

П.В. СЕРГЄЄВ, д-р техн. наук

(Україна, Донецьк, Донецький національний технічний університет),

В.С. БІЛЕЦЬКИЙ, д-р техн. наук

(Україна, Полтава, Державний ВНЗ "Полтавський національний технічний університет")

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ СЕЛЕКТИВНОЇ ФЛОКУЛЯЦІЇ ТОНКОДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ

Постановка проблеми та стан її вивчення.

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 фактору "тривалість флокуляції".

Знання кінетичних закономірностей не тільки розширює теоретичні уявлення про процес, але і дозволяє на практиці визначити раціональні точки подачі флокулянта в технологічні схеми збагачувальних фабрик. Крім того, оптимізація процесу по фактору "тривалість флокуляції" дозволить істотно підвищити його продуктивність, а також якість продуктів розділення.

Разом з тим, наявні роботи [1-5] присвячені окремим аспектам кінетики флокуляції часом різних тонкодисперсних матеріалів. Бракує узагальнюючих аналітичних досліджень, які розкривають закономірності селективної флокуляції тонких дисперсних матеріалів.

Мета цієї роботи – узагальнення і аналіз кінетичних закономірностей селективної флокуляції тонкодисперсних матеріалів гідрофобними органічними реагентами.

Виклад основного матеріалу. Ефективність селективної флокуляції вугілля латексами багато в чому залежить від міцності мікрофлокул. Якщо вона недостатня, відбувається руйнування флокул у турбулентних потоках суспензії. У роботі [1] досліджена залежність міцності флокул від тривалості флокуляції, що оцінювалася по величині граничної статичної напруги зрушення в коагуляційних вуглелатексних структурах, що утворюються в суспензії (рис.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.

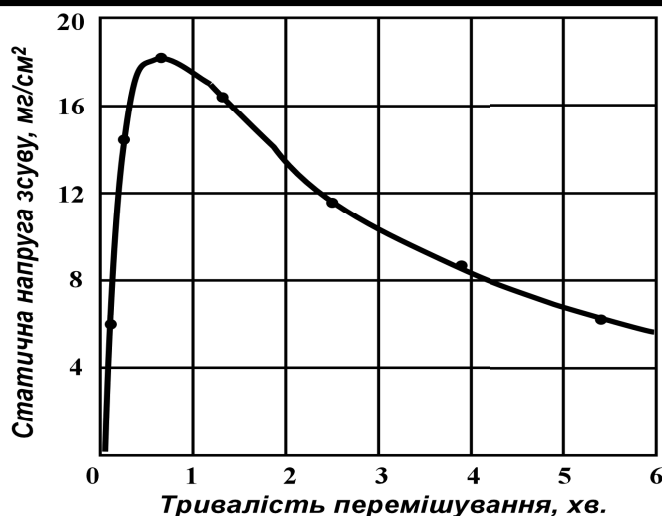


Рис. 1. Вплив на міцність вуглелатексних структур тривалості перемішування (флокуляції)

Наші дослідження закономірностей флокуляції маслами високозольного вугілля широкого спектру марочного складу із суспензій малої густини показують, що залежність крупності флокул від тривалості перемішування носить нелінійний характер і на графіку являє собою характерну двоступінчасту криву (рис. 2.) [2]. На першому етапі (зона А) відбувається швидка вибіркова агрегація маслом вугільних часток 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 приведені в роботі [3].

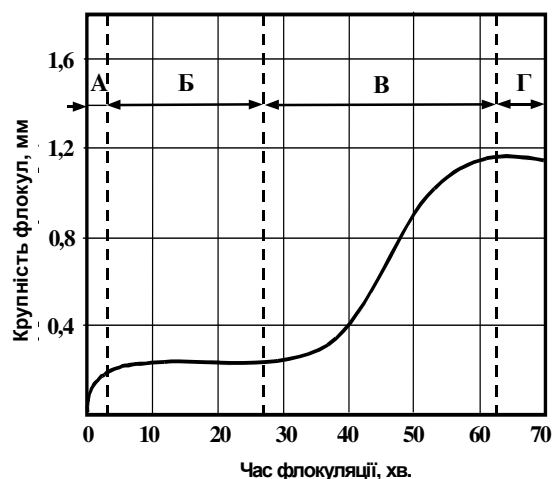


Рис. 2. Характеристична залежність крупності вуглемасляних флокул від часу флокуляції (при витратах масла до 10% від маси твердого у вихідному живленні)

Спеціальні та комбіновані методи

Крім того, тим же закономірностям підкоряється і кінетика процесів неселективної сферичної агломерації різних мінералів (бариту, кварциту, алюмосилікатів, карбонатів і ін.) з рідин [4, 5]. У будь-якому випадку кінетика процесу агрегації визначається, головним чином, тривалістю латентного періоду, внесок якого в сумарний час флокуляції може досягати 70-75%.

Нами також проведені дослідження кінетики агрегатоутворення при селективній флокуляції вугілля синтетичними бутадієн-стирольними латексами. Процес оцінювався по величині середнього діаметра сфлукуюваного продукту, який в свою чергу визначався седиментаційним методом за допомогою торзійних ваг типу WT-PRLT-4. Для кожного виміру визначали масу осаду, що осів за заданий проміжок часу, і розраховували виходи відповідних фракцій γ . За результатами розрахунків будували криву седиментації $\gamma = f(\tau)$ (рис. 3).

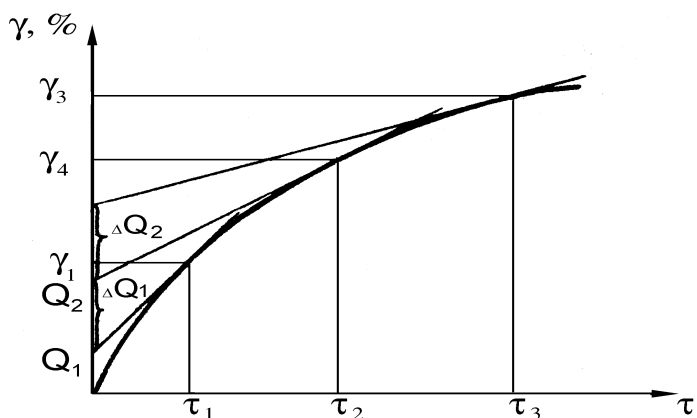


Рис. 3. Крива седиментації полідисперсної системи

Діаметр частинок фракцій, що осіли за час τ , розраховували по формулі Стокса, що дає найбільш точні результати для частинок крупністю 0,01-0,12 мм [6]:

$$d = 18\mu H / g(\rho_m - \rho_{ж})\tau,$$

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, m/s^2 ; $\rho_m, \rho_{ж}$ – густина твердої фази і рідини відповідно, kg/m^3 ; τ – час осадження, с.

Використовуючи криву седиментації (рис. 3) будували диференціальну криву розділення частинок за діаметрами і обчислювали значення масової функції розподілу:

$$F = \Delta Q / \Delta d$$

По отриманим даним будували залежність $F=f(d)$ (рис. 4). Абсциса точки

перегину графіка відповідає середньому значенню крупності досліджуваного матеріалу.

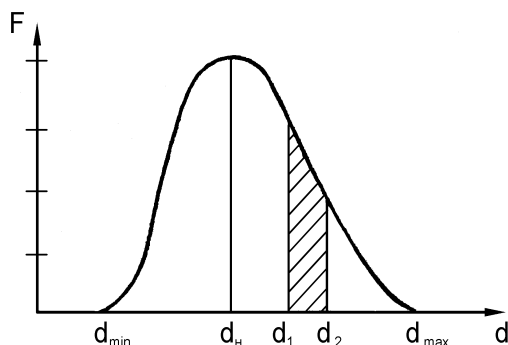


Рис. 4. Диференціальна крива розподілу часток за крупністю

На рис. 5 приведені характеристичні 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, носить чітко виражений двоступінчатий характер. Після швидкої, протягом 5-10 с., первинної агрегації вугільних зерен латексом, настає індукційний період, що характеризується низькою швидкістю росту флокул, що завершується приблизно через хвилину після початку процесу різким вторинним укрупненням агрегатів. У цілому тривалість селективної флокуляції вугілля латексом складає 80-100 с.

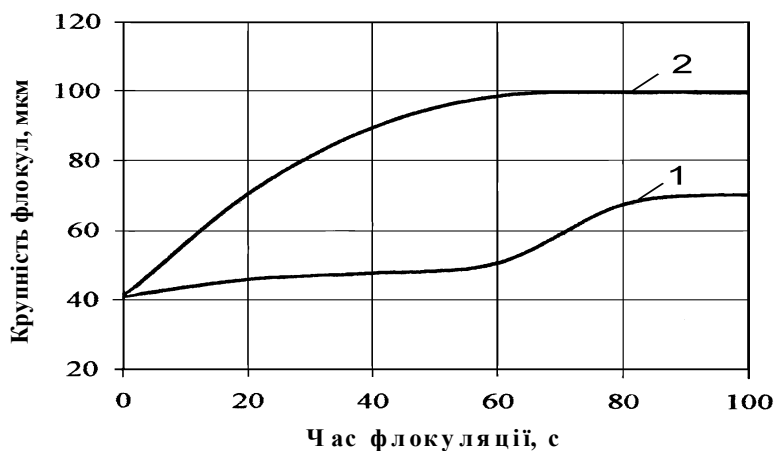


Рис. 5. Кінетичні криві флокулоутворення при витратах латексу:
1 – 100 г/т; 2 – 200 г/т

На нашу думку, відзначені особливості кінетики флокулоутворення при селективній флокуляції вугілля гідрофобними реагентами можна пояснити ви-

Спеціальні та комбіновані методи

ходячи із сучасних положень фізичної і колоїдної хімії. Вугільні зерна з мозаїчною гідрофобно-гідрофільною поверхнею по характеру агрегативної стійкості близькі до частинок класичних ліофобних колоїдів. Гальмування процесу агрегації може бути пов'язане з тим, що первинні контакти між вугільними частками за рахунок латексних "містків" або тонких плівок масел виникають переважно по гідрофобних ділянках поверхні. При цьому поверхня агрегатів, що утворюються, 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 спочатку ліофобної системи до ліофілізованої (гідрофілізованої). У свою чергу, ліофілізація поверхні первинних агрегатів приводить до зниження швидкості агрегації і 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 [7]. Очевидно, у процесі флокуляції повільно зростаючі первинні вугільні агрегати в деякий момент часу досягають розмірів, що перевищують внутрішній масштаб турбулентності λ_0 . Здобуваючи значний запас кінетичної енергії, вони перестають додержуватися ліній течії елементарних струменів суспензії і виконують у ній хаотичні рухи, що значно підвищує імовірність зіткнень і агрегації. Імовірно, інерційний механізм зіткнень і приводить до вторинної агрегації вугільних зерен.

З використанням програмного модуля SigmaPlot нами проведені дослідження з визначення оптимальної регресійної моделі, що описує двоступеневі кінетичні криві флокулоутворення.

В результаті аналізу декількох сотень можливих моделей було встановлено, що найбільш високими статистичними характеристиками володіють сігмоїдальні рівняння регресії виду:

$$d_{\phi t} = d_0 + \frac{A}{\left[1 + e^{-\frac{t-t_0}{B}}\right]^C} \quad \text{або} \quad d_{\phi t} = d_0 + \frac{A}{\left[1 + e^{-\frac{t-t_0}{B}}\right]},$$

де $d_{\phi t}$ – діаметр флокул у довільний момент часу t ; d_0 – діаметр вихідних вугільних частинок; A , t_0 , B і C – параметри рівняння регресії.

На рис. 6 представлені 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 і високими значеннями коефіцієнтів детермінації R , а також малими значеннями стандартної помилки оцінки S .

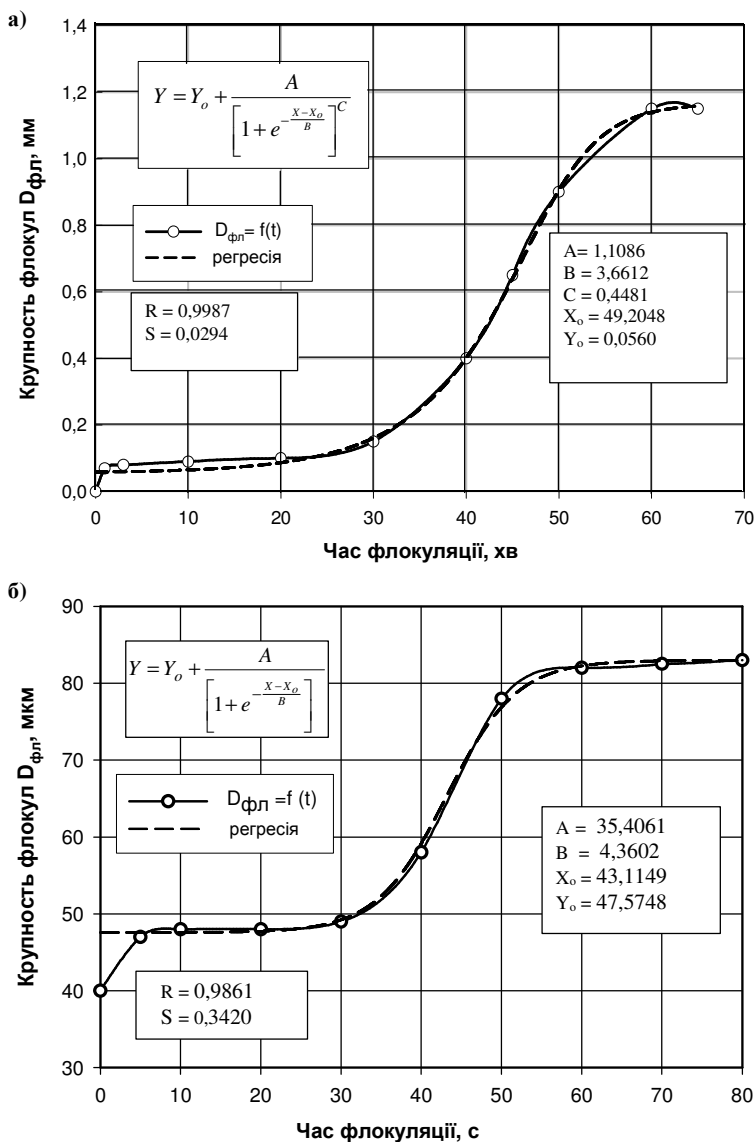


Рис. 6. Двоступеневі криві кінетики флокулоутворення і апроксимуючих їх функцій при флокуляції вугілля: а – маслами; б – латексами.

R – коефіцієнт детермінації моделі; S – стандартна помилка оцінки

Висновки

1. Дослідження закономірностей флокуляції маслами і латексами вугілля широкого спектру марочного складу із суспензій малої густини показують, що залежність крупності флокул від тривалості перемішування пульпи носить нелінійний характер і на графіку являє собою характерну двоступінчасту криву.

2. Вторинне укрупнення матеріалу можна розглядати з позицій фізико-хімічної гідродинаміки, як перехід від дифузійного до переважно інерційного механізму зустрічей частинок контактуючих фаз.

3. Регресійна модель, що описує двоступінчасті кінетичні криві флокулоутворення має сігмоїдальний характер.

Спеціальні та комбіновані методи

Список літератури

1. Исследование процесса селективной коагуляции угольных шламов: Отчет о НИР / ДГИ. – № ГР 76016361.– Днепропетровск, 1977. – 89 с.
2. Білецький В.С, Сергєєв П.В., Папушин Ю.Л. Теорія і практика селективної масляної агрегації вугілля. – Донецьк: Грань, 1996. – 264 с.
3. Сергєєв П.В., Білецький В.С. Селективна флокуляція вугілля. – Донецьк: ДонДТУ, УКЦентр, 1999. – 136 с.
4. Bemer G.G., Zuideweg F.I. Growth regimes in the spherical agglomeration process // International Symposium on Fine Particles Processing (Chapter 77) – Las Vegas, USA: 1980. – P. 1524-1546.
5. Цуоши Н., Такакатси Т., Цунекава М., Масао Т. О процессах роста агломератов. Изучение агломерации в водной среде // Нихон коге кайси. – 1987. – 103, № 1195. – С. 577-585.
6. Кизельватер Б.В. Теоретические основы гравитационных процессов обогащения. – М.: Недра, 1979. – 295 с.
7. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1959. – 699 с.

© Сергєєв П.В., Білецький В.С., 2014

*Надійшла до редколегії 24.09.2014 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. О.І. Назимко*