей фракции электрические свойства не проявляются. Они коагулируют в щелочной среде. В кислой среде (до определенного значения рН) наоборот, всплывшая фракция приобретает устойчивость, а потонувшая – коагулирует.

При нагревании пульпы гуминовые соединения растворяются в воде, понижается рН среды, что вызывает коагуляцию частиц потонувшей фракции. С использованием этого явления тепловой коагуляции на Байдаковской фабрике для интенсификации осаждения шлама предложен и испытан метод сгущения в глубоком конусе [31].

Установлено, что посредством тепловой коагуляции в глубоком конусе можно эффективно сгущать буроугольные шламы до концентрации 250–300 г/л. Осветленную шламовую воду целесообразно направлять на мокрое пылеулавливание. При этом степень очистки запыленного воздуха значительно выше, чем с применением воды, не содержащей буроугольный шлам. Использование сгущенного шлама для увлажнения крошки или сушенки позволяет повысить механическую прочность брикетов.

Недостаток метода тепловой коагуляции – большие затраты на нагрев шламовой воды до температуры 50 °С и выше. Сложность и особенность переработки буроугольных шламов заключается в наличии в них гидрофобных частиц термообработанного и прессованного угля, что исключает возможность их сгущения для утилизации шлама.

Распространенный метод расчета показателей работы оборудования для осветления шламовых вод и сгущения пульп основан на определении скорости перемещения границы раздела между осветленной водой и гидросмесью твердого в мерном цилиндре.

Определение влияния концентрации твердых частиц в пульпе и флокулянтов на процесс сгущения заключается в следующем.

Приготовленные порции пульпы переливают в цилиндры. На цилиндры вертикально наклеивают полоску миллиметровой бумаги со шкалой, ноль которой должен совпадать с уровнем пульпы. Содержимое этих цилиндров перемешивают многократным перевертыванием их или с помощью перфорированного диска на стержне. По окончании перемешивания начинают отсчитывать время осаждения.

Через определенное время появляется заметная граница между слоем осветленной воды и осаждающейся твердой фазой. При этом происходит расслаивание пульпы и появляются зоны: свободного осаждения, стесненного осаждения и уплотнения осадка. На шкале цилиндра отмечают границу между зонами осветленной воды и свободного осаждения. Зоны осветленной воды и уплотнения осадка постепенно увеличиваются, а зоны свободного и стесненного осаждения уменьшаются.

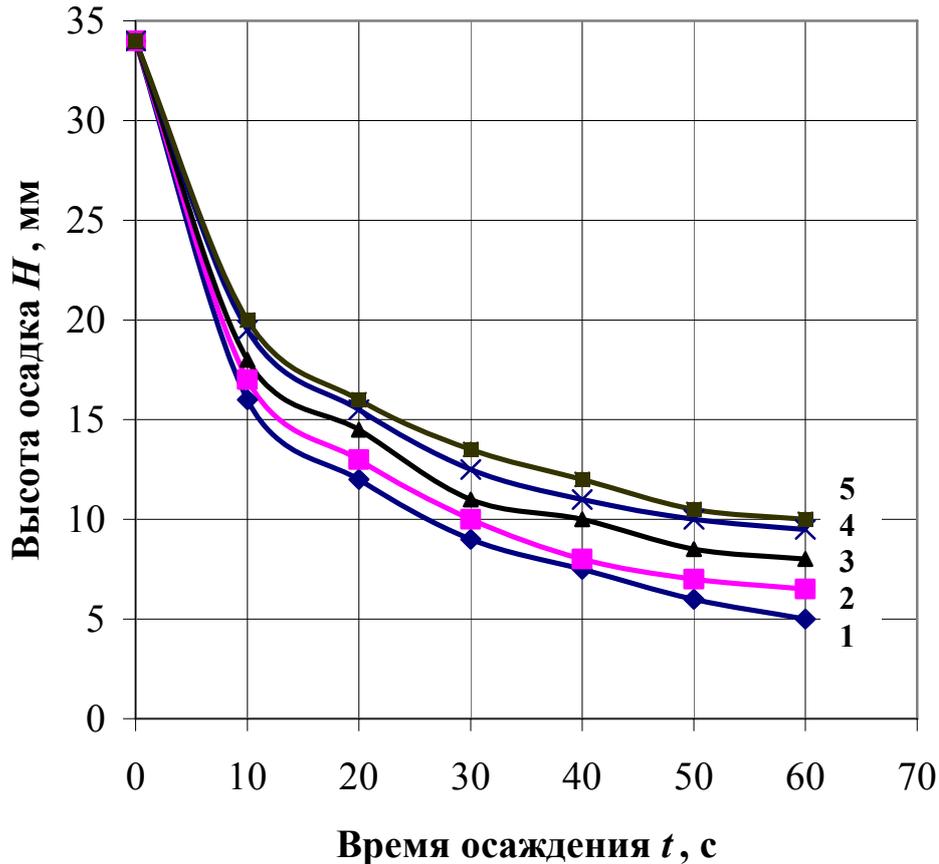
В начальный момент времени частицы оседают относительно быстро. Через определенное время от начала опыта зоны осветленной воды и уплотнения осадка начинают соприкасаться – исчезают зоны свободного и стесненного осаждения. Этот момент называют критическим; скорость осаждения твердой фазы резко снижается. Наблюдения прекращают, если положение границы не изменяется в течение часа.

Процесс селективной флокуляции потонувшей фракции бурогоугольного шлама протекал при концентрации флокулянтов 0,1 %: ПАА, КАТ-FLOC 3840, КАТ F 148, КАН 20 VHM и X 99 B1.

Удельный расход флокулянтов составлял 20, 40 и 60 г/т, а концентрация твердой фазы в пульпе изменялась в пределах 20–100 кг/м<sup>3</sup>.

Влияние различных флокулянтов на сгущение потонувшей фракции бурогоугольного шлама при концентрации твердой фазы 50 кг/м<sup>3</sup> отражено на рис. 2.3, из которого следует, что наиболее эффективным флокулянтом является ПАА.

Водный раствор флокулянта ПАА не оказывает коррозирующего действия на сталь и чугун. Технический раствор ПАА нетоксичен, безвреден для животных, не действует на кожу и слизистую оболочку глаз. При его повышенном расходе (более 40 г/т) интенсивность процесса сгущения изменяется незначительно. Эти и другие данные подтверждают, что при оптимальном расходе (40 г/т) флокулянта ПАА может быть достигнута необходимая площадь сгущения (4,7–5,6 м<sup>3</sup>/т·сут) и достаточная эффективность действия флокулянта.



**Рис. 2.3.** График кинетики осаждения, отображающий влияние различных флокулянтов 1 – ПАА, 2 – КАТ-FLOC 3840, 3 – КАТ F 148, 4 – КАН 20 VHM, 5 – X99B1 на сгущение потонувшей фракции бурогоугольного шлама при концентрации твердого  $50 \text{ кг/м}^3$  и удельном расходе реагентов  $40 \text{ г/т}$

Флокулянт ПАА эффективно действует в широком диапазоне рН среды. Расход негидролизованного и гидролизованного ПАА составляет соответственно  $10\text{--}60$  и  $5\text{--}25 \text{ г/т}$  сгущаемого продукта.

Для получения максимального эффекта флокуляции необходимо поддерживать рациональный расход ПАА, поскольку при его незначительных расходах степень флокуляции мало изменяется и в пульпе ощущается недостаток полимерных звеньев для связывания частиц в агрегаты.

Избыточный расход флокулянта приводит к уменьшению степени флокуляции, вследствие чего концы полимерных звеньев, взаимодействуя друг с другом, проявляют отталкивающее действие. При этом скорость осаждения флокул замедляется, а объем получаемого осадка увеличивается [37, 44].

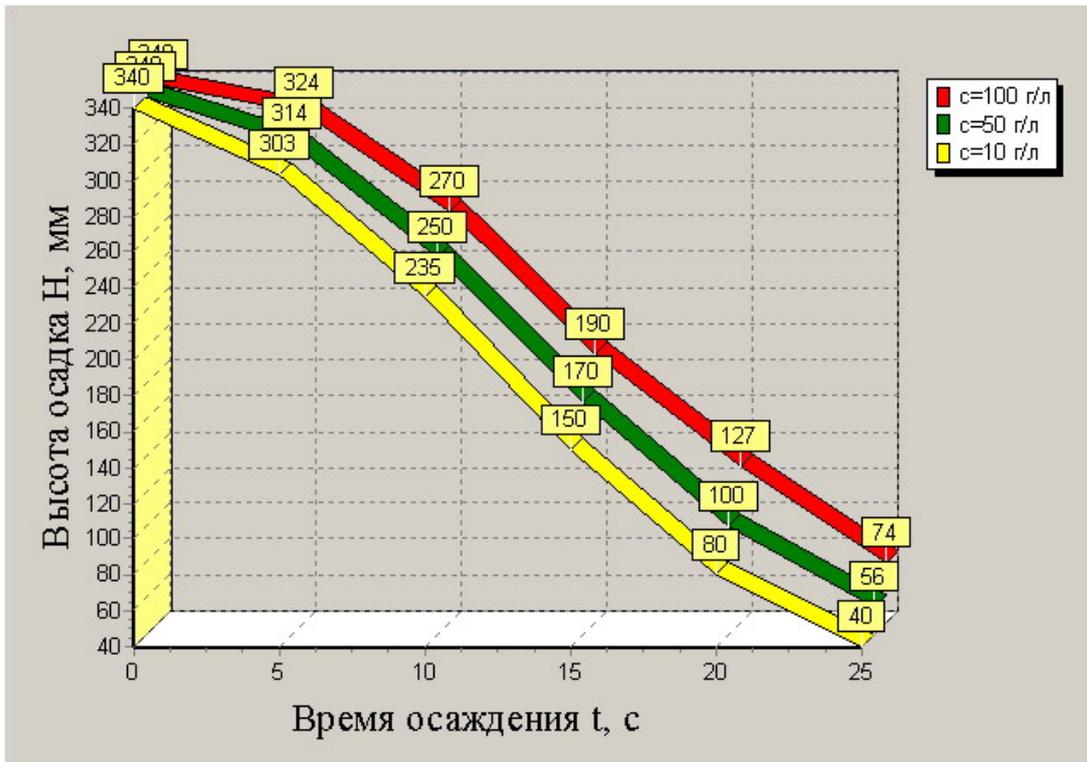
Основные особенности флокуляции полиакриламидом состоят в следующем:

- при противоположном знаке заряда полимера и минерала происходит обычная флокуляция;
- этой флокуляции обязательно предшествует адсорбция полимера на поверхность частицы;
- отсутствует существенное влияние гидрофиллизации или гидрофобизации поверхности полиакриламида;
- кроме обычного флокуляционного механизма образования агрегатов частиц, существует другой механизм образования “мостиков” из полиакриламидного флокулянта между частицами [37].

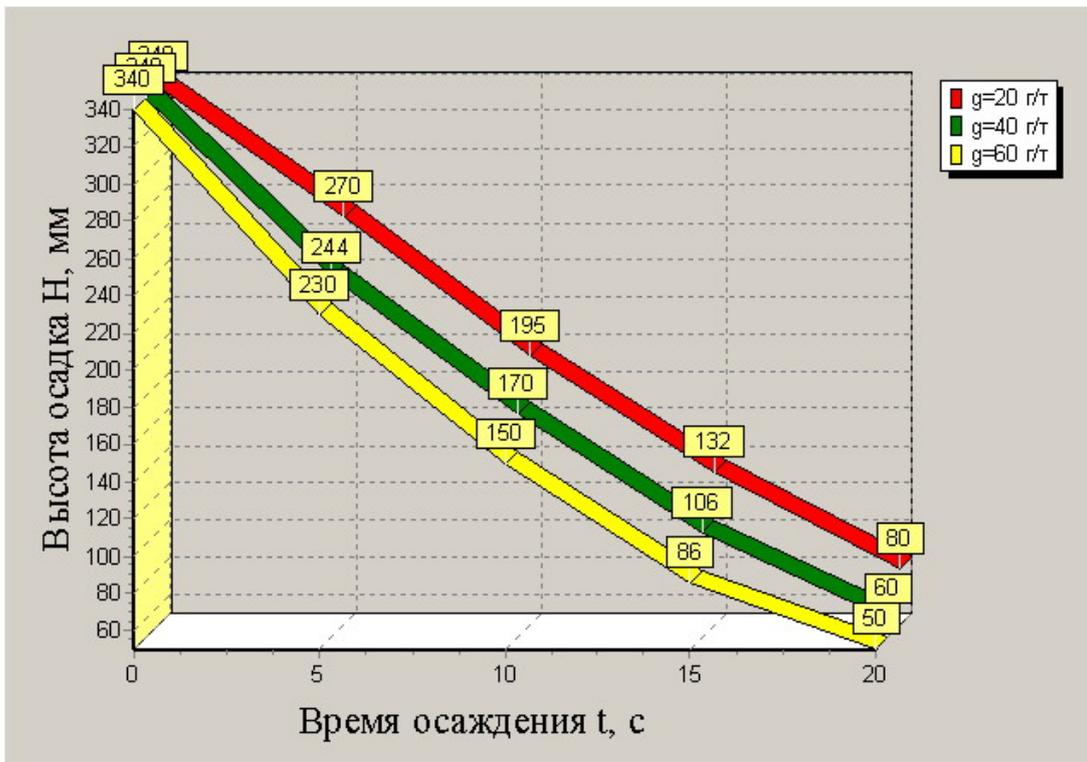
При селективной флокуляции из потонувшей фракции извлечена всплывшая фракция буроугольного шлама, которая удалялась с поверхности осветленного слоя пульпы. Содержание гуминовых кислот в осадке при этом составило 50 % против 44,8 % в потонувшей фракции гидросепарации шлама [12].

В результате исследования технологических свойств указанных фракций буроугольного шлама установлена различная способность частиц этих фракций закрепляться на межфазовой поверхности. Разная способность частиц всплывшей и потонувшей фракций удерживаться на межфазовой поверхности определяется разными значениями удельной поверхностной энергии, которая зависит от их физико-химических свойств.

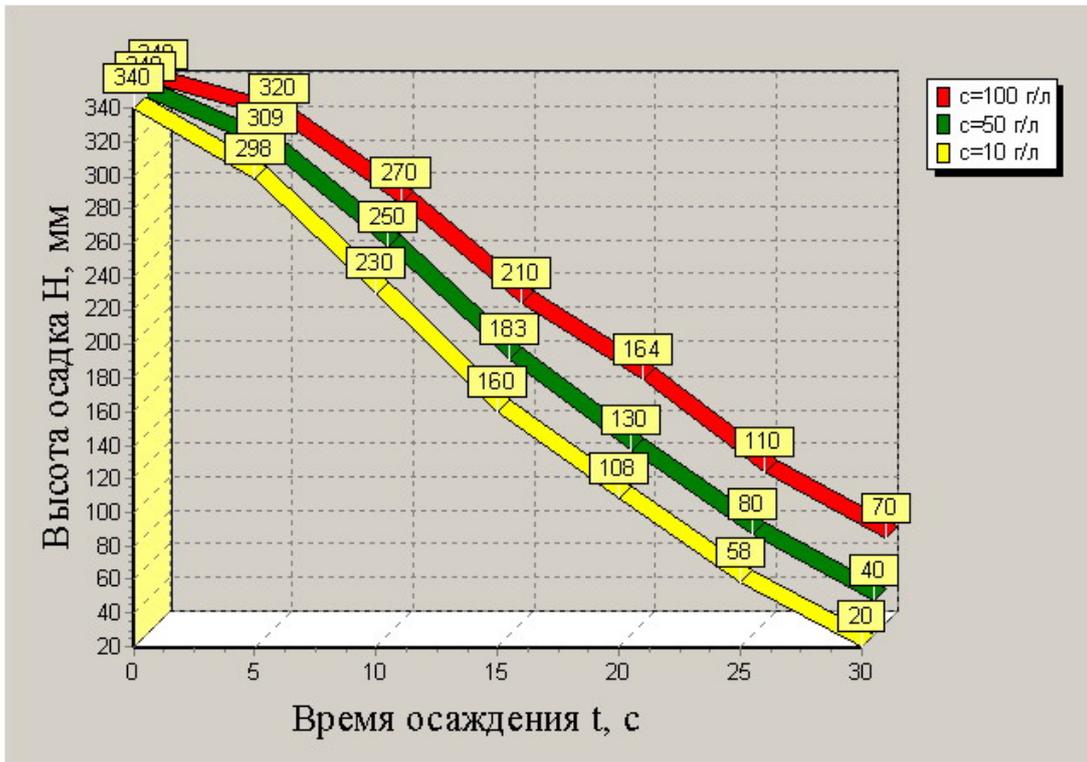
Исследования процесса осаждения буроугольного шлама выполнены для выделенных различных классов крупности. По экспериментальным данным построены зависимости для процесса осаждения буроугольного шлама и тонких классов крупности в цилиндре (рис. 2.4–2.15), а также определены необходимая площадь сгущения, эффективность действия флокулянтов и разжижение сгущенного слоя пульпы по следующим формулам:



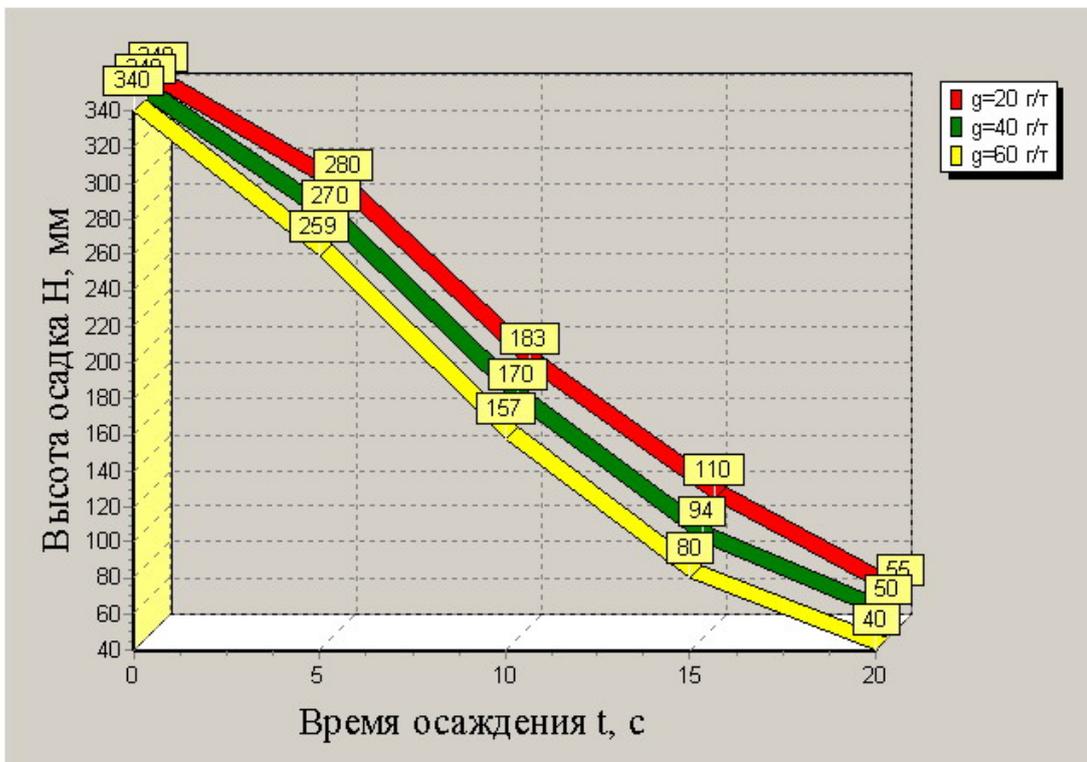
*Рис. 2.4. График кинетики осаднения при различном содержании твердого (класс крупности 0,63–1 мм с ПАА)*



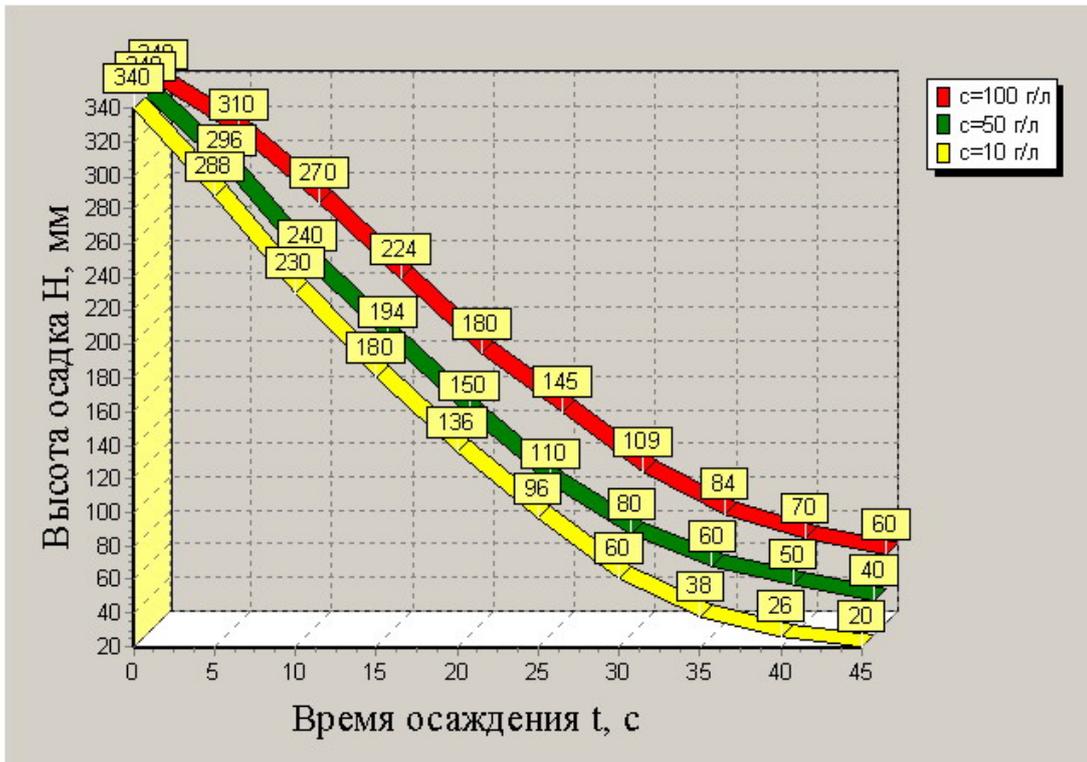
*Рис. 2.5. График кинетики осаднения при различном расходе реагента (класс крупности 0,63–1 мм с ПАА)*



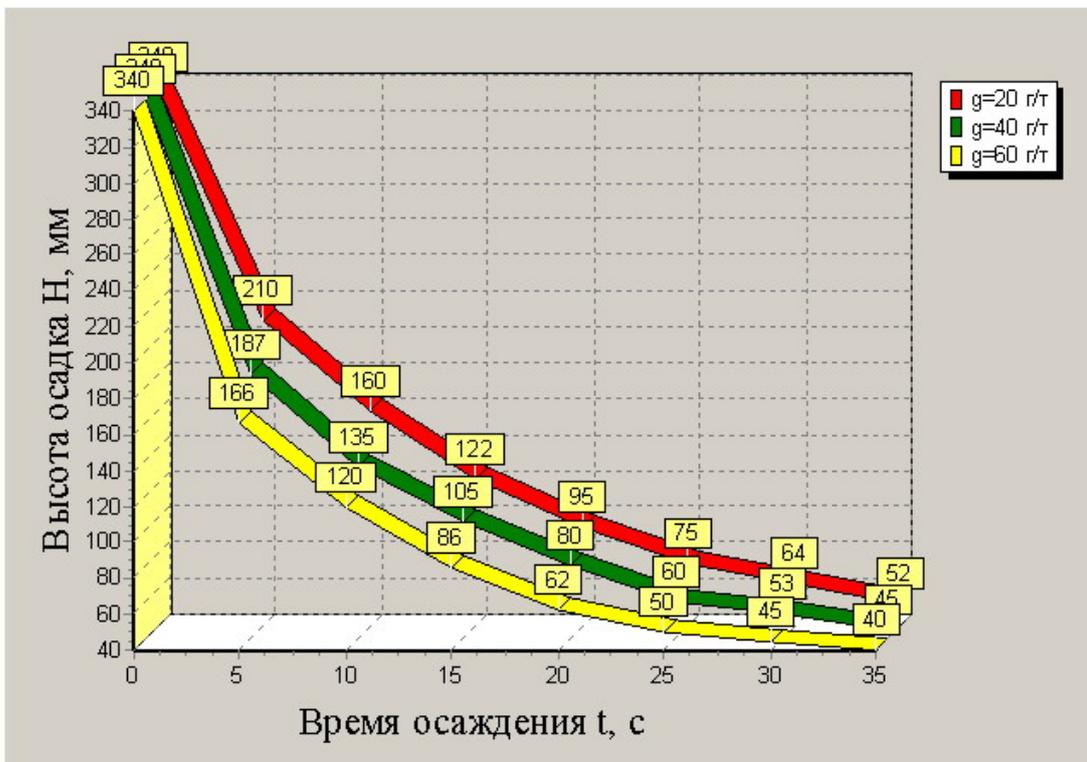
*Рис. 2.6. График кинетики осаждения при различном содержании твердого (класс крупности 0,4–0,63 мм с ПАА)*



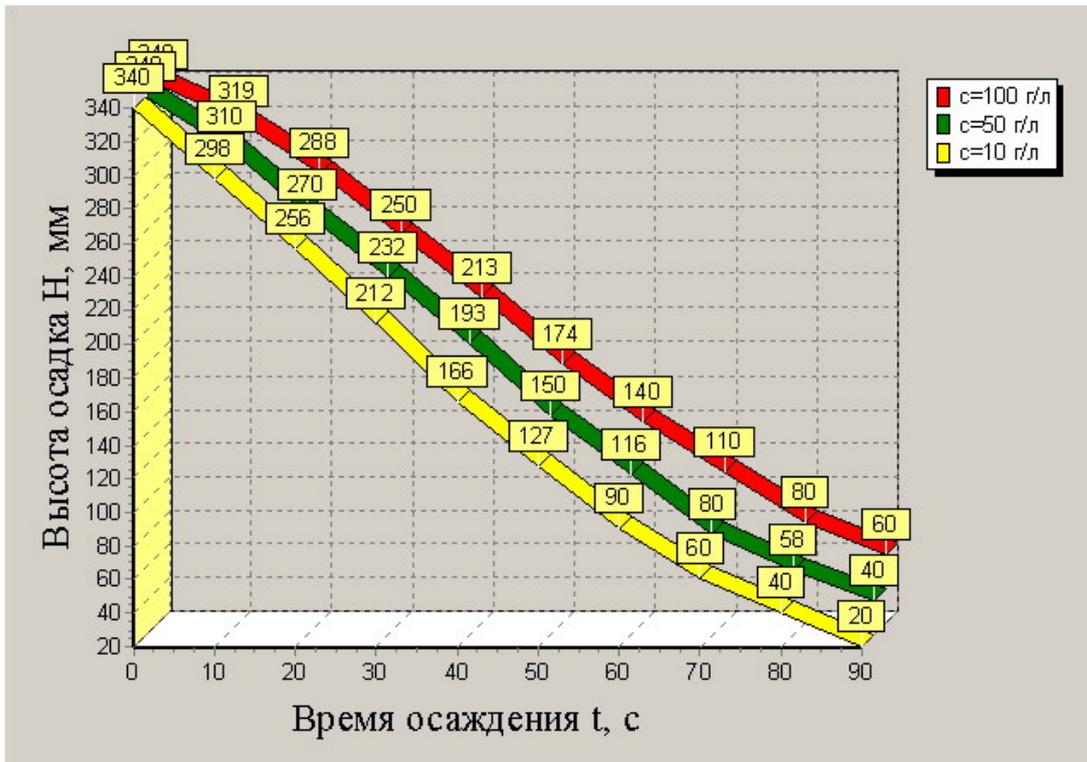
*Рис. 2.7. График кинетики осаждения при различном расходе реагента (класс крупности 0,4–0,63 мм с ПАА)*



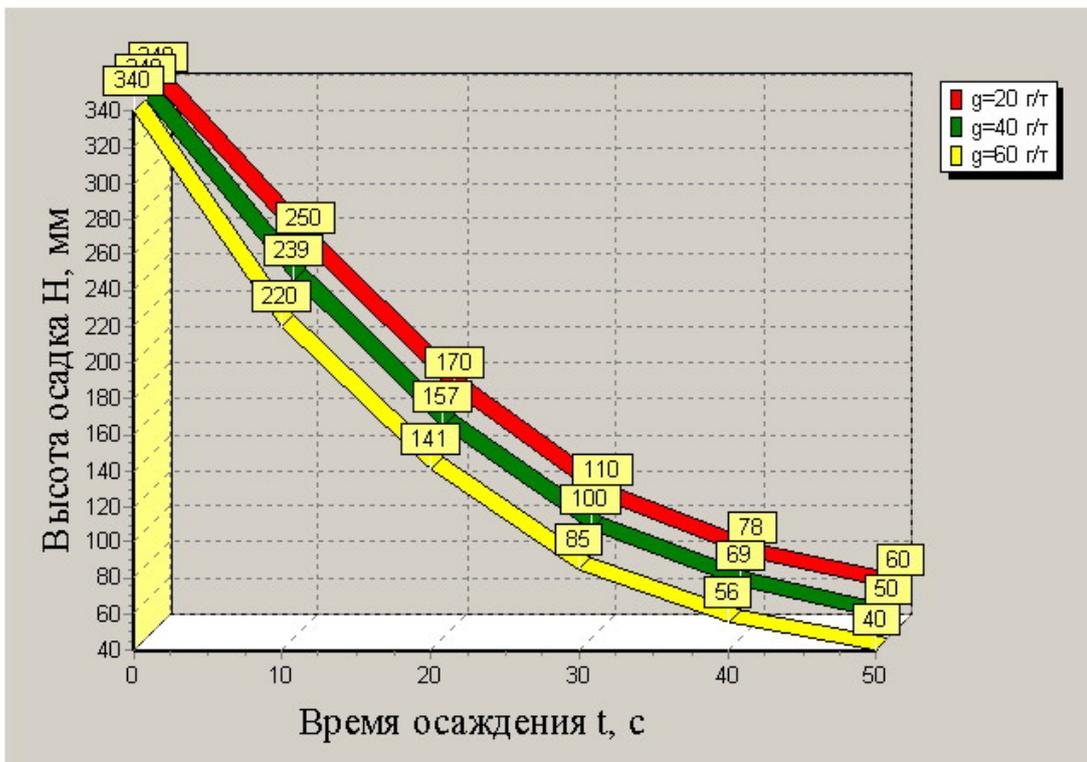
**Рис. 2.8.** График кинетики осаждения при различном содержании твердого (класс крупности 0,315–0,4 мм с ПАА)



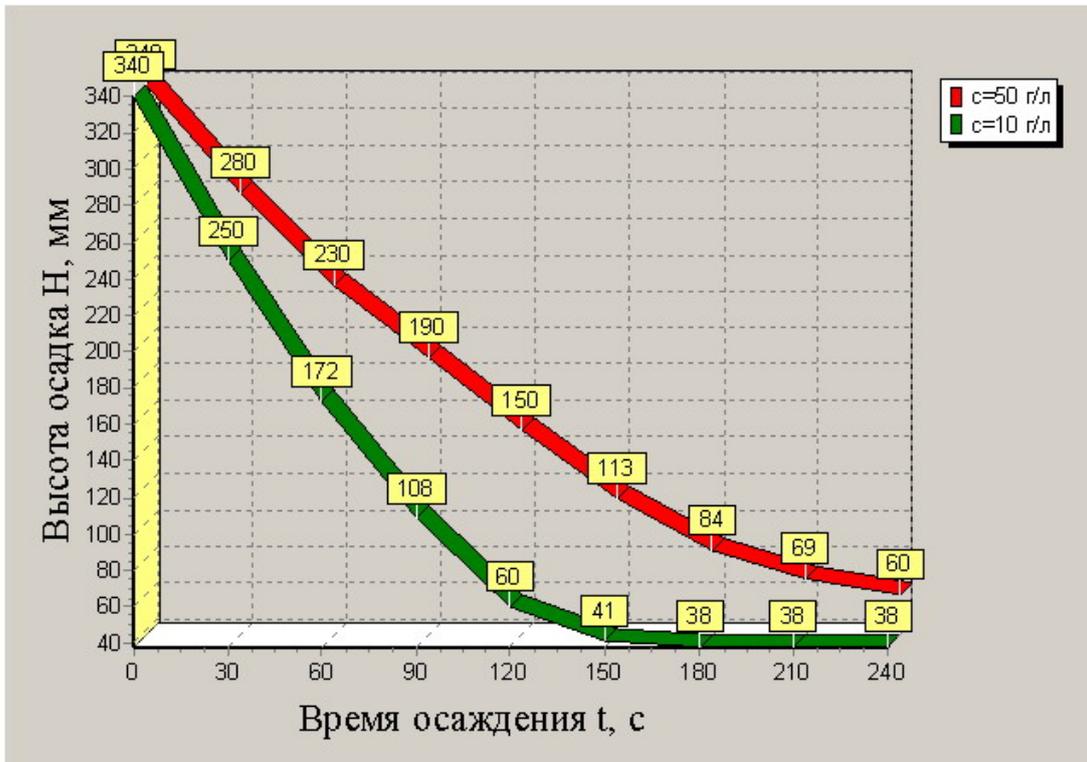
**Рис. 2.9.** График кинетики осаждения при различном расходе реагента (класс крупности 0,315–0,4 мм с ПАА)



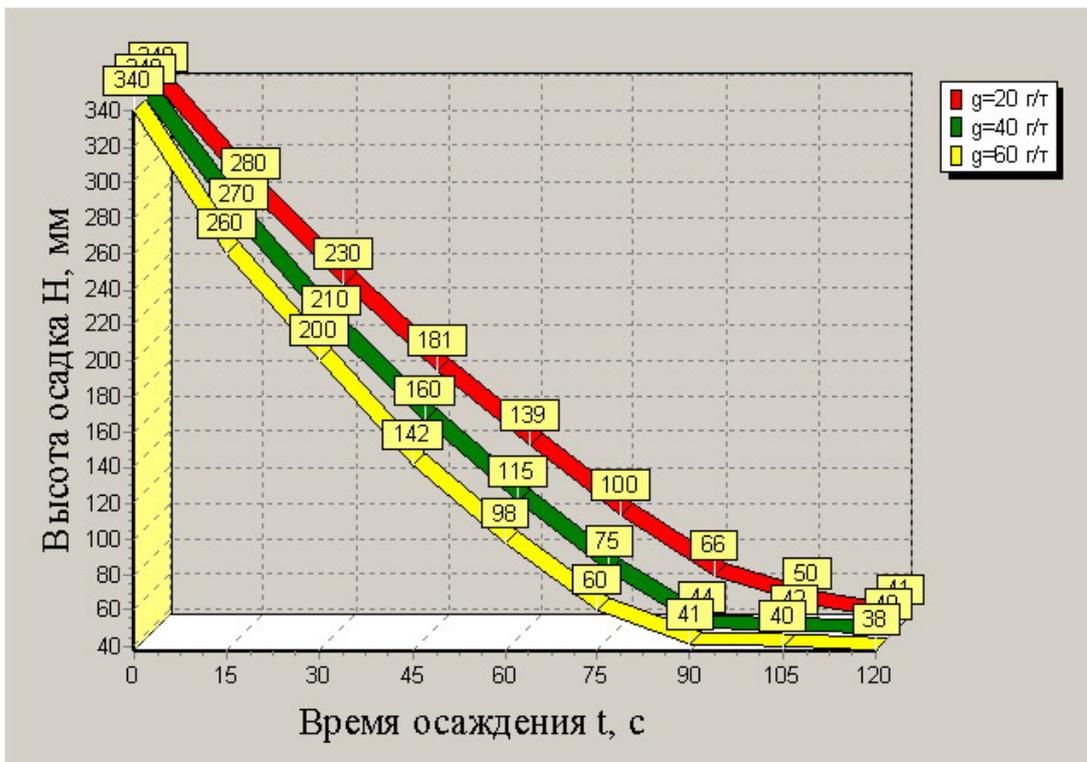
**Рис. 2.10.** График кинетики осаждения при различном содержании твердого (класс крупности 0,2–0,315 мм с ПАА)



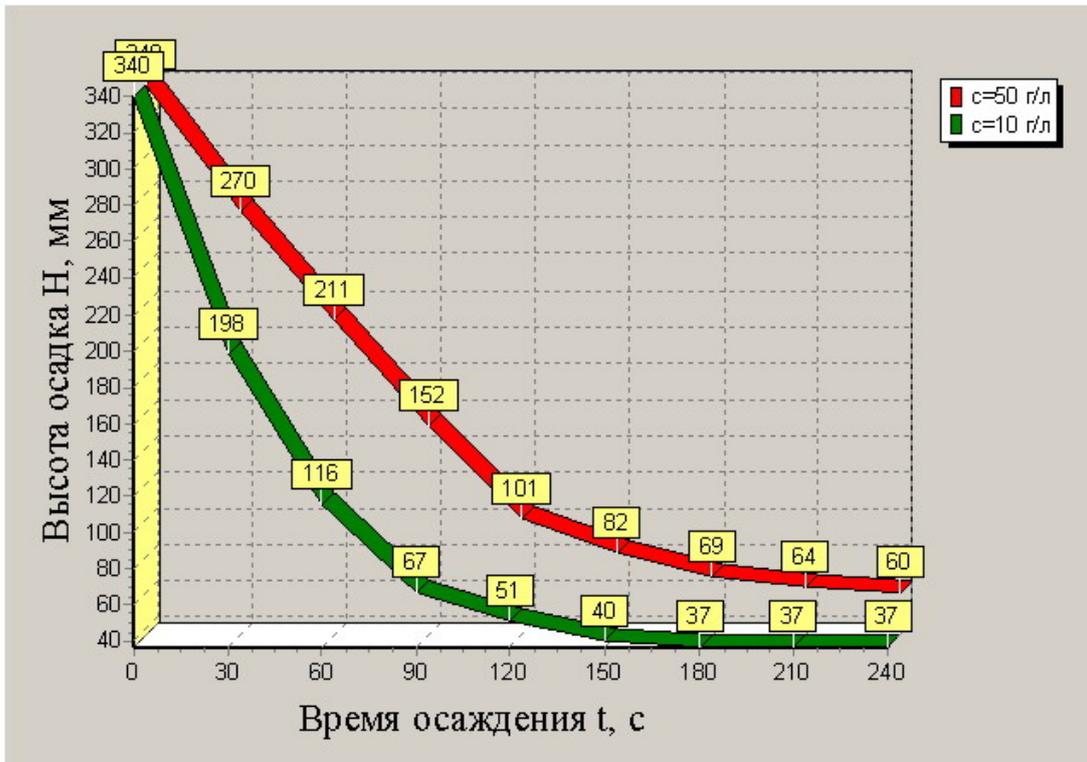
**Рис. 2.11.** График кинетики осаждения при различном расходе реагента (класс крупности 0,2–0,315 мм с ПАА)



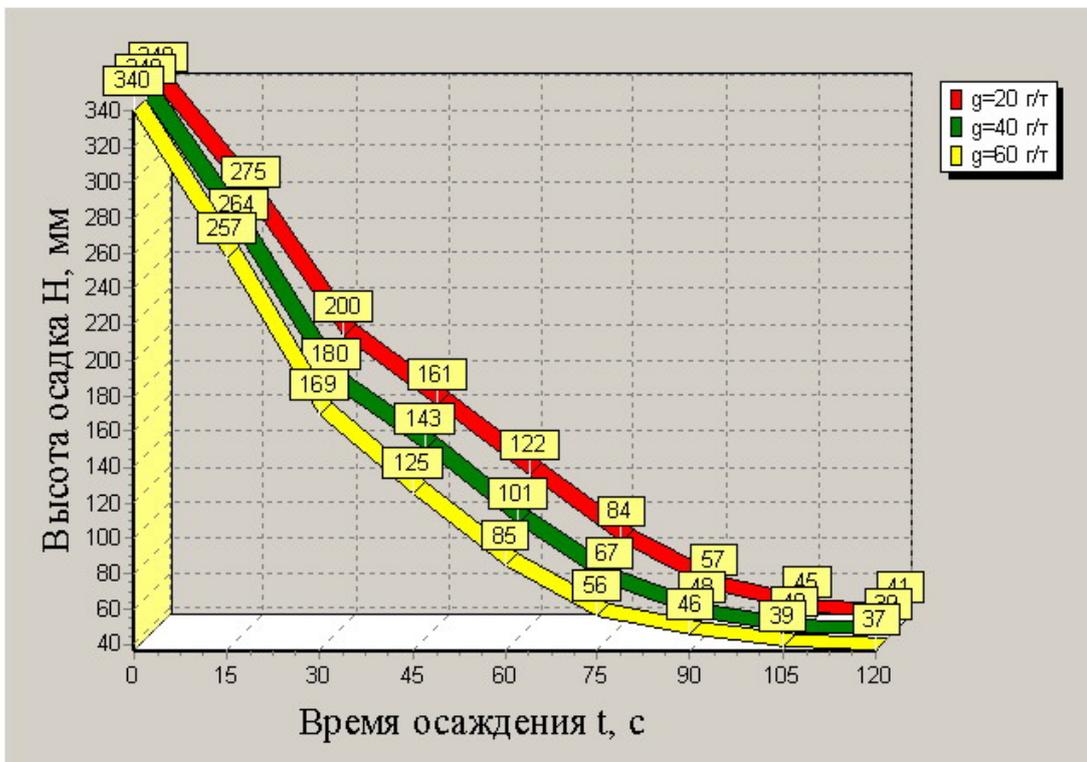
**Рис. 2.12.** График кинетики осаждения при различном содержании твердого (класс крупности 0,1–0,2 мм с ПАА)



**Рис. 2.13.** График кинетики осаждения при различном расходе реагента (класс крупности 0,1–0,2 мм с ПАА)



**Рис. 2.14.** График кинетики осаждения при различном содержании твердого (класс крупности 0,063–0,1 мм с ПАА)



**Рис. 2.15.** График кинетики осаждения при различном расходе реагента (класс крупности 0,063–0,1 мм с ПАА)

$$f = (R_u - R_k)/V_k, \quad (2.1)$$

где  $f$  – удельная площадь сгущения,  $\text{м}^2/(\text{т} \cdot \text{сут})$ ;

$R_u, R_k$  – разжижение соответственно исходной пульпы и в момент окончания осаждения частиц,  $\text{м}^3/\text{т}$ ;

$V_k$  – средняя скорость сгущения (осветления) пульпы для критической точки,  $\text{м}/\text{сут}$ .

$$\mathcal{E} = (V_{к.ф} - V_k)/(V_k g), \quad (2.2)$$

где  $\mathcal{E}$  – критерий эффективности действия флокулянтов,  $\text{т}/\text{год}$ ;

$V_{к.ф}, V_k$  – средние скорости сгущения (осветления) пульпы для критической точки соответственно флокулированных и нефлокулированных частиц,  $\text{м}/\text{сут}$ ;

$g$  – расход флокулянта,  $\text{г}/\text{т}$ .

$$R = (V_i p - Q)/(Q p), \quad (2.3)$$

где  $R$  – разжижение сгущенного слоя пульпы,  $\text{м}^3/\text{т}$ ;

$V_i$  – объем зоны сгущения пульпы к данному моменту времени,  $\text{см}^3$ ;

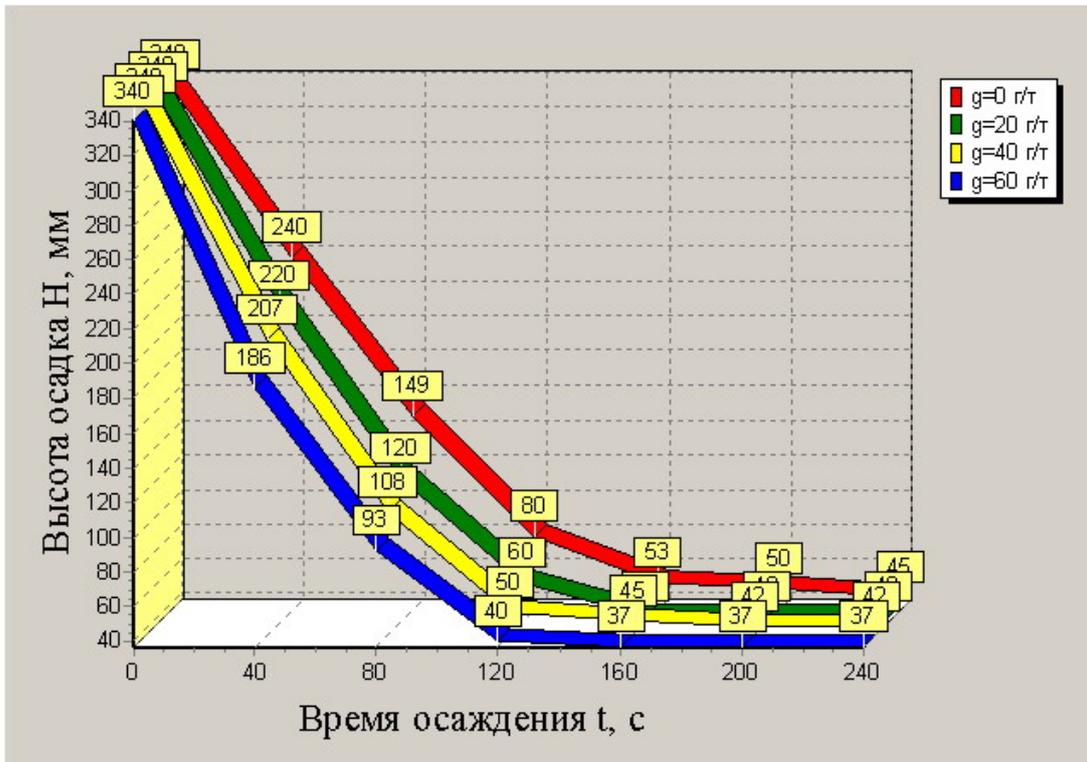
$p$  – плотность зерен исходного материала,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;

$Q$  – масса исходной навески,  $\text{г}$ .

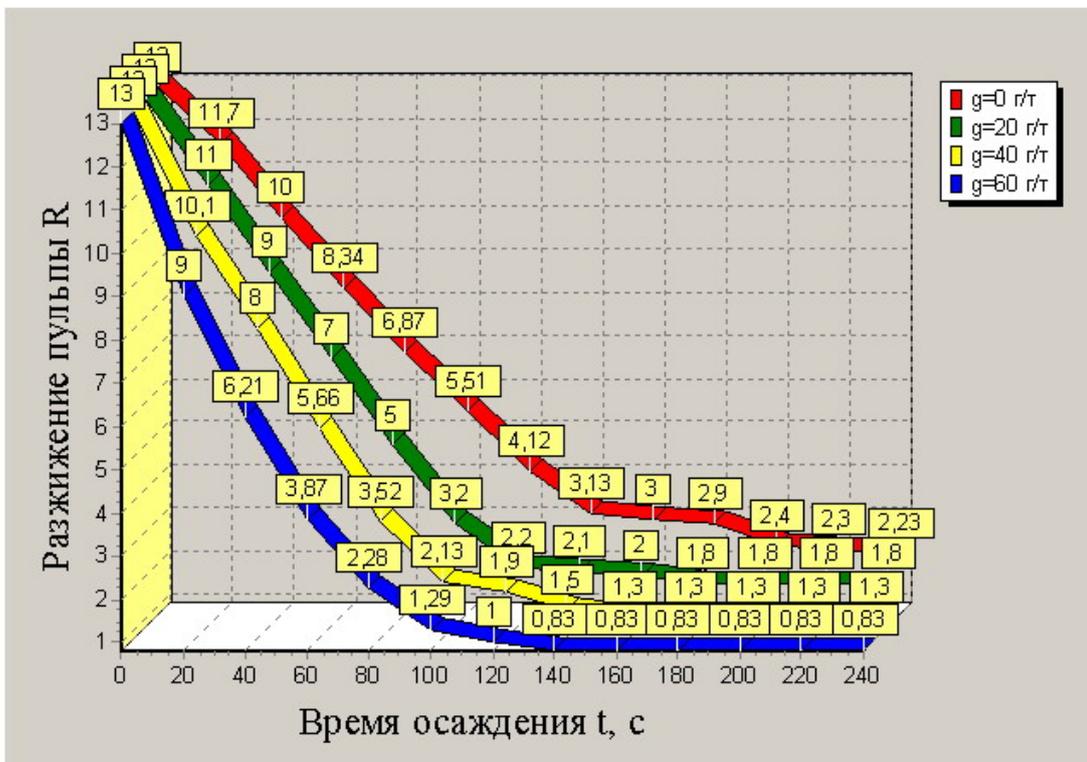
По полученным значениям были построены графические зависимости (рис. 2.16–2.20) кинетики осаждения бурогоугольного шлама.

Исследования процесса осаждения бурогоугольного шлама различных классов крупности показали, что скорость осаждения каждого класса в составе полидисперсной пульпы снижается; причем тот же результат получен и при использовании флокулянта КАТ-FLOC 3840. При этом установлены некоторые особенности осаждения наиболее тонких шламов, а также наличие в каждом классе крупности всплывших и потонувших фракций шлама.

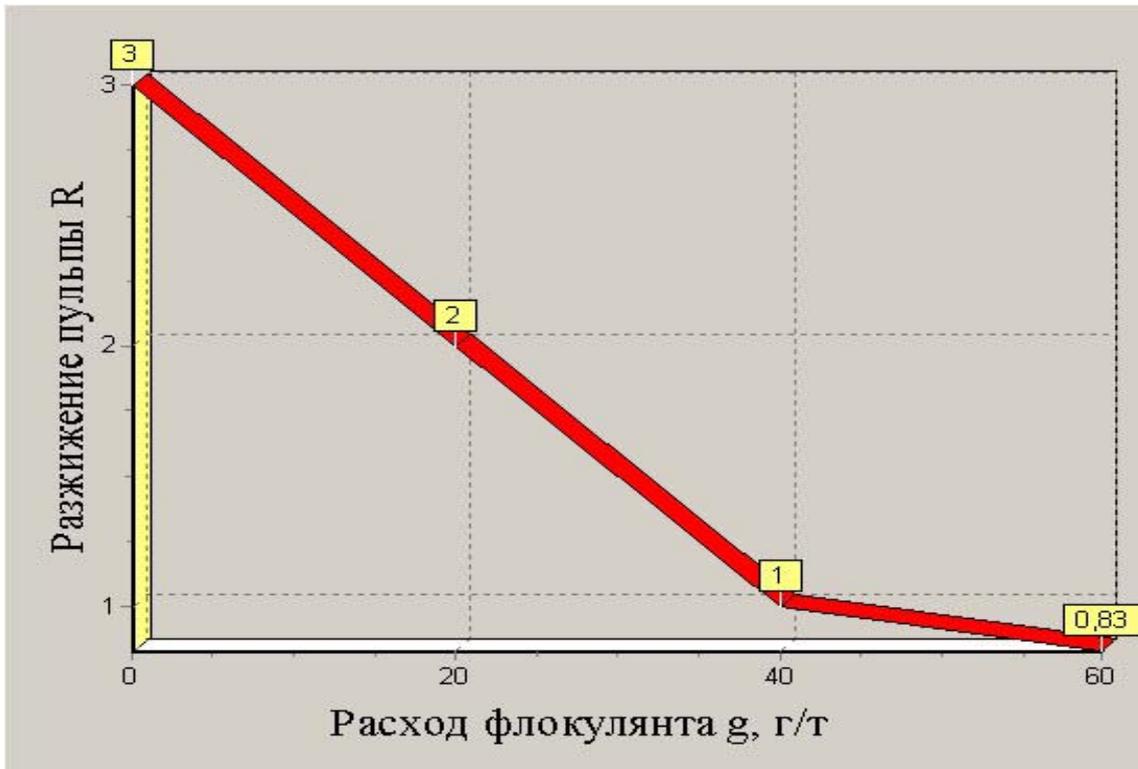
В полидисперсной пульпе первыми осаждаются наиболее крупные частицы шлама, что сопровождается вытеснением жидкой фазы в верхние слои пульпы. В результате возрастает сила сопротивления падению тонких частиц (менее 0,05 мм) и скорость их осаждения снижается.



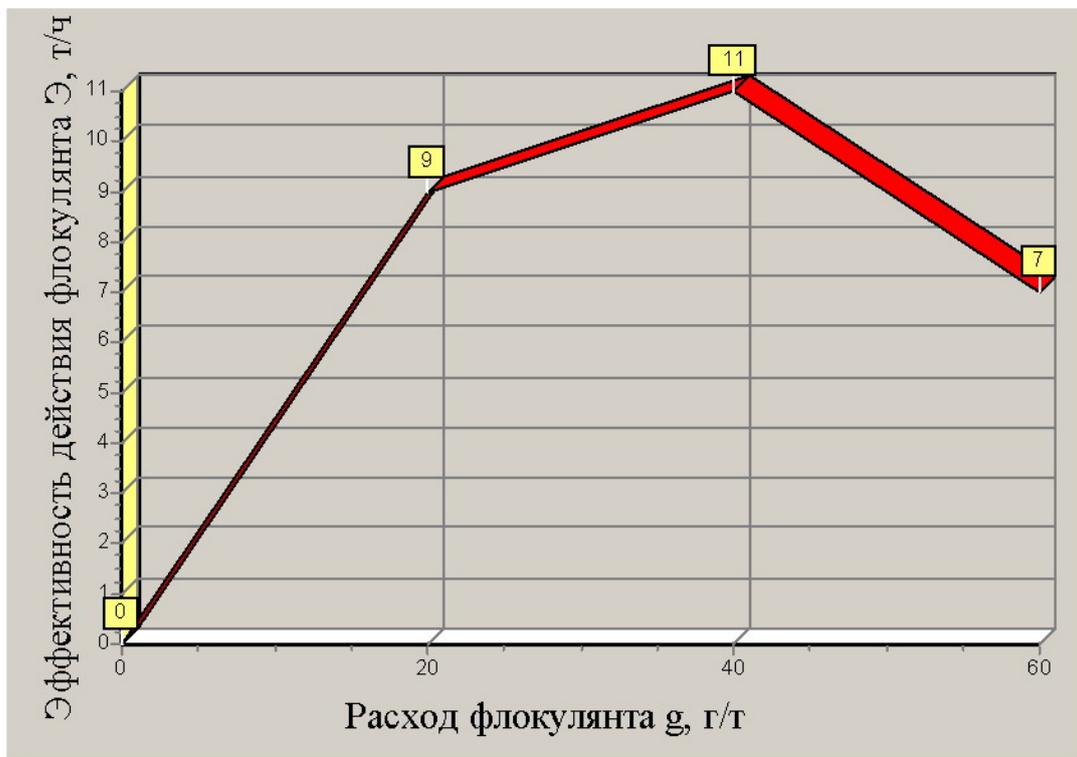
*Рис. 2.16. График кинетики осаждения бурогоугольного шлама с флокулянт ПАА при различном расходе реагента*



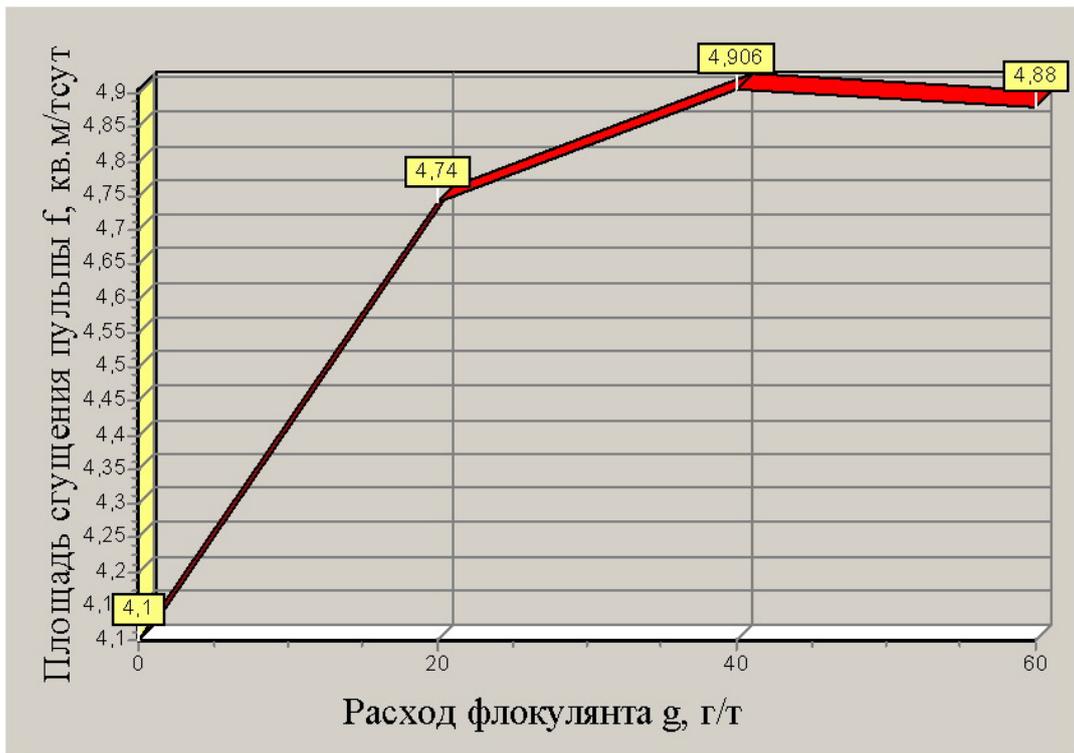
*Рис. 2.17. График кинетики осаждения бурогоугольного шлама с флокулянт ПАА при различном расходе реагента*



*Рис. 2.18. Зависимость разжижения пульпы от расхода флокулянта ПАА*



*Рис. 2.19. Зависимость эффективности действия флокулянта ПАА от его расхода*



**Рис. 2.20. Зависимость площади сгущения пульпы от расхода флокулянта ПАА**

После осаждения дисперсной фазы крупностью более 0,05 мм содержание твердого в верхних слоях пульпы уменьшается. При этом снижаются плотность, вязкость и сила сопротивления среды, а скорость осаждения тонких частиц шлама становится близкой к скорости свободного падения их в жидкой среде.

Установлено, что концентрация твердого в пульпе изменяется по высоте мерного цилиндра во времени, поэтому скорость стесненного падения частиц определяется по известной формуле [28]

$$V_{\dot{n}0} = V_0 \sqrt{\Theta^n}, \quad (2.4)$$

где  $V_0$  – скорость свободного падения шламowych частиц, м/с;

$\Theta$  – коэффициент разрыхления слоя шламowych частиц, равный в среднем 0,6;

$n$  – показатель степени для бурогоугольного шлама, равный в среднем 6 (численное значение установлено на основе определения параметра Лященко и экспериментальных данных).

При отстаивании пульпы происходит медленное осаждение твердых частиц под действием силы тяжести, причем вначале – это свободное падение частиц.

В течение времени  $t$  частица проходит путь  $h$ , который будем считать положительным при движении вниз. Если  $m$  – масса частицы, а  $g$  – ускорение свободного падения, то вес частицы –  $mg$ . Сопротивление, направленное вверх и пропорциональное скорости, равно  $kv$ . Поэтому равнодействующая сила

$$F = mg - kv, \quad (2.5)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности.

На основе закона Ньютона

$$F = ma = m \frac{dv}{dt}, \quad (2.6)$$

следовательно

$$mg - kv = m \frac{dv}{dt}; \quad \frac{dv}{mg - kv} = \frac{dt}{m}. \quad (2.7)$$

Интегрируя, получим:

$$\ln(mg - kv) = \frac{-k}{m}t + c. \quad (2.8)$$

Так как при  $t = 0$ ,  $v = 0$  то

$$\ln mg = c. \quad (2.9)$$

Подставляя значение  $c$  в равенство (2.8), получим:

$$mg - kv = mge^{-\frac{k}{m}t}.$$

Отсюда

$$v = \frac{mg}{k} \left( 1 - e^{-\frac{k}{m}t} \right). \quad (2.10)$$

Поскольку  $v = \frac{dh}{dt}$ , то, интегрируя уравнение (2.10), находим,

что

$$mgt - kh = -\frac{m^2 g}{k} e^{-\frac{k}{m}t} + c. \quad (2.11)$$

Так как при  $t=0$ ,  $h=0$ , то

$$\tilde{n} = \frac{m^2 g}{k}.$$

Поэтому запишем

$$h = \frac{m^2 g}{k^2} (e^{-\frac{k}{m}t} - 1) + \frac{mgt}{k}. \quad (2.12)$$

Величины  $k$  и  $m$  по физическому смыслу – положительны, поэтому с ростом  $t$  величина  $e^{-\frac{k}{m}t}$  будет уменьшаться. Если  $t$  велико, то этой величиной по сравнению с единицей можно пренебречь.

Из уравнения (2.10) следует, что через достаточно большой промежуток времени скорость осаждения можно считать практически постоянной, т.е.

$$v = \frac{mg}{k}. \quad (2.13)$$

Для ламинарного режима осаждения твердых частиц в пульпе дифференциальное уравнение следующее:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{kD^2(\delta_o - \delta_c)}{\eta}, \quad (2.14)$$

где  $h$  – высота уровня пульпы, м;

$t$  – время осаждения, с;

$k$  – коэффициент пропорциональности;

$D$  – средний размер частиц, м;

$\delta_T, \delta_C$  – плотности частиц и пульпы, кг/м<sup>3</sup>;

$\eta$  – относительная вязкость пульпы, которая рассчитывается по формуле

$$\eta = \eta_e (1 + 4,5\varphi);$$

$\eta_e$  – вязкость чистой воды, Па · с;

$\varphi$  – объемная концентрация твердого в жидкости, д.ед.

Запишем уравнение (2.14) как

$$\frac{dh}{(\delta_T - \delta_C) z} = kD^2 dt, \quad (2.15)$$

где  $\delta_C$ ,  $z$  – переменные величины и могут быть выражены как функции от  $h$ .

Выполнив графическое интегрирование уравнения (2.14) на основании экспериментальных данных можно получить зависимость  $h=f(t)$ .

## 2.2. Исследование разделительного признака буроугольного шлама

Шламовые воды, включающие буроугольные частицы, на брикетной фабрике состоят из смыва промплощадок и шлама системы мокрого обеспыливания. Они не содержат связующих веществ, поскольку бурые угли Днепровского бассейна брикетируются без них.

Особенности бурых углей Днепровского бассейна, свойства полидисперсной фазы шлама и технология их переработки рассмотрены в разд. 2.1 и в работах [15, 16, 20–23], из которых видно, что наличие всплывшей и потонувшей фракций шлама обуславливает целесообразность раздельного их выделения с целью его (шлама) утилизации.

Гидратация поверхности минерала происходит тогда, если энергия взаимодействия ее с молекулами воды (энергия адгезии) больше энергии взаимодействия молекул воды друг с другом, т.е. энергии когезии. Чем больше отношение энергии адгезии к энергии когезии, тем лучше минерал смачивается водой.

Равновесный краевой угол  $\Theta_p$  является физико-химической константой для соприкасающихся фаз и не зависит от их размера и взаимного расположения, действия сил гравитации и прочих факторов, не оказывающих влияние на значения свободной поверхностной энергии на границе раздела фаз. Чем меньше смачиваемость минеральной поверхности водой, тем больше ее гидрофобность и значение краевого угла  $\Theta_p$ .

И.С. Громека впервые предложил теорию капиллярности и создал теорию смачиваемости, основанную на взаимодействии молекулярных сил поверхностей, а Л.Г. Гурвич сформулировал

понятия гидрофобности и гидрофильности поверхности твердых тел и установил возможность изменения этих свойств под воздействием гетерополярных веществ, которые, адсорбируясь на поверхностях твердых тел, уменьшают их смачиваемость. Теория смачиваемости получила дальнейшее развитие в работах П.А. Ребиндера, Б.В. Дерягина и др. [9].

Угли различных марок отличаются друг от друга смачиваемостью, зависящей от степени метаморфизма. По данным М.Г. Ельяшевич краевые углы смачивания (табл. 2.5) для различных углей составляют 60 – 90 град, а для антрацита – 73 [9].

Таблица 2.5

***Краевые углы смачивания углей различных марок и минералов***

<b>Марка угля, минерал</b>	<b>Краевой угол смачивания, град</b>
<b>К</b>	<b>90–86</b>
<b>Ж</b>	<b>85–83</b>
<b>ОС</b>	<b>82–79</b>
<b>Т</b>	<b>75–71</b>
<b>Г</b>	<b>72–65</b>
<b>Д</b>	<b>63–60</b>
<b>Галенит</b>	<b>90</b>
<b>Халькопирит</b>	<b>131</b>
<b>Пирит</b>	<b>135</b>
<b>Молибденит</b>	<b>145</b>
<b>Графит</b>	<b>55–75</b>
<b>Самородная сера</b>	<b>75–85</b>
<b>Тальк</b>	<b>52–69</b>
<b>Кальцит</b>	<b>20</b>

Общее уравнение, характеризующее прочность прилипания  $F_n$  пузырька воздуха к твердой минеральной частице в статических условиях, выведено Б.В. Кабановым и А.Н. Фрумкиным [9]

$$F_n = \pi d \sin \Theta \sigma_{жг}, \quad (2.16)$$

где  $d$  – диаметр окружности, по которой пузырек прикрепляется к частице, м;

$\sigma_{жг}$  – поверхностная энергия на разделе фаз жидкость-газ, Н/м;

$\Theta$  – краевой угол смачивания, град.

Сила отрыва  $F_{от}$  складывается из двух сил:

$$F_1 = Vg\Delta; \quad (2.17)$$

$$F_2 = (\pi d^2 / 4) [(2\sigma_{жг} / R) - hg\Delta], \quad (2.18)$$

где  $F_1$  – сила гидростатического подъема, Н;

$V$  – объем пузырька, м<sup>3</sup>;

$g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;

$\Delta$  – плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;

$F_2$  – сила, обусловленная капиллярным давлением внутри пузырька и внешним гидростатическим давлением, Н;

$R$  – радиус пузырька, м;

$h$  – высота пузырька, м.

В равновесных условиях, когда  $F_n = F_{от}$ ,

$$\pi d \sigma_{жг} \sin \Theta = Vg\Delta + (\pi d^2 / 4) [(2\sigma_{жг} / R) - hg\Delta]. \quad (2.19)$$

Следовательно, прочность прилипания минерала к пузырьку тем больше, чем гидрофобнее поверхность, т.е. чем больше краевой угол смачивания  $\Theta$ , который определяется из условия равновесия поверхностных энергий на границе раздела фаз “жидкость-газ” ( $\sigma_{жг}$ ), “твердая поверхность-жидкость” ( $\sigma_{тж}$ ) и “твердая поверхность-газ” ( $\sigma_{тг}$ ). Равновесное значение краевого угла определяется из уравнения Юнга

$$\cos \Theta = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) / \sigma_{жг}. \quad (2.20)$$

Таким образом, как отмечают Д.С. Емельянов, М.Г. Ельяшевич, В.И. Классен и И.Н. Плаксин, для объяснения качественной картины прилипания капиллярная теория имеет более общее значение по сравнению с молекулярным механизмом, предложенным К.Ф. Белоглазовым [9].

Объяснить отрыв частиц от пузырьков только величинами краевого угла и гистерезиса смачивания нельзя. Несомненно, что сила отрыва частицы зависит от ее массы, гидродинамических процессов в флотомашине, характеристики пузырьков воздуха и т.д.

Очевидно, что изменение характеристики смачиваемости поверхности минералов является только одним из многих факторов, оказывающих влияние на флотацию. Тем не менее, методика изучения характеристики изменения смачиваемости посредством замера краевых углов стала господствующей не только в теоретических исследованиях элементарного явления прилипания (что вполне правильно), но и при исследованиях чисто прикладного характера.

Рассматривая методику измерения краевых углов смачивания, П.А. Ребиндер указывает, что по причинам физико-химического характера ошибки в их измерении составляют 5–10 град.

В своих работах З.В. Волкова показала возможность флотации гидрофильных дисперсных порошков при условии отсутствия образования трехфазного периметра смачивания. Ссылаясь на исследования Б.В. Дерягина, она объясняет закрепление гидрофильных порошков на границе раздела “вода-воздух” наличием упругости на сдвиг в тонких ориентированных слоях воды, заключенных между гидрофильными поверхностями [9].

Для изучения смачиваемости материалов, помимо измерения краевых углов смачивания, в разное время использовали и другие методы, например:

- метод пластинки, метод капли, метод отсасывания пузырька и др. для изменения гистерезиса смачивания;
- метод оценки флотационных свойств порошков, основанный на скорости пропитки их водой;
- метод пленочной флотацией, при которой сухой порошок постепенно сыпется на поверхность воды с последующим определением относительного количества не потонувшего порошка;
- методы оценки флотуемости по прилипаемости одиночных пузырьков.

Гигроскопическая способность углей понижается с возрастанием степени углефикации. Поэтому более молодые бурые угли обладают наибольшей гигроскопичностью; содержание гигроскопической влаги в бурых углях – до 30 %.

По данным профессора М.Г. Ельяшевич, между содержанием гигроскопической влаги в углях и величиной краевого угла смачивания существует прямолинейная зависимость [9].

Сила адсорбции зависит не только от свойства поверхности частиц угля, но и от физико-химических свойств адсорбируемого вещества, в данном случае – воды.

Качество воды, и особенно ее вязкость, значительно влияет на процесс смачивания. С увеличением вязкости воды растет сопротивление трению между поверхностями соприкосновения зерен и в связи с этим возрастают силы, задерживающие воду на поверхностях. С повышением температуры воды от 0 до 30 °С вязкость ее уменьшается более чем в 2 раза.

В лабораторных условиях брикеты без связующих веществ раздельно всплывшей и потонувшей фракций бурогоугольного шлама получены так. Для обжатия брикетов бурогоугольный шлам после сушки в муфельной печи засыпали в матрицу-приспособление, которую устанавливали на ручном гидравлическом прессе. Снизу под нее помещали съемное днище, а сверху вставляли шток, который выталкивали до тех пор, пока давление не достигало 20–25 Н/м. Затем регулятором подачи жидкости в гидравлическую систему пресса снижали давление и из матрицы-приспособления извлекали брикет, из которого после охлаждения до комнатной температуры изготавливали шлиф для определения краевого угла смачивания.

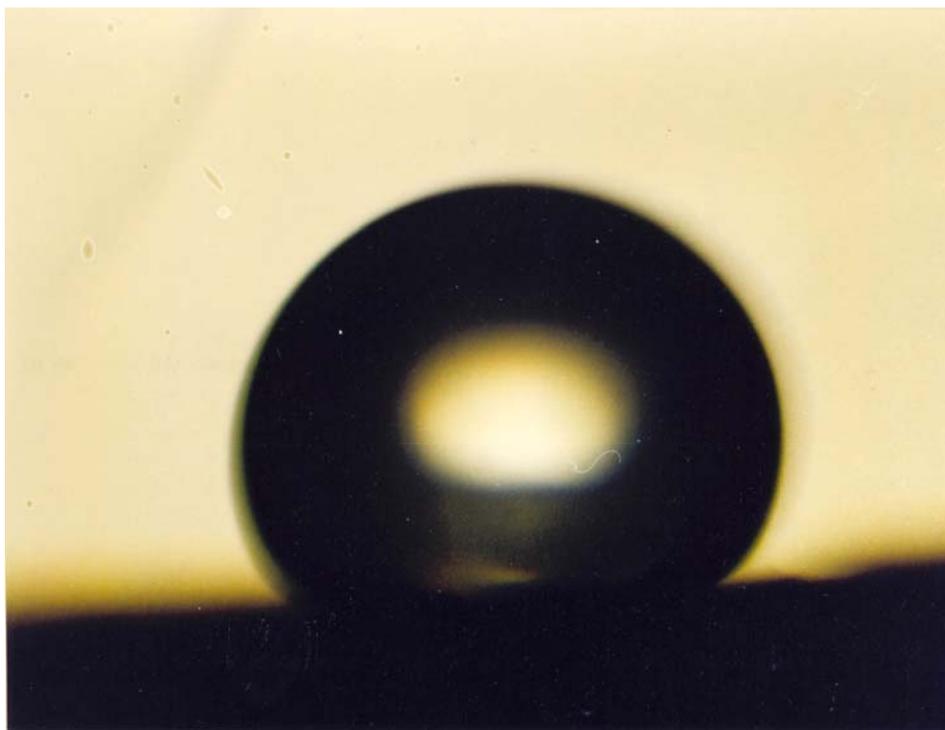
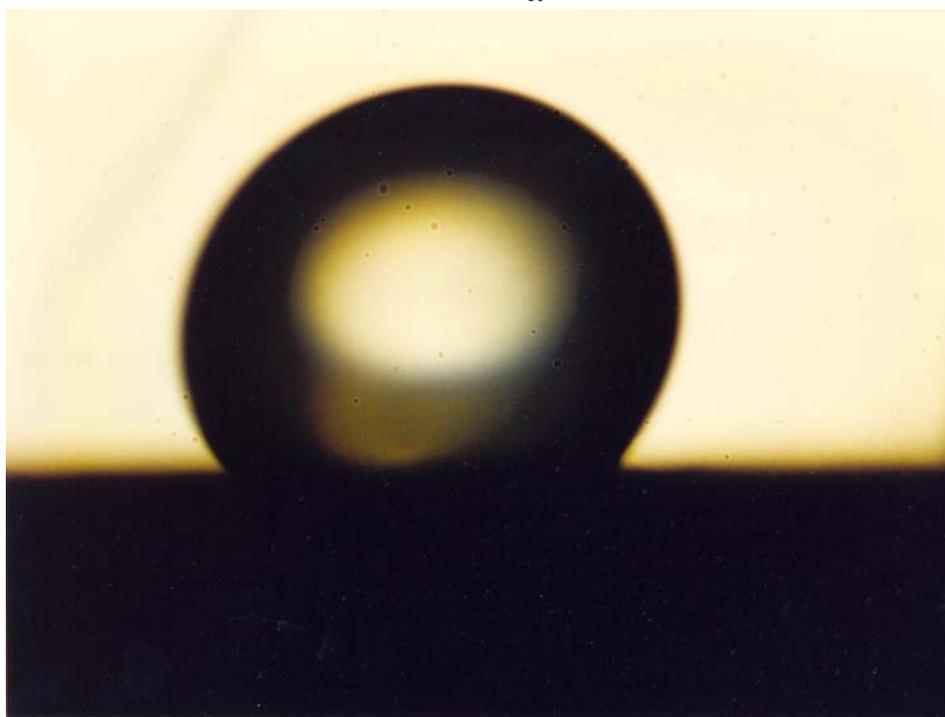
Наиболее точно равновесный краевой угол смачивания можно определить с помощью измерения гистерезисных углов натекания  $\Theta_n$  и оттекания  $\Theta_o$  жидкой фазы на газообразную. Для этого измеряют оба угла контакта водной капли, расположенной на наклонной поверхности шлифа минерала, и определяют равновесный краевой угол смачивания [7, 9]

$$\Theta_p = (\Theta_n + \Theta_o)/2. \quad (2.21)$$

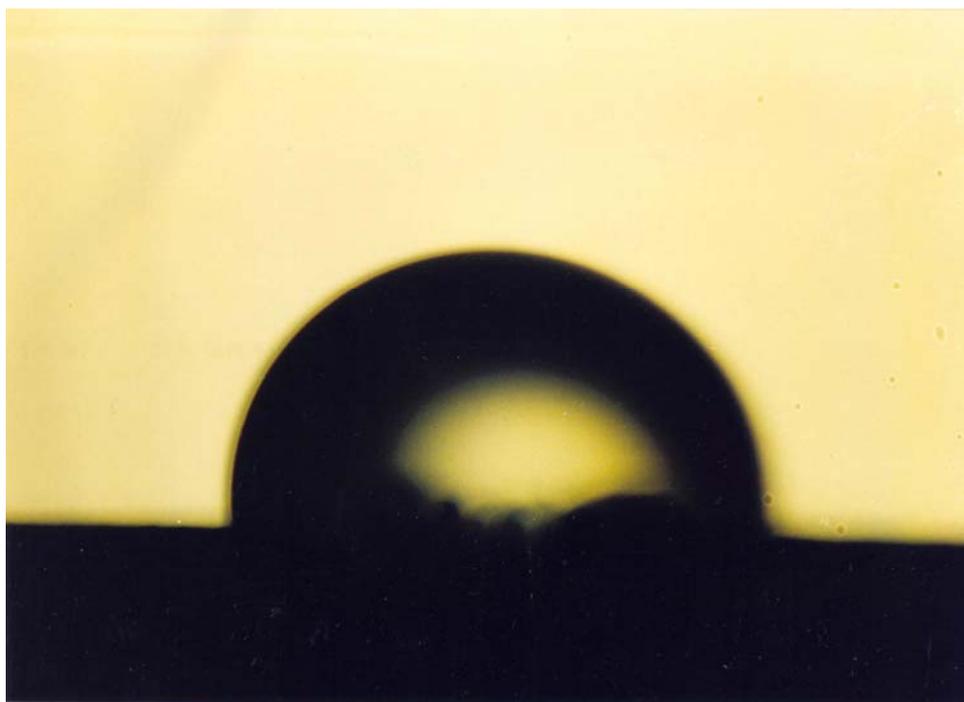
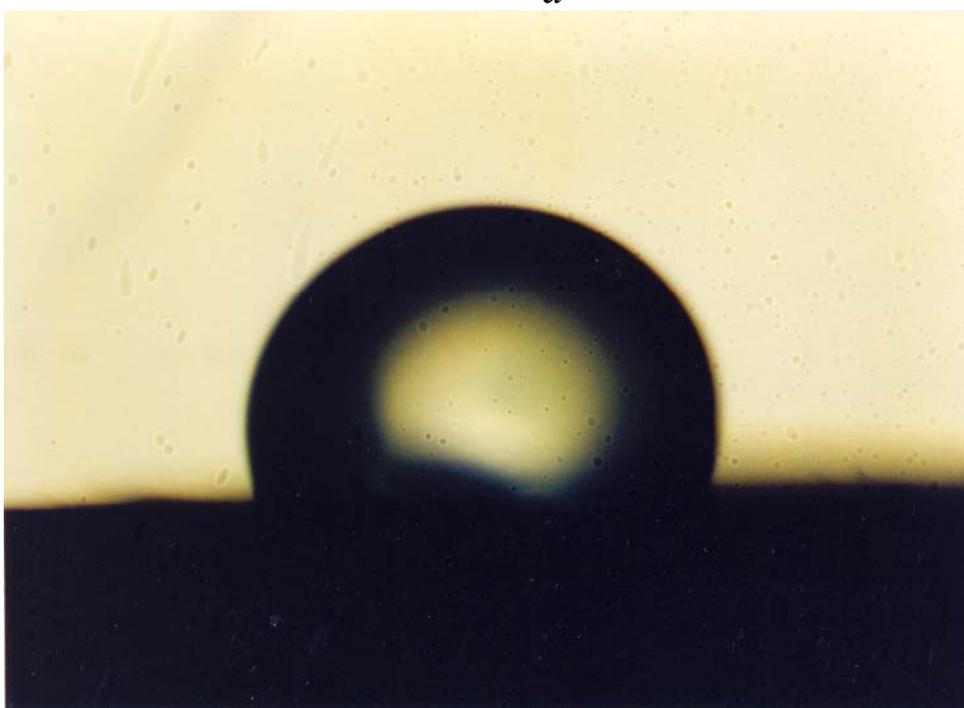
По известной методике в проекционное окно диапроектора "Витязь М" устанавливают шлифы потонувшей и всплывшей фракций после предварительной промывки их поверхностей дистиллированной водой и осушки фильтровальной бумагой. На поверхности шлифов пипеткой наносят каплю дистиллированной воды. Изображение капли проектируют на экран диапроектора и посредством нити измерительного устройства измеряют естественный краевой угол смачивания.

Для всплывшей фракции бурогоугольного шлама его величина составила 122–136 град, а потонувшей – 85–90 град, что свидетельствует о высокой гидрофобности поверхности частиц шлама и особенно всплывшей фракции.

На рис. 2.23 представлены максимальное и минимальное значения равновесного краевого угла смачивания всплывшей фракции бурогоугольного шлама, а на рис. 2.24 – максимальное значение краевого угла смачивания потонувшей фракции бурогоугольного шлама и краевого угла смачивания парафина, принятого за эталон.

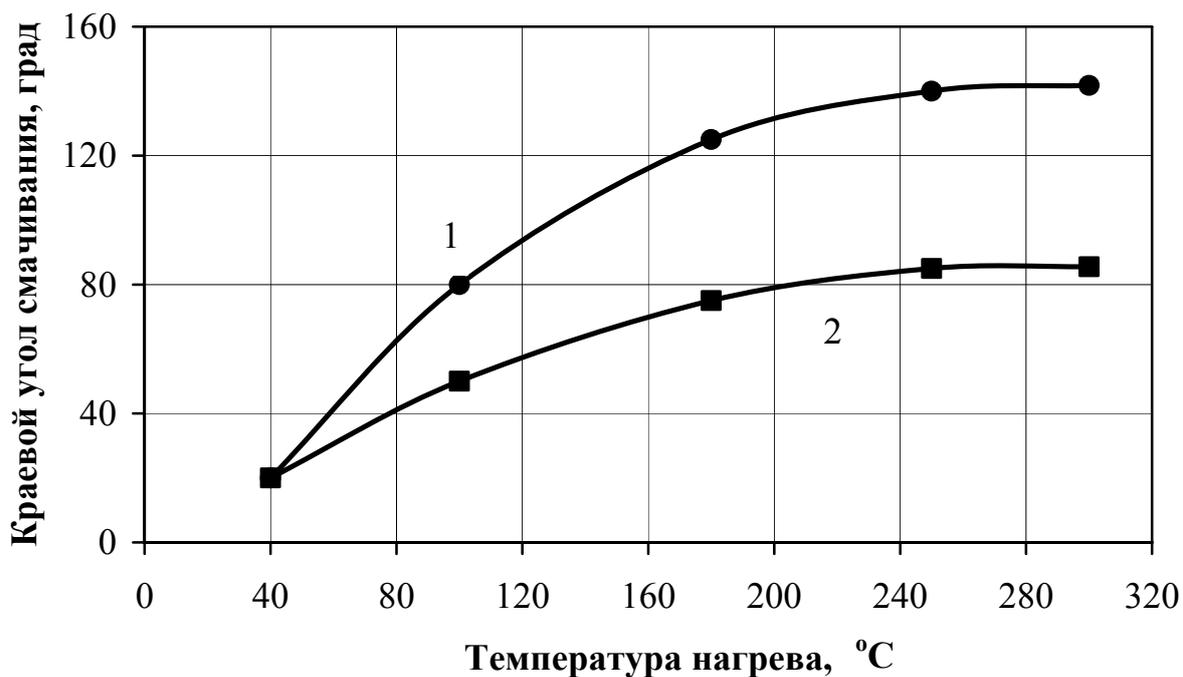
*a**б*

*Рис. 2.23. Значения равновесного краевого угла смачивания  $\Theta_{\delta}^{\hat{a}} = 136$  град (а) и  $\Theta_{\delta}^{\hat{a}} = 122$  град (б) капли воды на поверхности брикета всплывшей фракции бурогоугольного шлама*

*a**б*

*Рис. 2.24. Значения равновесного краевого угла смачивания капли воды  $\Theta_{\delta}^i = 88$  град (а) на поверхности брикета потонувшей фракции бурогоугольного шлама и парафина  $\Theta_{\delta} = 105$  град (б)*

Для определения зависимости краевого угла смачивания от температуры нагрева (рис. 2.25) в производственных условиях отбирали пробу рядового угля. Ее высушивали, охлаждали, разделяли в воде на всплывшую и потонувшую фракции и снова сушили. Эти фракции отдельно брикетировали в ручном прессе при постоянном давлении ( $P=120$  МПа) и различной температуре путем нагрева в муфельной печи при последующем охлаждении, а затем определяли краевой угол смачивания  $\Theta$ .



**Рис. 2.25. Зависимости краевого угла смачивания от температуры нагрева всплывшей (1) и потонувшей (2) фракций**

Из рис. 2.25 следует, что увеличение краевого угла смачивания обеих фракций связано с плавлением битумных смол, которые и повышают гидрофобность, особенно, всплывшей фракции, где содержание этих смол преобладает.

Полученный результат позволяет в качестве разделительного признака для буроугольного шлама принять гидрофобность поверхности частиц твердой фазы и осуществить сепарацию шлама на всплывшую и потонувшую фракции, например, в безреагентном флотосепараторе. При использовании последнего всплывшая фракция в виде "коржа" на поверхности пульпы отделяется на выходе из флотосепаратора отсекателем.

Преимущества безреагентного флотосепаратора перед другими гравитационными аппаратами следующие: простота конструкции, низкие капитальные затраты и высокая удельная производительность.

Для определения содержания элементов в потонувшей и всплывшей фракциях в качестве контрольного метода применен эмиссионный спектральный анализ [39], который основан на измерении длины волны и интенсивности излучения, испускаемого атомами, молекулами и ионами вещества путем идентификации длины волны излучаемого света. Содержание химических элементов оценивается путем сравнения интенсивности линий в спектре анализируемых проб и эталонов (СОУ-1, СОУ-2, внесенных в реестр средств измерения в 1993 г.).

Химический состав золообразующих компонентов продуктов гидросепарации приведен в табл. 2.6, а результаты расчета содержания элементов в соответствующих оксидах – в табл. 2.7.

Таблица 2.6

**Химический состав золообразующих компонентов продуктов гидросепарации**

№ пробы	Содержание, %										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Сумма
	<b>Потонувшая фракция</b>										
1	63,9	10,5	8,92	0,45	0,055	6,7	2,15	5,50	0,90	0,925	100,0
2	53,9	10,4	5,77	1,03	0,064	12,3	3,30	11,10	0,74	1,396	100,0
3	65,3	10,6	10,6	4,04	0,49	0,052	7,7	2,14	0,74	1,118	100,0
Среднее значение	61,0	10,5	6,24	0,66	0,057	8,9	2,53	8,14	0,79	1,183	100,0
	<b>Всплывшая фракция</b>										
1	50,4	14,6	9,93	0,76	0,049	10,7	2,47	9,45	0,62	1,021	100,0
2	49,4	16,8	5,75	2,13	0,036	11,1	2,81	10,47	0,53	0,974	100,0
3	47,1	23,0	5,28	2,09	0,036	9,6	2,24	9,26	0,50	0,894	100,0
Среднее значение	49,0	18,1	6,99	1,66	0,040	10,5	2,51	9,73	0,55	0,920	100,0

Примечание. Отбор проб проводился в разный период времени:

- 1) усредненная проба первой серии 10 опытов;
- 2) усредненная проба второй серии 10 опытов;
- 3) усредненная проба третьей серии 10 опытов.

**Результаты расчета содержания химических элементов  
в соответствующих оксидах**

№ пробы	Содержание, %										
	Si	Al	Fe	Ti	Mn	Ca	Mg	S	K	Na	Сумма
	<b>Потонувшая фракция</b>										
1	57,86	10,74	12,10	0,35	0,08	9,27	2,52	4,27	1,45	1,34	100,0
2	48,29	10,55	7,73	0,96	0,10	16,85	3,82	8,54	1,17	1,99	100,0
3	60,36	11,10	5,58	0,40	0,08	10,88	2,55	6,19	1,21	1,65	100,0
Среднее значение	55,5	10,80	8,47	0,57	0,09	12,34	2,96	6,33	1,28	1,66	100,0
	<b>Всплывшая фракция</b>										
1	44,64	14,64	13,16	0,57	0,08	14,49	2,83	7,19	0,97	1,43	100,0
2	44,51	17,15	7,76	1,64	0,06	15,30	3,26	8,08	0,85	1,39	100,0
3	42,54	23,53	7,14	1,61	0,06	13,25	2,61	7,17	0,81	1,28	100,0
Среднее значение	43,89	18,44	9,35	1,27	0,07	14,35	2,90	7,48	0,88	1,37	100,0

Примечание. Отбор проб проводился в разный период времени:

- 1) усредненная проба первой серии 10 опытов;
- 2) усредненная проба второй серии 10 опытов;
- 3) усредненная проба третьей серии 10 опытов.

Эти данные свидетельствуют о преимущественном содержании оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_3$  и  $\text{MgO}$ , а также элементов Si, Al, Fe, Ca, S и Mg как во всплывшей, так и в потонувшей фракциях по сравнению с другими оксидами и элементами.

Спектральный анализ выполнен на спектрографе СТЭ-1 с приставкой УСИ-10, где в качестве источника энергии применен генератор переменного тока ДГ-2.

Из приведенных результатов спектрального и химического анализов продуктов гидросепарации (табл. 2.8) следует, что всплывшая и потонувшая фракции буроугольного шлама отличаются содержанием Ba, Ti, Sr, Mn, Zn и Pb, а также значительным количеством химических примесей и элементов (табл. 2.6 – 2.8).

Химический анализ золообразующих компонентов (табл. 2.6) и анализ расчетных данных (табл. 2.7) свидетельствуют о преимущественном содержании  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_3$  и  $\text{MgO}$  как во всплывшей, так и в потонувшей фракциях по сравнению с другими оксидами, а спектральный, что обе фракции отличаются друг от друга количественным содержанием элементов Ba, Ti, Sr, Mn, Zn и Pb. Это

позволяет предположить о существующем различии кристаллических структур данных фракций, что влияет на их технологические свойства.

Таблица 2.8

**Результаты спектрального анализа**

Ba	Be	Cr	Pb	Sn	Ga	Ni	Y	Yb	Zn	Zr	Co	Ti	Cu	V	Ge	Mo	Li	La	Sr	Mn
<b>Потонувшая фракция</b>																				
100	0,3	3	2	0,5	0,3	0,7	2	0,2	5	50	0,5	500	3	2	0,15	0,1	1,5	2	50	70
<b>Всплывшая фракция</b>																				
70	0,3	2	1	0,15	0,1	0,5	1,5	-	5	30	0,3	200	2	0,1	0,1	0,1	1	2	30	50

Примечание.

1. Не обнаружены элементы P, Ti, W, Bi, Nb, Sc, Ce, Ag, Hg, Sb, Ta, Os, U, Tn, Hf, Cd, Au, As.

2. Содержание элементов –  $1 \cdot 10^{-3} \%$ .

Академиком В.А. Чантурием, профессором Р.Ш. Шафеевым и другими учеными установлено, что поверхностная энергия кристаллов определяется дефектностью их решеток. Поэтому минимальная поверхностная энергия всплывшей фракции бурогоугольного шлама объясняется отсутствием нарушений строгой периодичности свойств в пространстве кристаллической решетки, в то время как в потонувшей фракции такая периодичность нарушается вследствие их дефектности, а следовательно поверхностная энергия увеличивается.

Существующие различия в поверхностной энергии частиц всплывшей и потонувшей фракций увеличиваются не только из-за наличия химических примесей, но и формы кристаллической решетки, обнажающейся при раскалывании вдоль определенных плоскостей спайности.

При этом образуются поверхностные вакансии, количество которых определяется структурным строением, дефектностью и химическими примесями. Локализация на этих вакансиях молекул воды и гидроксильных групп обеспечивает различную гидратированность поверхности минеральных частиц. Данное положение подтверждается результатами измерения краевого угла смачивания, который характеризует степень смачивания минеральной поверхности жидкостью и является показателем флотационной активности частиц.

Величина коэффициента смачиваемости поверхности минеральных частиц жидкостью зависит от поверхностного натяжения жидкости ( $\sigma$ , Дж/м<sup>2</sup>), краевого угла смачивания ( $\Theta$ , град), радиуса пор ( $r$ , м), расстояния ( $h$ , м), пройденного жидкостью в порошке за время ( $\tau$ , с).

Современная технология переработки бурогоугольного шлама [13, 15, 16, 20–23, 30] включает сгущение потонувшей фракции с применением флокулянта в качестве интенсификатора процесса.

Частицы потонувшей фракции имеют большую прочность по сравнению с коагуляцией простыми электролитами частиц всплывшей фракции [24, 25, 51]. Поэтому в процессах отстаивания и фильтрования скорость осаждения сфлокулированных полимерами частиц намного превышает скорость коагулированных частиц всплывшей фракции. Флокуляция захватывает тонкодисперсные частицы, что повышает “чистоту” слива и фильтрата. При этом дозировки полимерных флокулянтов на 2–3 порядка ниже, чем дозировки реагентов при коагуляции [43, 47].

На основе синтеза полимерных флокулянтов, обладающих избирательно активными группами, разработан метод селективной флокуляции минеральных частиц. Его эффективность и область применения в значительной степени определяются номенклатурой полиакриламидных флокулянтов и технологическими свойствами.

## Выводы

1. Шламовая вода брикетных фабрик (смыв промплощадок и системы мокрого обеспыливания) включает всплывшую и потонувшую фракции (соответственно 46,96 и 53,04 %), а содержание частиц крупностью 0,315 мм в них составляет 24,59 %. При этом потонувшая и всплывшая фракции значительно отличаются друг от друга степенью смачиваемости, которая для последней характеризуется абсолютно гидрофобной, что обуславливает необходимость их отдельной переработки.

2. Осаждение наиболее крупных частиц бурогоугольного шлама в пульпе сопровождается вытеснением жидкой и тонкодисперсной фаз в верхние слои пульпы. В результате этого сила сопротивления падению тонких частиц (менее 0,05 мм) возрастает, а скорость их осаждения значительно снижается. Аналитический (сравнительный) анализ показал, что в воде бурогоугольный шлам после некоторого

времени осаждения имеет постоянную скорость, а в пульпе она изменяется до уплотнения осадка.

3. Химический анализ золообразующих компонентов свидетельствует о преимущественном содержании  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_3$  и  $\text{MgO}$  как во всплывшей, так и в потонувшей фракциях по сравнению с другими оксидами, а спектральный анализ – что обе фракции отличаются друг от друга количественным содержанием таких элементов, как Ba, Ti, Sr, Mn, Zn и Pb.

4. Для всплывшей фракции бурогоугольного шлама величина краевого угла смачивания составила 120–125 град, а для потонувшей – 81–84 град, что соответствует высокой гидрофобности поверхности частиц шлама, особенно – всплывшей фракции.

5. Из промышленных образцов флокулянтов выявлен наиболее эффективный – полиакриламид либо КАТ–FLOC 3840 для сгущения потонувшей фракции и получения осветленной воды для замкнутого водоснабжения брикетной фабрики, а также установлена существенная разница в скоростях осаждения частиц с различной концентрацией твердого при низком расходе флокулянта 40 г/т.