

На правах рукописи



ГОЛЬБЕРГ Григорий Юрьевич

**РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ
ФЛОКУЛЯЦИОННЫХ СТРУКТУР В ПРОЦЕССАХ РАЗДЕЛЕНИЯ
СУСПЕНЗИЙ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ УГЛЕЙ**

Специальность 25.00.13 – "Обогащение полезных ископаемых"

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
доктора технических наук

Москва 2019

Работа выполнена в ФГБУН Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН).

Научный консультант: **Лавриненко Анатолий Афанасьевич** доктор технических наук, зав. лабораторией комплексной переработки нетрадиционного минерального сырья ИПКОН РАН

Официальные оппоненты: **Кондратьев Сергей Александрович** доктор технических наук, зав. отделом комбинированных способов добычи и переработки горнорудного сырья ИГД СО РАН.

Петухов Василий Николаевич доктор технических наук, профессор кафедры "Металлургия и химическая технология" МГТУ им. Г.И. Носова.

Ксенофонтов Борис Семёнович доктор технических наук, профессор кафедры "Экология и промышленная безопасность" МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (НИТУ МИСиС).

Защита состоится "25" февраля 2020 г. в 12-00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.074.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН) по адресу: 111020, Москва, Крюковский тупик, 4; тел./ факс 8-495-360-89-60; e-mail: gr_yu_g@mail.ru

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять в адрес совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПКОН РАН.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук

Матвеева Тамара Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Технологии разделения тонкодисперсных суспензий на твёрдую и жидкую фазу имеют существенное значение в различных отраслях промышленности: химической, горнорудной, угольной, энергетике и ряде других. В последние годы значение этих технологий значительно возрастает в связи с повышением требований по экономической эффективности производства, рациональному использованию ресурсов, охране окружающей среды. Интенсификация разделительных процессов необходима для получения обезвоженной твёрдой фазы с возможно более низкой влажностью, а также осветлённой воды, пригодной для повторного использования в замкнутых водооборотных циклах. Одним из наиболее эффективных направлений в этом отношении является применение различных флокулянтов – синтетических водорастворимых полимеров, способных агрегировать частицы твёрдой фазы суспензий за счёт образования мостиковых связей между ними. В промышленных условиях флокулянты применяют с 50-х гг. XX в. Теоретические и практические аспекты флокуляции минеральных суспензий разработаны в трудах ряда отечественных и зарубежных исследователей: И.А. Якубовича, М.А. Борца, Ю.П. Гупало, В.П. Неберы, Ю.Н. Бочкова, Ф.И. Лобанова, Н.Н. Рулёва, Дж. Грегори, Я. Оцубо и других. Одним из важнейших аспектов теории флокуляции являются закономерности образования и разрушения, строение и свойства агрегатов, образующихся в суспензиях при добавлении флокулянтов.

До настоящего времени остаются не вполне ясными вопросы о влиянии комплекса свойств компонентов суспензий и макромолекул флокулянтов на результаты процессов флокуляции и последующего разделения твёрдой и жидкой фаз, включая:

- теоретическое определение принципиальной возможности образования агрегатов частиц данного минерала с флокулянтами, имеющими определенные свойства;
- последовательность и временные рамки протекания отдельных стадий процесса;
- распределение влаги в агрегатах флокуляции по формам её связи с поверхностью и макромолекулами флокулянтов;
- закономерности изменения влажности агрегатов при внешнем механическом воздействии;

- характеристики прочности агрегатов в зависимости от свойств и количественного соотношения компонентов, составляющих структуру;
- устойчивость агрегатов в различных динамических условиях.

Неясность в понимании отдельных вопросов флокуляции существенно затрудняет возможность управления процессами флокуляционного кондиционирования суспензий и последующего их разделения. В результате на практике часто не обеспечиваются необходимые значения технологических показателей разделения суспензий, что приводит к неоправданному увеличению расхода флокулянтов, снижению производительности оборудования водно-шламового цикла, увеличению содержания твёрдой фазы в оборотной воде предприятий и получению обезвоженных твёрдых продуктов с излишней влажностью. Также существующие методы оценки эффективности применения флокулянтов в некоторых процессах не позволяют оценить структурно-механические свойства образующихся осадков и непосредственно рассчитать эффективные условия их образования и параметры режимов работы оборудования для обезвоживания суспензий. В связи с этими обстоятельствами затрудняется прогнозирование результатов указанных процессов.

Таким образом, научная проблема заключается в развитии теории поверхностных взаимодействий в дисперсных системах, содержащих водную дисперсионную среду, частицы твёрдой фазы и макромолекулы полимера, в том числе выявлении количественных закономерностей этих взаимодействий. С этой точки зрения представляют интерес процессы образования и разрушения агрегатов частиц с участием полимеров, поскольку для эффективного разделения суспензий необходимо создать благоприятные условия образования и сохранения агрегатов. В настоящей работе эти агрегаты, а также их совокупности, рассматриваются как структурированные системы, в которых частицы твёрдой фазы, дисперсионная среда и макромолекулы полимера расположены в определённом порядке. К ним применен известный из литературы термин "флокуляционные структуры" (ФС). Информация о закономерностях образования и разрушения ФС необходима для создания благоприятных условий осуществления процессов взаимодействия суспензий с флокулянтами, их последующего транспортирования и разделения твердой и жидкой фаз. На основании указанных закономерностей обеспечивается возможность решения практических задач по прогнозированию условий и

результатов применения флокулянтов в технологических процессах разделения минеральных суспензий.

Актуальность темы работы обусловлена необходимостью развития теории поверхностных взаимодействий в дисперсных системах с жидкой дисперсионной средой, твёрдой дисперсной фазой и водорастворимым полимером. Это, в свою очередь, необходимо для эффективного осуществления разделения твёрдой и жидкой фаз суспензий в различных технологических процессах. Для ФС, в отличие от коагуляционных структур, механизм образования, статические и динамические характеристики, характер деструкции, определяются не только взаимодействием между отдельными частицами, но также характером взаимодействия частиц с макромолекулами полимера. В настоящей работе для решения задач по развитию теории взаимодействия компонентов ФС применены методы и подходы физико-химической механики, изучающей влияние внешних механических воздействий на образование, деформацию и разрушение структурированных дисперсных систем с учётом поверхностных взаимодействий в этих системах.

Значение решения указанной научной проблемы для переработки минерального сырья связано с высокой ресурсо- и энергоёмкостью водно-шламовых систем обогатительных фабрик (ОФ). Например, углеобогатительные предприятия потребляют в среднем 3-4 м³ воды на 1 т рядового угля, то есть объёмный расход воды может составлять 1000-3000 м³/ч и более, и это обуславливает необходимость применения флокулянтов в весьма значительном количестве. Поэтому для обеспечения стабильной и эффективной работы водно-шламовых систем ОФ требуется научно обоснованное решение задач по рациональному применению флокулянтов в процессах регенерации загрязнённой воды и обезвоживания продуктов обогащения. В настоящей работе закономерности образования и разрушения ФС рассмотрены, в основном, на примере суспензий продуктов обогащения углей, а также некоторых других минералов.

Цель работы: развитие теории поверхностных взаимодействий в дисперсных системах на основе установления новых закономерностей образования и разрушения ФС тонкодисперсных продуктов обогащения углей для повышения эффективности технологических процессов: кондиционирования суспензий тонкодисперсных продуктов обогащения углей флокулянтами; транспортирования сфлокулированных суспензий и их разделения на твёрдую и жидкую фазы.

Идея работы: использование физико-химических закономерностей поверхностных взаимодействий в системах с жидкой дисперсионной средой и твёрдой дисперсной фазой: между частицами и частиц с полимером для определения механизмов и параметров процессов образования и разрушения ФС.

Основные задачи исследований:

- анализ физико-химических свойств поверхности минеральных компонентов дисперсных систем и современных представлений о закономерностях образования, свойствах и методах исследования ФС;
- выявление условий взаимодействия минеральных частиц и различных водорастворимых флокулянтов на основе расчёта потенциальной энергии взаимодействия этих объектов для определения принципиальной возможности флокуляции суспензий различных минералов, в том числе углей, водорастворимыми полимерами с известными свойствами;
- выявление кинетических закономерностей выделения влаги из ФС при неразрушающих механических воздействиях;
- выявление механизма разрушения и определение количественных характеристик прочности флокул при механическом воздействии для установления условий, позволяющих обеспечить сохранение структуры флокул;
- разработка методического подхода к определению условий эффективного применения флокулянтов в процессах обезвоживания суспензий с учётом структурно-механических и фильтрационных характеристик осадков, образующихся при удалении свободной влаги;
- построение развитой теории образования и разрушения флокуляционных структур тонкодисперсных продуктов обогащения углей с учётом вновь выявленных закономерностей.

Объект исследований – поверхностные взаимодействия в ФС тонкодисперсных минеральных суспензий, в том числе продуктов обогащения углей.

Методы исследований:

- численные эксперименты по определению значения энергии и силы взаимодействия минеральных частиц с макромолекулами флокулянтов;
- ситовый анализ, седиментация и лазерная дифракция для определения гранулометрического состава твёрдой фазы суспензий исследованных продуктов;

- определение электрокинетического потенциала частиц твёрдой фазы (ζ -потенциала) методами электрофореза и потенциала течения;
- оптическая микроскопия для определения структуры флокул;
- реологические исследования на вискозиметре в ротационном (для суспензий) и вибрационном (для осадков) режимах;
- определение предельного статического напряжения сдвига для осадков на специальной вибрационной установке;
- обезвоживание суспензий фильтрованием под вакуумом, под давлением и механическим отжимом на лабораторных стендах для определения констант фильтрования, влажности осадков и удельной производительности фильтровального оборудования по сухому осадку;
- методы математической статистики для обработки результатов исследований.

Основные положения, выносимые на защиту.

1) Возможность образования флокуляционных структур в тонкодисперсных минеральных суспензиях при действии водорастворимых полимеров и селективно-флокуляционного разделения минеральных компонентов суспензий оценивается на основе расчета потенциальной энергии, учитывающего электростатическую, молекулярную и гидрофобную составляющие при взаимодействии минеральной частицы и макромолекулы полимера:

- при наличии потенциального барьера высотой не менее $(10-15)kT$ и дальнего потенциального минимума глубиной менее $(1-2)kT$, (где k – постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T – абсолютная температура, К) если расчётное количество макромолекул полимера на одну частицу данного диаметра меньше 1, то флокуляция твёрдой фазы затруднена;

- при отсутствии потенциального барьера и расчётном количестве макромолекул полимера на одну частицу данного диаметра свыше 1 флокуляция твёрдой фазы беспрепятственно происходит в области ближнего потенциального минимума.

Селективное разделение системы, содержащей не менее двух минеральных компонентов, возможно, если для одного из них взаимодействие с данным полимером удовлетворяет первому условию, а для другого – второму условию.

2) Выделение влаги из флокуляционных структур тонкодисперсных минеральных частиц при неразрушающих механических воздействиях в процессе движения суспензии по криволинейной траектории описывается кинетическим уравнением, выведенным на основе закономерностей течения жидкости в

капиллярно-пористых системах, при этом зависимость влажности структуры от времени воздействия является монотонно убывающей экспоненциальной функцией с горизонтальной асимптотой.

3) Сохранность флокуляционных структур (ФС) суспензий тонкодисперсных угольных частиц в процессах перемешивания и транспортирования определяется исходя из величины предельного динамического напряжения сдвига, возрастающего с увеличением расхода флокулянта и асимптотически убывающего с увеличением диаметра частиц. Для угольных частиц крупностью свыше 10-15 мкм с увеличением расхода анионоактивного флокулянта от 25 до 300 г/т предельное динамическое напряжение сдвига линейно возрастает от 0,5 до 3,5 Па. Это позволяет определить параметры течения суспензий, обеспечивающие сохранность ФС.

4) Параметры рационального режима обезвоживания суспензий на ленточном фильтр-прессе с применением комбинации анионоактивного и катионоактивного флокулянтов устанавливаются экспериментально-расчётным путём, заключающемся в следующем.

- Критерием рационального реагентного режима является достижение минимального возможного значения удельного объёмного сопротивления осадка (α_0), обобщенно характеризующего способность суспензии к разделению фильтрованием.

- Полученное минимальное значение α_0 используется для расчётного определения скорости движения лент фильтр-пресса, обеспечивающей эффективный режим работы, при заданных значениях объёмного расхода исходной суспензии и содержания в ней твёрдой фазы. Для этого используется расчётное уравнение, выведенное на основе кинетической зависимости гидростатического давления от времени процесса, описываемой функцией, монотонно убывающей пропорционально корню квадратному из времени.

Научная новизна работы заключается в развитии теории образования и разрушения ФС на основе определения энергии и сил поверхностных взаимодействий в дисперсных системах с жидкой дисперсионной средой, твёрдой дисперсной фазой и макромолекулами полимерного флокулянта.

1) Предложен методический подход, позволяющий оценить принципиальную возможность флокуляции, в том числе селективной, минеральных частиц водорастворимыми полимерами с учётом комплекса поверхностных свойств, крупности частиц, концентрации твёрдой фазы и полимера в системе,

закрывающийся в аналитическом определении характера зависимости потенциальной энергии взаимодействия частицы с полимером и расчёте количества макромолекул, взаимодействующих с одной частицей, что создаёт условия для образования связи между частицами и формирования ФС.

2) На основании данных теоретических расчётов и эксперимента показано, что частицы суспензии крупностью свыше 1 мкм образуют флоккулы по ортокинетическому варианту в течение нескольких секунд, а частицы субмикронной крупности флокулируются по перикинетическому варианту в течение 400-600 секунд.

3) На основании экспериментальных данных выявлены особенности строения флоккул, образующихся по ортокинетическому и перикинетическому вариантам, заключающиеся в том, что первые состоят из нескольких частиц крупностью свыше 1 мкм, связанных мостиками из макромолекул полимеров. Для вторых характерно закрепление частиц субмикронной крупности на одной макромолекуле.

4) Установлены кинетические закономерности выделения влаги из ФС при неразрушающих механических воздействиях: с течением времени влажность структуры экспоненциально убывает, причём данная зависимость имеет горизонтальную асимптоту.

5) Выявлен механизм разрушения и определены количественные характеристики прочности ФС при сдвиге, заключающиеся в следующем. С увеличением напряжения сдвига количество точек контакта макромолекулы полимера с поверхностью частицы твёрдой фазы уменьшается, и в состоянии предельного напряжения структуры сокращается до одной, причём значение силы притяжения для одного контакта составляет ориентировочно 1,5 пН. На примере угольного флотационного концентрата расчётным и экспериментальным способами показано, что при увеличении расхода анионоактивного флокулянта от 25 до 300 г/т предельное динамическое напряжение сдвига возрастает линейно и составляет 0,5-3,5 Па.

6) Установлено, что в процессе обезвоживания минеральных суспензий под действием переменного гидростатического давления с применением комбинации анионоактивного и катионоактивного флокулянтов зависимость удельного сопротивления осадка (α_0) от доли каждого из них и суммарного расхода имеет минимум, который указывает на рациональный реагентный режим данного процесса.

7) Установлено, что в процессе обезвоживания минеральных суспензий дренированием с применением флокулянтов гидростатическое давление монотонно убывает пропорционально квадратному корню из времени. На этом основании выведено уравнение, связывающее производительность ленточных фильтр-прессов по твёрдой фазе, свойства обезвоживаемой суспензии и скорость движения лент.

Достоверность результатов работы обоснована корректностью поставленных задач, непротиворечивостью полученных результатов и выводов; проверкой теоретических положений результатами экспериментальных исследований; соответствием теоретических результатов полученным экспериментальным данным; применением методов математической статистики для обработки полученных экспериментальных данных.

Практическое значение работы заключается в использовании выявленных теоретических закономерностей для прогнозирования результатов применения флокулянтов в процессах разделения суспензий, обоснования и разработки рекомендаций по совершенствованию технологий обезвоживания тонкодисперсных продуктов обогащения углей с применением флокулянтов.

1) На основе результатов теоретических и экспериментальных исследований разработаны рекомендации по новой технологии обезвоживания суспензий низкозольных угольных продуктов (концентрата и промежуточного продукта флотации) на ленточных фильтр-прессах. Эта технология была освоена на ОФ "Нерюнгринская" в 1999-2001 гг. По сравнению с действовавшей ранее на ОФ технологией обезвоживания концентрата и промежуточного продукта флотацией фильтрованием под вакуумом, на ленточных фильтр-прессах при примерно одинаковой по сравнению с дисковыми вакуум-фильтрами степени обезвоживания осадка обеспечивается получение практически чистого фильтрата, что исключает необходимость направления последнего на повторную флотацию, а также обуславливает снижение потерь флотационного концентрата с фильтратом ориентировочно на 10-15 %. Полученные в результате испытаний данные по производительности фильтров по твёрдой фазе не противоречат рассчитанным теоретически. Названная технология совершенствовалась в период 2001-2004 гг. и действует по настоящее время (справка ОФ "Нерюнгринская" от 25.09.2019 г.).

2) На основе результатов экспериментальных исследований разработаны предложения по совершенствованию технологии обезвоживания отходов флотации ЦОФ "Печорская" на ленточных фильтр-прессах. В результате на ЦОФ "Печорская"

в период 2004-2005 гг. благодаря улучшению реагентного режима достигнуто снижение расхода флокулянтов на 17 % и повышение производительности ленточных фильтр-прессов по твёрдой фазе на 13 %.

3) На основании результатов теоретических и экспериментальных исследований показана возможность обогащения шлама ОФ "Распадская" селективной флокуляцией.

4) Результаты исследований использованы в учебном процессе МГТУ им. Г.И. Носова, что оформлено соответствующим актом, и НИТУ МИСиС.

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач исследований; теоретическом анализе проблемы; выявлении новых закономерностей процессов образования и разрушения ФС; выполнении экспериментальных исследований и обработке полученных данных; участии в разработке рекомендаций по технологиям обезвоживания продуктов обогащения на действующих предприятиях.

Апробация работы. Основные результаты и положения работы докладывались на: Международном симпозиуме "Modern Process for Waste Treatment water and Sludge Dewatering" (г. Москва, 3-5 апреля 2001 г.); XV Международном конгрессе по обогащению углей (г. Пекин, 17-19 октября 2006 г.); XII Международной конференции "Mineral Processing Technology-2011" (20-22 октября 2011 г., г. Удайпур, Индия); III конгрессе обогатителей стран СНГ (г. Москва, март 2001 г.); VI конгрессе обогатителей стран СНГ (г. Москва, март 2007 г.); IX конгрессе обогатителей стран СНГ (г. Москва, февраль 2013 г.); научных симпозиумах "Неделя горняка" (г. Москва, 2001, 2003, 2006, 2010, 2011, 2015, 2016, 2017, 2018 гг.); научном симпозиуме "Плаксинские чтения" (г. Верхняя Пышма, 2011 г.); научном семинаре кафедры коллоидной химии МГУ (г. Москва, 2004 г.); заседаниях учёного совета ИОТТ (г. Люберцы, 2004-2013 гг.); научных семинарах в ИПКОН РАН (г. Москва, 2012, 2013, 2017, 2019 гг.); 3-м Всероссийском семинаре "Физикохимия поверхностей и наноразмерных систем" (г. Москва, 2-3 февраля 2011 г.).

Публикации. Основные результаты исследований опубликованы в 22 статьях в изданиях, рекомендованных ВАК, 3 патентах, 1 учебном пособии.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и приложений; содержит 229 страниц машинописного текста, 81 рисунок, 8 таблиц и список использованных источников из 232 наименований.

Работа была выполнена в ИПКОН РАН.

Автор глубоко признателен научному консультанту, доктору технических наук А.А. Лавриненко за постоянную поддержку и консультации на всех этапах работы.

Автор выражает благодарность: коллективу лаборатории комплексной переработки нетрадиционного минерального сырья ИПКОН РАН; д.т.н. Б.И. Линёву, профессору, д.т.н. Ю.Б. Рубинштейну; профессору, д.т.н. Ю.Н. Бочкову; профессору, д.т.н. В.Е. Вигдергаузу; профессору, д.ф.-м.н. Ю.П. Гупало; профессору, д.х.н. Ф.И. Лобанову; д.т.н. С.А. Эпштейн; к.т.н. Э.А. Шрадер; к.т.н. И.В. Куниловой; к.т.н. А.Б. Палкину; к.х.н. О.В. Яровой; к.т.н. А.В. Засядько; к.т.н. Ф.А. Панфилову; к.т.н. П.Ф. Панфилову; к.т.н. Ю.В. Гутину; к.т.н. Г.Б. Векслеру; к.т.н. В.И. Новаку; инж. Е.К. Самойловой и многим другим специалистам.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Перспективность применения флокулянтов для повышения эффективности процессов разделения минеральных суспензий признана научным сообществом со второй половины XX века. В развитие теории и практики действия реагентов, в том числе полимеров, на дисперсные системы большой вклад внесли работы: П.А. Ребиндера, Б.В. Дерягина, Л.Д. Ландау и Н.Б. Урьева по коллоидной химии и физико-химической механике дисперсных систем; В.А. Чантурии, В.Е. Вигдергауза, А.А. Лавриненко, Ю.Б. Рубинштейна, И.Х. Дебердеева, П.М. Соложенкина, В.Д. Самыгина, В.И. Мелик-Гайказяна, Р.-Х. Юна и других по физико-химическим закономерностям взаимодействий частиц и реагентов в тонкодисперсных минеральных суспензиях; И.А. Якубовича, М.А. Борца, Ю.П. Гупало, В.П. Неберы, Ю.Н. Бочкова, Ф.И. Лобанова, Н.Н. Рулёва, Дж. Грегори, Я. Оцубо и других по закономерностям флокуляции минеральных суспензий.

В то же время недостаточно изучены: принципиальная возможность и особенности образования флокул в зависимости от поверхностных свойств частиц твёрдой фазы и макромолекул полимера, а также их содержания в дисперсной системе; влажность и прочность ФС как в статических, так и в динамических условиях, то есть параметры, определяющие эффективность флокуляции дисперсных систем и разделения твердой и жидкой фаз. Решение этих задач возможно на основе общего теоретического подхода, заключающегося в определении параметров поверхностных взаимодействий в дисперсных системах, содержащих жидкую дисперсионную среду, твёрдую дисперсную фазу и макромолекулы водорастворимого полимера. Это, в свою очередь, позволит создать

условия для аналитического определения показателей режимов кондиционирования суспензий флокулянтами, транспортирования и последующего разделения суспензий на твёрдую и жидкую фазы.

Образование ФС

Вплоть до настоящего времени преобладает эмпирический подход к оценке возможности образования ФС в суспензиях. Классическая теория ДЛФО применяется для оценки взаимодействия между частицами; в последнее время получает распространение расширенная теория ДЛФО, которая учитывает не только электростатическое и молекулярное, но и гидрофобное взаимодействие объектов дисперсной фазы. Как классическую, так и расширенную теорию ДЛФО применяют при рассмотрении взаимодействий в системах "частица-частица" или "частица-пузырёк газа" с жидкой дисперсионной средой. В то же время сведения, содержащиеся в литературе, дают основание полагать, что эти теории могут быть применены также для системы "частица-макромолекула полимера". Этому благоприятствует универсальность теории ДЛФО, в особенности расширенной, заключающаяся в том, что поверхностные свойства любого объекта, в том числе макромолекулы полимера, выражаются посредством известного набора параметров, определяемых экспериментальным или расчётным путём.

В настоящей работе предложено определение возможности образования ФС исходя из закономерностей взаимодействия минеральных частиц с макромолекулами флокулянта на основании расширенной теории ДЛФО, которая позволяет количественно оценить энергию взаимодействия объектов дисперсной фазы в зависимости от расстояния между ними h с учётом комплекса их поверхностных характеристик и свойств дисперсионной среды. Суммарная потенциальная энергия взаимодействия двух объектов U выражается следующим уравнением:

$$U = U_E + U_M + U_H = \frac{\pi \varepsilon_0 \varepsilon r_1 r_2 (\varphi_1^2 + \varphi_2^2)}{r_1 + r_2} \cdot \left(\frac{2\varphi_1 \varphi_2}{\varphi_1^2 + \varphi_2^2} \ln \left(\frac{1 + e^{-\kappa h}}{1 - e^{-\kappa h}} \right) + \ln(1 - e^{-2\kappa h}) \right) - \frac{A_{123}^* r_1 r_2}{6h(r_1 + r_2)} - \frac{K_H r_1 r_2}{6h(r_1 + r_2)}, \quad (1)$$

где: U_E , U_M и U_H – соответственно электростатическая, молекулярная и гидрофобная составляющие потенциальной энергии взаимодействия объектов дисперсной фазы, Дж;

ε_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость, Ф/м;

ε – относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды;

r_1, r_2 – радиусы объектов (1) и (2) соответственно, м;

φ_1, φ_2 – потенциалы поверхностей соответствующих объектов, В;

A_{123}^* – константа Гамакера для взаимодействия двух объектов различной природы (индексы 1 и 2) через прослойку дисперсионной среды (индекс 3), Дж;

K_H – константа гидрофобного взаимодействия, Дж;

κ – параметр Дебая, м^{-1} .

На основании результатов расчётов энергии взаимодействия минеральных частиц различной природы (глин, углей и сульфидных минералов) и статистического клубка полимерного флокулянта, с учётом известных сведений об энергетических закономерностях межчастичных взаимодействий и характеру потенциальных кривых установлено, что возможны следующие варианты потенциальных кривых взаимодействия частицы и полимера (рисунок 1).

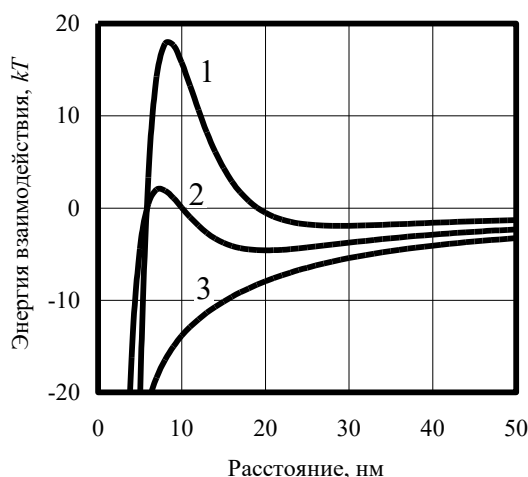


Рисунок 1 – Потенциальные кривые взаимодействия анионоактивного полиакриламидного флокулянта с минеральными частицами

Кривая (1): при высоте потенциального барьера более $(10-15)kT$ и ординате дальнего потенциального минимума менее $(1-2)kT$ система агрегативно устойчива, поскольку макромолекулы флокулянта не могут преодолеть потенциальный барьер и не фиксируются в области дальнего минимума, а проскальзывают относительно частиц твёрдой фазы вследствие броуновского движения. Следовательно, в данном случае флокуляция частиц по мостиковому механизму затруднена. Результаты расчётов свидетельствуют, что наличие потенциального барьера указанной высоты возможно для случаев взаимодействия отрицательно заряженных частиц с абсолютной величиной электрокинетического потенциала порядка 40-45 мВ и более с анионоактивными флокулянтами, величина молекулярной массы (M_{Φ}) которых

составляет не менее 10^7 кг/кмоль, а доля отрицательно заряженных функциональных групп ν – не менее 50 %. Для флокулянтов с бóльшими значениями $M_{\text{ф}}$ и ν потенциальный барьер высотой более $(10-15)kT$ возникает при взаимодействии с частицами, имеющими более низкую абсолютную величину электрокинетического потенциала (порядка 30-40 мВ).

Кривая (2): в случае наличия невысокого потенциального барьера и дальнего потенциального минимума с глубиной больше $(1-2)kT$ и абсциссой порядка 10-30 нм вполне возможна фиксация макромолекулы полимера в данной области и образование мостиковых связей между частицами твёрдой фазы. Такое взаимодействие характерно для отрицательно заряженных частиц с абсолютной величиной электрокинетического потенциала порядка 30-40 мВ и анионоактивных флокулянтов с молекулярной массой свыше 10^7 кг/кмоль и долей отрицательно заряженных функциональных групп примерно 30-50 %.

Кривая (3): отсутствие потенциального барьера свидетельствует об агрегативной неустойчивости системы. Частицы твёрдой фазы и макромолекулы полимера могут сближаться на расстояние порядка нескольких ангстрем.

Поскольку даже расширенная теория ДЛФО не учитывает концентрацию твёрдой фазы и полимера в дисперсионной среде, то в настоящей работе предложено уравнение, позволяющее рассчитать количество макромолекул полимера, взаимодействующих с частицей твёрдой фазы суспензии ($n_{\text{М}}$), в зависимости от концентрации и диаметра частиц, а также расхода флокулянта.

Рассматривается система, включающая дисперсионную среду, сферические частицы твёрдой фазы диаметром $d_{\text{ч}} \geq 1$ мкм, и макромолекулы полимера, равномерно распределённые в объёме суспензии. В этом случае, при известных значениях удельного расхода полимера $d_{\text{ф}}$, его молекулярной массы $M_{\text{ф}}$, диаметра статистического клубка d_2 , содержания твёрдой фазы в суспензии $C_{\text{Т}}$, плотности твёрдой фазы $\rho_{\text{Т}}$, минимальный диаметр частиц (δ), участвующих в процессе ортокинетической флокуляции, определяется исходя из условия: расчётное количество макромолекул полимера на одну частицу ($n_{\text{М}}$) – не менее 1, следующим образом:

$$\delta = \frac{\sqrt{36A^2d_2^4 - 6Ad_2(8Ad_2^2 - 1)}}{6Ad_2} - d_2 \quad (2)$$

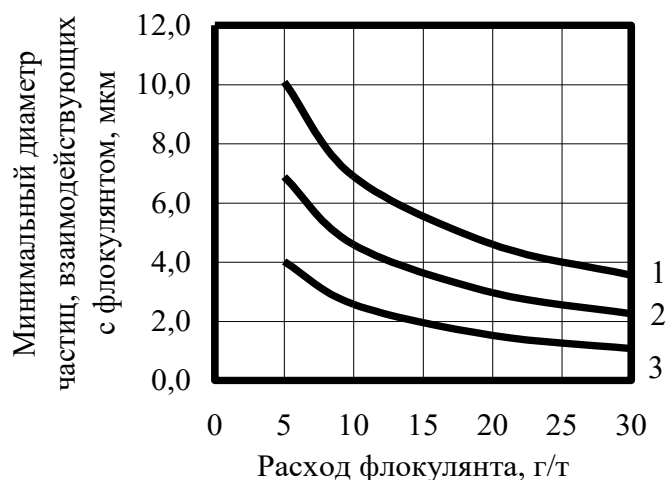
где:

$$A = 10^{-3} \frac{\pi}{6} d_{\Phi} C_T N_A \frac{1}{M_{\Phi}} \quad (3)$$

где: N_A – число Авогадро ($6 \cdot 10^{23}$ 1/моль).

В данном случае не рассматриваются частицы субмикронной крупности, поскольку их взаимодействие с флокулянтom осуществляется по перикинетическому варианту. Также на основании уравнения (2) возможно выразить значение n_M через d_{Φ} .

В качестве примера на рисунке 2 показана зависимость значения δ от расхода флокулянта с $M_{\Phi}=10^7$ кг/кмоль, d_{Φ} в пределах от 5 до 30 г/т при изменении C_T от 10 до 50 кг/м³. Полученные данные свидетельствуют о том, что в рассматриваемом диапазоне значений d_{Φ} макромолекулы флокулянта (при условии равномерного распределения в объёме суспензии) могут взаимодействовать с частицами, имеющими диаметр не менее 1-10 мкм. Это даёт возможность выбрать расход флокулянта в процессе селективного разделения таким образом, чтобы на одну частицу с диаметром меньше определенного значения приходилось бы менее одной макромолекулы, следовательно, флокуляция таких частиц была бы затруднена.



1 – $C_T=10$ кг/м³; 2 – $C_T=20$ кг/м³; 3 – $C_T=50$ кг/м³

Рисунок 2 – Зависимость минимального диаметра угольных частиц, взаимодействующих с флокулянтom ($M_{\Phi}=10^7$ кг/кмоль), от его расхода

Для проверки разработанных теоретических положений были выполнены численные эксперименты по определению возможности разделения селективной флокуляцией систем из двух минеральных компонентов различной природы. Расчётом установлено, что суспензия, содержащая частицы гематита и кварца, может быть селективно разделена с применением сильных анионоактивных флокулянтов. Это обусловлено тем, что частицы гематита флокулируются

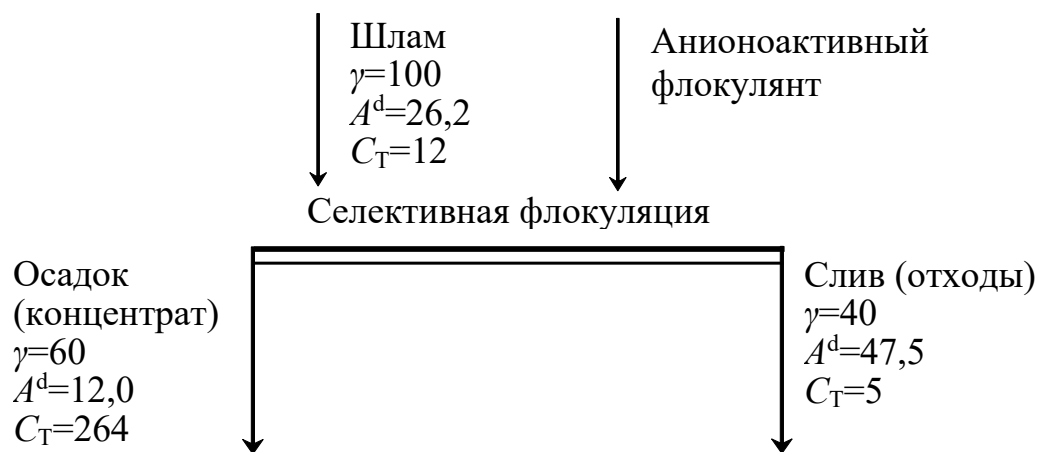
беспрепятственно, поскольку в нейтральной среде абсолютная величина электрокинетического потенциала не превышает 10 мВ, и при взаимодействии с любыми анионоактивными флокулянтами потенциальный барьер отсутствует. В то же время взаимодействие частиц кварца с макромолекулами полимера затруднено, поскольку в нейтральной среде электрокинетический потенциал частиц составляет примерно $-(50 \div 60)$ мВ. Это приводит к возникновению потенциального барьера, высота которого для сильных анионоактивных флокулянтов превышает $10 kT$. Эти результаты расчётов не противоречат известным литературным данным экспериментальных исследований, свидетельствующим о возможности разделения названных минералов селективной флокуляцией.

Разработанные теоретические положения также подтверждены результатами экспериментальных исследований по селективному разделению угольных шламов с применением анионоактивных производных полиакриламида. Установлено, что шлам ОФ "Распадская" может быть эффективно разделён на угольную и породную фракции при расходе полимера порядка 20-30 г/т. Это обусловлено существенными различиями физико-химических свойств названных фракций.

- Электрокинетический потенциал частиц породной фракции составляет $-(35 \div 40)$ мВ против $-(8 \div 12)$ мВ для угольной фракции. В результате при добавлении к исследованной суспензии сильного анионоактивного флокулянта угольная фракция беспрепятственно агрегируется за счёт образования мостиковых связей между частицами, а породная фракция практически не взаимодействует с флокулянтом вследствие наличия потенциального барьера высотой порядка $10 kT$.

- Крупность частиц угольной фракции составляет не менее 20 мкм, породной – не более 10 мкм, следовательно, при выбранном расходе флокулянта на одну частицу породной фракции приходится менее одной макромолекулы полимера.

Результаты разделения шлама ОФ "Распадская" с применением флокулянта по данным лабораторных исследований представлены на рисунке 3.



γ – выход, %; A^d – зольность, %; C_T – содержание твёрдой фазы, кг/м³

Рисунок 3 – Качественно-количественная схема разделения шлама ОФ "Распадская" селективной флокуляцией по данным лабораторных исследований

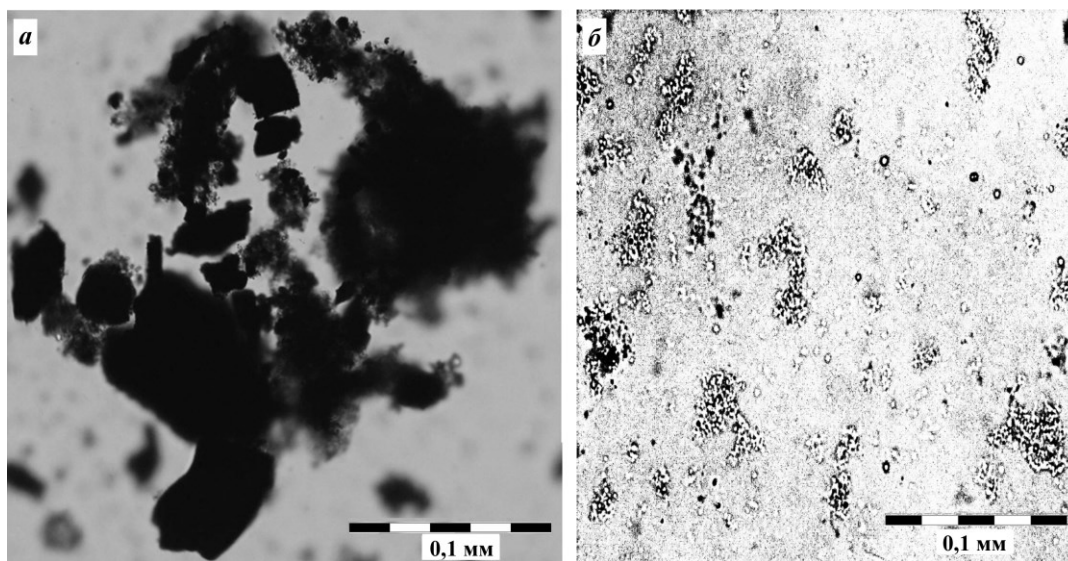
В промышленных условиях на ОФ "Распадская" из исходного шлама с содержанием твёрдой фазы 12-36 кг/м³ и её зольности 18-28 % при расходе анионоактивного флокулянта 30-36 г/т получают концентрат с зольностью 10-15 % и отходы с зольностью 63-83 %. Данные по зольности концентрата и расходу флокулянта не противоречат результатам лабораторных исследований. Тем самым подтверждается возможность обогащения угольного шлама селективной флокуляцией на ОФ "Распадская".

При этом, согласно литературным данным, обогащение данного шлама флотацией неэффективно вследствие низкой селективности разделения: зольность концентрата составляет всего 20-24 %; отходов – не более 28-30 %; значение коэффициента селективности по Трушлевичу – не более 7 % против 48 % при обогащении с применением флокулянта. Таким образом, выполненные теоретические расчёты и экспериментальные исследования показали возможность обогащения шлама ОФ "Распадская" селективной флокуляцией.

Исследования кинетики образования ФС были выполнены для уточнения временных рамок и порядка протекания ортокинетического и перикинетического вариантов флокуляции. По первому варианту, взаимное перемещение частиц твёрдой фазы и макромолекул полимера определяется конвективным массопереносом; характерная крупность частиц – свыше 1 мкм. По второму варианту определяющим является броуновское движение; крупность частиц – менее 1 мкм. Наличие в твёрдой фазе исследованных продуктов обогащения углей частиц крупностью от сотен нанометров до сотен микрон даёт основание предположить возможность протекания как ортокинетического, так и перикинетического

процессов. Вплоть до настоящего времени вопросы о временных рамках и последовательности протекания этих процессов в полидисперсных суспензиях являются дискуссионными. Так, согласно мнению М. Юзы и ряда других авторов, вначале протекает перикинетический процесс, а затем – ортокинетический. Сведения, содержащиеся в работах Дж. Грегори, дают основание полагать, что ортокинетический процесс протекает быстрее перикинетического. Выполненные в настоящей работе экспериментальные исследования (на примере отходов флотации углей) показали, что частицы крупностью свыше 1 мкм образуют агрегаты по ортокинетическому варианту в течение нескольких первых секунд, а субмикронные – по перикинетическому варианту в течение 400-600 с. Полученные экспериментальные данные по порядку величины не противоречат результатам расчётов, выполненных исходя из гранулометрического состава исследованных отходов флотации по известным кинетическим уравнениям. Также были выявлены особенности строения флокул, образующихся по названным вариантам:

- агрегаты ортокинетического процесса состоят из нескольких частиц, связанных мостиками из макромолекул полимера (рисунок 4, а);



а – ортокинетической флокуляции; *б* – перикинетической флокуляции

Рисунок 4 – Микрофотографии флокул

- агрегаты частиц субмикронной крупности; их вид, представленный рисунке 4, б, соответствует известным из литературы представлениям о закреплении нескольких частиц субмикронной крупности на одной макромолекуле полимера.

Анализ приведенных данных позволяет сделать вывод о том, что наличие в отходах флотации субмикронных глинистых частиц, имеющих отрицательный

поверхностный заряд (ζ порядка -30 мВ), флокулирующихся в течение 400-600 с, затрудняет последующее обезвоживание суспензии. Для уменьшения поверхностного заряда таких частиц в настоящей работе были выполнены исследования по применению коагулянтов перед подачей анионоактивного флокулянта. Результаты экспериментальных исследований показали, что добавление к суспензии отходов флотации коагулянтов перед подачей флокулянтов существенно снижает α_0 : так, применение $Al_2(SO_4)_3$ позволило уменьшить значение α_0 в среднем в 2,5 раза, а применение гетерокоагулянта, содержащего коллоидные частицы Al_2O_3 и SiO_2 – в среднем в 4 раза по сравнению с опытами без применения коагулянтов при одинаковом расходе с $Al_2(SO_4)_3$. Следовательно, предпочтительнее применение гетерокоагулянта, поскольку его частицы легче преодолевают отталкивание катионов диффузной части двойного электрического слоя по сравнению с ионами Al^{3+} , образующимися при диссоциации коагулянта-электролита $Al_2(SO_4)_3$, благодаря большей кинетической энергии.

Таким образом, разработанный подход дает возможность прогнозирования результата взаимодействия минеральных частиц, имеющих различный диаметр, с полимерными флокулянтами, причём определяется область взаимодействия (ближний или дальний потенциальный минимум). Это, в свою очередь, позволяет аналитически определить возможность разделения минералов селективной флокуляцией. Также создается возможность установления пределов крупности классов частиц, участвующих в процессе флокуляции, в зависимости от содержания твёрдой фазы и полимера в системе.

На основании разработанного подхода получены новые данные об энергии взаимодействия минеральных частиц с флокулянтами и о возможности разделения селективной флокуляцией систем, содержащих не менее двух твёрдых минеральных компонентов, различающихся между собой по физико-химическим характеристикам.

2. Закономерности выделения влаги из ФС при неразрушающих механических воздействиях

Согласно литературным данным, при образовании ФС в их состав включается определенное количество воды. Влажность ФС является одним из важнейших параметров, характеризующих их функционирование, и оказывает значительное влияние на результаты разделения суспензий с применением флокулянтов. Существующие в настоящее время теоретические взгляды не дают

вполне ясного представления о распределении влаги в ФС по формам её связи с поверхностью твёрдой фазы и макромолекулами флокулянта, а также кинетики ее удаления из ФС при механических воздействиях.

В работе был выполнен расчёт для оценки распределения влаги в ФС, образованных по ортокинетическому варианту. Это обусловлено тем, что в продуктах обогащения углей частицы крупностью свыше 1 мкм составляют не менее 90 % (по массе). Расчётом установлено, что доля воды, связанной в гидратных оболочках частиц твердой фазы и макромолекул флокулянта, составляет в общей сложности не более 0,9 % от общего количества воды во флокуле. Следовательно, не менее 99 % воды иммобилизовано в пространстве между частицами твёрдой фазы. Согласно литературным данным, часть этой воды из флокулы может быть удалена под действием неуравновешенной системы сил. При этом флокулы не подвергаются разрушению; имеет место уменьшение их объёма и изменение формы. Этот процесс, получивший наименование "механический синерезис флокул", рассматривается в литературе с точки зрения изменения структуры флокул в процессе получения гранул из твёрдой фазы суспензий, причём кинетические закономерности удаления воды из флокул до настоящего времени не исследованы.

В настоящей работе кинетическая модель процесса удаления влаги разработана на основании следующих предпосылок.

- Флокула имеет сферическую форму и состоит из сферических частиц одинакового диаметра.
- Поток суспензии движется по криволинейной траектории, в результате на флокулы действует неуравновешенная система сил.
- Под действием этой системы сил возникает давление P , обуславливающее деформацию флокулы, вызывающее течение воды в пространстве между частицами, и, как следствие, вытеснение приповерхностных слоёв воды, в результате уменьшается объём и влажность флокулы.
- Флокула рассматривается как капиллярно-пористая система, истечение воды из которой подчиняется закону Дарси; в дифференциальной форме это выражается следующим образом:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r_0^2 \xi P}{\mu l_K} \quad (3)$$

где: V – объём жидкой фазы, м³;

t – время, с;

$r_{\text{э}}$ – эквивалентный радиус капилляра, м;

ξ – коэффициент проницаемости, м²;

μ – вязкость жидкой фазы, Па·с;

$l_{\text{к}}$ – длина капилляра, м.

- Конечная (минимально достижимая) влажность флоккулы $W_{\text{к}}$ определяется характером упаковки частиц твёрдой фазы во флоккуле, плотностью частиц, а также минимальным расстоянием между частицами $h_{\text{к}}$, которое, в свою очередь, зависит от величины потенциальной энергии взаимодействия частиц (U).

Для разработки кинетической модели рассмотрен участок поверхности флоккулы, состоящий из двух соседних частиц диаметром $d_{\text{ч}}$ (рисунок 5).

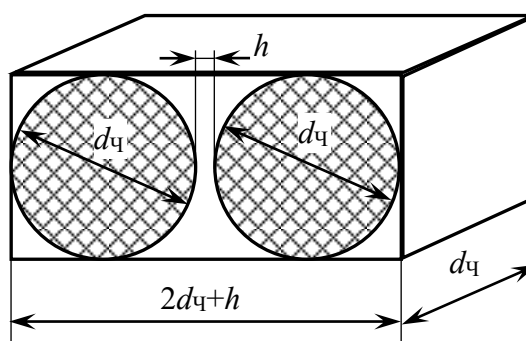


Рисунок 5 – Схема для определения кинетики истечения влаги из флоккулы

В некоторый произвольный момент времени t влажность W , эквивалентный радиус зазора между частицами $r_{\text{э}}$ и общий объём $V_{\text{х}}$ для рассматриваемого участка (рис. 5) выражаются соответственно следующими уравнениями:

$$W = \frac{100\rho_{\text{в}}(2d_{\text{ч}} + h - \frac{\pi d_{\text{ч}}}{3} K_{\text{п}})}{\rho_{\text{в}}(2d_{\text{ч}} + h - \frac{\pi d_{\text{ч}}}{3} K_{\text{п}}) + \frac{\pi d_{\text{ч}}}{3} \rho_{\text{т}} K_{\text{п}}} \quad (4)$$

где: h – расстояние между поверхностями частиц, м;

$\rho_{\text{т}}$ и $\rho_{\text{в}}$ – значения плотности твёрдой фазы и воды соответственно, кг/м³;

$K_{\text{п}}$ – коэффициент, учитывающий увеличение плотности упаковки частиц во флоккуле вследствие полидисперсности и несферичности частиц.

$$r_{\text{э}}^2 = \frac{d_{\text{ч}}}{\pi} (d_{\text{ч}} + h - \frac{\pi d_{\text{ч}}}{3} K_{\text{п}}) \quad (5)$$

$$V_{\text{х}} = d_{\text{ч}}^2 (2d_{\text{ч}} + h) \quad (6)$$

Через малый промежуток времени Δt расстояние между поверхностями частиц уменьшится на величину Δh , тогда за счёт удаления воды из зазора между частицами общий объём рассматриваемого участка уменьшится на величину:

$$\Delta V = d_{\text{ч}}^2 \Delta h \quad (7)$$

При подстановке значения ΔV и $r_{\text{э}}$ в уравнение (3) и интегрировании полученного выражения в пределах от h_0 (начальное значение) до текущего значения, в результате преобразований получается:

$$h = h_{\text{к}} + (h_0 - h_{\text{к}}) e^{-\tilde{A}t} \quad (8)$$

$$W = W_{\text{к}} + (W_0 - W_{\text{к}}) e^{-\tilde{A}t} \quad (9)$$

где: \tilde{A} – экспериментально определяемая величина, зависящая от градиента скорости.

Зависимости, выражаемые уравнениями (8) и (9) – монотонно убывающие с увеличением t , имеют горизонтальные асимптоты (соответственно $h=h_{\text{к}}$ и $W=W_{\text{к}}$). Следует отметить, что величины ξ , $K_{\text{п}}$ и $W_{\text{к}}$ определяются экспериментально.

Лабораторные исследования по определению кинетики механического синерезиса флокул были выполнены на установке, включающей барабан и привод с регулируемой частотой вращения. Значение градиента скорости изменялось в пределах от 3 до 30 1/с. Исследовалась суспензия угольного флотационного концентрата; применялся неионогенный флокулянт с молекулярной массой $1,5 \cdot 10^7$ кг/кмоль. После добавления флокулянта и механической обработки (вращение в барабане с заданной частотой в течение определённого времени) суспензию обезвоживали фильтрованием под вакуумом до прекращения истечения фильтрата, причём величина толщины осадка не превышала 5 мм, что сопоставимо с диаметром флокул. Определяли влажность и удельное объёмное сопротивление осадка α_0 .

Зависимость влажности обезвоженного осадка (в данном случае, по сути, равной влажности флокул) от времени обработки в барабане при минимальном и максимальном исследованных значениях градиента скорости представлена на рисунке 6, причём точками обозначены экспериментальные значения, а кривыми – теоретически рассчитанные.

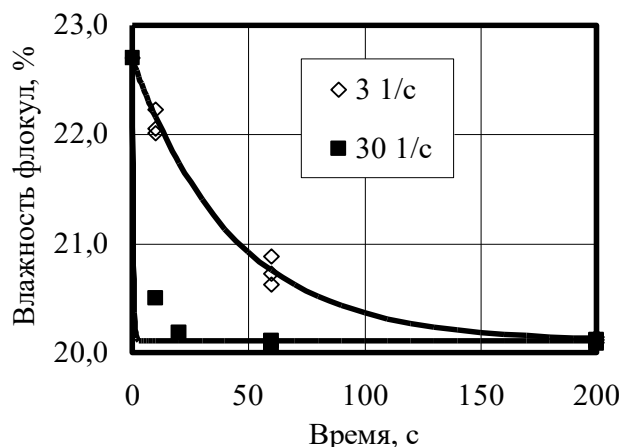


Рисунок 6 – Кинетические кривые механического синерезиса флокул при градиенте скорости 3 и 30 л/с

Анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод о вполне удовлетворительной сходимости теоретических и экспериментальных результатов: для кинетических кривых влажности флокул коэффициент корреляции составил не менее 0,8.

Из представленных данных видно, что при прочих равных условиях время достижения минимальной влажности флокул W_K существенно снижается с увеличением градиента скорости: от 160-180 с при $G=3$ л/с до 6-8 с при $G=30$ л/с.

Значение α_0 при изменении G от 3 до 30 л/с практически не изменялось и составляло $(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{13}$ м⁻². Это указывает на отсутствие деструкции флокул в данном процессе.

Значения величин, входящих в выражения (3) и (4), рассчитанные по экспериментальным данным, составили в среднем: $\zeta=10^{-13}$ м²; $K_{II}=1,4$.

Снижение влажности флотационного концентрата в процессе механического обезвоживания, в свою очередь, позволяет прогнозировать уменьшение расхода топлива на термическую сушку: так, снижение влажности концентрата на 1 % (при влажности поступающего на сушку продукта $W_H=20-30$ %) эквивалентно уменьшению затрат на термическую сушку концентрата примерно на 7-10 % (рисунок 7). При снижении влажности концентрата в среднем на 1,5-2,0 % возможное уменьшение затрат на сушку составит 10-15 %.

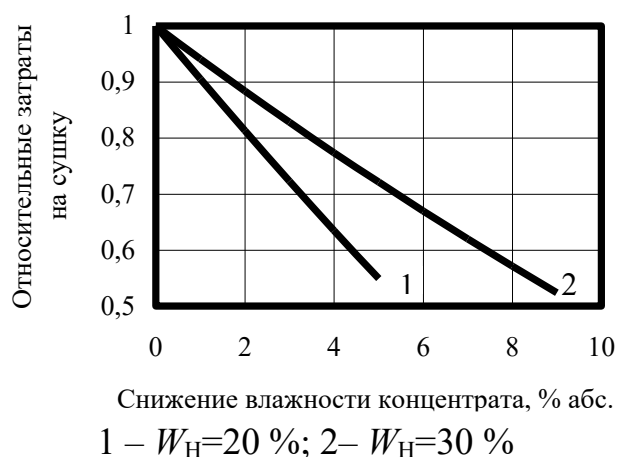


Рисунок 7 – Влияние снижения влажности флотационного концентрата на относительные затраты при его термической сушке

Таким образом, на основании теоретического анализа разработана и экспериментально подтверждена модель, описывающая зависимость влажности ФС от времени при неразрушающих механических воздействиях.

3. Закономерности деструкции флокул

Разрушение флокул под действием сдвига в процессах перемешивания суспензий с флокулянтами и последующего транспортирования является одной из наиболее серьёзных проблем в технологиях разделения суспензий. Современные теоретические представления о механизме этого явления вплоть до настоящего времени не дают возможности определения количественных характеристик прочности ФС в зависимости от свойств частиц твёрдой фазы и флокулянта, а также содержания этих компонентов в системе, что, в свою очередь, позволило бы обеспечивать сохранность флокул в определённых гидродинамических условиях.

Для выявления закономерностей деструкции ФС в настоящей работе рассмотрено состояние предельного напряжения флокулы, характеризующееся равенством внешней силы сдвига и сил притяжения, действующих внутри флокулы.

Поскольку, согласно литературным данным, под действием сдвига расстояние между частицами во флокуле увеличивается до 10^{-7} - 10^{-6} м, то силы взаимодействия между частицами весьма слабые: расчётные значения по теории ДЛФО – порядка 10^{-13} - 10^{-14} Н против $5 \cdot 10^{-11}$ - $5 \cdot 10^{-10}$ Н для системы "полимер-поверхность твёрдой фазы" (по литературным данным). Таким образом, прочность структуры определяется силами взаимодействия полимера с частицей для одного контакта и количеством точек контакта макромолекул с поверхностью (n_k).

Рассмотрим взаимодействие полимера с поверхностью. Применяемые в настоящее время флокулянты, как правило, ионогенные, то есть содержат заряженные функциональные группы. Последние, в свою очередь, притягиваются заряженными функциональными группами поверхности частиц. Даже в случае, когда знак заряда упомянутых групп одинаков, возможно сближение полимера и поверхности на расстояние, сопоставимое со значениями диаметров ионов. В этом случае электростатическая связь осуществляется посредством противоионов адсорбционной части двойного электрического слоя частиц. Расчётом установлено, что при взаимодействии двух однозарядных функциональных групп сила притяжения составляет порядка $(1-2) \cdot 10^{-12}$ Н. На основании этих данных среднее расчётное значение силы притяжения для одного контакта макромолекулы с поверхностью \bar{f} принято равным $1,5 \cdot 10^{-12}$ Н.

При рассмотрении состояния предельного напряжения приняты следующие допущения.

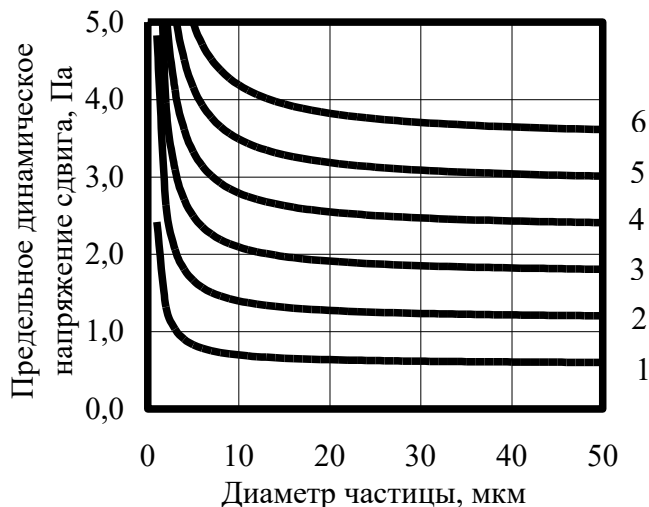
- Величина n_K принимает минимальное возможное значение, равное 1 (в расчёте на одну макромолекулу).
- Величина напряжения сдвига одинакова по всему объёму флокулы. Тогда целесообразно рассматривать систему, состоящую из двух одинаковых сферических частиц диаметром $d_{\text{ч}}$, связанных мостиками из макромолекул полимера.
- Рассматривается передняя (по направлению действия внешней силы) частица.
- Рассматриваются только макромолекулы, определяющие прочность системы при сдвиге, то есть обращённые в сторону частицы, находящейся позади данной. Количество таких макромолекул принято равным $n_M/2$ (величина n_M рассчитывалась по модифицированному уравнению (2)).
- Значение угла сдвига принято равным 90° .
- Расстояние между частицами принято пренебрежимо малым по сравнению с диаметром частиц.

Тогда величина предельного динамического напряжения сдвига $\tau_{\text{п}}$ выражается следующим образом:

$$\tau_{\text{п}} = \frac{n_M \bar{f}}{\pi d_{\text{ч}}^2} \quad (10)$$

Расчётные кривые зависимости величины $\tau_{\text{п}}$ от диаметра частиц $d_{\text{ч}}$ для угольного флотационного концентрата ($C_T=200$ кг/м³, $\rho_T=1400$ кг/м³,

потенциалопределяющие группы – гидроксильные) с применением анионоактивного флокулянта ($M_{\phi}=1,5 \cdot 10^7$ кг/кмоль, потенциалопределяющие группы – карбоксильные) представлены на рисунке 8.



1 – 50 г/т; 2 – 100 г/т; 3 – 150 г/т; 4 – 200 г/т; 5 – 250 г/т; 6 – 300 г/т

Рисунок 8 – Зависимость теоретически рассчитанного значения $\tau_{\text{П}}$ от диаметра частиц для угольного флотационного концентрата при содержании твёрдой фазы в суспензии 200 кг/м^3 и расходе флокулянта 50-300 г/т

Как видно на рисунке 8, с увеличением диаметра частиц предельное динамическое напряжение сдвига снижается, но при значениях $d_{\text{ч}}$ свыше 10-15 мкм величина $\tau_{\text{П}}$ практически не изменяется и при данных значениях расхода флокулянта составляет 0,5-3,5 Па. Расчётное значение силы в состоянии предельного напряжения составляет $4 \cdot 10^{-11}$ - $4 \cdot 10^{-10}$ Н, что сопоставимо с известными литературными данными.

Экспериментальные исследования реологических характеристик суспензии флотационного концентрата с $C_{\text{T}}=200 \text{ кг/м}^3$ были выполнены на ротационном вискозиметре в режиме с регулируемым напряжением сдвига; измерительная система – плоскость-плоскость с зазором 1 мм. Применялся анионоактивный флокулянт с молекулярной массой $1,5 \cdot 10^7$ кг/кмоль; расход варьировался в пределах от 25 до 300 г/т. Кривые течения представлены на рисунке 9.

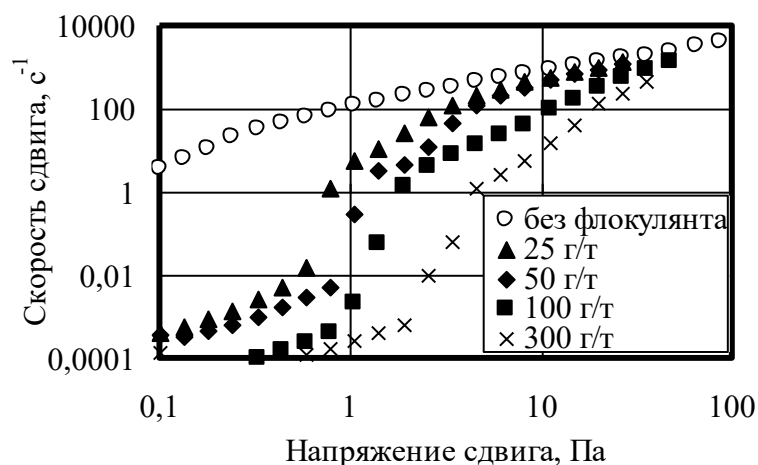


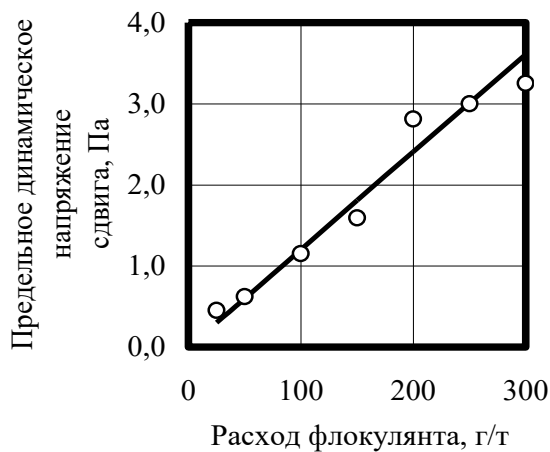
Рисунок 9 – Кривые течения суспензии флотационного концентрата

На рисунке 9 видно, что по характеру течения исследованная суспензия без добавления флокулянта близка к ньютоновским жидкостям. Кривая течения в данном случае – монотонная, без заметных скачков и перегибов. Это позволяет сделать следующий вывод: в исследованной суспензии при принятых концентрациях не происходит образования структур.

Кривые течения исследованной суспензии с применением флокулянта имеют три явно выраженных участка.

- 1) Прямолинейный со сравнительно небольшим тангенсом угла наклона.
- 2) Участок скачкообразного возрастания скорости сдвига (примерно на 2-3 порядка) при сравнительно небольшом увеличении напряжения сдвига (на 1-15 Па).
- 3) Прямолинейный; тангенс угла наклона больше по сравнению с участком (1).

Анализ полученных кривых течения для суспензий с добавлением флокулянтов (рисунок 9) на основе представлений современной физико-химической механики даёт основание полагать, что данные жидкообразные системы проявляют псевдопластичные свойства. Начальный участок соответствует неразрушенной структуре флокул. Следующий за ним участок – область эффективной вязкости: происходит разрушение структур, в результате вязкость системы скачкообразно снижается. Далее следует течение суспензии с полностью разрушенными структурами. Экспериментально определенные значения $\tau_{п}$ в зависимости от расхода флокулянта в исследованном диапазоне 25-300 г/т составили 0,5-3,5 Па (рисунок 10); это не противоречит результатам теоретических расчетов, что подтверждает изложенное выше предположение о механизме разрушения ФС. Также установлено, что в области эффективной вязкости для исследованных суспензий измеренное значение деформации сдвига составило порядка 10^3 - 10^4 %, следовательно, верно предположение о том, что значение угла сдвига близко к 90° .



Точки – усредненные экспериментальные значения; сплошная линия – расчётные
 Рисунок 10 – Зависимость значения τ_{Π} от расхода флокулянта

Полученные данные создают возможность для определения благоприятных с точки зрения сохранения ФС параметров гидродинамического режима транспортирования суспензий, обработанных флокулянтами, на основе известного условия прочности ФС при сдвиге в условиях неизотропной турбулентности:

$$\frac{\rho \bar{u}^2}{2} \leq \tau_{\Pi} \quad (11)$$

где: ρ – плотность дисперсионной среды, кг/м³;

\bar{u} – скорость пульсаций, м/с.

С учётом известных соотношений для определения скорости пульсаций при поступательном движении потока суспензии с линейной скоростью v_0 и вязкостью дисперсионной среды μ по трубопроводу с диаметром d_T , условие прочности ФС выражается следующим образом:

$$v_0 \leq 20,65(\rho)^{-\frac{3}{7}} (\tau_{\Pi})^{\frac{4}{7}} \left(\frac{\mu}{d_T}\right)^{-\frac{1}{7}} \quad (12)$$

Уравнение (12) дает возможность решения следующих задач по расчёту параметров транспортирования суспензий для обеспечения сохранения ФС:

- определение минимального допустимого значения d_T при заданном объёмном расходе суспензии;
- определение максимального допустимого объёмного расхода суспензии при заданном d_T ;
- определение минимального расхода флокулянта, необходимого для обеспечения прочности флокуляционных структур, при известных значениях v_0 и d_T .

Расчёты, выполненные в соответствии с выражением (12), позволили, в частности, установить, что для суспензии угольного флотационного концентрата,

содержащей частицы крупностью свыше 15-20 мкм, при добавлении флокулянта максимальное допустимое значение скорости при течении по трубопроводу диаметром 0,2 м не должно превышать 2,4 м/с (100 г/т) и 3,6 м/с (200 г/т).

Таким образом, полученные данные по реологическим характеристикам суспензий продуктов обогащения углей подтверждают результаты теоретического расчёта значения предельного динамического напряжения сдвига и позволяют аналитическим путем прогнозировать режимы транспортирования суспензий, обеспечивающих сохранение ФС.

4. Обезвоживание минеральных суспензий дренированием с применением флокулянтов и расчёт производительности ленточного фильтр-пресса по твёрдой фазе

Широкое применение флокулянтов в обогащении минерального сырья для интенсификации разделения суспензий обуславливает необходимость объективно оценивать опытным путём результаты флокуляции тех или иных продуктов исходя из требований, предъявляемых к данной разделительной операции. Требования по разделению суспензий седиментацией и фильтрованием под вакуумом и под давлением достаточно просты и очевидны. В то же время оценка эффективности применения флокулянтов для обезвоживания суспензий на ленточных фильтр-прессах представляется более сложной задачей, подход к которой вплоть до настоящего времени в явном виде ещё не сформулирован. Процесс, протекающий при удалении из суспензии свободной влаги под действием силы тяжести на ленточном фильтр-прессе, изучен недостаточно. Это обуславливает необходимость экспериментального обоснования и разработки подхода для определения эффективных режимов применения флокулянтов в данном процессе, с учётом закономерностей процесса удаления свободной влаги из суспензий. В свою очередь, полученные экспериментальным путём данные позволят на основании выявленных закономерностей процесса рассчитать производительность фильтр-пресса по твёрдой фазе в зависимости от скорости движения лент.

Требования, предъявляемые к суспензиям, обработанным флокулянтами и направляемым на ленточные фильтр-прессы, заключаются в следующем:

- скорость удаления свободной влаги из суспензии под действием силы тяжести, определяемая реагентным режимом, должна быть максимально возможной;
- образующийся осадок не должен растекаться по фильтрующей ленте, а также выдавливаться за пределы лент в клиновой зоне.

В настоящей работе подход к рассмотрению процессов флокуляционного кондиционирования и обезвоживания суспензий дренированием основан на представлении об осадках, образующихся при разделении суспензий, как о структурированных системах, получаемых действием флокулянтов на суспензии тонкодисперсных частиц. В результате эти системы приобретают физико-химические характеристики, существенно отличающиеся от характеристик осадков, полученных без применения флокулянтов.

Необходимые свойства придаются суспензии на стадии флокуляционного кондиционирования и определяются расходом флокулянтов; особенностями гидродинамического режима перемешивания суспензии с флокулянтами и другими факторами. Существующие методы оценки эффективности флокуляционного кондиционирования суспензий (фильтрование под давлением; определение времени капиллярного всасывания) не дают полной информации о свойствах образующихся осадков и возможности рассчитать ожидаемые значения производительности фильтров по твёрдой фазе. В настоящей работе предложено оценивать эффективность флокуляционного кондиционирования суспензий по фильтрационным характеристикам осадков, образующихся при обезвоживании этих суспензий.

Процесс удаления свободной влаги из суспензии в зоне дренирования ленточного фильтр-пресса представляет собой, по сути, фильтрование с образованием осадка под действием переменного гидростатического давления P . Поэтому в данном случае применимо основное уравнение фильтрования в интегральной форме (без учёта сопротивления фильтрующей перегородки):

$$\alpha_0 = \frac{2P_{\text{Э}}ut_{\text{К}}}{\mu H^2} \quad (13)$$

где: α_0 – удельное объёмное сопротивление осадка, м^{-2} ;

$t_{\text{К}}$ – время от начала до окончания фильтрования, с;

μ – вязкость фильтрата, $\text{Па}\cdot\text{с}$;

$P_{\text{Э}}$ – эквивалентное давление, Па;

u – отношение объёма осадка к объёму фильтрата;

H – толщина осадка, м.

Значение P изменяется в зависимости от текущего времени t в пределах от P_0 (начальное давление) до $P_{\text{К}}$ (конечное давление). Поэтому в выражении (13) используется величина $P_{\text{Э}}$, определяемая по формуле:

$$P_{\Sigma} = \frac{1}{t_K} \int_0^{t_K} P(t) dt \quad (14)$$

Величина α_0 в данном процессе существенно зависит от реагентного режима. Результаты предварительных экспериментов дают основания полагать, что с увеличением суммарного расхода флокулянтов значение α_0 сначала снижается за счёт увеличения крупности флокулов, а затем возрастает вследствие стерической стабилизации и возрастания вязкости фильтрата из-за наличия избытка флокулянтов.

Исходя из этого, определение реагентного режима, обеспечивающего эффективное обезвоживание суспензий дренированием, предполагается осуществлять следующим образом.

- 1) На основании известных эмпирических зависимостей, учитывающих молекулярную массу и долю заряженных групп, осуществляется предварительный выбор марок анионоактивных и катионоактивных флокулянтов.
- 2) Экспериментально определяется кинетика обезвоживания суспензии дренированием с применением комбинаций предварительно выбранных флокулянтов. На основании полученных данных по уравнениям (13) и (14) рассчитывается величина α_0 . В качестве наиболее эффективной принимается такая комбинация, которая при прочих равных условиях обеспечивает наименьшее значение α_0 .
- 3) С выбранной комбинацией флокулянтов по аналогичной процедуре определяется такое соотношение их расходов, которое при прочих равных условиях обеспечивает минимальное значение α_0 .
- 4) Для выбранной комбинации флокулянтов при постоянном значении соотношения расходов по аналогичной процедуре определяется значение суммарного расхода, обеспечивающее минимальное значение α_0 .
- 5) Определяется значение предельного статического напряжения сдвига осадка. Механическая устойчивость осадка считается удовлетворительной, если значение этой величины составляет не менее 100 Па.

Полученные экспериментальные данные дают возможность расчёта производительности фильтр-пресса по твёрдой фазе. Поскольку процесс разделения в зоне дренирования протекает при переменном гидростатическом давлении, то для расчётов по уравнениям (13) и (14) необходимо знать характер зависимости гидростатического давления P от времени t . До настоящего времени в литературе

отсутствуют данные о кинетике обезвоживания суспензий дренированием. В настоящей работе на основании анализа экспериментальных данных предложена следующая аппроксимирующая функция:

$$P = P_0(1 - at^n); \ln\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) = \ln a + n \ln(t) \quad (15)$$

где: a, n – экспериментальные постоянные.

Экспериментальные исследования кинетики обезвоживания дренированием были выполнены для суспензий продуктов обогащения углей с различными свойствами. В качестве примера в таблице 1 приведены данные по свойствам концентрата, промежуточного продукта флотации ОФ "Нерюнгринская" и модельных суспензий, полученных из необогащённого шлама данной фабрики, а также основные показатели их обезвоживания дренированием с применением флокулянтов при $C_T=200$ кг/м³.

Таблица 1 – Состав и свойства исследованных угольных продуктов

Наименование показателей	Наименование продукта					
	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4	К *)	ПП **)
Содержание класса -63 мкм, %	10,7	41,5	10,7	41,5	14,0	13,0
Зольность класса -63 мкм, %	9,6	9,6	30,0	30,0	11,8	43,4
ρ_T , кг/м ³	1300	1240	1350	1520	1320	1450
$\alpha_0 \cdot 10^{-10}$, м ⁻² ***)	2,8	4,1	1,9	3,0	6,0	3,0

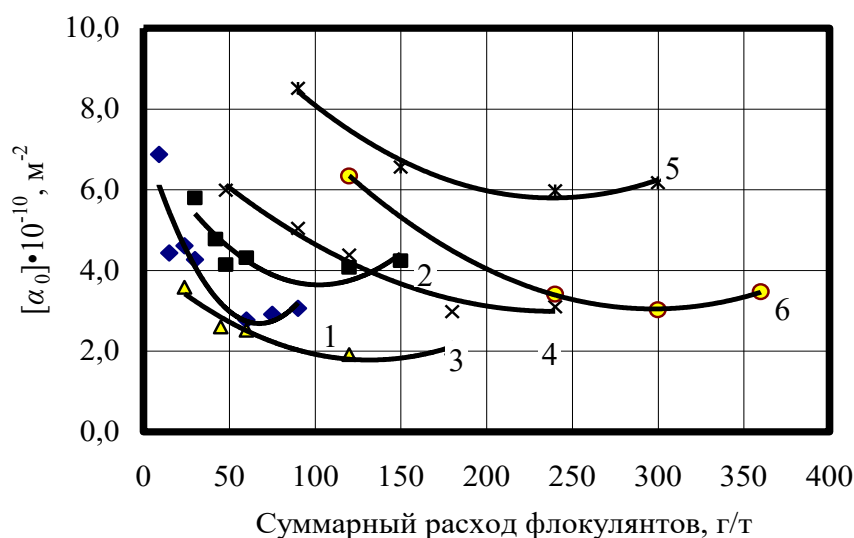
*) концентрат флотации

**) промежуточный продукт флотации

***) минимальное возможное значение для данного продукта, полученное экспериментально путём определения рационального реагентного режима.

Результаты опытов по обезвоживанию исследованных суспензий дренированием показали, что зависимость α_0 от доли анионоактивного флокулянта имеет минимум в диапазоне 60-70 %. Зависимость α_0 от суммарного расхода флокулянтов также имеет минимум (рисунок 11) и аппроксимируется квадратичной параболой, причём значение коэффициента корреляции составило не менее 0,90. При этом кинетика процесса вполне удовлетворительно описывается уравнением (15): коэффициент корреляции для данной зависимости составил не менее 0,98. Из таблицы 1 видно, что значение показателя степени n в среднем близко к 0,5, что позволяет записать уравнение (15) в следующем виде:

$$P = P_0(1 - a\sqrt{t}) \quad (16)$$



1-4 – соответственно пробы №№ 1-4; 5 – концентрат; 6 – промежуточный продукт
 Рисунок 11 – Зависимость удельного объёмного сопротивления осадков исследованных продуктов от суммарного расхода флокулянтов

В результате преобразований получается следующее уравнение для расчёта производительности по твёрдой фазе ленточного фильтр-пресса Q и скорости движения лент v_L :

$$Q = \frac{100 - W}{100} \frac{2BL\rho_0\rho_C g(u+1)}{\mu\alpha_0} \left(1 - \frac{2a}{3} \sqrt{\frac{L}{v_L}}\right) \quad (17)$$

$$v_L = \frac{4a^2 L}{9 \left[1 - \frac{100Q\mu\alpha_0}{2BL\rho_0\rho_C g(u+1)(100 - W)}\right]} \quad (18)$$

где: ρ_0 и ρ_C – плотность соответственно осадка к концу зоны дренирования и исходной суспензии, определяемые по рассчитанным номограммам в зависимости от плотностей и содержания твёрдой и жидкой фаз, кг/м³;

W – влажность осадка к концу зоны дренирования, %;

B – рабочая ширина ленты, м;

L – длина зоны дренирования, м;

g – ускорение свободного падения (9,8 м/с²);

Таким образом, уравнения (17) и (18) позволяют решить следующие задачи по прогнозированию параметров процесса обезвоживания минеральных суспензий на ленточных фильтр-прессах, являющегося заключительным в технологической схеме разделения суспензий с применением флокулянтов:

- определение ожидаемой производительности ленточного фильтр-пресса по твёрдой фазе при заданной скорости движения лент;

- определение скорости движения лент фильтр-пресса при заданных значениях объёмного расхода исходной суспензии и содержания в ней твёрдой фазы.

Предложенный подход был использован для разработки рекомендаций по новой технологии обезвоживания концентрата и промежуточного продукта флотации углей ОФ "Нерюнгринская" на ленточных фильтр-прессах.

5. Обезвоживание тонкодисперсных продуктов обогащения углей ОФ "Нерюнгринская" и ЦОФ "Печорская"

В работе по реконструкции отделения обезвоживания концентрата и промежуточного продукта флотации ОФ "Нерюнгринская" в 1999-2001 гг. исследовалась возможность применения для этой операции ленточных фильтр-прессов вместо ранее эксплуатировавшихся дисковых вакуум-фильтров.

На стадии лабораторных испытаний по определению режимных параметров процесса обезвоживания был осуществлён выбор наиболее эффективного реагентного режима в соответствии с вышеизложенным подходом. При этом было установлено, что зависимость величины α_0 от суммарного расхода флокулянтов для указанных продуктов в диапазоне от 50 до 400 г/т имеет минимум в области 230-280 г/т: $6,0 \cdot 10^{10}$ м² для концентрата и $3,0 \cdot 10^{10}$ м² для промежуточного продукта (таблица 1, рисунок 11). Также было установлено, что при этих значениях α_0 предельное статическое напряжение сдвига осадка составило не менее 100 Па. Поэтому осадок не растекался по ленте в зоне дренирования и не выдавливался за пределы лент в клиновой зоне.

Расчёт ожидаемой производительности фильтр-прессов по твёрдой фазе Q при обезвоживании концентрата и промежуточного продукта флотации ОФ "Нерюнгринская" был выполнен на основании полученных экспериментальных данных по уравнению (17). В результате было установлено, что при максимальной возможной скорости движения лент 0,35 м/с величина Q составляет ориентировочно 11-15 т/ч.

Полученные данные были использованы при разработке технологии обезвоживания продуктов флотации ОФ "Нерюнгринская" на ленточных фильтр-прессах.

Указанная технология включает следующие операции:

- кондиционирование суспензий последовательно растворами анионоактивного и катионоактивного флокулянта (расходы соответственно 100-150 г/т и 75-115 г/т);

перемешивание суспензий с флокулянтами осуществляется в статическом смесителе в течение 5-10 с;

- обезвоживание суспензий на ленточных фильтр-прессах.

В результате промышленных испытаний были определены технологические показатели эксплуатации фильтров:

- скорость движения лент – до 0,35 м/с;

- производительность фильтров по твёрдой фазе – 14-16 т/ч;

- толщина обезвоженного осадка – в среднем 5-6 мм;

- влажность осадка – 30-33 %;

- содержание твёрдой фазы в фильтрате – не более 30 кг/м³.

По сравнению с действовавшей ранее на ОФ технологией обезвоживания названных продуктов фильтрованием под вакуумом ленточные фильтр-прессы при примерно одинаковой по сравнению с дисковыми вакуум-фильтрами влажностью осадка обеспечивают получение практически чистого фильтрата, что исключает необходимость направления последнего на повторную флотацию. Также снижены потери флотационного концентрата с фильтратом (ориентировочно на 10-15 %). Кроме того, определенные по данным испытаний значения производительности фильтр-прессов по твёрдой фазе при значении суммарного расхода флокулянтов, сопоставимом с определённым в лабораторных условиях, не противоречат рассчитанным по уравнению (17). Указанная технология действует на ОФ по настоящее время.

Также на основании результатов лабораторных исследований, выполненных в соответствии с предложенным подходом, были разработаны рекомендации по совершенствованию реагентного режима обезвоживания отходов флотации ЦОФ "Печорская" на ленточных фильтр-прессах. Была выбрана комбинация анионоактивного и катионоактивного флокулянтов, обеспечивающая минимальное значение α_0 , равное $6 \cdot 10^{10}$ м⁻², что примерно в 1,2-1,4 раза меньше по сравнению с действовавшей на фабрике технологией. Опытно-промышленные испытания на ЦОФ "Печорская" в период 2004-2005 гг. показали, что для предложенной комбинации флокулянтов суммарный расход снизился на 17 %, а производительность фильтров по твёрдой фазе повысилась на 13 %.

Таким образом, на основании полученных в настоящей работе результатов и с учетом известных литературных данных, развитая в настоящей работе **теория**

процессов образования и разрушения ФС в минеральных суспензиях заключается в следующем.

При введении в суспензию раствора флокулянта макромолекулы последнего распространяются в объёме суспензии. При развитом турбулентном режиме время гомогенизации полимера в объёме не превышает несколько секунд. Взаимодействие частиц с макромолекулами происходит на расстоянии порядка нескольких нанометров. Для одноименно заряженных частицы и полимера взаимодействие затруднено, если высота потенциального барьера выше $(10-15)kT$. В случае меньшей высоты барьера макромолекула закрепляется в области дальнего потенциального минимума, то есть в диффузной части двойного электрического слоя за счёт притяжения противоположно заряженных ионов. При отсутствии потенциального барьера закрепление макромолекулы происходит непосредственно на поверхности частиц. Для частиц диаметром выше 1 мкм процесс протекает по ортокинетическому варианту, причём время адсорбции полимера и собственно флокуляции исчисляется несколькими секундами. Субмикронные частицы флокулируются по перикинетическому варианту, а суммарное время названных процессов – порядка сотен секунд. При этом, предположительно, образуются агрегаты, состоящие из одной макромолекулы полимера и нескольких десятков или сотен частиц.

При образовании ФС происходит включение в их состав свободной влаги, составляющей, по оценочным расчетам, не менее 99 % от общего содержания в структуре и располагающейся между частицами. При сравнительно небольших сдвиговых напряжениях (не превышающих τ_{II}), флокулы деформируются, при этом часть этой влаги из них вытесняется наружу. С увеличением напряжения сдвига макромолекулы флокулянта вытягиваются по направлению действия силы сдвига, а количество точек контакта макромолекул с поверхностью частиц уменьшается до одной (в расчёте на макромолекулу) с силой притяжения, в среднем 1,5 пН, в состоянии предельного напряжения. Дальнейшее увеличение напряжения сдвига приводит к разрушению ФС на сравнительно крупные фрагменты, которые могут рекомбинироваться после прекращения сдвигового воздействия.

Значение τ_{II} зависит от диаметра частиц и от количества макромолекул полимера на одну частицу. С увеличением диаметра частиц τ_{II} снижается, и при значениях выше 10-15 мкм практически не изменяется. Для частиц указанной крупности с возрастанием расхода анионоактивного флокулянта от 25 до 300 г/т, по теоретически рассчитанным и экспериментальным данным τ_{II} увеличивается

линейно, и составляет 0,5-3,5 Па. В промышленных условиях режим течения суспензий – турбулентный, неизотропный. Поэтому разрушение ФС происходит под действием пульсаций, масштаб которых сопоставим с крупностью флокул.

На основании данных по значениям $\tau_{П}$ в зависимости от расхода флокулянта создается возможность для установления параметров режима поступательного течения суспензий, обеспечивающих сохранность ФС в промышленных условиях. Так, максимальное допустимое значение скорости при течении по трубопроводу диаметром 0,2 м не должно превышать 2,4 м/с (100 г/т) и 3,6 м/с (200 г/т).

В результате применения флокулянтов при обезвоживании суспензий формируются осадки, состоящие главным образом из агрегатов частиц. По сравнению с осадками, образованными индивидуальными частицами, значение α_0 таких осадков существенно ниже, предположительно, за счёт увеличения диаметра пор между агрегатами и уменьшения доли тупиковых пор.

Последовательное применение анионоактивного и катионоактивного флокулянтов позволяет получать осадки с весьма низкими значениями α_0 , порядка 10^{10} - 10^{11} м⁻². Это, в свою очередь, благоприятно для эффективного обезвоживания суспензий дренированием, причём в этом процессе значение гидростатического давления убывает монотонно, пропорционально квадратному корню из времени. Значение α_0 с увеличением суммарного расхода флокулянтов сначала убывает вследствие увеличения диаметра агрегатов, затем начинает возрастать из-за эффекта стерической стабилизации. По своим структурно-механическим характеристикам образующиеся осадки близки к псевдопластичным твёрдообразным телам. Значение предельного статического напряжения сдвига осадков при наиболее эффективном реагентном режиме составляет не менее 100 Па. Это создаёт благоприятные условия для последующего обезвоживания таких осадков механическим отжимом.

Полученные сведения позволяют сделать вывод о том, что ФС представляют собой особые структурированные системы, в которых определяющее значение имеет величина силы взаимодействия и взаимное расположение частиц твёрдой фазы и макромолекул полимера. В отличие от коагуляционных структур, прочность ФС при сдвиге определяется, прежде всего, силой притяжения частиц к полимеру, а не межчастичного притяжения. Наибольший вклад в силу притяжения для ФС вносит электростатическая составляющая.

Таким образом, развитая теория образования и разрушения ФС связывает свойства этих структур со свойствами исходных фаз (твёрдой, жидкой, полимера), и

создаёт условия для управления процессами флокуляционного кондиционирования и эффективного разделения суспензий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В диссертационной работе на основании выполненных автором теоретических и экспериментальных исследований решена важная научная проблема теории поверхностных взаимодействий в дисперсных системах, образующихся при переработке минерального сырья, заключающаяся в установлении закономерностей и взаимосвязи параметров процессов образования и разрушения флокуляционных структур с комплексом свойств твёрдой, жидкой фаз суспензий и флокулянтов, что позволяет определить условия, благоприятные для образования и сохранения этих структур в процессах кондиционирования, транспортирования и разделения тонкодисперсных минеральных суспензий на примере продуктов обогащения углей и тем самым прогнозировать параметры этих процессов, что имеет важное значение для развития теории и практики переработки минерального сырья.

1) Разработана развитая теория поверхностных взаимодействий в дисперсных системах, образующихся при переработке минерального сырья, включающих твёрдую, жидкую фазы и флокулянты, устанавливающая закономерности и взаимосвязь свойств суспензий и флокулянтов с параметрами процессов образования и разрушения флокуляционных структур, содержащая следующие новые знания:

- Предложен подход к оценке принципиальной возможности образования флокуляционных структур и разделения минералов селективной флокуляцией на основании анализа энергии взаимодействия частиц твёрдой фазы суспензий и полимера с учётом количества макромолекул, приходящихся на одну частицу известного диаметра, и заключающийся в следующем:

- при наличии потенциального барьера высотой не менее $(10-15)kT$, дальнего потенциального минимума глубиной менее $(1-2)kT$ и расчётном количестве макромолекул полимера на частицу менее одной флокуляция твёрдой фазы затруднена;

- при отсутствии потенциального барьера твёрдой фазы и расчётном количестве макромолекул полимера на частицу более одной флокуляция беспрепятственно происходит в области ближнего потенциального минимума. Для

решения этой задачи выведено уравнение, позволяющее рассчитать диаметр частицы, на которую приходится не менее одной макромолекулы флокулянта, в зависимости от расхода и молекулярной массы последнего.

Возможность селективного разделения системы, содержащей не менее двух минеральных компонентов, определяется следующим образом: для одного из компонентов взаимодействие с данным полимером соответствует первому условию, а для другого – второму условию.

- По результатам расчётов и лабораторных экспериментальных исследований показано, что в суспензиях тонкодисперсных продуктов обогащения углей при добавлении флокулянтов частицы крупностью свыше 1 мкм образуют агрегаты по ортокинетическому варианту в течение нескольких секунд. При этом агрегат состоит из нескольких частиц, соединённых мостиками из макромолекул полимера. Субмикронные частицы образуют по перикинетическому варианту в течение 400-600 с агрегаты, для которых характерно соединение одной макромолекулы полимера и нескольких десятков частиц.

- На основе теоретического анализа кинетики истечения воды из флокуляционных структур выведена и экспериментально подтверждена модель, описывающая изменение их влажности с течением времени при неразрушающих механических воздействиях монотонно убывающей экспоненциальной функцией с горизонтальной асимптотой.

- Экспериментально показана возможность снижения влажности осадка угольного флотационного концентрата на 1,5-2,0 % (абс.) при его обезвоживании фильтрованием под вакуумом с применением флокулянта за счёт удаления влаги из флокул при неразрушающем механическом воздействии. Это, в свою очередь, дает основание прогнозировать уменьшение расхода топлива на последующую термическую сушку на величину примерно 10-15 %.

- Показано, что при сдвиговом воздействии флокуляционные структуры, в отличие от коагуляционных, сохраняются при увеличении межчастичного расстояния до нескольких сотен нанометров за счёт наличия мостиковых связей посредством макромолекул полимера между частицами.

- Установлено, что в состоянии предельного напряжения при сдвиге флокуляционной структуры количество точек контакта макромолекулы флокулянта с поверхностью частицы уменьшается до одной, а величина угла сдвига близка к максимальному значению – 90°.

- На основании анализа состояния предельного напряжения флокуляционных структур при сдвиговом воздействии теоретически рассчитаны и экспериментально подтверждены значения предельного динамического напряжения сдвига ($\tau_{П}$) флокуляционных структур угольных частиц. Показано, что с увеличением диаметра последних свыше 10-15 мкм значение $\tau_{П}$ для флокуляционных структур практически не зависит от крупности частиц, а зависит главным образом от расхода флокулянта: при значениях этой величины в пределах от 25 до 300 г/т предельное динамическое напряжение сдвига возрастает линейно и составляет 0,5-3,5 Па. Выведено уравнение, связывающее скорость течения суспензий, диаметр трубопровода с величиной $\tau_{П}$. На его основании расчётным путём определены параметры гидродинамического режима транспортирования суспензий, обеспечивающего сохранение флокуляционных структур.

- Экспериментально показано, что характер течения суспензии угольного флотационного концентрата без применения флокулянтов близок к ньютоновскому, а с применением флокулянтов эта суспензия приобретает псевдопластичные свойства.

2) Предложен подход для определения рационального режима обезвоживания минеральных суспензий под действием переменного гидростатического давления с применением комбинации анионоактивного и катионоактивного флокулянтов, основанный на экспериментальном определении удельного объёмного сопротивления осадков, образующихся при обезвоживании дренированием суспензий продуктов обогащения углей, обработанных флокулянтами.

3) Установлено, что в процессе обезвоживания суспензий дренированием гидростатическое давление монотонно убывает пропорционально квадратному корню из времени. На основании этой зависимости выведено уравнение, позволяющее рассчитать параметры режима работы ленточных фильтр-прессов по исходным данным, полученным при экспериментальной оценке эффективности флокуляционного кондиционирования суспензий продуктов обогащения углей. Результаты расчётов использованы при разработке технологии обезвоживания концентрата и промежуточного продукта флотации ОФ "Нерюнгринская" на ленточных фильтр-прессах. Значения производительности фильтров по твёрдой фазе, определённые расчётным путём, не противоречат данным, полученным по результатам промышленных испытаний.

4) Разработаны предложения по технологии обезвоживания суспензий концентрата и промежуточного продукта флотации ОФ "Нерюнгринская" на ленточных фильтр-прессах, включающую последовательное кондиционирование суспензии анионоактивным и катионоактивным флокулянтами, марки и расходы которых были определены в соответствии с предложенным подходом по результатам лабораторных испытаний. По сравнению с действовавшей ранее на ОФ технологией обезвоживания названных продуктов фильтрованием под вакуумом ленточные фильтр-прессы при примерно одинаковой по сравнению с дисковыми вакуум-фильтрами влажностью осадка обеспечивают получение практически чистого фильтрата, что исключает необходимость направления последнего на повторную флотацию.

5) В соответствии с предложенным подходом, по результатам лабораторных испытаний были разработаны предложения по совершенствованию технологии обезвоживания отходов флотации ЦОФ "Печорская" на ленточных фильтр-прессах. Благодаря выбору эффективного сочетания марок и расходов анионоактивного и катионоактивного флокулянтов было достигнуто снижение расхода флокулянтов на 17 % и повышение производительности фильтр-прессов по твёрдой фазе на 13 %.

6) На основании полученных теоретических результатов разработаны рекомендации по совершенствованию технологий флокуляционного кондиционирования суспензий тонкодисперсных продуктов обогащения углей, заключающиеся в следующем:

- с целью снижения влажности и удельного объёмного сопротивления осадка в процессе обезвоживания суспензии угольного флотационного концентрата после перемешивания суспензии с флокулянтом предусматривается возможность выделения влаги из флокул за счёт придания потоку суспензии движения по криволинейной траектории;

- для интенсификации обезвоживания на ленточных фильтр-прессах отходов флотации, содержащих субмикронные глинистые частицы (не менее 5 % по массе от твёрдой фазы), целесообразно предусмотреть подачу гетерокоагулянта перед анионоактивным и катионоактивным флокулянтами.

Полученные в настоящей работе новые научные данные создают возможность для дальнейшего совершенствования технологий разделения тонкодисперсных суспензий в переработке минерального сырья и других отраслях промышленности.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах автора.

Статьи в журналах, включенных в перечень ВАК РФ.

1. Засядько А.В., Панфилов Ф.А., Бочков Ю.Н., Гольберг Г.Ю. Новые направления в технологиях фильтрационного обезвоживания угольных флотационных концентратов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2000, № 5. – С. 165-167.
2. Гутин Ю.В., Засядько А.В., Панфилов Ф.А., Гольберг Г.Ю., Самойлова Е.К. Исследование процессов кондиционирования и обезвоживания водо-угольных суспензий на ленточных фильтр-прессах // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2000, № 9. – С. 11-13.
3. Засядько А.В., Панфилов Ф.А., Гольберг Г.Ю. Опыт эксплуатации ленточных фильтр-прессов на операции обезвоживания концентратов и промпродуктов флотации коксующихся углей ОФ "Нерюнгринская" // Кокс и химия. – 2000, № 9. – С. 9-11.
4. Засядько А.В., Панфилов Ф.А., Гольберг Г.Ю. Способ определения эффективности флокуляционного кондиционирования суспензий // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2003, № 3. – С. 143-144.
5. Гольберг Г.Ю. Физико-химические проблемы флокуляции тонкодисперсных продуктов обогащения углей // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2006, № 1. – С. 2-4.
6. Новак В.И., Гольберг Г.Ю. Исследование селективной флокуляции тонкодисперсных угольных шламов // Вода: химия и экология. – 2010, № 4. – С. 9-13.
7. Гольберг Г.Ю., Палкин А.Б., Вигдергауз В.Е. Механизм и кинетические особенности флокуляции тонкодисперсных отходов углеобогащения // Обогащение руд. – 2011, № 1. – С. 11-14.
8. Рубинштейн Ю.Б., Яровая О.В., Гольберг Г.Ю., Новак В.И. Обоснование применения полиакриламидных флокулянтов для селективного разделения угольных шламов // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2011, № 2. – С. 97-102.
9. Гольберг Г.Ю., Вигдергауз В.Е. Кинетические закономерности флокуляции тонкодисперсных продуктов обогащения: два механизма для частиц микронной и субмикронной крупности // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2011, № 3. – С. 90-96.

10. Вигдергауз В.Е., Гольберг Г.Ю. Нанохимические аспекты флокуляции минеральных частиц: смачиваемость минералов и её влияние на энергию гидрофобных взаимодействий в процессах флокуляции // Нанотехнологии и охрана здоровья. – 2011. – Т. III. – № 2 (7). – С. 24-29.
11. Вигдергауз В.Е., Гольберг Г.Ю. Кинетические закономерности механического синерезиса флокул // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2012, № 2. – С. 142-149.
12. Гольберг Г.Ю., Вигдергауз В.Е., Линёв Б.И. Снижение влажности тонкодисперсных продуктов обогащения углей с помощью механического синерезиса флокул // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2012, № 4. – С. 75-78.
13. Палкин А.Б., Гольберг Г.Ю. Исследование гранулометрического состава тонкодисперсных минеральных продуктов // Горная промышленность. – 2012, № 3. – С. 81-82.
14. Вигдергауз В.Е., Гольберг Г.Ю. Механическая деструкция флокуляционных структур под действием сдвига // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2013, № 2. – С. 139-146.
15. Гольберг Г.Ю., Палкин А.Б. Гранулометрический состав отходов флотационного обогащения угля и особенности распределения частиц по крупности // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2013, № 3. – С. 155-158.
16. Вигдергауз В.Е., Гольберг Г.Ю. Энергетические аспекты флокуляции минеральных суспензий // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2013, № 10. – С. 67-73.
17. Коновалова Т.А., Векслер Г.Б., Лавриненко А.А., Гольберг Г.Ю. Применение флокулянтов для повышения экологической безопасности водно-шламовых схем углеобогатительных фабрик // Изв. МГТУ МАМИ. – 2014, № 1 (19), Т. 3. – С. 5-9.
18. Гольберг Г.Ю., Лавриненко А.А. Образование, существование и разрушение флокуляционных структур // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2015, № 11. – С. 47-54.
19. Лавриненко А.А., Гольберг Г.Ю., Палкин А.Б., Раджабов М.М. Моделирование процесса флокуляции тонкодисперсных отходов флотации углей в замкнутом водооборотном цикле // Вода: химия и экология. – 2016, № 12. – С. 22-28.

20. Лавриненко А.А., Гольберг Г.Ю., Кунилова И.В. Закономерности обезвоживания суспензий дренированием // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2017, № 11. – С. 28-33.
21. Гутин Ю.В., Лавриненко А.А., Гольберг Г.Ю. Моделирование режима работы ленточных фильтр-прессов на операции обезвоживания тонкодисперсных суспензий // Теоретические основы химической технологии. – 2018. – Т. 52, № 4. – С. 452-457.
22. Лавриненко А.А., Гольберг Г.Ю. Гидродинамический режим течения минеральных суспензий, обеспечивающий сохранность флокуляционных структур // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2019, № 3. – С. 106-112.

Другие работы.

23. Лавриненко А.А., Свечникова Н.Ю., Гольберг Г.Ю. Теория и практика применения флокулянтов в обогащении углей. Учебное пособие. – Магнитогорск – М.: МГТУ им. Г.И. Носова, 2014. – 77 с.
24. Патент РФ № 2165900 / Способ обезвоживания суспензий / Хартан Х.-Г., Лобанов Ф.И., Засядько А.В., Глухих С.Г., Гольберг Г.Ю., Панфилов Ф.А. – Опубликовано: 27.04.2001.
25. Патент РФ № 2191058 / Способ определения эффективности флокуляционного кондиционирования суспензий / Засядько А.В., Гутин Ю.В., Панфилов Ф.А., Лобанов Ф.И., Гольберг Г.Ю. – Опубликовано: 20.10.2002.
26. Патент РФ № 2238245 / Способ обезвоживания суспензий, содержащих тонкодисперсные глинистые частицы, на ленточном фильтр-прессе / Лобанов Ф.И., Панфилов П.Ф., Гольберг Г.Ю., Засядько А.В., Костромитин А.В., Гузенко А.И., Канев Н.И. – Опубликовано: 20.10.2004.
27. Линёв Б.И., Гольберг Г.Ю., Панфилов П.Ф. К вопросу об эффективности перемешивания суспензий с флокулянтами в статических перемешивающих устройствах // Горный информационно-аналитический бюллетень. – М.: МГГУ, 2005. – Деп. 15.09.2005, № 429/12-05. – 14 С.
28. Lobanov F.I., Kanev N.I, Golberg G.Yu., Panfilov P.F. Enhancement of the Efficiency of Flotation Tailings Dewatering on the Belt Presses using new Combinations of Flocculants and Coagulants // Proc. XV International Coal Preparation Congress and Exhibition. – Beijing: China University of Mining and Technology Press. – 2006. – V. 2. – P. 537-544.

29. Zasyadko A.V., Kostromitin A.V., Osadchiy S.A., Lobanov F.I., Panfilov P.F., Golberg G.Yu. Dewatering of Flotation Concentrates and Middlings on Belt Press Filters // Proc. XV International Coal Preparation Congress and Exhibition. – Beijing: China University of Mining and Technology Press. – 2006. – V. 2. – P. 545-548.
30. Vigdergauz V.E., Golberg G.Yu. Hydrophobic Interactions in the Flocculation of Mineral Particles // XII International Conference on Mineral Processing Technology MPT – 2011. – Udaipur, India, 2011. – P. 28.