

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ НЕДР
ИМ. АКАДЕМИКА Н.В. МЕЛЬНИКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИПКОН РАН)

На правах рукописи

Гольберг

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"

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени доктора технических наук

Научный консультант:
д.т.н. Лавриненко А.А.

Москва 2019

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СВОЙСТВАХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ТВЁРДУЮ, ЖИДКУЮ ФАЗЫ И ПОЛИМЕР	16
1.1 Параметры, характеризующие физико-химические свойства поверхности и смачиваемость минеральных компонентов дисперсных систем	16
1.2 Поверхностные взаимодействия в дисперсных системах	24
1.3 Закономерности образования флокул	34
1.3.1 Закономерности адсорбции флокулянтов.....	34
1.3.2 Кинетика флокуляции.....	39
1.3.3 Гидродинамические параметры флокуляции.....	44
1.4 Строение флокул в статических условиях	47
1.5 Свойства флокуляционных структур в динамических условиях	53
1.6 Оценка эффективности применения флокулянтов	67
Выводы по разделу 1	73
2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, ВЫЯВЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВ ФЛОКУЛЯЦИОННЫХ СТРУКТУР	76
2.1 Анализ взаимодействий компонентов во флокуляционных системах и выявление условий образований флокуляционных структур	76
2.1.1 Гидрофобная составляющая потенциальной энергии взаимодействия объектов дисперсной фазы.....	76
2.1.2 Закономерности взаимодействия минеральных частиц с макромолекулами флокулянтов и условия образования флокуляционных структур.....	78
2.2 Исследование влажности флокуляционных структур в статических и динамических условиях	85
2.2.1 Распределение влаги во флокуляционных структурах.....	85
2.2.2 Кинетика механического синерезиса флокул.....	88
2.3 Установление механизма разрушения флокуляционных структур под действием сдвига	92
2.4 Выявление гидродинамических параметров течения суспензий, обеспечивающих сохранность флокуляционных структур	98
2.5 Закономерности обезвоживания суспензий дренированием	102

Выводы по разделу 2	106
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ФЛОКУЛЯЦИОННЫХ СТРУКТУР ТОНКОДИСПЕСНЫХ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ УГЛЕЙ	108
3.1 Методики экспериментов и исследованные материалы	108
3.1.1 Методики экспериментальных исследований.....	108
3.1.2 Физико-химические характеристики исследованных угольных продуктов и флокулянтов.....	118
3.2 Определение кинетических закономерностей образования и строения флокул	124
3.3 Изучение кинетики механического синерезиса флокул	130
3.4 Определение реологических характеристик флокуляционных структур	132
3.4.1 Реология суспензий продуктов флотации углей.....	132
3.4.2 Структурно-механические свойства осадков.....	136
3.5 Исследование процесса селективного разделения угольного шлама ...	137
3.6 Определение параметров и закономерностей обезвоживания суспензий дренированием и механическим отжимом	144
3.7 Развитая теория образования и разрушения флокуляционных структур	153
Выводы по разделу 3	156
4 РАЗРАБОТКА ПОДХОДА ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЛОКУЛЯЦИОННОГО КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ СУСПЕНЗИЙ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ УГЛЕЙ	159
4.1 Методический подход к оценке эффективности применения флокулянтов для обезвоживания суспензий дренированием	159
4.2 Определение параметров эффективного режима разделения суспензий на основании закономерностей их обезвоживания дренированием	162
Выводы по разделу 4	165
5 РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ЭФФЕКТИВНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ РАЗДЕЛЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ФЛОКУЛЯНТОВ НА ОСНОВЕ ПРЕДЛОЖЕННЫХ РЕШЕНИЙ И ПОДХОДОВ	166

5.1 Технология обезвоживания концентрата и промежуточного продукта флотации ОФ "Нерюнгринская" на ленточных фильтр-прессах.....	166
5.2 Совершенствование технологии обезвоживания отходов флотации ЦОФ "Печорская" на ленточных фильтр-прессах.....	171
5.3 Рекомендации по совершенствованию технологий флокуляционного кондиционирования суспензий тонкодисперсных продуктов обогащения углей	176
Выводы по разделу 5.....	178
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	180
СПИСОК ОСНОВНЫХ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	185
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	188
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	212
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Номограммы для определения абсолютной величины φ -потенциала при различных значениях ионной силы дисперсионной среды I	213
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Расчёты потенциальной энергии взаимодействия минералов и флокулянтов по расширенной теории ДЛФО.....	214
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Номограммы для расчёта плотности суспензий и осадков продуктов обогащения углей при различных значениях плотности твёрдой фазы ρ_T	221
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Акт внедрения технологии флокуляционного кондиционирования и обезвоживания угольных флотационных концентрата и промежуточного продукта ОФ "Нерюнгринская" на ленточных фильтр-прессах.....	222
ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Справка об участии канд. техн. наук Гольберга Г.Ю. в научно-исследовательских работах ОАО "Институт обогащения твёрдого топлива" (ИОТТ) по тематике "Совершенствование технологий сгущения и обезвоживания тонкодисперсных продуктов обогащения углей с применением флокулянтов"	224
ПРИЛОЖЕНИЕ Е. Справка об использовании технологии обезвоживания на ленточных фильтр-прессах концентрата и промежуточного продукта флотации углей ОФ "Нерюнгринская".....	229

ВВЕДЕНИЕ

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 [1-10]:

- П.А. Ребиндера, Б.В. Дерягина, Л.Д. Ландау, Е. Фервея, Дж. Овербека и других по фундаментальным закономерностям поверхностных взаимодействий в дисперсных системах;
- В.А. Чантурии, 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 органических 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.

Одним из важнейших аспектов теории флокуляции являются закономерности образования, разрушения, строение и свойства агрегатов, образующихся в суспензиях при добавлении флокулянтов.

Но 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 получение 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.

Таким образом, научная проблема заключается в развитии теории поверхностных взаимодействий в дисперсных системах, содержащих водную дисперсионную среду, частицы твёрдой фазы и макромолекулы полимера. С этой точки зрения представляют интерес процессы образования, существования 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) [11]. Информация о закономерностях образования, существования и разрушения ФС необходима для создания благоприятных условий осуществления процессов взаимодействия суспензий с флокулянтами, их последующего транспортирования и разделения твердой и жидкой фаз.

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 коллоидной химии и физико-химической механики, изучающих влияние внешних механических воздействий на образование, деформацию и разрушение структурированных дисперсных систем с учётом поверхностных взаимодействий в этих системах [12-21].

Значение решения указанной научной проблемы для переработки минерального сырья связано с высокой ресурсо- и энергоемкостью 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 [22-25], 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, существования и разрушения ФС рассмотрены на примере суспензий продуктов обогащения углей.

Цель работы: развитие теории поверхностных взаимодействий в дисперсных системах на основе установления новых закономерностей образования, существования и разрушения ФС тонкодисперсных продуктов обогащения углей для осуществления эффективного управления технологическими процессами: кондиционирования суспензий тонкодисперсных продуктов обогащения углей флокулянтами; транспортирования сфлокулированных суспензий и их разделения седиментацией и фильтрованием.

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, существования 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 полиакриламидных флокулянтов на основе расчета потенциальной энергии взаимодействия этих

объектов для определения принципиальной возможности образования флокуляционных структур в суспензиях различных минералов под действием водорастворимых полимеров с известными свойствами, в том числе селективной флокуляции;

- 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;

- построение развитой теории образования и разрушения флокуляционных структур тонкодисперсных продуктов обогащения углей;

- разработка методического подхода к определению результативности применения флокулянтов в процессах обезвоживания суспензий с учётом структурно-механических и фильтрационных характеристик осадков, образующихся при удалении свободной влаги.

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 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 3,0 Па. Это позволяет определить параметры течения суспензий, обеспечивающие сохранность ФС.

4) Параметры эффективного режима обезвоживания суспензий на ленточном фильтр-прессе с применением комбинации анионоактивного и катионоактивного флокулянтов устанавливаются экспериментально-расчётным путём.

- 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, заключающийся 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 формированию 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 флокул, 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 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 низкочастотных 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.

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 МАМИ, НИТУ МИСиС и МГТУ им. Г.И. Носова при проведении со студентами и магистрантами лекционных и практических занятий, а также при подготовке выпускных квалификационных работ.

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач исследований; теоретическом анализе проблемы; выполнении экспериментальных исследований и обработке полученных данных; участии в разработке рекомендаций по технологиям обезвоживания продуктов обогащения.

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 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 81 рисунок, 8 таблиц и список использованных источников из 232 наименований.

Работа была выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки "Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской Академии Наук" (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; 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.

1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СВОЙСТВАХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ТВЁРДУЮ, ЖИДКУЮ ФАЗЫ И ПОЛИМЕР

Настоящий обзор выполнен с целью оценки уже имеющихся данных по выбранной теме. Рассмотрены закономерности поверхностных взаимодействий в дисперсных системах. Особое внимание уделено системам, содержащим твёрдую дисперсную фазу, жидкую дисперсионную среду и макромолекулы полимера: их образованию, свойствам в статических и динамических условиях.

1.1 Параметры, характеризующие физико-химические свойства и смачиваемость поверхности минеральных компонентов дисперсных систем

Современные технологии переработки минерального сырья, требующие применения значительного количества воды в качестве разделительной среды, обуславливают образование суспензий, содержащих частицы крупностью от сотен нанометров (нм) до сотен микрон (мкм) [22,23]. Дисперсионной средой является вода, содержащая растворённые соли с суммарной концентрацией от 100 до 3000 мг/л. Значение рН среды на ОФ по обогащению углей, как правило, близко к 7 [25]. Значение рН в процессах обогащения железных руд находится в пределах от 5,5 до 9,5 [26]. На предприятиях по обогащению руд цветных металлов в процессе флотации поддерживается щелочная среда; в дальнейших процессах рН с течением времени снижается за счёт окисления сульфидов [27].

Дисперсная фаза минеральных суспензий представлена частицами, существенно различающимися по крупности и поверхностным свойствам. Для процессов обогащения и разделения фаз минеральных суспензий важнейшее значение имеет характер поверхностных взаимодействий частиц твёрдой фазы как между собой, так и с другими объектами: пузырьками воздуха и макромолекулами полимеров. Также существенное значение имеют: агрегативная устойчивость, то есть способность частиц самопроизвольно образовывать агрегаты, и седиментационная устойчивость.

Крупность минеральных частиц оказывает весьма существенное влияние на протекание обогатительных процессов. Характерные особенности, определяемые крупностью частиц, заключаются в следующем [13,14].

- Частицы диаметром менее 1 мкм участвуют в броуновском движении. Поэтому суспензии таких частиц являются седиментационно устойчивыми.
- Частицы диаметром свыше 10 мкм (условно) образуют седиментационно неустойчивые суспензии, время расслоения которых, как правило, меньше характерного времени протекания обогатительных процессов.

Характерная крупность частиц угля и сульфидных минералов в тонкодисперсных суспензиях находится в пределах 20-200 мкм. В то же время глинистые минералы склонны к набуханию и деструкции в водной среде. Поэтому в минеральных суспензиях, особенно необогащённых шламов и отходов флотации, присутствуют глинистые частицы крупностью 1-5 мкм, а также субмикронные. Наличие в минеральных суспензиях частиц различной крупности и природы обуславливает необходимость учёта особенностей их взаимодействия с полимерными флокулянтами при разработке технологий сгущения и обезвоживания, а также селективно-флокуляционного разделения.

Для определения параметров и характера поверхностных взаимодействий в дисперсных системах необходимо знание следующих физико-химических свойств дисперсной фазы:

- поверхностного заряда, определяемого величиной электрокинетического потенциала ζ ;
- константы Гамакера A^* , характеризующей ван-дер-ваальсовы силы молекулярного притяжения;
- константы гидрофобного взаимодействия K_H , характеризующей притяжение объектов за счёт гидрофобных сил, и возрастающей с увеличением краевого угла смачивания θ .

В таблице 1.1 приведены литературные данные по поверхностным характеристикам некоторых минералов в водной среде.

Таблица 1.1 – Поверхностные свойства некоторых минералов в водной среде

Наименование, формула	Поверхностные функциональные группы	Константа Гамакера, Дж·10 ²⁰ А*	Краевой угол смачивания водой в воздухе, град.	Константа гидрофобного взаимодействия, Дж·10 ²⁰	ζ-потенциал (мВ) в зависимости от pH среды				
					pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Уголь	ОН ⁻ ; COOH; COO ⁻	5,0-5,2 [28]	40-60° [29] до 50° [30]	1,4-3,3 до 2,2	-5	-11	-22 [31]	-31	-30
Пирит FeS ₂	S ²⁻ ; SO ₃ ²⁻ ; SO ₄ ²⁻ [33] S ²⁻ ; FeS ₂ OH ₂ ⁺	6,3 [35]	26-33° [36] 95° [37] 61° [35]	0,8-1,1 580 3,4	18	9	3 [38]	-25	-31
Халькопирит CuFeS ₂	S ²⁻ ; SO ₃ ²⁻ ; SO ₄ ²⁻ [33]	5,0 [35]	72° [35]	5,4	3	2	-3 [38]	-13	-25
Сфалерит ZnS	S ²⁻ ; SO ₃ ²⁻ ; SO ₄ ²⁻ [33]	5,5 [39]	69° [35]	4,7	3	-12	-22 [40]	-30	-33
Пирротин Fe _n S _{n+1}	S ²⁻ ; SO ₃ ²⁻ ; SO ₄ ²⁻ [33]	ориентировочно 4-10	ориентировочно 60-90°	3,3-73,2	-16	-28	-36 [41]	-44	-47
Галенит PbS	S ²⁻ ; Pb ²⁺ ; OH ⁻ [33]	33,0 (в вакууме) [42]	25-40° при pH 1-10 [43]	0,8-1,4	23	10	-9 [43]	-35	-60
Арсенопирит FeAsS	S ²⁻ ; Fe ³⁺ ; OH ⁻ ; HAsO ₄ ²⁻ [33]	27,0 (в вакууме) [42]	45-55° [44]	1,6-2,7	8	-20	-29 [45]	-36	-40
Флюорит CaF ₂	CaF ⁺	1,0 [42]	10-13° [42]	0,4-0,5	40	36	32 [46]	30	22
Апатит Ca ₃ (PO ₄) ₂	Ca ²⁺ ; PO ₄ ³⁻ ; F ⁻ (фторапатит) Cl ⁻ (хлорапатит) OH ⁻ (гидроксил- апатит) [47]	1,3 для гидроксилapatита 3,5 для Si- гидроксил-апатита [48]	35-75° (для гидроксилapatита; уменьшается с течением времени) [48]	1,2-6,1	-6	-32	-41 [49]	-65	-80
							[49]		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Кальцит CaCO ₃	CO ₃ ²⁻ HCO ₃ ⁻	2,2 [50,51]	натекания: 90-100° оттекания: 40-50° [52]	~580 ~1,8	-130	-60	-10	-28	-35	
Кварц SiO ₂	OH ⁻ SiOH ⁺ [53]	0,2-0,5 [54] 0,6 [55]	0-10 °	0,3-0,6	[49]	-22	-47	-63	-	
							[57]			
					-35	-60	-65	-72	-100	
						[49]				
					-38	-56	-66	-72	-75	
							[47]			
Каолинит Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈	OH ⁻ [58]	3,1 [58] 10,0 [59] 2,2 [54]	ориентировочно 0-30°	0,3-0,9	-27	-30	-35	-40	-44	
							[57]			
					11	-5	-20	-37	-57	
							[60]			
Монтмориллонит (Ca,Na...) (Mg,Al,Fe) ₂ [(Si,Al) ₄ O ₁₀] (OH) ₂ ·nH ₂ O	OH ⁻ [58]	2,2 [41] 0,66-0,75 [61]	ориентировочно 0-30°	0,3-0,9	-22	-24	-27	-30	-25	
							[62]			
Гематит Fe ₂ O ₃	В кислой среде: Fe ²⁺ В щелочной среде: OH ⁻	3,9 [63]	44-49° [64]	1,7-2,1	10	8	0	-12	-18	
							[65]			

продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Магнетит Fe_3O_4	В кислой среде: Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, В щелочной среде: OH^-	3,3 [63]	30-44° [65]	0,9-2,1	28	24	9	-16	-20
					[65]				
Воздух в воде	В кислой среде: H^+ В щелочной среде: OH^-	3,7 [42]		0,9-1,7	-5	-18	-30	-38	-44
					[66]				

Из представленных в таблице 1.1 данных видно, что с увеличением гидрофильности рассмотренных минералов прослеживается тенденция к уменьшению значений рН изоэлектрической точки (т.е. возрастание абсолютной величины поверхностного заряда). Данная тенденция представляется вполне логичной, поскольку с уменьшением сил молекулярного взаимодействия возрастает (по абсолютной величине) поверхностный заряд частиц. В целом, характер зависимости ζ -потенциала от рН среды рассматриваемых минералов примерно аналогичен: уменьшение величины ζ с возрастанием рН; это обусловлено отрицательным знаком заряда потенциалопределяющих ионов поверхности. Для глинистых минералов и кварца практически во всём диапазоне значений рН величина ζ -потенциала отрицательна. Для угля и сульфидных минералов в кислой среде ζ -потенциал положительный, в нейтральной и щелочной – отрицательный. Следует отметить, что данные по величине ζ для углей весьма разноречивы, что может объясняться существенными различиями поверхностных свойств углей даже одной марки в зависимости от месторождения, степени окисленности, свойств вкраплений и т.д. Аномальный характер зависимости ζ -потенциала от рН отличает кальцит: с увеличением рН от 4 до 7 величина ζ возрастает от -130 мВ до -10 мВ, а при дальнейшем увеличении рН уменьшается до -40 мВ.

Значения краевого угла смачивания для одного и того же минерала могут существенно различаться в зависимости от состояния поверхности и способа измерения (как это показано на примере пирита). Явление гистерезиса смачивания при измерениях учитывалось далеко не во всех исследовательских работах. Отмечено также, что для гидроксилapatита с течением времени величина краевого угла смачивания существенно снижается (от 75° до 30°).

С достаточной степенью условности к гидрофобным материалам можно отнести уголь, пирит, халькопирит, пирротин, сфалерит, к гидрофильным – кварц, каолинит, монтмориллонит. Кальцит и апатит занимают промежуточное положение. При этом следует отметить, что для углей величина краевого угла смачивания существенным образом зависит от степени метаморфизма: минимальное значение

(0-10°) – для бурых углей; максимальное (порядка 50°) – для каменных углей средней степени метаморфизма; для антрацитов – около 40°.

Из сопоставления данных по взаимосвязи значений констант Гамакера и гидрофобного взаимодействия для рассматриваемых минералов (рисунок 1.1)

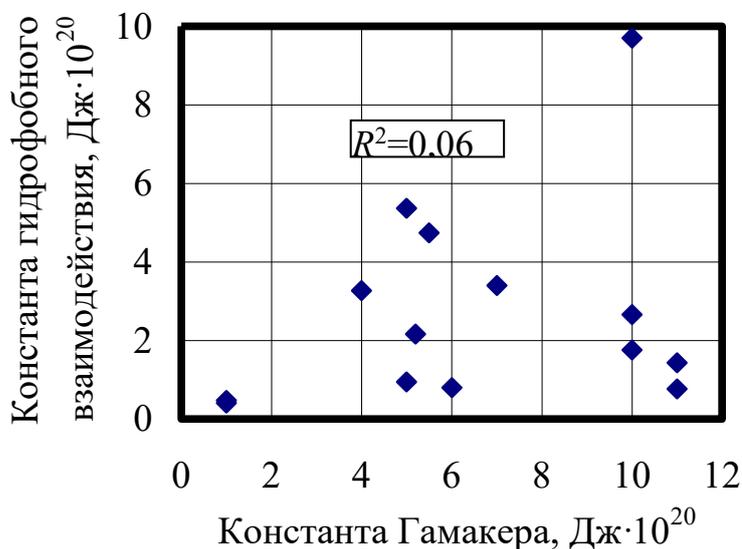


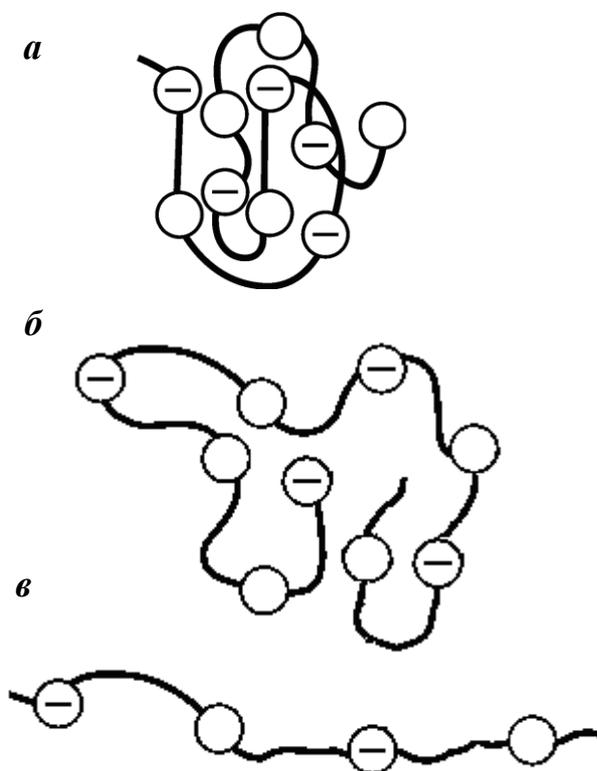
Рисунок 1.1 – Взаимосвязь констант Гамакера и гидрофобного взаимодействия для минералов согласно данным таблицы 1.1

видно, что коэффициент линейной корреляции между этими константами составляет примерно 0,06. Это даёт основания полагать, что для указанных минералов корреляция между названными константами практически отсутствует. В то же время очевидно, что для относительно гидрофильных минералов, таких, как монтмориллонит и кварц, значения A^* и K_H в среднем в 3-4 раза меньше по сравнению с более гидрофобными углями и сульфидными минералами.

Характерной особенностью частиц продуктов обогащения углей является мозаичность поверхности [67,68]. Приведенные сведения дают основания полагать, что на поверхности угольных частиц присутствуют вкрапления гидрофильных минералов, таких, как кварц и алюмосиликаты. С другой стороны, не исключена возможность наличия на поверхности алюмосиликатных частиц отходов флотации гидрофобных вкраплений угольного вещества. В то же время вопросы о влиянии мозаичности поверхностных свойств минеральных частиц на величины констант

Гамакера, гидрофобного взаимодействия, а также на процесс флокуляции до настоящего времени не изучены.

Для описания процессов образования флокуляционных структур существенное значение имеют также свойства макромолекул полимерных флокулянтов в водной среде. Флокулянты, применяемые в настоящее время, характеризуются линейным строением макромолекул, и растворимы в воде [69]. Конформация, то есть взаимное расположение звеньев цепи макромолекулы флокулянта в водной среде зависит от строения, концентрации полимера и растворенных солей, рН. Согласно [70], возможны следующие варианты (рисунок 1.2):



a – глобулярная; *б* – статистический клубок; *в* – фибриллярная

Рисунок 1.2 – Конформации макромолекул анионоактивных флокулянтов в водной среде

- глобулярная конформация: полимерная цепь плотно свёрнута, диаметр глобулы – порядка нескольких нанометров;
- статистический клубок: звенья цепи расположены дальше друг от друга, чем в глобуле; диаметр клубка составляет несколько сотен нанометров;

- фибриллярная конформация: макромолекула вытянута в линию; длина — несколько микрон (до 30).

Данные авторов работ [71-73] свидетельствуют о том, что конформация макромолекул полиакриламидных флокулянтов при условиях, в которых они взаимодействуют с частицами минеральных суспензий, представляет собой статистический клубок. Согласно [74], он аппроксимируется сферой, диаметр которой d_K выражается следующим образом:

$$d_K = 1,2 \cdot 10^{-10} \sqrt{M_\Phi} \quad (1.1)$$

где: M_Φ – молекулярная масса флокулянта, кг/кмоль.

Сведения, приведенные в [75-76], дают основания рассматривать макромолекулу флокулянта как объект дисперсной фазы, характеризующуюся тем же набором параметров, что и минеральная частица. Согласно [77-78], значение константы Гамакера для полиакриламида и его производных составляет примерно $5 \cdot 10^{-21}$ Дж.

Таким образом, оценка поверхностных свойств минеральных частиц осуществляется на основании следующих параметров: краевого угла смачивания; константа Гамакера; электрокинетический потенциал (в зависимости от pH дисперсионной среды).

1.2 Поверхностные взаимодействия в дисперсных системах

Современные теоретические представления о закономерностях взаимодействия объектов дисперсной фазы через прослойку дисперсионной среды основаны на определении парной энергии данного взаимодействия в зависимости от расстояния между этими объектами с учётом их крупности, физико-химических характеристик и свойств дисперсионной среды.

Классическая теория ДЛФО (Б.В. Дерягина, Л.Д. Ландау, Э. Фервея, Дж. Овербека), разработанная в середине XX века, рассматривает парную энергию взаимодействия объектов дисперсной фазы с учетом двух составляющих: электростатической (U_E), обусловленной отталкиванием одноименно заряженных

ионов, и молекулярной (U_M), обусловленной силами притяжения Ван-дер-Ваальса [79-80]:

$$U_E = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1 r_2 (\phi_1^2 + \phi_2^2)}{4(r_1 + r_2)} \cdot \left\{ \frac{2\phi_1 \phi_2}{\phi_1^2 + \phi_2^2} \ln \left[\frac{1 + e^{-\kappa h}}{1 - e^{-\kappa h}} \right] + \ln(1 - e^{-2\kappa h}) \right\} \quad (1.2)$$

$$U_M = -\frac{A_{123}^* r_1 r_2}{6h(r_1 + r_2)} \quad (1.3)$$

где: ε_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м);

ε – диэлектрическая проницаемость среды (для воды при $T=293$ К: $\varepsilon=80$);

r_1, r_2 – радиусы частиц соответственно 1-го и 2-го рода, м;

ϕ_1, ϕ_2 – потенциалы поверхностей соответствующих частиц, В;

h – расстояние между частицами, м;

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

κ – параметр Дебая, м^{-1} .

Для дисперсных систем, содержащих твёрдую и жидкую фазу, величина U_E положительна в случае взаимодействия одноименных зарядов и отрицательна для разноименных зарядов. Величина U_M , как правило, отрицательна. Ряд авторов (например, [81]) полагает, что во флотационных системах как электростатическая, так и молекулярная составляющая положительны, то есть между частицей твёрдой фазы и пузырьком газа возможно только отталкивание. Согласно [82-83], величина U_M положительна на расстоянии между поверхностями взаимодействующих объектов от 5 до 150 нм. Из этого утверждения следует, что величина константы Гамакера должна быть отрицательной. Такой вариант возможен в некоторых отдельных случаях [84], однако, известные значения данной константы для систем, содержащих воду, твёрдую фазу и пузырьки воздуха (например, [42]) дают основания полагать, что значение комплексной константы для взаимодействия двух

объектов различной природы положительное. Поэтому возможность существования водных дисперсных систем с отрицательным значением комплексной константы Гамакера представляется сомнительной.

Кроме упомянутых выше составляющих потенциальной энергии необходимо также учитывать гидрофобное взаимодействие, обусловленное тем, что энергия водородной связи между молекулами воды превосходит энергию их взаимодействия с неполярными частицами. Природа гидрофобных сил вплоть до настоящего времени остается не вполне ясной. Сведения, приведенные в работах Р.М. Пэшли [85] и Н.В. Чураева [86], дают основание полагать, что величина энергии гидрофобного взаимодействия U_H зависит от расстояния между частицами h следующим образом:

$$U_H = C'e^{-\frac{h}{D'}} \quad (1.4)$$

или:

$$U_H = C_0e^{-\frac{h}{D_0}} + C_1e^{-\frac{h}{D_1}} \quad (1.5)$$

где: C' , C_0 , C_1 , D' , D_0 , D_1 – экспериментальные константы.

Практические расчёты по формулам (1.3) и (1.4) затруднены по причине сложности определения названных констант.

В 90-е гг. XX в. Р.-Х. Юн [82,87-89] предложил более простую и удобную методику расчёта величины U_H :

$$U_H = -\frac{K_H r_1 r_2}{6h(r_1 + r_2)} \quad (1.6)$$

где: K_H – константа гидрофобного взаимодействия частиц через прослойку дисперсионной среды.

Для твёрдых частиц величина K_H рассчитывается исходя из значения краевого угла смачивания дисперсной фазы дисперсионной средой (в данном случае – угла натекания) θ :

$$K_H = a'e^{b'\theta} \quad (1.7)$$

где: a', b' – экспериментальные постоянные, зависящие от величины θ (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Значения экспериментальных констант a и b

Краевой угол смачивания	a'	b'
$\theta \leq 86,89^\circ$	$2,732 \cdot 10^{-21}$	0,04136
$86,89^\circ < \theta < 92,28^\circ$	$4,888 \cdot 10^{-44}$	0,6441
$\theta > 92,28^\circ$	$6,327 \cdot 10^{-27}$	0,2172

Зависимость величины K_H от краевого угла смачивания θ , рассчитанная по уравнению (1.6), приведена на рисунке 1.3.

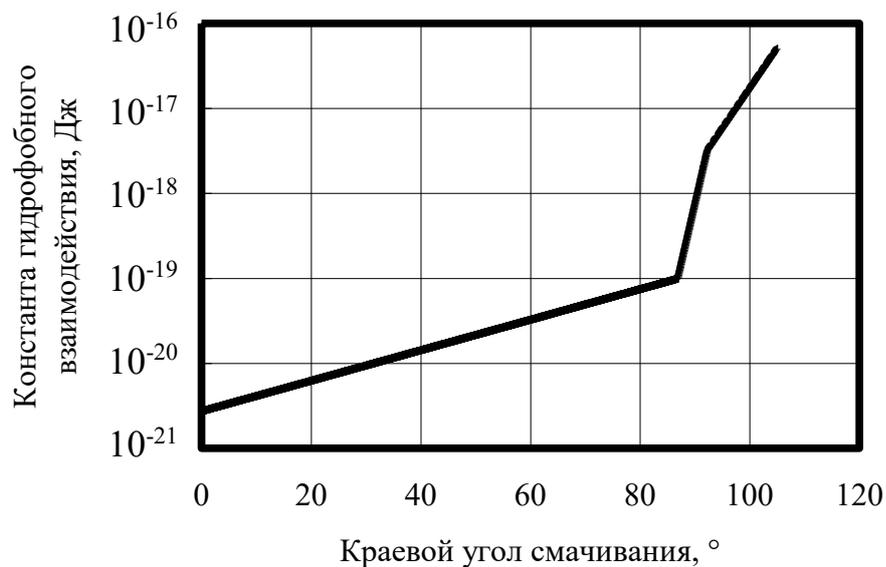


Рисунок 1.3 – Зависимость константы гидрофобного взаимодействия от краевого угла смачивания

Для пузырьков воздуха в водной среде величина K_H согласно [89-90] выражается следующим образом:

$$K_H = e^{(l+m\sqrt{C_S})} \quad (1.8)$$

где: C_S – концентрация поверхностно-активного вещества;

l, m – экспериментальные постоянные (для додециламмонийхлорида: $l=-39,67$; $m=-117,7$).

В случае взаимодействия двух частиц различной природы (1) и (2) через прослойку дисперсионной среды (3) сложная константа гидрофобного взаимодействия K_{H132} рассчитывается по формуле [90]:

$$K_{H132} = \sqrt{K_{H131} \cdot K_{H232}} \quad (1.9)$$

Таким образом, суммарная потенциальная энергия парного взаимодействия U выражается следующим уравнением:

$$U = U_E + U_M + U_H = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon r_1 r_2 (\phi_1^2 + \phi_2^2)}{4(r_1 + r_2)} \cdot \left\{ \frac{2\phi_1 \phi_2}{\phi_1^2 + \phi_2^2} \ln \left[\frac{1 + e^{-\kappa h}}{1 - e^{-\kappa h}} \right] + \ln(1 - e^{-2\kappa h}) \right\} - \frac{A_{123}^* r_1 r_2}{6h(r_1 + r_2)} - \frac{K_H r_1 r_2}{6h(r_1 + r_2)} \quad (1.10)$$

При наличии в дисперсной системе макромолекул полимера, адсорбированных на поверхности раздела жидкой и твёрдой фаз, учитывают также стерическую составляющую потенциальной энергии взаимодействия U_S , обусловленную взаимным отталкиванием макромолекул.

В литературе приводятся различные количественные выражения для величины U_S . Согласно [91,92], для плотных монослоев в "хорошем" растворителе:

$$U_S = \frac{100r\delta_S^2}{\pi h \sigma_{th}^3} kT e^{-\frac{\pi h}{\delta_S}} \quad (1.11)$$

где: r – радиус частицы;

σ_{th} – площадь, приходящаяся на одну молекулу монослоя;

δ_S – толщина монослоя;

h – расстояние между поверхностями частиц;

k – постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К);

T – абсолютная температура, К.

Практические расчёты по данному уравнению затруднены вследствие сложности определения величины σ_{th} .

В работе [93] приведено следующее уравнение для расчёта величины U_S :

$$U_S = \frac{4\pi k T c_p^2 (0,5 - \bar{\chi})}{3V_1 \rho_2^2} \left(\delta_S - \frac{h}{2}\right)^2 \left(3r + 2\delta_S + \frac{h}{2}\right) \quad (1.12)$$

где: c_p – концентрация полимера в адсорбционном слое;

$\bar{\chi}$ – константа Флори-Хаггинса, характеризующая взаимодействие полимера и растворителя: для "хороших" растворителей $\bar{\chi} < 0,5$, для "плохих" $\bar{\chi} > 0,5$ (для водных растворов полиакриламида и его производных, согласно [94], $\bar{\chi} \approx 0,45$, следовательно, вода является "хорошим" растворителем для данных полимеров);

V_1 – молекулярный объём растворителя;

ρ_2 – плотность полимера;

h – расстояние между поверхностями частиц.

Потенциал поверхности φ зависит от величины электрокинетического потенциала ζ . В общем случае зависимость потенциала φ_h на расстоянии h от поверхности определяется по уравнению Пуассона-Больцмана [18-20]:

$$\varphi_h = \varphi e^{-\kappa(h-\delta_A)} \quad (1.13)$$

Однако, если известно значение ζ , то величина h в общем случае неизвестна. Поэтому для практических расчётов φ в зависимости от ζ представляется целесообразным применение уравнения, предложенного в работе Кларка [39]:

$$\frac{-\zeta}{\sqrt{\ln \frac{1 + B \cosh(|z|\bar{e}\zeta/kT)}{1 + B}}} = \int_{\phi}^{\zeta} \frac{d\phi}{\sqrt{\ln \frac{1 + B \cosh(|z|\bar{e}\phi/kT)}{1 + B}}}, \quad (1.14)$$

где: \bar{e} – заряд электрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл);

z – заряд иона;

B – безразмерная величина, рассчитываемая по формуле:

$$B = \frac{2C}{C_0 - C} \quad (1.15)$$

где: C_0 – максимальное значение C для данного электролита, моль/л.

Данные расчётов зависимости ϕ от ζ по уравнению (1.13) для растворов хлорида и сульфата натрия (Приложение А) свидетельствуют о том, что при $|\zeta| < 0,03$ В характер зависимости близок к линейному; значение $|\phi|$ практически не зависит от ионной силы дисперсионной среды I , (без учёта ионной силы самого полимера, поскольку его концентрация мала по сравнению с концентрацией низкомолекулярных электролитов) и одинаково для обоих рассмотренных электролитов. При дальнейшем увеличении $|\zeta|$ указанная зависимость приобретает нелинейный характер, причём с уменьшением величины I при прочих равных условиях значение $|\phi|$ возрастает. Кроме того, для сульфата натрия, характеризующегося меньшей растворимостью в воде по сравнению с хлоридом (192 г против 359 г в 1 л при 20°C), при прочих равных условиях значение $|\phi|$ примерно в 1,2-1,9 раза меньше, чем для хлорида натрия.

Потенциальные кривые взаимодействия объектов дисперсной фазы (то есть зависимости U от h), согласно [84], представлены на рисунке 1.4.

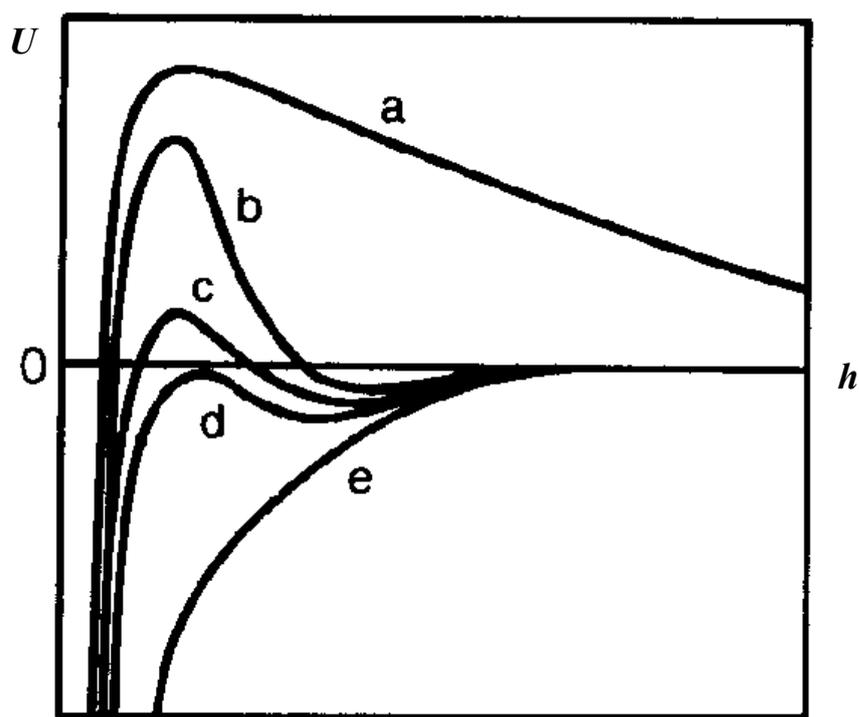


Рисунок 1.4 – Потенциальные кривые взаимодействия объектов дисперсной фазы по классической теории ДЛФО [84]

Кривая (a) характеризует агрегативно устойчивую систему. Наличие высокого потенциального барьера и отсутствие потенциального минимума определяют невозможность самопроизвольного агрегирования объектов. Согласно [59], система считается агрегативно устойчивой, если высота потенциального барьера составляет не менее $15kT$.

На кривой (b) высота потенциального барьера меньше по сравнению с кривой (a); кроме того, есть дальний потенциальный минимум. Согласно [95], если глубина дальнего потенциального минимума не превышает величину $5kT$, то коагуляция не происходит; в противном случае объекты могут находиться в состоянии устойчивого равновесия на расстоянии, соответствующем абсциссе дальнего потенциального минимума. Система является кинетически устойчивой.

Кривая (c) характерна для систем, в которых силы притяжения превышают силы отталкивания, за исключением относительно узкой области потенциального барьера. Глубина потенциального минимума больше по сравнению с кривой (b), поэтому взаимодействующие объекты фиксируются в данной области.

Кривая (d): отталкивание между объектами отсутствует, и они могут взаимодействовать как в области дальнего потенциального минимума, так и сближаться на расстояние, равное радиусу потенциалопределяющих ионов; с учётом толщины гидратных оболочек данная величина составляет приблизительно 0,5 нм [10] (область ближнего потенциального минимума).

Кривая (e) соответствует агрегативно неустойчивой системе. Взаимодействие имеет место в области ближнего потенциального минимума.

Основные недостатки классической теории ДЛФО заключаются в следующем. По теории Е.М. Лифшица [96], при определении энергии и силы взаимодействия объектов дисперсной фазы необходимо учитывать электромагнитное запаздывание дисперсионных сил. Расчёты показывают, что названное явление оказывает существенное влияние на взаимодействие при сравнительно больших расстояниях между объектами: так, с учётом электромагнитного запаздывания суммарная величина потенциальной энергии взаимодействия U на расстоянии порядка 100 нм меньше примерно на 20 %, чем без учёта данного запаздывания.

Согласно Л.Б. Бойнович [97], классическая теория ДЛФО применима для дисперсных систем, содержащих частицы диаметром свыше 100 нм, слабо взаимодействующие с дисперсионной средой. Однако, для наноразмерных частиц при расчёте ионно-электростатической и молекулярной составляющих потенциальной энергии необходимы поправки, учитывающие кривизну частиц и особенности распределения зарядов на поверхности частиц и в прослойке между ними.

Дж. Н. Израелашвили [84] отмечает, что между объектами дисперсной фазы действуют следующие силы, не учитываемые классической теории ДЛФО:

- ионного взаимодействия;
- сольватационные;
- гидрофобные;
- стерические.

Кроме того, отклонения от теории ДЛФО обусловлены осцилляцией сил взаимодействия.

В работе [98] показано, что существенные отличия значений потенциальной энергии взаимодействия, полученных путем уточненного расчета (\bar{U}), от определенных по классической теории ДЛФО (U) обусловлены:

- относительно малыми значениями ионной силы дисперсионной среды;
- значительной кривизной взаимодействующих сферических частиц;
- сравнительно большой толщиной двойного электрического слоя (ДЭС): так, по мере уменьшения величины отношения расстояния между частицами к толщине ДЭС от 10 до 0,33 отношение U/\bar{U} возрастает от 1,2 до 30.

Таким образом, теория ДЛФО является универсальной и используется многими исследователями для решения широкого круга задач [98]. Это обусловлено тем, что практически любой объект дисперсной фазы (твёрдая частица, пузырёк газа, капля эмульгированной жидкости) в данной теории характеризуется определённым набором параметров: диаметр, φ -потенциал, константа Гамакера, краевой угол смачивания. Отмеченные выше недостатки и ограничения, очевидно, не имеют существенного значения для суспензий продуктов обогащения, содержащих немагнитные частицы крупностью свыше 100 нм, а дисперсионная среда минерализована (согласно [25], содержание растворённых солей в оборотной воде углеобогащительных фабрик составляет 1,6-4,1 г/л). Ряд исследователей (например, [33,66,99,100]) считает вполне обоснованным применение теории ДЛФО к флотационным системам. Сведения, содержащиеся в работах [75,76] позволяют сделать вывод о том, что данная теория может быть применена для описания взаимодействия частиц твёрдой фазы с полимерами. Следует отметить, что предпочтительнее применение расширенной теории ДЛФО, чем классической (в особенности – для гидрофобных объектов), а для частиц с адсорбированными макромолекулами полимеров следует учитывать стерическую составляющую потенциальной энергии взаимодействия.

1.3 Закономерности образования флокул

1.3.1 Закономерности адсорбции флокулянтов

Взаимное притяжение частиц твёрдой фазы и макромолекул полимеров, как было отмечено выше, обусловлено силами молекулярного, гидрофобного и электростатического взаимодействия, а также образованием водородных связей. Следует отметить, что полиакриламид и его производные не вступают в химические реакции с веществами, содержащимися на поверхности частиц продуктов флотации углей, поэтому в настоящей работе рассматривается физическая адсорбция.

Экспериментальные данные, приведенные в работах [101-107], дают основание полагать, что изотермы адсорбции флокулянтов на поверхности твёрдой фазы при сравнительно небольших концентрациях (порядка нескольких десятков и сотен ppm), как правило, могут быть описаны уравнением Лэнгмюра. Типичные изотермы адсорбции полиакриламида (ПАА) на каолините согласно [104] представлены на рисунке 1.5.

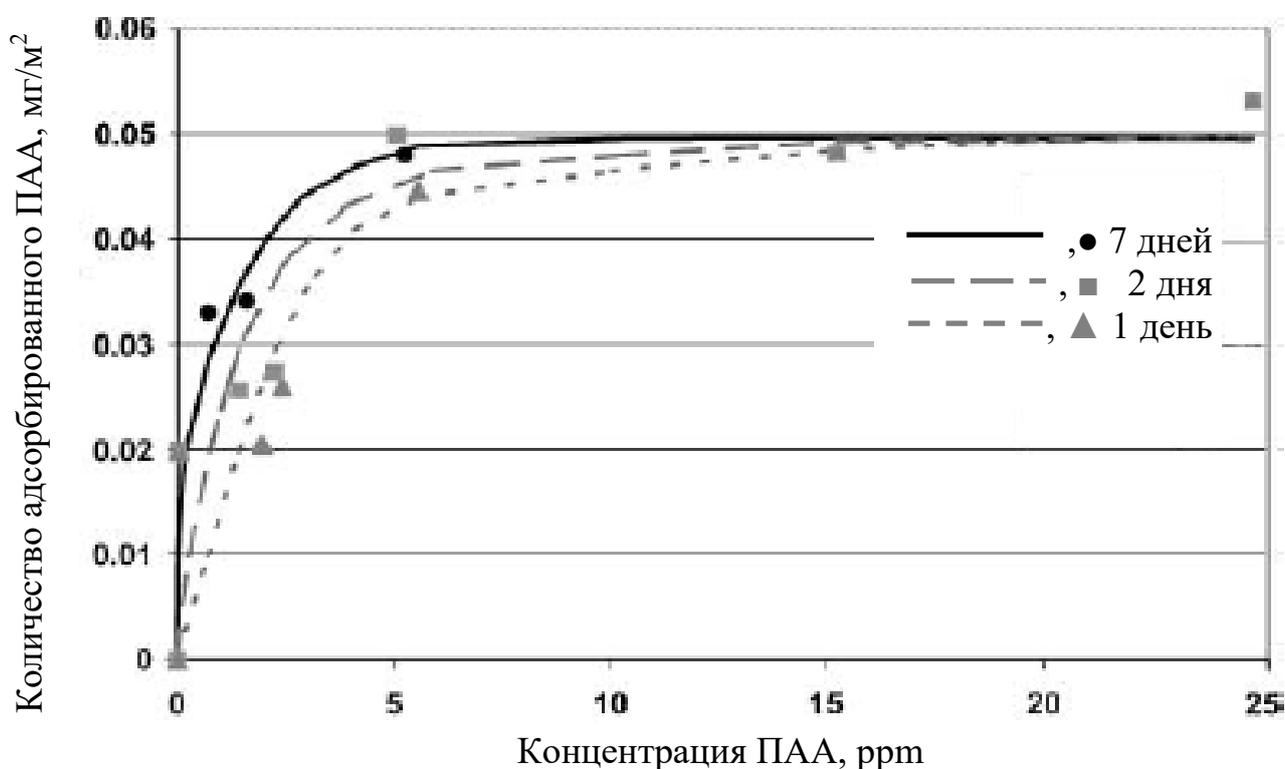


Рисунок 1.5 – Изотермы адсорбции ПАА на каолините [104]

В указанных работах отмечены следующие закономерности адсорбции флокулянтов.

1) Величина адсорбции (Γ) возрастает с увеличением:

- доли ионогенных групп полимера;
- концентрации электролитов в дисперсионной среде;
- молекулярной массы полимера;
- количества активных центров на поверхности частиц.

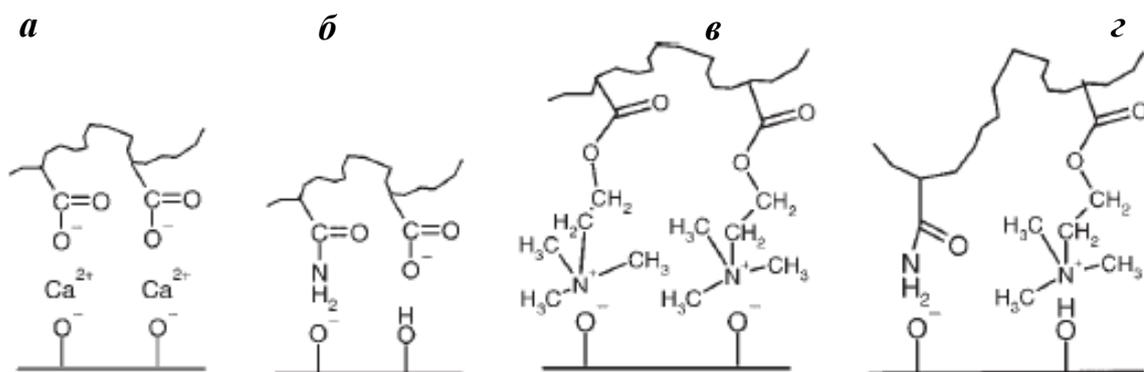
2) Влияние pH на величину Γ зависит от ионогенности полимера: так, для анионоактивных флокулянтов величина Γ с ростом pH уменьшается.

3) С увеличением температуры величина Γ уменьшается [106].

4) Время установления равновесия (динамического) в системе "полимер-твёрдая поверхность" зависит от температуры, начальной концентрации полимера, его молекулярной массы, заряда поверхности, ионного состава дисперсионной среды и других факторов, и может составлять от нескольких часов до нескольких дней. Кинетические кривые адсорбции флокулянтов – монотонные, с горизонтальной асимптотой [104].

При этом ряд авторов указывает на то, что, что характер адсорбции полимеров и низкомолекулярных веществ существенно различается. Особенности адсорбции флокулянтов заключаются в следующем.

1) Притяжение к поверхности частиц твёрдой фазы для неионогенных полимеров обусловлено действием сил Ван-дер-Ваальса и образованием водородных связей; для ионогенных полимеров – прежде всего силами электростатического взаимодействия. В зависимости от знака заряда поверхности и полимера последний может притягиваться либо потенциалопределяющими ионами поверхности, либо противоионами двойного электрического слоя, как это видно на рисунке 1.6 [75,104].



a, б – анионоактивных; *в, г* – катионоактивных

Рисунок 1.6 – Взаимодействие заряженных функциональных групп флокулянтов с твёрдой фазой, на поверхности которой преобладают гидроксильные группы [75].

2) Полимер закрепляется на поверхности частицы в нескольких активных центрах, количество которых зависит от свойств твёрдой фазы [108]. Участки макромолекулы, не связанные с поверхностью, образуют "петли" и "хвосты" [105-111] (рисунок 1.7).



1 – поверхность частицы; 2 – макромолекула полимера

Рисунок 1.7 – Схема закрепления полимера на поверхности частицы твёрдой фазы [109]

Конформация адсорбированной макромолекулы с течением времени может изменяться. Некоторые исследователи (например, [75,112-113]) полагают, что имеет место вытягивание макромолекулы вдоль поверхности с уменьшением количества "петель" и "хвостов". Также на конформацию адсорбированных макромолекул

полимера оказывает влияние pH среды [114]. На примере анионоактивного флокулянта (рисунок 1.8) видно, что с увеличением pH среды макромолекула

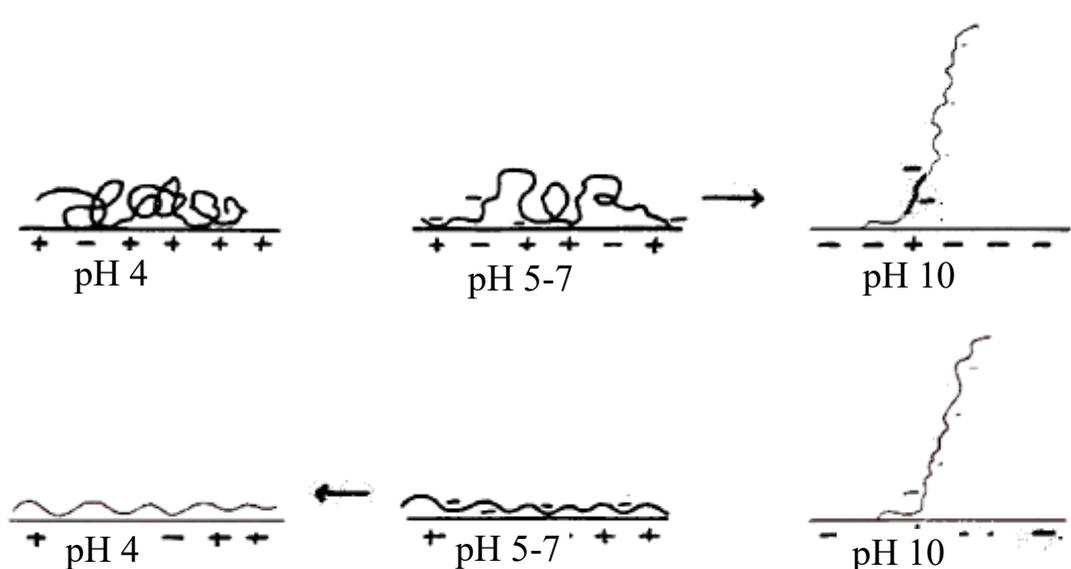


Рисунок 1.8 – Влияние направления изменения pH на конформацию макромолекулы анионоактивного флокулянта, адсорбированного на границе раздела твёрдой и жидкой фаз [114]

выпрямляется, при этом за счёт увеличения количества одноименно (в данном случае – отрицательно) заряженных функциональных групп полимера и поверхности увеличивается их взаимное отталкивание, следовательно, уменьшается количество точек контакта. При обратном уменьшении pH макромолекула вновь ориентируется вдоль поверхности, но конформация при этом не возвращается в начальное положение.

3) С увеличением концентрации полимера в растворе количество адсорбированных макромолекул возрастает, следовательно, увеличивается взаимное отталкивание между ними. Это приводит к уменьшению количества сегментов макромолекул, связанных с поверхностью, и, следовательно, к увеличению количества "петель" и "хвостов" [5]. При определенном значении количества адсорбированных макромолекул за счёт стерической стабилизации частиц образование мостиковых связей становится практически невозможным. Другими словами, избыточный расход флокулянта приводит к увеличению агрегативной устойчивости суспензии.

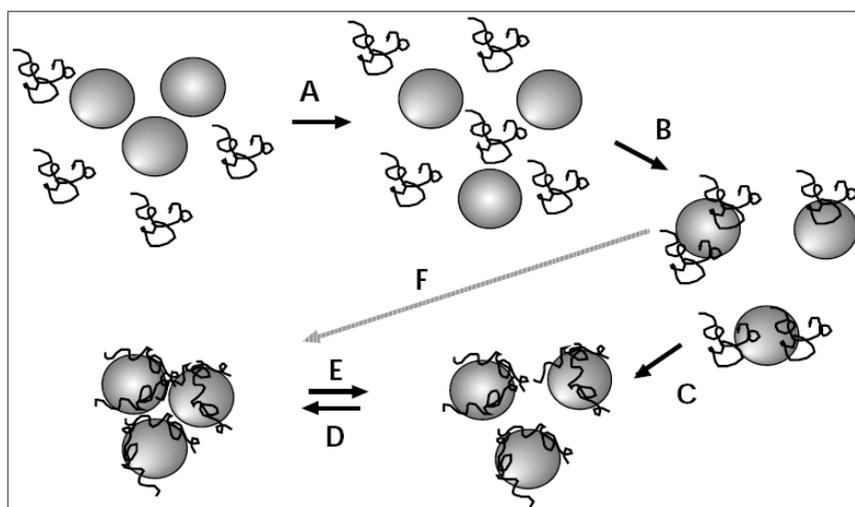
По мнению Р. Смелли и В. ля Мера [115], наибольшая эффективность флокуляции достигается при покрытии поверхностей взаимодействующих частиц макромолекулами полимера на 50 %.

Отмечено, что в ряде случаев флокулянты не адсорбируются на поверхности частиц. Согласно [5], это может быть при взаимодействии сильного анионактивного флокулянта с частицей, имеющей значительный (по абсолютной величине) отрицательный заряд. Следовательно, для дисперсных систем, содержащих два и более минеральных компонента, существенно различающихся по величине φ -потенциала, возможно селективное разделение водорастворимыми (не гидрофобными) полимерами. Практически возможность реализации процесса селективной флокуляции анионактивными производными полиакриламида показал А.Д. Рид на примере водной суспензии, содержащей гематит и кварц [116]: частицы первого образовывали флокулы, в то время как частицы второго оставались в агрегативно устойчивом состоянии. Исследования по разделению аналогичной системы (гематит и каолинит) с применением анионоактивных полиакриламидных флокулянтов и крахмала выполнили С.А. Равишанкар, Прадип и Н.К. Хосла [117]. Однако, вплоть до настоящего времени механизм и количественные закономерности данного процесса на микро- и наноуровне остаются невыясненными.

1.3.2 Кинетика флокуляции

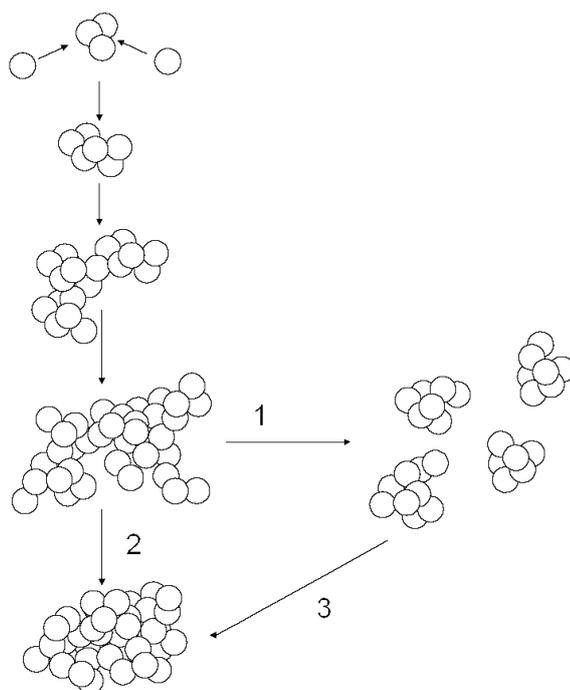
Авторы работ [113,118-121] рассматривают процесс флокуляции как последовательность следующих этапов:

- гомогенизация флокулянта в жидкой фазе суспензии;
- адсорбция флокулянта на частицах твердой фазы;
- собственно флокуляция, заключающаяся в образовании мостиковых связей между частицами; росте флокул (возможно также образование агрегатов 2-го и более высоких порядков); изменении структуры флокул; механической деструкции флокул; восстановлении разрушенных флокул, причем скорости двух последних процессов через определенный промежуток времени выравниваются; иными словами устанавливается динамическое равновесие (рисунки 1.9-1.10).



А – гомогенизация флокулянта, В – адсорбция флокулянта, С – изменение конформации адсорбированных макромолекул флокулянта, D – образование флокул, E – деструкция флокул, F – флокуляция без изменения конформации адсорбированных макромолекул флокулянта

Рисунок 1.9 – Схематическое изображение этапов процесса флокуляции суспензий [112,119]



1 – деструкция; 2 – уплотнение флокулы;
 3 – образование флокулы из нескольких агрегатов меньшего размера.
 Рисунок 1.10 – Схематическое изображение процессов изменения структуры флокул [121]

С точки зрения кинетики процесса, различают два варианта флокуляции [1,3]:

- перикинетический – характерен для частиц дисперсной фазы, участвующих в броуновском движении (крупность порядка 1 мкм и менее);
- ортокинетический – для частиц крупностью свыше 1 мкм; взаимное перемещение частиц и макромолекул полимера осуществляется главным образом за счёт конвективного массопереноса.

В настоящее время среди исследователей нет единой точки зрения на последовательность и временные рамки протекания ортокинетического и перикинетического процессов. Так, согласно [3,7], вначале имеет место перикинетический процесс, затем – ортокинетический, причём в указанных работах не приводятся расчётные или экспериментальные данные по времени протекания названных процессов. Расчётные формулы для определения времени ортокинетической и перикинетической флокуляции, а также процессов гомогенизации и адсорбции полимера предложены Дж. Грегори [122,123]. Время

адсорбции полимера t_a , гомогенизации t_Γ и флокуляции t_Φ рассчитываются следующим образом:

$$t_a = -\frac{\ln(1-f)}{K_{12}N_1} \quad (1.16)$$

где: f – доля вносимого полимера,

N_1 – число частиц дисперсной фазы в единице объема суспензии;

K_{12} – константа скорости адсорбции:

для ортокинетической флокуляции:

$$K_{12} = \frac{4}{3}G(r_1 + r_2)^3 \quad (1.17)$$

где: G – градиент скорости потока;

r_1 и r_2 – радиусы частиц и полимерного клубка соответственно.

- для перикинетической флокуляции:

$$K_{12} = \frac{2kT}{3\mu} \frac{(r_1 + r_2)^2}{r_1 r_2} \quad (1.18)$$

Время гомогенизации полимера:

$$t_\Gamma = \frac{S_\Pi}{2D_{\text{ТУРБ}}} \quad (1.19)$$

где: S_Π – площадь поперечного сечения потока;

$D_{\text{ТУРБ}}$ – коэффициент поперечной турбулентной диффузии.

Время ортокинетической флокуляции:

$$t_{\phi} = \frac{3}{16} \frac{1}{GN_0 a_1^3} \quad (1.20)$$

где: N_0 – начальное количество частиц в единице объема суспензии.

Время перикинетической флокуляции:

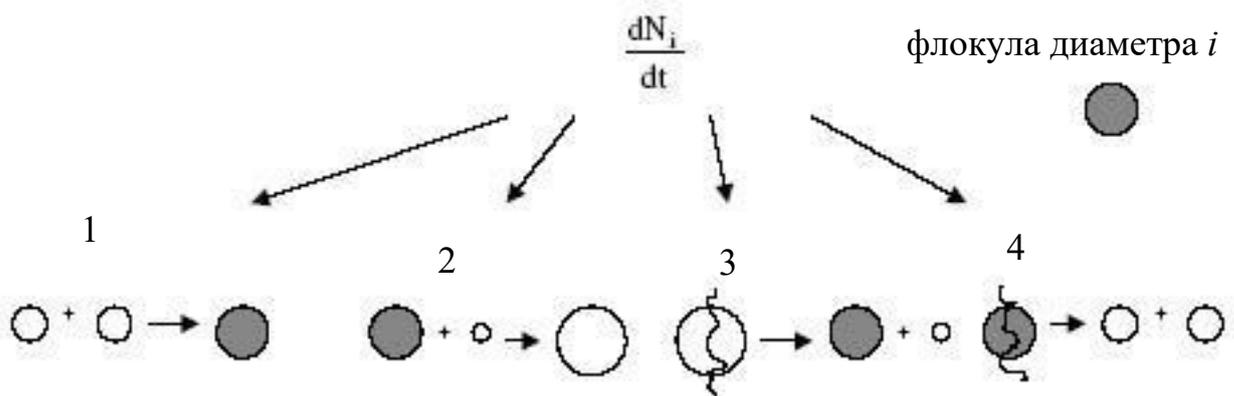
$$t_{\phi} = \frac{3\mu}{4N_0 kT} \quad (1.21)$$

где: μ – вязкость дисперсионной среды;

Расчёты, выполненные по приведенным формулам для перемешивания суспензии с флокулянтom в условиях, характерных для углеобогатительных фабрик [120], показали, что характерное время ортокинетического процесса по порядку величины исчисляется десятками долями секунды. Но для перикинетической флокуляции расчётное время процесса флокуляции продуктов обогащения углей, по предварительным данным, может быть существенно больше, порядка десятков и сотен секунд. Поэтому уточнение порядка и временных рамках протекания ортокинетической и перикинетической флокуляции продуктов обогащения углей требует проведения теоретических и экспериментальных исследований.

В настоящее время для описания кинетики флокуляции наибольшее признание получила популяционный баланс [124-127].

В соответствии с данной моделью (рисунок 1.11) рассматривается изменение количества агрегатов определенного диаметра i с течением времени в результате процессов слияния и деструкции флокул.



- 1 – образование флоккулы диаметра i из двух меньших флоккул, 2 – выход флоккулы из интервала диаметров i агрегацией с другой флоккулой,
 3 – образование флоккулы диаметра i деструкцией флоккулы бóльшего диаметра,
 4 – выход флоккулы из интервала диаметров i при ее деструкции.

Рисунок 1.11 – Схематическое изображение модели "популяционного баланса" [125]

Изменение количества флоккул описывается следующим уравнением:

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-i+1} \alpha_{i-1,j} \beta_{i-1,j} N_{i-1} N_j + \frac{1}{2} \alpha_{i-1,i-1} \beta_{i-1,i-1} N_{i-1}^2 - N_i \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i} \alpha_{i,j} \beta_{i,j} N_j - N_i \sum_{j=1}^{\max_1} \alpha_{i,j} \beta_{i,j} N_j - S_i N_i + \sum_{j=1}^{\max_2} \Gamma_{i,j} S_j N_j \quad (1.22)$$

- где: N_i – концентрация флоккул, содержащих 2^{i-1} частиц;
 α_{ij} и β_{ij} – эффективность и частота столкновений флоккул диаметрами i и j ;
 S_i – интенсивность разрушения флоккул диаметра i ;
 Γ_{ij} – функция распределения разрушений флоккул диаметра j до диаметра i ;
 \max_1 и \max_2 – число итераций.

При этом первые два слагаемых выражения (1.20) описывают образование флоккулы диаметра i из двух меньших флоккул. Два последующих слагаемых описывают выход флоккулы из интервала диаметров i агрегацией с другими флоккулами. Пятое слагаемое отвечает за выход флоккулы из интервала диаметра i

при ее деструкции и последнее слагаемое определяет образование флокулы диаметра i деструкцией флокулы бóльшего диаметра.

В работе [117] показано, что с увеличением содержания твёрдой фазы в исходной суспензии возрастает крупность флокул (в состоянии динамического равновесия), расширяется интервал распределения флокул по крупности и заметно сокращается время достижения динамического равновесия.

Результаты экспериментальной проверки модели популяционного баланса приведены в работах [124,128].

Таким образом, рассмотренная модель позволяет на основании экспериментальных данных рассчитать распределение флокул по крупности в зависимости от времени. Трудность использования модели заключается в необходимости точного определения диаметра флокул, что требует применения сложных методик и оборудования. Кроме того, в модели не учитываются поверхностные свойства твёрдой фазы суспензий и макромолекул полимеров. Также отмечается [129], что используя только распределение флокул по размерам, невозможно смоделировать их поведение при фильтровании; это обуславливает необходимость исследования структурно-механических характеристик флокул и их влияние на последующий процесс разделения фаз.

1.3.3 Гидродинамические параметры флокуляции

Существенное влияние на скорость процесса флокуляции и свойства образующихся агрегатов оказывают условия перемешивания суспензий с флокулянтами. Поскольку значение коэффициента молекулярной диффузии для полимеров примерно на 4 порядка меньше коэффициента конвективной диффузии [130], то очевидно, что эффективная гомогенизация флокулянта в объёме дисперсионной среды возможна только при конвективном массопереносе. Другими словами, при перемешивании суспензии с флокулянтом должен поддерживаться развитый турбулентный режим. В то же время, с увеличением турбулентности возрастает степень механической деструкции флокул [1]. Поэтому можно предположить, что при определенных параметрах гидродинамического режима

может быть достигнуто достаточно эффективное перемешивание суспензии с флокулянтами при минимальной деструкции флокул.

В работах [120,131] рассмотрено перемешивание суспензии отходов флотации углей с флокулянтами при поступательном движении потока в гладком трубопроводе и в статическом смесителе перед операцией обезвоживания на ленточных фильтр-прессах. Наиболее эффективный гидродинамический режим перемешивания был определён опытным путём исходя из следующего условия: значение удельного объёмного сопротивления осадка (α_0), обобщённо характеризующего способность суспензии к разделению фильтрованием, должно принимать минимальное возможное значение. Определенное таким образом значение критерия Рейнольдса, соответствующее наиболее эффективному режиму перемешивания, составило порядка 50000-75000, то есть в области развитого турбулентного режима.

Исследования П. Спайсера по перемешиванию модельных суспензий с флокулянтами вращающимися мешалками [121,132], выполненные в лабораторных условиях, позволили выявить следующие закономерности.

- 1) При перемешивании с постоянным значением скорости сдвига (т.е. частоты вращения мешалки) в первый период опыта (1-2 мин) средняя крупность флокул возрастала до 150-250 мкм, а при дальнейшем перемешивании оставалась постоянной или незначительно уменьшалась.
- 2) Увеличение скорости сдвига при прочих равных условиях приводило к уменьшению средней крупности флокул.
- 3) На начальном этапе перемешивания образовывались относительно крупные флокулы неправильной формы, а также мелкие компактные флокулы. В дальнейшем, агрегация названных типов флокул приводила к образованию крупных флокул неправильной формы.

Согласно концепции Н.Н. Рулёва [133-135], наибольшая эффективность перемешивания суспензий с флокулянтами может быть достигнута в условиях неоднородной турбулентности (градиент скорости порядка 1000-3000 с⁻¹, время перемешивания не более 5-7 с) с применением вращающейся мешалки и

последующим перемешиванием в статических смесителях при меньшем значении градиента скорости ($30-1000 \text{ с}^{-1}$). Следует отметить, что указанные параметры были определены в основном экспериментальным путем, без учёта динамики контактных взаимодействий в системе "частица-полимер".

Сведения, приведенные авторами работ [136-137], позволяют полагать, что при известных значениях гидродинамических параметров в системе может быть достигнуто состояние динамического равновесия, то есть равенство скоростей разрушения и образования флокул. Это состояние характеризуется определенным средним значением диаметра флокул, которое убывает с увеличением градиента скорости. В то же время неясен характер зависимости прочности агрегатов от сил взаимодействия между частицами твёрдой фазы и макромолекулами полимера.

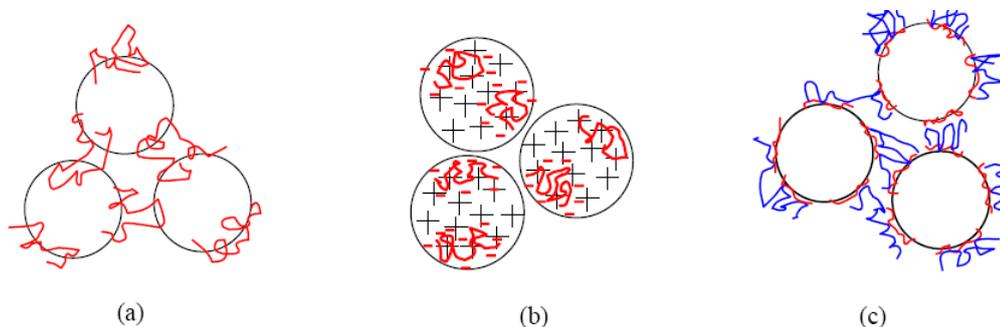
Данные А.Г. Потапова [138-139] свидетельствуют о том, что при использовании полиакриламидных флокулянтов буровые растворы, то есть водные суспензии глинистых минералов, приобретают псевдопластичные свойства. Это, в свою очередь, вызывает смещение границ перехода от ламинарному к турбулентному режиму в область бóльших значений критерия Рейнольдса. Поэтому определение гидродинамических параметров, следовательно, скорости процессов гомогенизации полимера, его адсорбции на поверхности раздела фаз и собственно флокуляции, для таких систем весьма затруднено.

В работе [140] рассмотрена вероятность образования флокул из частиц разного диаметра в условиях развитого турбулентного режима, однако, при этом не учитывается время процессов гомогенизации и адсорбции флокулянта.

Таким образом, до настоящего времени задача определения параметров эффективного гидродинамического режима перемешивания суспензий с флокулянтами не решена.

1.4 Строение флокул в статических условиях

Современные представления о строении флокул основаны на результатах исследований различными методами: оптической, электронной и атомно-силовой микроскопии (с цифровой обработкой изображения); лазерной дифракции; седиментографии и т.д. [121,126,141], а также путём компьютерного моделирования [142]. Агрегаты, полученные по мостиковому механизму, рассматривают как совокупность частиц, связанных между собой макромолекулами полимера; пространство между частицами заполнено дисперсионной средой. Варианты строения флокул представлены на рисунке 1.12.



a – мостиковая флокуляция; b – нейтрализационная флокуляция;
c – флокуляция последовательно двумя полимерами различной природы

Рисунок 1.12 – Варианты строения флокул [143]

В большинстве работ рассматривают флокулы, состоящие из частиц, крупность которых больше определяющего размера макромолекул полимера или сопоставима с ним (другими словами, агрегаты ортокинетической флокуляции). В меньшей степени изучено строение агрегатов перикинетической флокуляции, состоящих из частиц крупностью порядка нескольких десятков и сотен нанометров, т.е. меньших по сравнению с размерами макромолекул флокулянтов. Сведения, содержащиеся в ряде работ (например, [144,145]), дают основание полагать, что одна макромолекула может связывать несколько частиц, как это видно на рисунке 1.13.

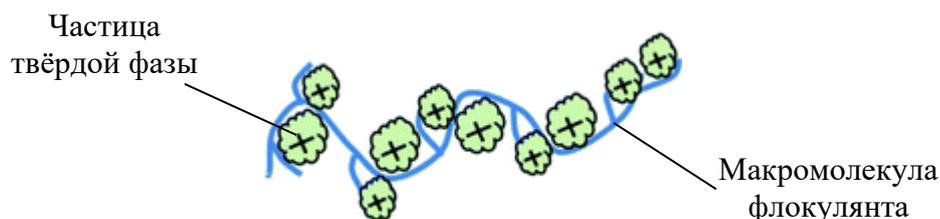


Рисунок 1.13 – Строение флокулы субмикронных частиц [144]

Геометрические параметры флокул, как правило, характеризуют величиной массовой фрактальной размерности D_F [132]. Данная величина определяется по специальной методике и характеризует степень компактности флокулы. В зависимости от формы агрегата D_F может принимать значения от 1 (линейная структура) до 3 (сфера), как это видно на рисунке 1.14.

Предположение о фрактальном характере флокуляционных структур содержится также в работе [112]: флокула рассматривается как совокупность сферических частиц одинакового диаметра, причём форма самой флокулы также сферическая (рисунок 1.15).

Наряду с величиной D_F также используют параметр, называемый "эквивалентный диаметр флокул" $d_{ЭКВ}$ [5,136], численно равный диаметру круга, площадь которого равна площади проекции флокулы.

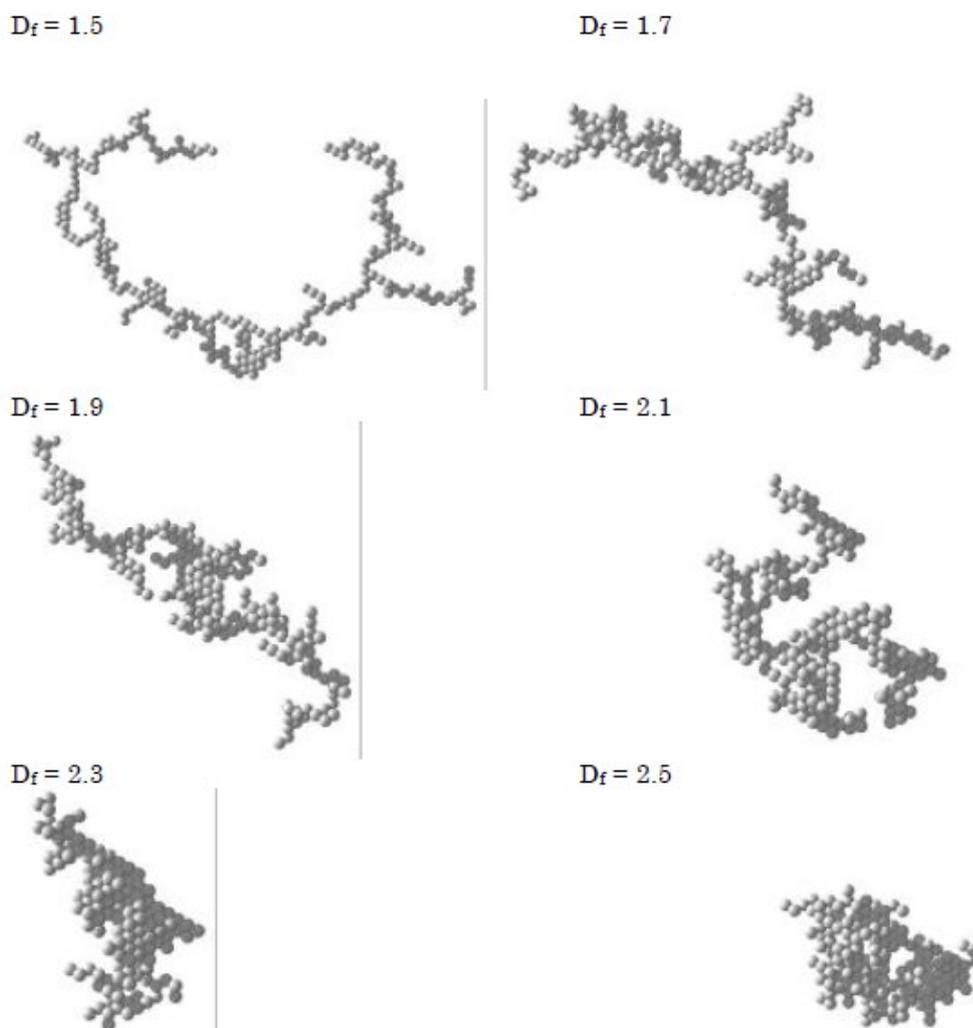
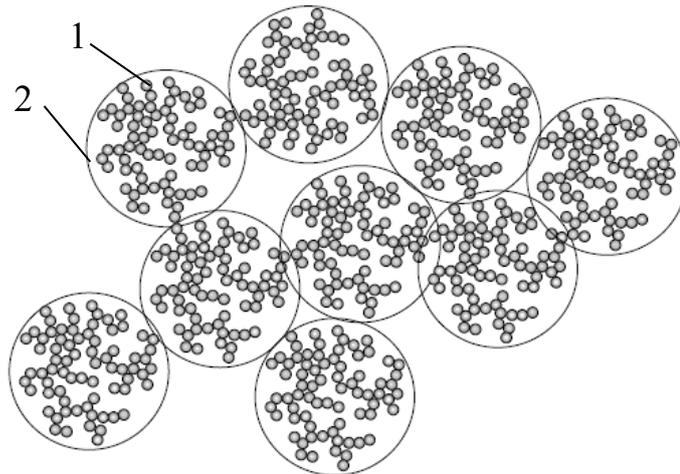


Рисунок 1.14– Агрегаты с различными значениями D_F [132]

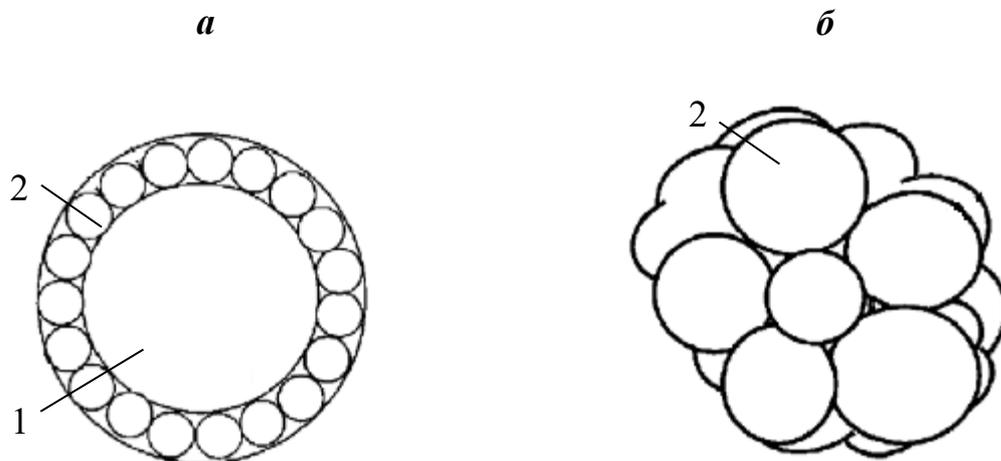


1 – флокула; 2 – частица твёрдой фазы

Рисунок 1.15 – Строение флокул согласно [112]

Согласно концепции, изложенной в работах [146-149], в процессах мостиковой ортокинетической флокуляции первоначально образуются, как правило, рыхлые агрегаты с неупорядоченной структурой. При определенных условиях происходит изменение взаимного расположения отдельных элементов флокул (кластеров), увеличение числа точек контакта между ними, и, как следствие, упорядочение и уплотнение агрегатов. При этом флокулы объединяются в агрегаты второго порядка, крупность которых достигает нескольких мм. Этот процесс получил название "флокогрануляция". Он может быть реализован по двум основным вариантам.

- Формирование флокул с последующим их уплотнением под действием механического синерезиса. Как правило, образуются агрегаты с неупорядоченной структурой.
- Параллельное протекание образования флокул и их уплотнения. Для описания структуры образующихся агрегатов предложены две модели (рисунок 1.16).



а – "луковичная" структура; б – "малиновая" структура

1 – ядро; 2 – флоккула первого порядка

Рисунок 1.16 – Схема строения агрегатов второго порядка согласно [148]

Согласно так называемой "луковичной" модели, агрегат сферической формы состоит из ядра (как правило, флоккулы первого порядка) и расположенных концентрично слоев, состоящих из флоккул или индивидуальных частиц. Другой возможный вариант – агрегат, состоящий из флоккул первого порядка, расположенных в произвольном порядке и имеющий форму, близкую к сферической. Такая модель получила условное наименование "малиновой".

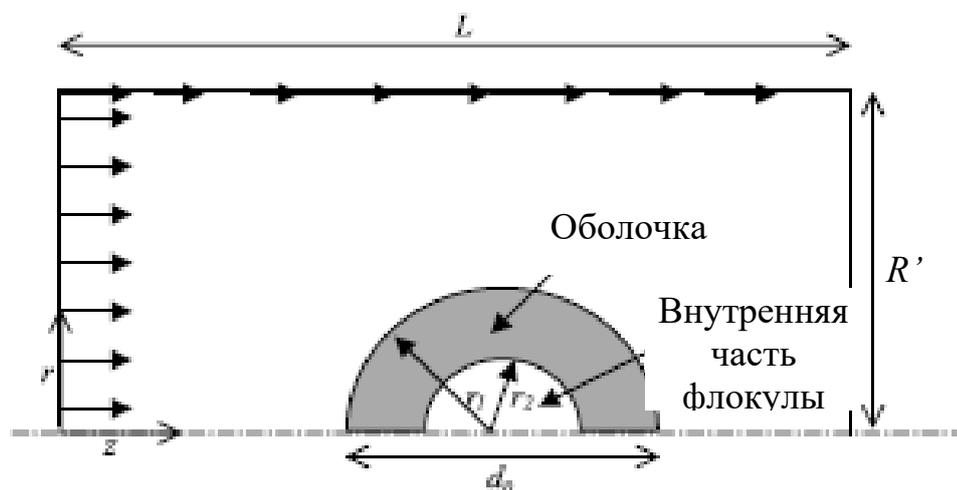
Также сведения, содержащиеся в работе [149], указывают на то, что в процессе флокогрануляции форма агрегатов приближается к сферической, что, в свою очередь, повышает эффективность последующего обезвоживания суспензий фильтрованием, очевидно, за счёт снижения удельного объёмного сопротивления осадка α_0 .

Распределение флоккул по крупности исследовано авторами ряда работ (например, [5,121,124,132,150,151]). Отмечено, что диаметр флоккул может варьироваться в широком диапазоне: от нескольких сотен нм до 1 мм и более, причём крупность флоккул зависит от многих параметров: диаметра, формы и поверхностных свойств исходных частиц; молекулярной массы флокулянта; условий перемешивания суспензии с флокулянтом; свойств дисперсионной среды (концентрация электролитов, рН, температура) и т.д. При этом диаметр флоккул второго порядка, образованных применением последовательно двух флокулянтов различной природы больше по сравнению с флоккулами первого порядка.

Важными параметрами, характеризующими свойства флокулы, являются плотность и пористость (т.е. объёмная доля дисперсионной среды во флокуле). В зависимости от свойств твёрдой фазы и условий образования флокул пористость последних может составлять от 0,78 [7] до 0,99 и более [152]. Очевидно, что при прочих равных условиях с увеличением пористости флокул снижается их плотность (и наоборот). До настоящего времени остается неизученным вопрос о распределении воды, содержащейся во флокулах, по формам её связи с твёрдой фазой и полимером, т.е. не определено соотношение количества воды, связанной физико-химически (гидратные оболочки частиц твёрдой фазы, макромолекул полимера), и иммобилизованной в объёме флокулы. В работах по свойствам растворов полимеров (например, [153]) указано, что при концентрации полимера в водном растворе, превышающей некоторое определенное значение, все молекулы воды оказываются связанными в гидратных оболочках. Это дает основания полагать, что с увеличением количества макромолекул полимера во флокуле доля связанной данным образом воды возрастает.

В последние годы получили развитие исследования проницаемости флокул, главным образом на примере флокуляционных структур активного ила. Существует точка зрения, что такие флокулы имеют оболочку.

В работе [154] предложена двухслойная модель строения флокулы (рисунок 1.17).



d_p – диаметр флоккулы; r_1 – радиус флоккулы; r_2 – радиус внутренней части флоккулы;
 L и R' – линейные размеры рассматриваемого объёма суспензии;
 r, z – оси

Рисунок 1.17 – Строение флоккулы активного ила в потоке [154]

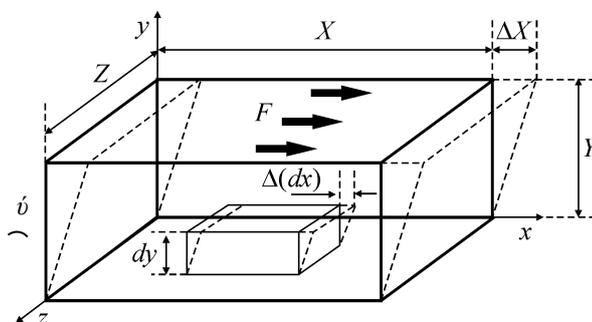
В то же время, исследования методами оптической и электронной микроскопии не подтверждают наличие у флоккул, образованных минеральными частицами, внешней оболочки, толщина которой сопоставима с диаметром флоккулы. Изучение флоккул активного ила [155] и агрегатов, образующихся в процессе водоподготовки [156], методом просвечивающей электронной микроскопии позволило установить существование внешних оболочек, толщина которых существенно меньше диаметра флоккул (порядка нескольких нм).

Таким образом, строение флоккул зависит от крупности частиц твёрдой фазы; природы и расхода флокулянта; условий его взаимодействия с частицами. Возможно образование флоккул второго и более высоких порядков. В последнее время для описания строения флоккул получают распространение фрактальные модели.

1.5 Свойства флокуляционных структур в динамических условиях

В процессах перемешивания и транспортирования, предшествующих разделению суспензий, агрегаты частиц, образовавшиеся с применением флокулянтов, подвергаются механическим воздействиям. Это приводит к разрушению агрегатов, следовательно, к снижению эффективности разделения суспензий. Поэтому для определения условий, обеспечивающих сохранность агрегатов, необходимо выявить прочностные характеристики и механизм разрушения названных агрегатов.

В соответствии с представлениями современной физико-химической механики [157], для любого вида деформации несжимаемых материалов (каковыми являются многие дисперсные системы), основной можно считать деформацию сдвига (рисунок 1.18), а остальные представляют собой различные комбинации этого основного вида деформации. Также следует отметить, что структурно-механические свойства дисперсных систем при вибрации и при сдвиге взаимосвязаны [158].



x, y, z – оси; X, Y, Z – размеры тела по соответствующим осям;

F – сила сдвига; v – угол сдвига

Рисунок 1.18 – Схема деформации сдвига [158]

Величины деформации сдвига v и угла сдвига v' связаны между собой следующим образом:

$$v = \operatorname{tg}(v'); v' = \operatorname{arctg}(v) \quad (1.23)$$

Величину напряжения сдвига (τ) выражают как отношение величины силы сдвига F к площади проекции системы на базовую плоскость xz .

Существующая классификация дисперсных систем по структурно-механическим свойствам основана на характере поведения этих систем при сдвиговом воздействии

В основу классификации положены три идеализированные модели, имеющие различный характер механического поведения при сдвиге [13,18-20].

- жидкообразные системы текут или принимают форму сосуда при любом значении напряжения сдвига, отличном от нуля;

- твёрдообразные системы: течение начинается только при значении напряжении сдвига, превышающем некоторое определённое значение, называемое предельным **статическим** напряжением сдвига (τ_{II}), а при меньших значениях имеет место упругая или пластическая деформация системы.

В свою очередь, жидкообразные системы подразделяют следующим образом:

- ньютоновские жидкости: с изменением напряжения сдвига вязкость не изменяется;

- дилатантные жидкости: с увеличением напряжения сдвига вязкость системы возрастает;

- псевдопластичные жидкости: с увеличением напряжения сдвига вязкость снижается.

Также значение вязкости неньютоновских жидкостей может изменяться с течением времени, в том числе и при постоянном значении напряжении сдвига, в сторону уменьшения или увеличения вязкости (соответственно тиксотропия и реопексия).

Характер течения твёрдообразных систем при значениях напряжении сдвига, превышающих τ_{II} , также может быть или ньютоновским, или дилатантным, или псевдопластичным. При воздействии вибрации твёрдообразные системы характеризуют значения модулей [13,158]:

- модуль накоплений G' , характеризующий упругую составляющую;

- модуль потерь G'' , характеризующий вязкую составляющую;

- комплексный модуль G^* :

$$G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (1.24)$$

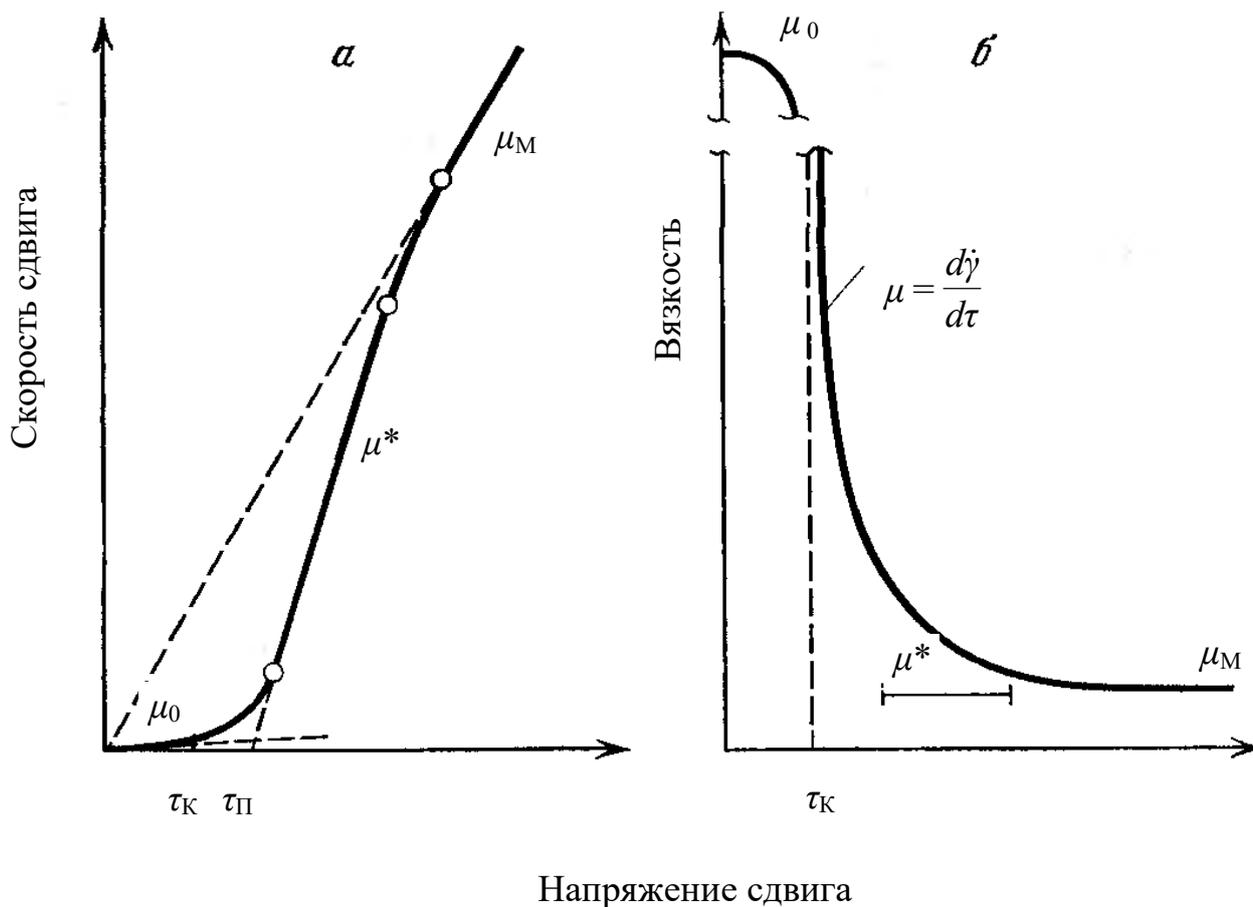
В состоянии покоя G' существенно (на порядок и больше) превышает G'' . В динамических условиях с увеличением напряжения сдвига (частоты и амплитуды колебаний) значения обоих модулей убывают, однако скорость уменьшения G' больше по сравнению с G'' . При переходе системы из упругого состояния в пластично-вязкое: $G' = G''$.

Для коагуляционных структур, согласно П.А. Ребиндеру и Н.Б. Урьеву, характерны псевдопластичные свойства [12-17]. Предполагается, что прочность структуры обусловлена силами молекулярного притяжения. При этом с увеличением напряжения сдвига вязкость уменьшается нелинейно. Эти структуры исследовали путём получения и анализа полных реологических кривых на ротационных вискозиметрах. Рассматриваются следующие зависимости:

- кривая течения: зависимость напряжения сдвига τ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (или $\dot{\gamma}$ от τ);
- кривая вязкости: зависимость вязкости μ от $\dot{\gamma}$.

Типичные кривые течения псевдопластичной жидкости представлены на рисунке 1.19 [12].

Участок кривой при $\tau < \tau_{к1}$ соответствует течению жидкости с неразрушенной структурой (в некоторых источниках, например, [159,160] такое течение называется ползучестью). С увеличением напряжения сдвига происходит разрушение структур; это соответствует скачкообразному увеличению скорости сдвига и снижению вязкости (так называемая область эффективной вязкости); величина $\tau_{п}$ определяется точкой пересечения касательной к кривой зависимости $\dot{\gamma}$ от τ в данной области с осью абсцисс. Дальнейшее увеличение значения τ приводит к полному разрушению структур, при этом жидкость течёт с минимальной вязкостью $\mu_{м}$.



a – кривая течения; *б* – кривая вязкости

μ_0, μ^*, μ_M – вязкость (с неразрушенной структурой, эффективная и с полностью разрушенной структурой соответственно); τ_K – напряжение сдвига, соответствующее началу разрушения структуры; τ_{II} – предельное **динамическое** напряжение сдвига

Рисунок 1.19 – Кривые течения псевдопластичных жидкостей по П.А. Ребиндеру [12]

Кривые течения псевдопластичных твёрдообразных тел [12,13] в общих чертах аналогичны вышеописанным. Отличие заключается в том, что на кривой течения имеется начальный участок с $\dot{\gamma}=0$; в этой области тело подвержено только упругой деформации; также при $\tau \rightarrow 0: \mu \rightarrow \infty$.

Таким образом, главным параметром, характеризующим прочность структурированных систем, содержащих твёрдую и жидкую фазы, является предельное напряжение сдвига:

- для жидкообразных – динамическое, соответствующее разрушению структур;

- для твёрдообразных – статическое, характеризующее переход системы из упругого состояния в пластично-вязкое.

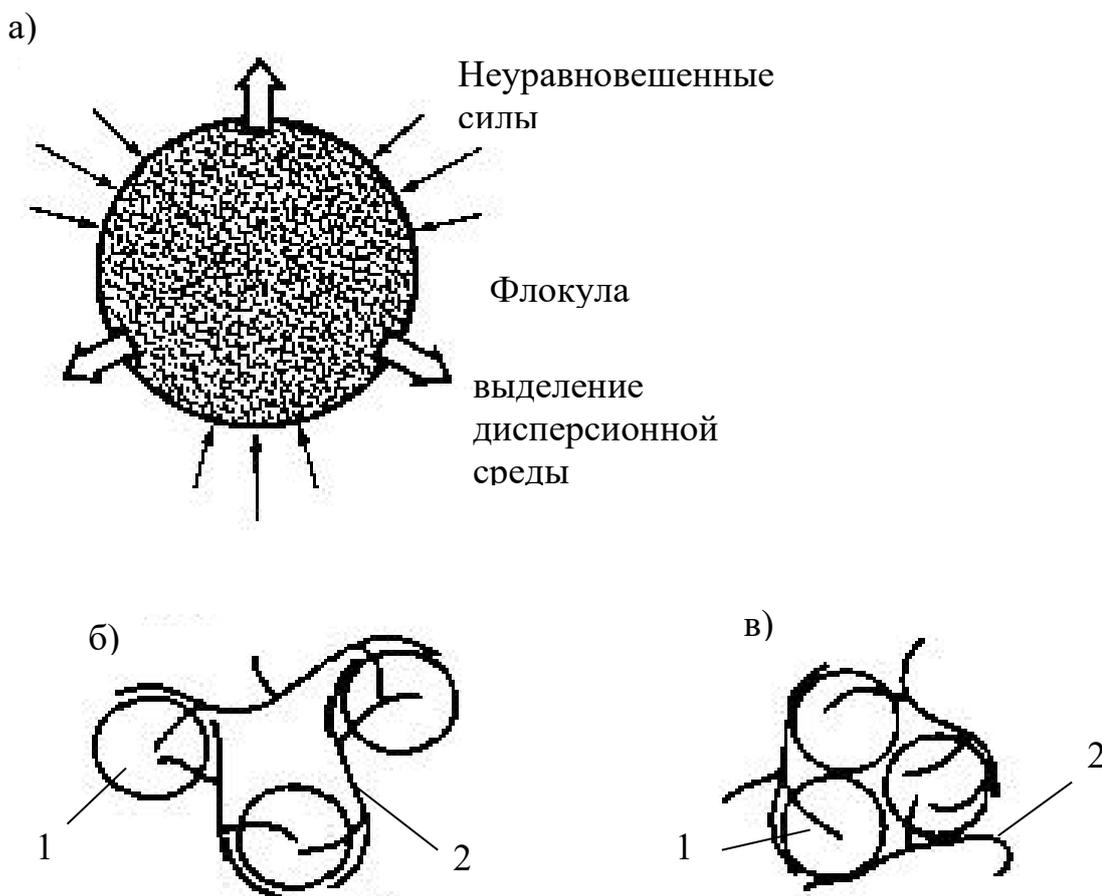
В свою очередь, величина предельного напряжения сдвига зависит от сил взаимодействия между частицами, диаметра и формы частиц, концентрации твёрдой фазы, температуры и других параметров [13-15].

В то же время, свойства флокуляционных структур, в отличие от коагуляционных, обусловлены взаимодействиями не только между частицами, но и частицами с макромолекулами полимера. Поэтому логично предположить, что прочность структуры определяется не только межчастичным взаимодействием, но и силами притяжения макромолекул к частицам, а также взаимным расположением названных объектов. Ниже рассмотрены современные представления о характеристиках флокуляционных структур при механических воздействиях.

М. Юза [7] установил, что при воздействии на флокулу внешних сил (сравнительно слабых, не приводящих к механической деструкции) происходит механический синерезис, т.е. выделение из флокулы некоторой части иммобилизованной дисперсионной среды (рисунок 1.20).

Вследствие синерезиса:

- уменьшается объём и увеличивается плотность флокул;
- изменяется взаимное расположение частиц;
- форма флокул приближается к сферической, поэтому в данном контексте процесс механического синерезиса рассматривается как окатывание (или грануляция) флокул.



а – схема механического синерезиса флокулы; б – строение исходной флокулы;
 в – строение флокулы после синерезиса
 1 – частицы твёрдой фазы; 2 – макромолекулы полимера
 Рисунок 1.20 – Схема механического синерезиса флокул [7]

Таким образом, механический синерезис может оказывать благоприятное воздействие на технологические показатели процессов разделения сфлокулированных суспензий (в частности, обезвоживания фильтрованием), поскольку создаёт возможность снижения влажности осадка.

Результаты дальнейших исследований закономерностей данного процесса приведены в работах различных авторов [146-149,161]. Рассматривались в основном форма и строение флокул, образующихся при движении потока суспензии по криволинейной траектории. Установлено, что формируются агрегаты второго (возможно, и третьего) порядка, диаметром 0,5-3,5 мм; форма близка к сферической. Однако, до настоящего времени кинетика изменения влажности флокул в этом процессе не исследовалась.

М.А. Борц и Ю.П. Гупало [3] ввели понятие "предел прочности флокулы" ($P_{ПР}$), который выражается следующим образом:

$$P_{ПР} = \frac{2\sigma_{\varepsilon}}{r_{\Phi}} \quad (1.25)$$

где: σ_{ε} – эффективное поверхностное натяжение на границе раздела флокула-дисперсионная среда;

r_{Φ} – радиус флокулы.

Условие начала разрушения флокулы заключается в том, что разность динамических давлений должна стать равной величине $P_{ПР}$:

$$K_P \frac{\rho_0}{2} (v_2^2 - v_1^2) = \frac{2\sigma}{r_{\Phi}} \quad (1.26)$$

где: K_P – коэффициент, зависящий от характера обтекания флокулы дисперсионной средой;

ρ_0 – плотность дисперсионной среды;

v_1 и v_2 – скорости дисперсионной среды в точках, удаленных друг от друга на расстояние, равное r_{Φ} .

Рассмотренный подход позволяет определить расчетным путем значения гидродинамических параметров, при которых начинается деструкция флокул. Однако, входящая в расчётное уравнение величина σ может быть определена только экспериментальным путем и не связана с физико-химическими характеристиками флокулы.

Н.Н. Рулёв с сотр. [162] установили, что флокулы при течении суспензии в поле простого сдвига при столкновении начинают вращаться вокруг общего центра, причём каждые четверть периода вращения вязкие силы то прижимают, то отрывают частицы от друга. В результате происходит распад флокул на

относительно крупные фрагменты, причём последние могут рекомбинироваться. Условие прочности флокулы выражается следующим образом:

$$[D_F]_{\max} = \frac{6(1-p)^{2/3}}{\pi^2 K \sqrt{\varepsilon \rho_0}} \ddot{U} \quad (1.27)$$

где: $[D_F]_{\max}$ – максимальный (критический) диаметр флокул;

p – пористость флокул;

K – коэффициент, характеризующий долю энергии, расходуемую на разрыв парных связей между частицами

ε – диссипация механической энергии внутри флокулы;

\ddot{U} – удельная парная энергия связи.

Использование данной модели для практических расчётов весьма проблематично, поскольку входящие в выражение (1.24) величины K и \ddot{U} трудно поддаются определению и могут быть только оценены по порядку величины. Кроме того, в рассматриваемой модели не учитываются физико-химические свойства флокулянтов и силы электростатического взаимодействия полимера с частицами твёрдой фазы, величины которых, согласно [163-164], примерно на 1-2 порядка превышают силы межмолекулярного взаимодействия.

Аналитическое выражение величины предельного напряжения сдвига для флокуляционных структур, очевидно, выведенное на основании классической теории ДЛФО, приведено в работах [165,166].

$$\tau_{\Pi} = \frac{\Phi K(\Phi)}{24\pi d} \left(\frac{A}{h^2} - \frac{24\pi\varepsilon_0\varepsilon\kappa\zeta^2}{(1+e^{\kappa h})} \right) \quad (1.28)$$

где: Φ – объёмная концентрация твёрдой фазы;

$K(\Phi)$ – координационное число;

Отмечается, что в соответствии с приведенным уравнением максимальное значение τ_{II} отвечает изоэлектрической точке ($\zeta=0$); это подтверждено экспериментальными данными.

Недостатки данного выражения заключаются в следующем.

- 1) По теории ДЛФО в расчётах корректно использовать величину потенциала поверхности, а не электрокинетического потенциала.
- 2) Не учтены гидрофобная и стерическая составляющие энергии взаимодействия.
- 3) Также не учитывается следующее обстоятельство: флокуляционные структуры при прочих равных условиях характеризуются более высокими значениями предельного напряжения сдвига и модуля упругости (следовательно, большей прочностью) по сравнению с коагуляционными [167]. Это обусловлено взаимным притяжением частиц твёрдой фазы и макромолекул полимера. Определяющее значение могут иметь водородные связи [104] (вероятно, для неионогенных полимеров), или электростатическое притяжение – для анионоактивных и катионоактивных полимеров [75].

Вышеизложенные соображения дают основания полагать, что уравнение (1.25) в большей степени применимо к коагуляционным структурам.

Экспериментальные исследования динамических характеристик флокуляционных структур, выполненные разными авторами за последние 20-30 лет, дают не вполне ясную и в некоторой мере противоречивую картину поведения данных систем под действием сдвига.

В работах Я. Оцубо [168-172] приведены данные по реологическим характеристикам водных суспензий полистирола и его сополимеров с применением в качестве флокулянта полиакриловой кислоты, а также поверхностно-активных веществ. Отмечено, что при увеличении скорости сдвига вязкость суспензии сначала практически не изменяется, затем существенно возрастает (примерно на порядок) и далее снижается практически до исходного значения. Другими словами, при различных значениях скорости сдвига данные суспензии проявляют свойства ньютоновских, дилатантных и псевдопластичных жидкостей (рисунок 1.21).

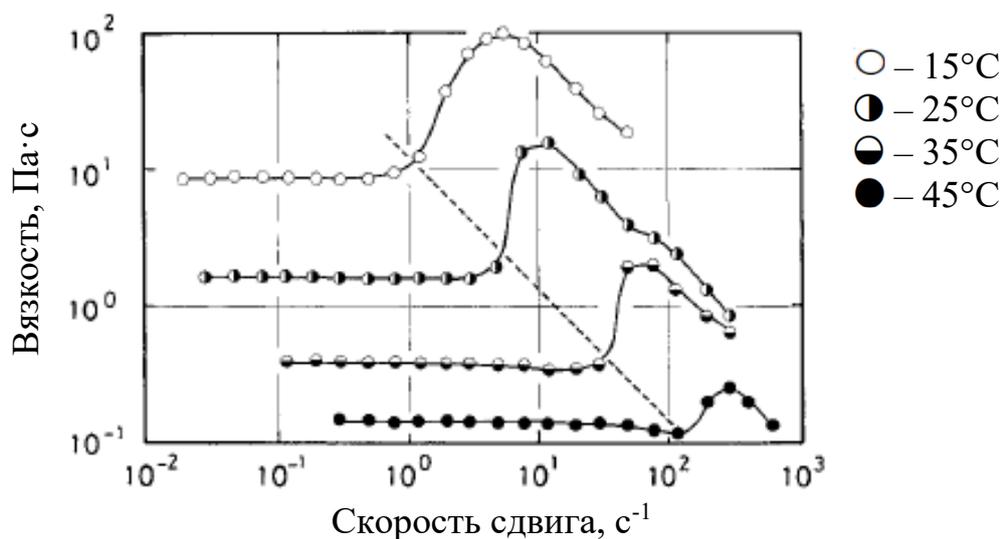


Рисунок 1.21 – Кривые вязкости суспензии сополимера стирола и метилакрилата, сфлуктурированных полиакриловой кислотой [170]

Приведенные кривые существенно отличаются от кривой вязкости для жидкообразных систем, показанной на рис. 1.19 (б). В данных работах возрастание вязкости суспензий при определённых значениях скорости сдвига объясняется нелинейным характером эластичности макромолекул полимера, образующих мостиковые связи.

Согласно [173], результаты исследований структурно-механических характеристик суспензий карбоната кальция с добавкой анионоактивного полиакриламидного флокулянта методом компрессионной реологии свидетельствуют, что с увеличением содержания твёрдой фазы влияние расхода полимера на напряжение сдвига, по сути, нивелируется (рисунок 1.22).

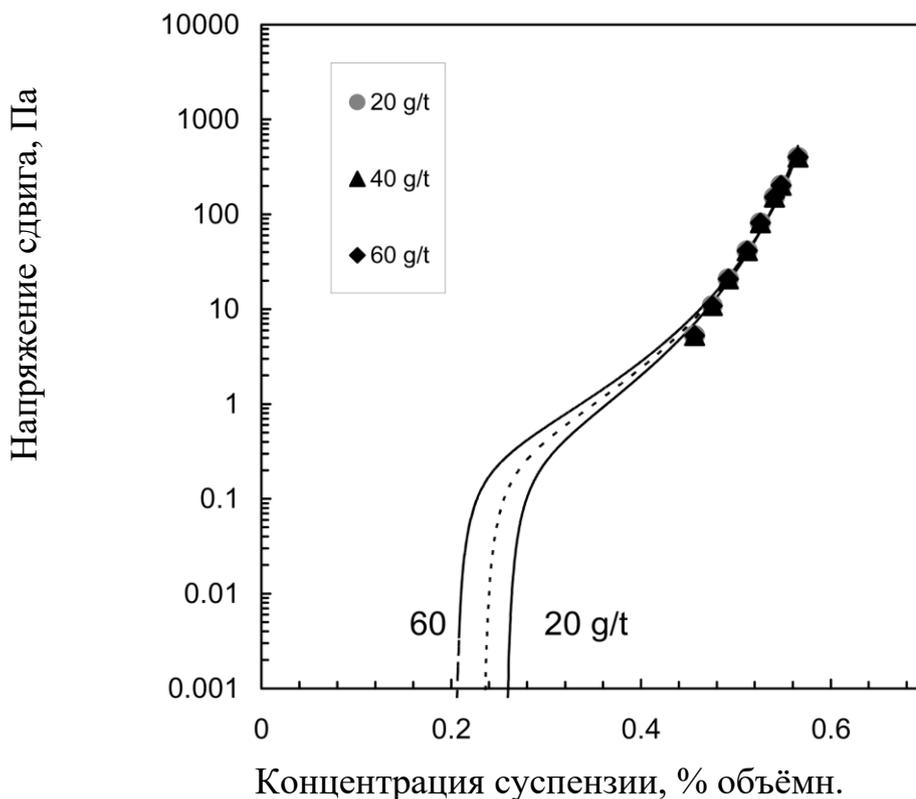


Рисунок 1.22 – Зависимость напряжения сдвига от концентрации суспензии карбоната кальция при расходе анионактивного полиакриламидного флокулянта 20-60 г/т [173]

Предположительно, это может быть обусловлено сближением частиц твёрдой фазы и, как следствие, увеличением сил межчастичного притяжения, которые при определённых условиях начинают превалировать над силами притяжения полимера и частицы. Также приведенные данные дают основание предположить нелинейный характер зависимости напряжения сдвига от расхода полимера при прочих равных условиях.

Авторы работы [76] приводят данные по реологии суспензий различных твёрдых материалов с применением флокулянтов. В частности, характер кривых течения латекса с добавлением полиэтиленоксида близок к классическим псевдопластичным системам, описанным П.А. Ребиндером и Н.Б. Урьевым. Значение предельного динамического напряжения сдвига для данной системы (в зависимости от концентрации суспензии) может быть оценено в пределах 1-20 Па. Аналогичный характер кривых течения установлен для суспензий Намонтмориллорита с применением в качестве флокулянтов анионактивных

производных полиакриламида [174]. В работе отмечено, что величина $\tau_{п}$ для исследованных суспензий без применения флокулянта близка к нулю (не более 0,26 Па), а при расходе полимера 100 г/т возрастает до 0,7-4,8 Па (в зависимости от молекулярной массы и доли заряженных функциональных групп флокулянта).

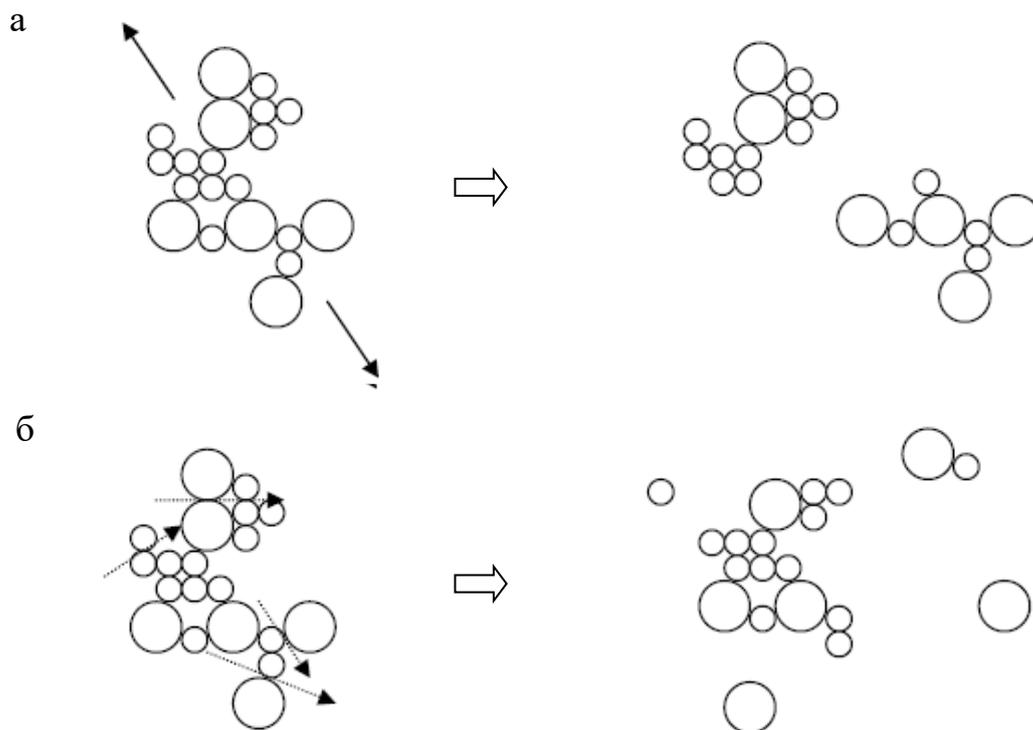
В работе [167] приведены результаты реологических исследований водных суспензий каолинита, обработанных полиэтиленоксидом, анионоактивным полиакриламидом, а также смесями названных флокулянтов. Установлено, что добавление флокулянта к суспензии при прочих равных условиях повышает вязкость суспензии, предельное напряжение сдвига и модуль упругости. Сравнительный анализ свойств флокул, полученных с применением полиэтиленоксида и полиакриламида, позволил установить, что последние обладают более низкой упругостью, и, следовательно, образуют более сжимаемые осадки.

Реологические характеристики суспензии угольного шлама с добавлением латексного флокулянта (сополимера бутадиена и стирола) приведены в работе [175]. Полученные авторами результаты свидетельствуют о том, что при механическом воздействии разрушение флокул имеет частично обратимый характер: эффективная вязкость сфлокулированной суспензии при механической деструкции снижается на 25-30 % (для стабилизированной глинистой суспензии – на 3 %). После прекращения механического воздействия через определённое время указанная величина повышалась на 8-15 % по сравнению с разрушенной структурой. Следовательно, по мнению авторов, флокуляционные структуры угольных и глинистых частиц характеризуются тиксотропностью.

Ниже приведены современные представления о механизме разрушения флокуляционных структур под действием сдвига.

Анализ причин и механизма деструкции флокул содержится в работах [86,137]. Согласно [86], наиболее вероятной причиной является разрыв водородных связей между макромолекулами полимера и функциональными группами поверхности частиц твёрдой фазы. Утверждается, что деструкция вследствие разрыва углерод-углеродных связей в макромолекуле исключена по причине высокой прочности данной связи по сравнению с водородной.

Авторы работы [137] рассматривают следующие механизмы сдвиговой деструкции флокул (рисунок 1.23):



а – растягивающие усилия; б – поверхностная эрозия

Рисунок 1.23 – Механизмы деструкции флокул [137]

- растяжение с образованием сравнительно крупных фрагментов;
- поверхностная эрозия, заключающаяся в отрыве от поверхности флокулы отдельных частиц.

Согласно [86], первый механизм является преобладающим.

Также в работе [137] указывается, что разрушение флокул в неизотропном турбулентном потоке происходит под действием вихрей, масштаб которых сопоставим с диаметром флокул.

В работе [176] изложена и экспериментально проверена следующая концепция: разрушение флокул обусловлено растяжением, вызванным усилиями сдвига. На рисунке 1.24 видно, что флокула в потоке (отмечена кружком) сначала растягивается по направлению действия усилия сдвига, а затем разрушается на сравнительно крупные фрагменты (но не на индивидуальные частицы).

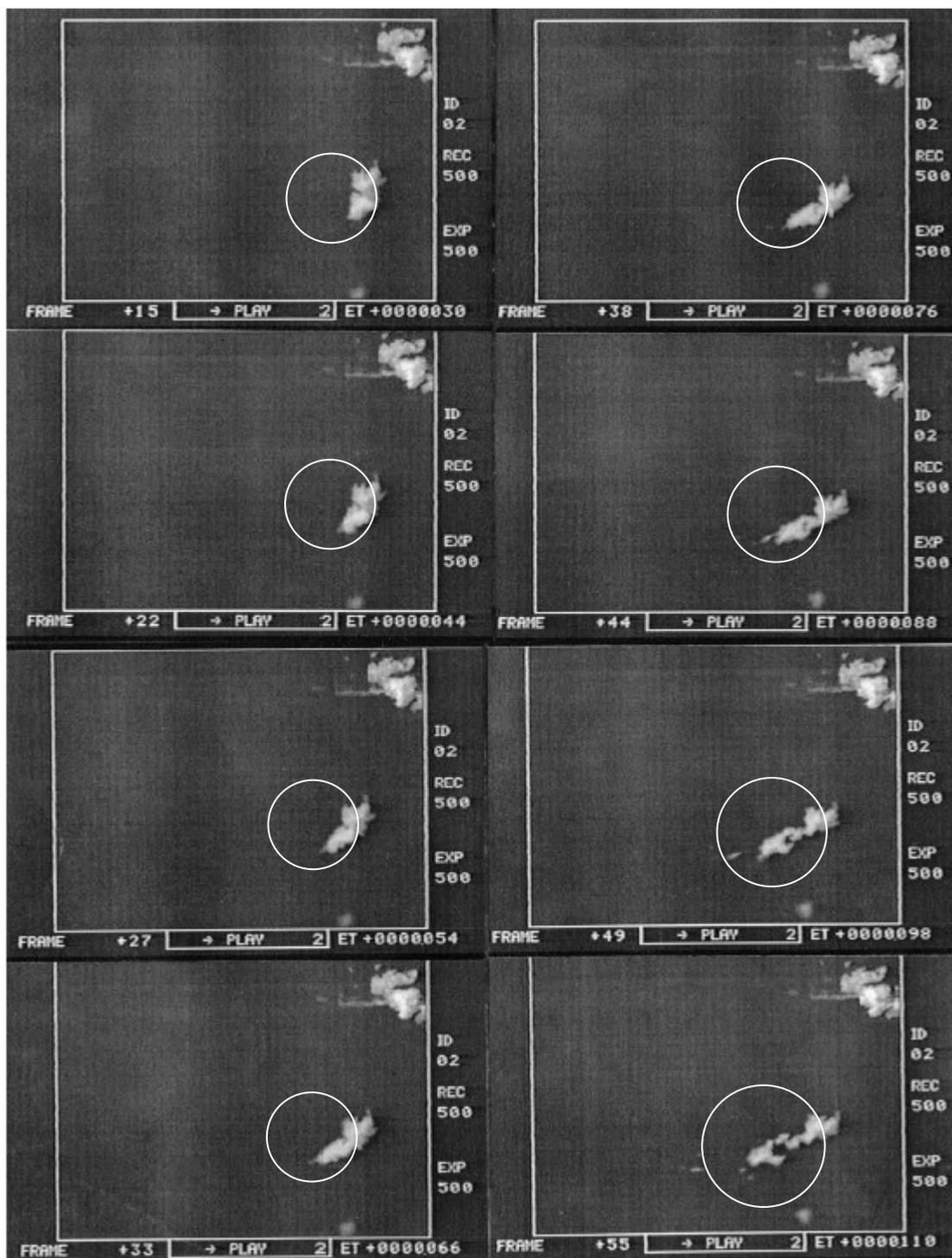


Рисунок 1.24 – Покадровое воспроизведение процесса деструкции флокулы в потоке (последовательность кадров: сверху вниз и слева направо) [176]

Авторами предложено условие прочности флокулы при сдвиговом воздействии:

$$\tau_{\text{ПР}} \leq \frac{\rho_0 \bar{u}^2}{2} \quad (1.29)$$

где: \bar{u} – скорость пульсаций;

ρ_0 – плотность дисперсионной среды.

Также в цитируемой работе приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что разрушение флокул имеет место не в области вращения, а при существенно более высоких значениях напряжения сдвига.

Авторами работы [177] выполнен анализ системы сил, действующих на частицы, входящие в состав флокулы, при сдвиге. Экспериментальные данные, полученные при различных значениях градиента скорости, позволили установить, что с увеличением значения данного параметра, а также времени воздействия, возрастает количество и уменьшается размер фрагментов, на которые распадаются флокулы.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод: наиболее вероятным механизмом разрушения флокул в потоке (для свободнодисперсных систем) является отрыв макромолекул полимера от поверхности частиц дисперсной фазы под действием растяжения, вызванного усилиями сдвига. Однако, до настоящего времени остается неясным характер зависимости прочности флокуляционных структур от крупности частиц, свойств и расхода флокулянта.

1.6. Оценка эффективности применения флокулянтов

Эффективность применения флокулянтов для интенсификации процессов разделения твёрдой и жидкой фаз определяют экспериментально в лабораторных условиях. Цели испытаний заключаются в следующем.

- Выбор флокулянта (или сочетаний двух и более флокулянтов), обеспечивающего наибольшую эффективность той или иной технологической операции.
- Примерное определение расхода выбранного флокулянта для промышленных условий.
- Получение исходных данных для выбора типоразмера и определения ожидаемых значений технологических показателей работы оборудования для разделения дисперсных систем.

- Проверка качества получаемых и хранимых на предприятиях флокулянтов.

Выбор метода лабораторных исследований флокулянтов зависит от предполагаемой технологии их применения в промышленных условиях.

Эффективность применения флокулянтов для интенсификации процессов осветления и сгущения суспензий оценивают на основании результатов седиментационных опытов (например, [5,178]). Для их осуществления готовят растворы нескольких марок флокулянтов. Порции исследуемой суспензии определенного объема наливают в мерные цилиндры. Затем в каждый из цилиндров добавляют раствор флокулянта (расход каждой марки должен быть одинаковым), осуществляют перемешивание суспензии при помощи дисковой мешалки или путём опрокидывания цилиндра. Далее определяют кинетику седиментации, то есть положение границы раздела сгущённого и осветлённого слоёв в зависимости от времени. По окончании опыта осветлённый слой жидкости декантируют. Определяют его объём, оптическую плотность (фотоколориметрическим способом или визуально), при необходимости – концентрацию твёрдой фазы и её вещественный состав. Для сгущённой суспензии определяют объём и концентрацию твёрдой фазы, а при необходимости — и её вещественный состав. Выбор наиболее эффективного флокулянта осуществляют по следующим критериям:

- для осветления суспензий выбирают марку флокулянта, который при прочих равных условиях обеспечивает наименьшую концентрацию твёрдой фазы в осветлённой воде;
- для сгущения суспензий – марку флокулянта, при прочих равных условиях обеспечивающую максимальную скорость осаждения твёрдой фазы.

Дальнейшие опыты выполняют с выбранным флокулянтом по аналогичной процедуре, варьируя его расход таким образом, чтобы обеспечить достижение заданных значений скорости осаждения, содержания твёрдой фазы в сгущённой суспензии и в осветлённой жидкости.

Получила широкое распространение методика, называемая "джар-тест" (например, [179]), представляющая собой усовершенствованный вариант описанного выше седиментационного способа и включающая механическое

перемешивание суспензий и флокулянтов с регулируемой частотой вращения мешалок. Для проведения опытов исследуемую пробу наливают в стакан. Включают привод, добавляют заранее отмеренную порцию реагента и осуществляют перемешивание в течение определенного времени с заданной частотой вращения. Для созревания флокул уменьшают частоту вращения мешалки и продолжают перемешивание ещё в течение нескольких минут. После этого выключают привод мешалки и наблюдают за кинетикой седиментации. По окончании опыта выполняют необходимые измерения для осветлённой жидкости и сгущённой суспензии. Поскольку одновременно можно работать с несколькими пробами, есть возможность наглядно оценить различные параметры на одной стадии эксперимента. Полученные по результатам опытов значения скорости седиментации могут быть использованы для расчёта значения удельной нагрузки на сгуститель по исходной суспензии.

Выбор флокулянтов для обезвоживания суспензий фильтрованием осуществляют по результатам опытов на лабораторных установках, работающих под вакуумом и под давлением. Конструкции установок весьма разнообразны, но общим признаком является наличие ячейки, экипированной фильтровальной перегородкой. По результатам опытов определяют значения констант процесса (удельного сопротивления осадка, сопротивления фильтрующей перегородки и ряд других), используемых для расчёта технологических показателей работы фильтров.

Особенное значение имеет правильный выбор марок и расходов флокулянтов для обезвоживания суспензий на ленточных фильтр-прессах. Этот процесс, в отличие от других технологий разделения суспензий, требует обязательного применения флокулянтов, причём для обезвоживания продуктов обогащения углей необходимо не менее двух флокулянтов различной природы. Как правило, предусматривается последовательная подача анионоактивного и катионоактивного флокулянтов [180,181], причём их суммарный расход весьма значительный – несколько сотен г/т.

Физическая сущность процессов, протекающих при обезвоживании суспензий на ленточных фильтр-прессах, является различной.

- В зоне дренирования из исходной суспензии, предварительно обработанной флокулянтами, поступающей на движущуюся в горизонтальном направлении сетчатую ленту, под действием силы тяжести удаляется свободная влага [182]. По сути, это фильтрование с образованием осадка, причём движущей силой процесса является гидростатическое давление разделяемой суспензии. Очевидно, что по мере удаления влаги указанное давление снижается.

- В клиновой зоне образовавшийся осадок зажимается между двумя лентами, при этом давление возрастает до нескольких десятков и сотен Па [183].

- В зоне отжима осадок, зажатый между двумя лентами, проходит через систему валков, при этом обезвоживание происходит под действием давления (линейного или плоскостного) величиной ориентировочно до $2,5 \cdot 10^5$ Па [184,185].

Из вышеизложенного видно, что наиболее важной является стадия обезвоживания суспензии дренированием, поскольку именно на ней образуется осадок, в дальнейшем подвергающийся механическому отжиму. В случае неправильного выбора реагентного режима, вследствие того, что к концу зоны дренирования из суспензии не удаляется свободная влага, работа фильтра становится невозможной. Также неблагоприятным является образование осадка с невысокой механической устойчивостью, поскольку при прохождении через зоны клиновую и отжима он будет выдавливаться за пределы лент.

Эффективность применения флокулянтов в указанном процессе оценивают исходя из следующих соображений:

- время обезвоживания суспензии дренированием должно быть минимальным возможным;
- образующийся в зоне дренирования фильтра осадок не должен растекаться по фильтрующей ленте и выдавливаться за пределы лент при отжиме.

Поэтому в лабораторных исследованиях данного процесса выбирают реагентный режим разделения суспензий таким образом, чтобы скорость удаления свободной влаги под действием силы тяжести была бы максимально возможной, а структурно-механические характеристики осадка были бы не ниже некоторых определенных величин.

Для определения фильтрационных характеристик осадков широко применяют метод капиллярного всасывания [186,187]. Он основан на определении скорости истечения свободной влаги по величине времени, в течение которого эта влага проходит определенное расстояние в пористой среде. Для проведения опыта исследуемую пробу суспензии с предварительно добавленными флокулянтами помещают в цилиндр, установленный на пакет из листов хроматографической фильтровальной бумаги и включают отсчёт времени. Свободная влага, выделяющаяся из пробы под действием силы тяжести, впитывается фильтровальной бумагой. Время, в течение которого граница распространения влажного участка на фильтровальной бумаге переместится из одной фиксированной точки в другую, является временем капиллярного всасывания. Существенные недостатки описанного метода заключаются в следующем:

- метод является косвенным; он не учитывает физико-химические закономерности разделения суспензий с образованием осадка;
- на результаты измерений оказывают влияние капиллярные свойства бумаги, в то время как на ленточных фильтр-прессах фильтрат из суспензии в зоне дренирования удаляется свободно под действием силы тяжести и не проходит при этом через какие-либо пористые среды, кроме фильтрующей сетки;
- полученные данным методом результаты не позволяют выполнить расчёт производительности фильтра.

Метод фильтрования суспензии под избыточным давлением [188] заключается в том, что исходную суспензию с добавленными флокулянтами помещают в сосуд и создают избыточное давление, перемещая поршень. Этот метод не вполне соответствует физической сути процесса, протекающего в зоне дренирования ленточного фильтр-пресса, поскольку движущей силой в данном случае является избыточное давление порядка 10^6 Па, создаваемое поршнем. В то же время разделение суспензий в зоне дренирования осуществляется под действием гидростатического давления суспензии порядка 10^2 Па без сжатия осадка.

Структурно-механические свойства дисперсных систем, обработанных флокулянтами, определяют с применением вискозиметров: для суспензий – преимущественно ротационных, для осадков – вибрационных.

Принцип работы ротационных вискозиметров основан на измерении частоты вращения рабочего органа в зависимости от крутящего момента, то есть задаётся напряжение сдвига τ и измеряется скорость сдвига (такая система условно обозначается CS); либо на измерении угла закручивания пружины, кинематически связанной с ротором, от его частоты вращения; другими словами, измеряется напряжение сдвига в зависимости от скорости сдвига (обозначение – CR).

Применяют следующие измерительные системы.

1) Два коаксиальных цилиндра: внутренний — вращающийся, внешний — неподвижный. В комплект прибора могут входить цилиндры с разными диаметрами; это позволяет выполнять измерения при различных значениях размера зазора между цилиндрами. Применяют для дисперсных систем с относительно небольшой скоростью расслоения.

2) Плоскость-плоскость.

3) Конус-плоскость.

По кривым течения, полученным на ротационных вискозиметрах, можно определить величину предельного динамического напряжения сдвига $\tau_{пр}$.

В вибрационных методах исследуемую пробу подвергают воздействию гармонических колебаний с переменной частотой и/или амплитудой. В результате получают зависимость деформации пробы от этих параметров. На основании полученных данных определяют предельное значение напряжения, при котором осадок сохраняет упругие свойства.

Из вышеизложенного видно, что существующие методы оценки эффективности применения флокулянтов в процессах разделения суспензий, дают информацию для определения технологических показателей работы сгустительного, и, отчасти, фильтровального оборудования. В то же время нет способа получить данные, позволяющие непосредственно рассчитать технологические показатели работы ленточных фильтр-прессов.

Выводы по разделу 1.

- Вопрос о принципиальной возможности образования флокуляционных структур до настоящего времени остается не вполне ясным. Для объяснения характера взаимодействий частицы твёрдой фазы и полимера может быть использована расширенная теория ДЛФО. При рассмотрении этой системы следует учитывать количество макромолекул полимера, приходящееся на одну частицу твёрдой фазы известного диаметра.

- Образование флокуляционных структур обусловлено взаимным притяжением минеральных частиц и макромолекул полимера за счёт сил электростатического, молекулярного и гидрофобного взаимодействий, а также водородных связей.

- Существуют два основных варианта процесса образования флокул:

- ортокинетический: перемещение макромолекул полимера к поверхности частиц твёрдой фазы обусловлено конвективным массопереносом;

- перикинетический: взаимное перемещение названных объектов вызвано броуновским движением.

- Изотермы адсорбции флокулянтов на поверхности твёрдой фазы при сравнительно небольших концентрациях, как правило, могут быть описаны уравнением Лэнгмюра. Конформация макромолекулы, адсорбированной на поверхности, зависит от молекулярной массы полимера и от концентрации макромолекул в адсорбционном слое. Это является основой для рассмотрения сил взаимодействия полимера с поверхностью твёрдой фазы.

- При взаимодействии сильного анионоактивного флокулянта с частицей, имеющей значительный (по абсолютной величине) отрицательный заряд, полимер может не адсорбироваться на поверхности. Поэтому для дисперсных систем, содержащих два и более минеральных компонента, существенно различающихся по величине потенциала поверхности, возможно селективное разделение водорастворимыми (не гидрофобными) полимерами. Однако, вплоть до настоящего времени механизм и количественные закономерности данного процесса на микро- и наноуровне остаются невыясненными.

- Строение флокул: взаимное расположение частиц и макромолекул полимера, геометрические параметры в общих чертах известны. Ряд исследователей полагает возможным его описание с применением теории фракталов. Вместе с тем, не вполне ясен характер распределения влаги во флокуляционных структурах по формам ее связи с твердой фазой. Также требуют уточнения особенности строения агрегатов, образующихся по ортокинетическому и перикинетическому вариантам.

- При неразрушающем механическом воздействии на флокуляционные структуры имеет место вытеснение некоторой части воды. До настоящего времени кинетические закономерности этого процесса не исследованы. Поэтому представляется целесообразным установить зависимость влажности флокуляционных структур от времени и параметров процесса.

- Под действием сдвига флокуляционные структуры разрушаются на сравнительно крупные фрагменты. Вплоть до настоящего времени остается не вполне выясненным влияние свойств исходных фаз (твёрдой, жидкой и полимера), а также их содержания в системе на прочность и механизм разрушения флокуляционных структур. Это обуславливает необходимость исследования закономерностей названного процесса на основе анализа сил, действующих между твёрдой фазой и полимером.

Выводы, сделанные в обзоре, позволяют обосновать направления дальнейших исследований для достижения цели, поставленной в работе.

- 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;

- построение развитой теории образования и разрушения флокуляционных структур тонкодисперсных продуктов обогащения углей с учётом вновь выявленных закономерностей;
- 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.

2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, ВЫЯВЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВ ФЛОКУЛЯЦИОННЫХ СТРУКТУР

2.1 Анализ взаимодействий компонентов во флокуляционных системах и выявление условий образований флокуляционных структур

На основании сведений, содержащихся в литературе по взаимодействию минеральных частиц с макромолекулами флокулянтов (подраздел 1.2), представляется обоснованным определение общего характера и параметров этого взаимодействия на основе анализа потенциальной энергии взаимодействия в зависимости от расстояния между объектами. Целью является определение принципиальной возможности флокуляции частиц различных минералов полимерами с известными свойствами с учетом содержания этих компонентов в дисперсной системе.

2.1.1 Гидрофобная составляющая потенциальной энергии взаимодействия объектов дисперсной фазы

Анализ механизма взаимодействия частиц дисперсной фазы с целью определения степени агрегативной устойчивости дисперсных систем имеет важное значение для оценки и прогнозирования результатов технологических процессов, в том числе разделения суспензий различных тонкодисперсных продуктов обогащения минерального сырья.

Согласно расширенной теории ДЛФО (подраздел 1.2), потенциальная энергия U взаимодействия двух объектов дисперсной фазы определяется как сумма следующих составляющих:

- электростатической; со знаком "+", для одноименно заряженных объектов и "-" – для одноименных;
- молекулярной U_M (как правило, со знаком "-", так как силы Ван-дер-Ваальса обуславливают взаимное притяжение объектов);
- гидрофобной U_H (также со знаком "-").

Величина U_H существенно возрастает с увеличением краевого угла смачивания θ , следовательно, можно предположить, что при этом также увеличивается и долевое участие (то есть вклад) гидрофобной составляющей в суммарную потенциальную энергию взаимодействия. Выполнен расчёт величин U_E , U_M , U_H и U для случаев парного взаимодействия минералов с различной смачиваемостью:

- гидрофильные (глинистые минералы, кварц) – θ до 20° ;
- умеренно гидрофобные (уголь, апатит) – θ примерно $20-50$ (60) $^\circ$;
- гидрофобные (сульфидные минералы), для которых θ – свыше 50 (60) $^\circ$.

Доли электростатической, молекулярной и гидрофобной составляющих в суммарной потенциальной энергии была рассчитана для гидрофильных, умеренно гидрофобных и гидрофобных минералов; расстояние между поверхностями частиц было принято равным 10 нм (рисунок 2.1).

Как видно на рисунке 2.1, на расстоянии 10 нм для гидрофильных минералов величина U_E превосходит U_M и U_H на два порядка; для умеренно гидрофобных абсолютные величины сопоставимы по порядку ($\sim 10^3$ кТ). Для сульфидного минерала, характеризующегося высокой степенью гидрофобности, U_H по абсолютной величине превышает U_E и U_M примерно на два порядка. Таким образом, с увеличением краевого угла смачивания долевое участие величины U_E , уменьшается, а величина U_H существенно возрастает. Для глины и угля долевое участие величины U_H на расстоянии до 15 нм не превышает 20 %, т.к. преобладает энергия электростатического отталкивания; с увеличением расстояния долевое участие возрастает до $30-55$ %. Другими словами, в данной области величины U_H и U_M сопоставимы. Для гидрофобного сульфидного минерала при $h \geq 0,5$ нм энергия гидрофобного взаимодействия превалирует: её долевое участие составляет не менее 99 %.

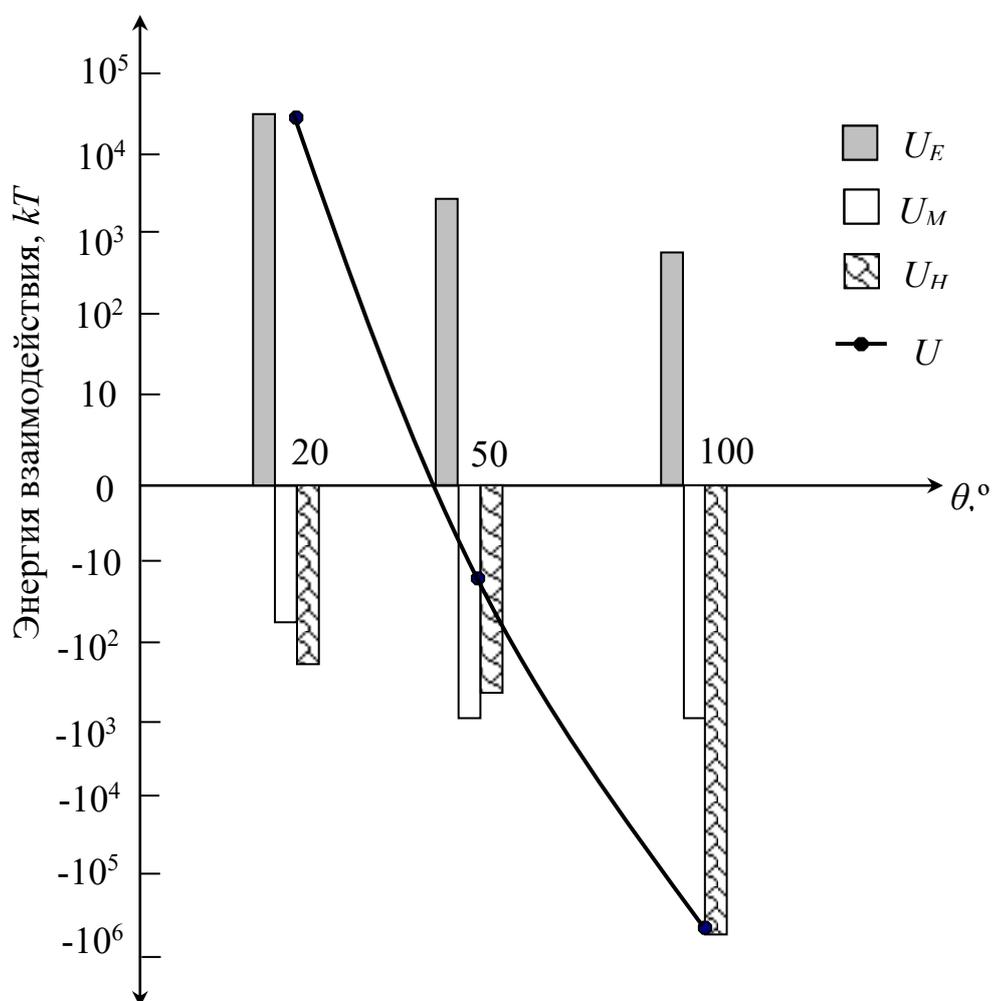


Рисунок 2.1 – Зависимость электростатической, молекулярной, гидрофобной составляющих и суммарной энергии парного взаимодействия минеральных частиц от краевого угла смачивания (расстояние между поверхностями частиц – 10 нм)

2.1.2 Закономерности взаимодействия минеральных частиц с макромолекулами флокулянтов и условия образования флокуляционных структур

Для определения принципиальной возможности образования флокуляционных структур необходимо установить характер зависимости потенциальной энергии взаимодействия частицы и макромолекулы полимера. С учётом данных, приведенных в подразделе 1.1, конформация последней рассматривается как статистический клубок, аппроксимируемый сферой, диаметр которой рассчитывался по формуле (1.1). Величина потенциала поверхности φ для статистического клубка определялась на основании зависимостей, приведенных в [19], следующим образом:

$$\varphi = \frac{l'v\bar{e}}{1,44 \cdot 10^{-20} \pi M_3 \varepsilon_0 \varepsilon} \quad (2.1)$$

где: l' – толщина адсорбционной части двойного электрического слоя;

согласно [13]: $l' \approx 5 \cdot 10^{-10}$ м;

v – доля заряженных функциональных групп полимера;

M_3 – молекулярная масса звена полимера.

Значения параметров, характеризующих поверхностные свойства минералов, определены по литературным данным (подраздел 1.1).

На основании результатов анализа парной энергии взаимодействия частиц твёрдой фазы различной природы (глин, углей и сульфидных минералов) со статистическим клубком анионоактивного полиакриламидного флокулянта установлено, что возможные варианты потенциальных кривых взаимодействия могут быть сведены к трём основным случаям (рисунок 2.2).

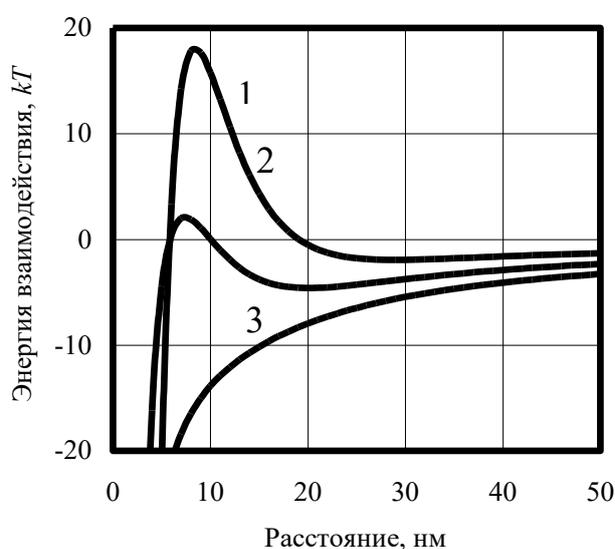


Рисунок 2.2 – Потенциальные кривые взаимодействия анионоактивных полиакриламидных флокулянтов с минеральными частицами

Кривая (1): при высоте потенциального барьера больше $(10-15)kT$ и ординате дальнего потенциального минимума менее $(1-2)kT$ система агрегативно устойчива, поскольку макромолекулы флокулянта не могут преодолеть барьер и не фиксируются в области названного минимума, а проскальзывают относительно

частиц твёрдой фазы [187]. Следовательно, в данном случае флокуляция частиц по мостиковому механизму затруднена; другими словами, образование флокул маловероятно.

Кривая (2): в случае наличия невысокого потенциального барьера и дальнего потенциального минимума с ординатой 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.

Кривая (3): отсутствие потенциального барьера свидетельствует об агрегативной неустойчивости системы. Частицы твёрдой фазы и макромолекулы полимера могут сближаться на расстояние порядка нескольких Å . Для углей, сульфидных минералов, магнетита, гематита для всех значений электрокинетического потенциала при взаимодействии даже с сильными анионоактивными флокулянтами значение U всегда отрицательное. Данные расчётов потенциальной энергии взаимодействия названных минералов с различными флокулянтами приведены в Приложении Б.

Очевидно, что при взаимодействии разноименно заряженных частиц и макромолекул (например, частицы с отрицательным зарядом и катионактивного полимера) величина U_E вследствие взаимного притяжения зарядов отрицательна, следовательно, в данном случае потенциальный барьер отсутствует.

Дисперсные системы, образующиеся в процессах переработки обогащения полезных ископаемых, как правило, содержат два и более минеральных компонента различной природы. В связи с этим необходимо отметить, что в случае существенного отличия значений поверхностных свойств компонентов (электрокинетического потенциала, краевого угла смачивания, константы Гамакера), возможно разделение селективной флокуляцией [5,116,117,189,190]. Требуемый результат (агрегация частиц одного минерального компонента и пептизация частиц другого) может быть достигнут путем применения высокомолекулярных флокулянтов с относительно большой долей функциональных групп, имеющих одноименный заряд с поверхностью частиц того компонента, который не должен агрегироваться. Другими словами, для одного из компонентов

системы взаимодействие с флокулянтom должно описываться кривой (1), а для другого – кривой (3), при условии, что частицы компонента, не взаимодействующего с флокулянтom, не агрегируются друг с другом и частицами других компонентов.

Данные приведенных выше расчётов подтверждают возможность разделения системы, состоящей из кварца и гематита, с применением сильных анионоактивных флокулянтов, как это было экспериментально показано в работах [116,117]. Так, для частиц кварца крупностью свыше 1 мкм при ионной силе дисперсионной среды (I) 0,01 моль/л в нейтральной и щелочной среде потенциальный барьер возникает при взаимодействии с анионоактивными флокулянтами, имеющими молекулярную массу (M_{Φ}) свыше $5 \cdot 10^6$ кг/кмоль и долю отрицательно заряженных групп (ν) свыше 40 %. Для флокулянтов с $M_{\Phi}=2 \cdot 10^7$ кг/кмоль и ν свыше 60 % высота барьера превышает $10kT$. В то же время при взаимодействии гематита с этими же анионоактивными флокулянтами в той же дисперсионной среде потенциальная кривая взаимодействия целиком находится в отрицательной области.

Поскольку даже расширенная теория ДЛФО не учитывает концентрацию твёрдой фазы и полимера в дисперсионной среде, то в настоящей работе предложен подход, позволяющий рассчитать количество макромолекул полимера, взаимодействующих с частицей твёрдой фазы суспензии, в зависимости от концентрации и диаметра частиц, а также расхода флокулянта [191].

Для определения количества макромолекул полимера, взаимодействующих с частицей твёрдой фазы полидисперсной суспензии по ортокинетическому варианту, рассмотрим сферическую частицу диаметром $d_{\text{ч}} \geq 1$ мкм (в данном случае не рассматриваются частицы субмикронной крупности, поскольку их взаимодействие с флокулянтom осуществляется по перикинетическому варианту, и одна макромолекула полимера может присоединить несколько таких частиц). Предполагается, что макромолекулы флокулянта и частицы твёрдой фазы равномерно распределены в объёме дисперсионной среды.

Опишем вокруг частицы сферу диаметром d_s , определённым исходя из условия (рисунок 2.3):

$$d_S = d_{\text{ч}} + 2(d_2 + H_K) \quad (2.2)$$

где: d_2 – диаметр статистического клубка полимера;

H_K – расстояние между частицей и клубком полимера, соответствующее ближнему или дальнему потенциальному минимуму.

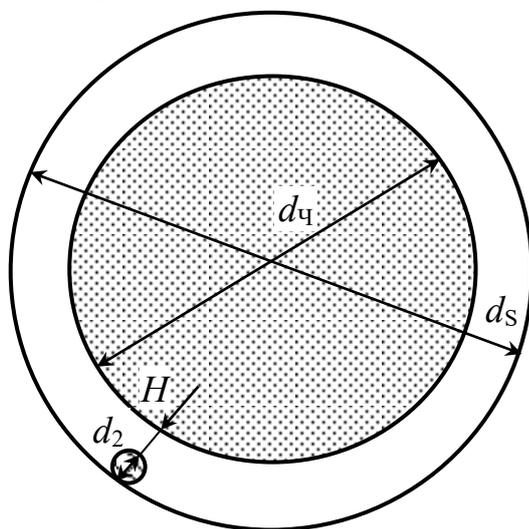


Рисунок 2.3 – Схема для расчёта количества макромолекул полимера, взаимодействующих с частицей твёрдой фазы

Тогда объём пространства V_X между сферами диаметрами $d_{\text{ч}}$ и d_S составит:

$$V_X = \frac{\pi}{6}(d_S^3 - d_{\text{ч}}^3) = \frac{\pi}{6}(6d_{\text{ч}}^2(d_2 + H_K) + 12d_{\text{ч}}(d_2 + H_K)^2 + 8(d_2 + H_K)^3) \quad (2.3)$$

Следовательно, количество макромолекул полимера (n_M) в объёме V_X при известных значениях расхода флокулянта $d_{\text{Ф}}$ и содержания твёрдой фазы в суспензии C_T выражается следующим образом:

$$n_M = \frac{\pi \rho_T C_T d_{\text{Ф}} N_A}{6(\rho_T - C_T) M_{\text{Ф}}} (6d_{\text{ч}}^2(d_2 + H_K) + 12d_{\text{ч}}(d_2 + H_K)^2 + 8(d_2 + H_K)^3) \quad (2.4)$$

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

$M_{\text{Ф}}$ – молекулярная масса флокулянта, кг/кмоль

ρ_T – плотность дисперсной фазы, кг/м³.

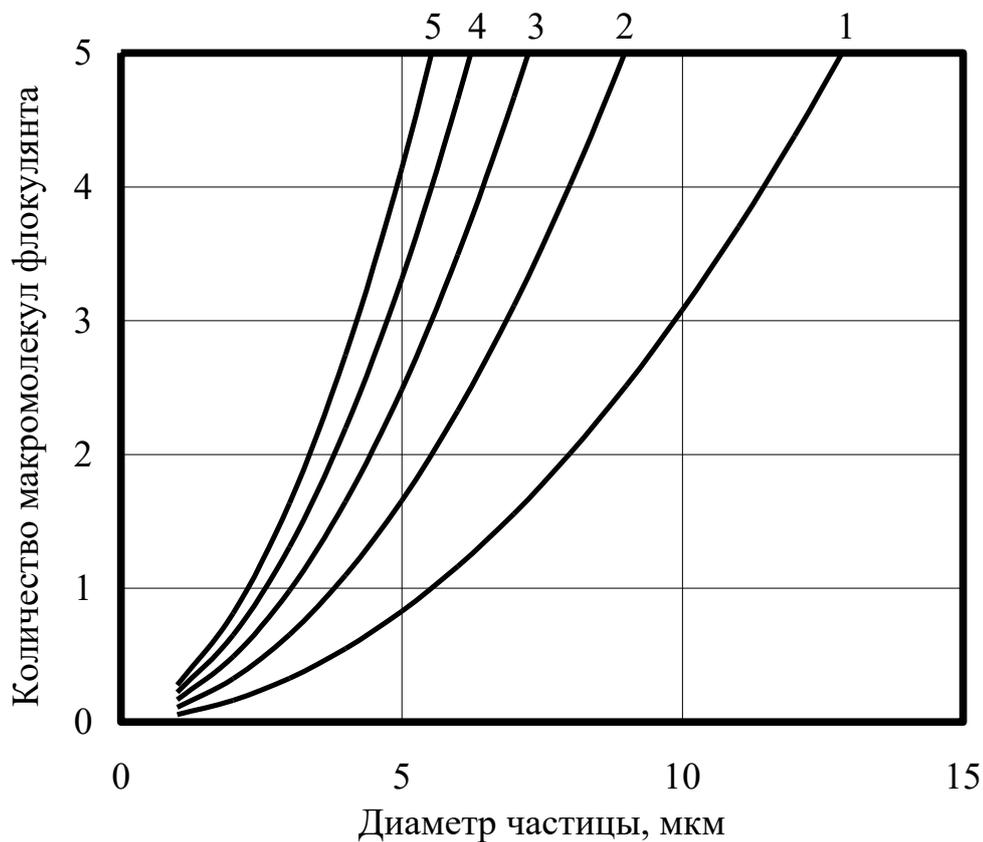
Минимальный диаметр частиц, участвующих в процессе ортокинетической флокуляции (δ) определяется исходя из следующего условия: расчётное количество макромолекул полимера на одну частицу – не менее 1, следующим образом:

$$\delta = \frac{\sqrt{36A_N^2 d_2^4 - 6A_N d_2 (8A_N d_2^2 - 1)}}{6A_N d_2} - d_2 \quad (2.5)$$

где:

$$A_N = 10^{-3} \frac{\pi \rho_T C_T d_\Phi N_A}{6(\rho_T - C_T) M_\Phi} \quad (2.6)$$

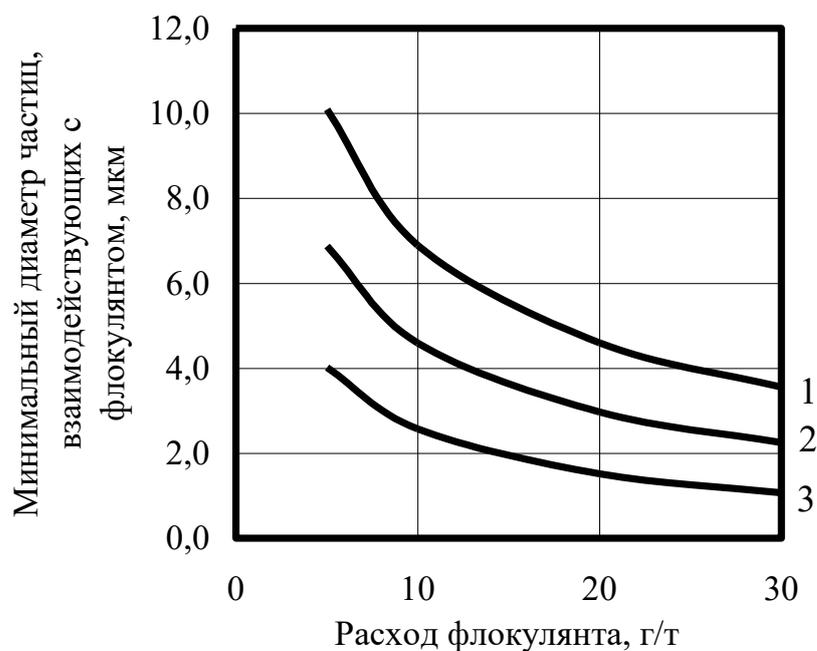
В качестве примера на рисунке 2.4 представлены расчётные значения n_M в зависимости от диаметра частиц при молекулярной массе флокулянта 10⁷ кг/кмоль, содержании твёрдой фазы в суспензии 20 кг/м³ и расходе флокулянта от 20 до 100 г/т. Поскольку величина H_K , согласно приведенным выше расчетным данным, не превышает 25 нм (почти на 2 порядка меньше по сравнению с d_2), то ее влиянием на n_M можно пренебречь.



1 – 20 г/т; 2 – 40 г/т; 3 – 60 г/т; 4 – 80 г/т; 5 – 100 г/т

Рисунок 2.4 – Зависимость количества макромолекул полимера, расположенных в области взаимодействия с минеральной частицей, от её диаметра

На рисунке 2.5 в качестве примера показана зависимость расчётного значения δ для угольных частиц, взаимодействующих с флокулянтами (т.е. величина n_M равна 1) при значении C_T от 10 до 50 кг/м³ и расходе флокулянта с молекулярной массой 10^7 кг/кмоль в пределах от 5 до 30 г/т.



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

Рисунок 2.5 – Зависимость минимального диаметра угольных частиц, взаимодействующих с флокулянтom ($M_{\phi}=10^7$ кг/кмоль), от его расхода:

Полученные данные свидетельствуют о том, что в рассматриваемом диапазоне значений расхода полимера его макромолекулы (при условии равномерного распределения в объёме суспензии) могут взаимодействовать с частицами, имеющими диаметр не менее 1-10 мкм. Это даёт возможность выбрать расход флокулянта таким образом, чтобы на одну частицу с диаметром меньше известного значения приходилось бы менее одной макромолекулы, следовательно, флокуляция таких частиц была бы затруднена.

2.2 Исследование влажности флокуляционных структур в статических и динамических условиях

2.2.1 Распределение влаги во флокуляционных структурах

Современные представления о строении флокул (например, [7,112]) дают основание полагать, что в состав агрегатов входят частицы твёрдой фазы, вода и макромолекулы полимера. Количественные закономерности распределения воды во флокулах по формам её связи с твёрдой фазой и полимером до настоящего времени

не исследованы. На основании классификации, предложенной П.А. Ребиндером [192], можно предположить, что вода во флокуле распределена следующим образом:

- связанная в гидратных оболочках флокулянта;
- связанная в гидратных оболочках частиц твёрдой фазы;
- иммобилизованная в пространстве между частицами.

Так как крупность частиц продуктов обогащения углей, участвующих в процессе флокуляции, составляет несколько мкм, то внутренние поры частиц практически отсутствуют, поэтому долей поровой влаги можно пренебречь.

Для количественного определения доли каждого из указанных видов воды рассмотрим фрагмент флокулы из двух соседних частиц твёрдой фазы сферической формы диаметром $d_{\text{ч}}$, расстояние между которыми равно h (рисунок 2.6).

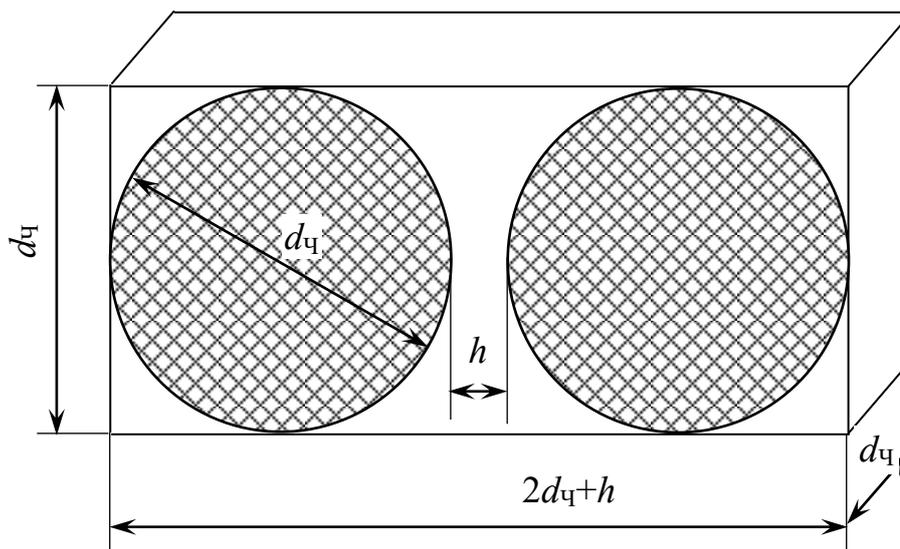


Рисунок 2.6 – Схема фрагмента флокулы

Тогда общий объём воды в данном фрагменте выражается следующим образом:

$$V_{\text{В}} = (2d_{\text{ч}} + h)d_{\text{ч}}^2 - \frac{\pi d_{\text{ч}}^3}{3} \quad (2.7)$$

Для определения количества воды, связанной в гидратных оболочках поверхности частиц, воспользуемся уравнением (2.3); в данном случае вместо

величины (d_2+H_K) берём толщину гидратной оболочки частицы h_G . Максимальное значение h_G , оцененное на основании данных, изложенных в работах [193,194], составляет 30 нм.

Количество макромолекул полимера, взаимодействующих с частицей, рассчитано по уравнению (2.4). Количество молекул воды в гидратной оболочке элементарного звена макромолекулы, принимаем равным 20 [155].

На рисунке 2.7 представлены расчётные кривые зависимости доли воды, связанной в гидратных оболочках частиц твёрдой фазы и макромолекул полимера.

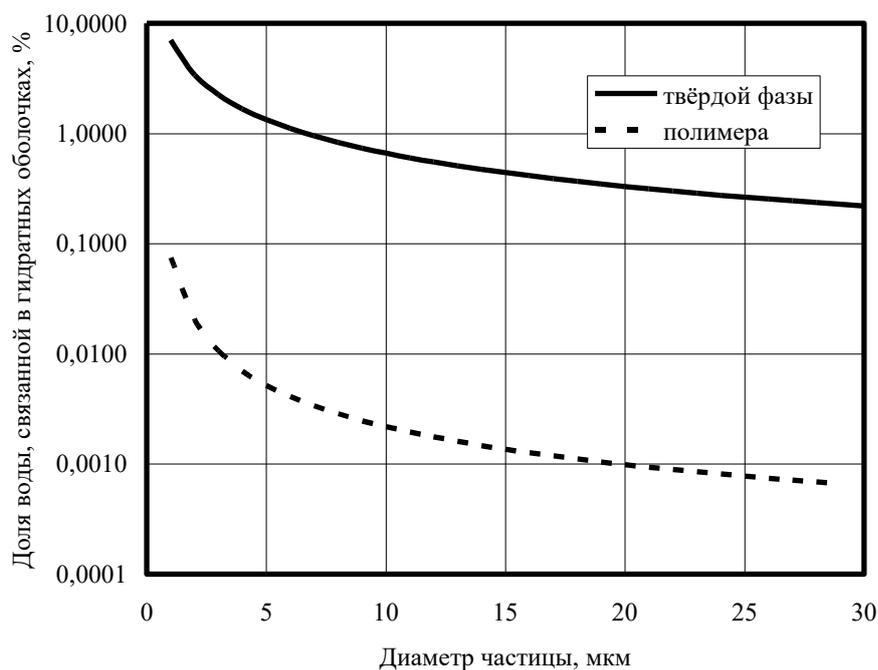


Рисунок 2.7 – Зависимость доли воды, связанной в гидратных оболочках частиц твёрдой фазы и макромолекул полимера, от диаметра частицы

Как видно на рисунке 2.7, для частиц крупностью 1 мкм в их гидратных оболочках связано не более 10 % воды, а в гидратных оболочках полимера – не более 0,1 %. С увеличением диаметра частиц названные величины монотонно убывают. Поскольку данные, приведенные в подразделе 3.1, дают основание полагать, что средневзвешенный диаметр частиц шламов и продуктов флотации углей составляет не менее 5 мкм, то суммарная доля связанной влаги не превышает 1 %. Следовательно, не менее 99 % от общего количества влаги во флокуляционных структурах, образуемых данными продуктами, иммобилизовано в пространстве между частицами твёрдой фазы.

2.2.2 Кинетика механического синерезиса флокул

В соответствии с концепцией М. Юзы [7], при воздействии на флокулу неуравновешенной системы сил происходит удаление некоторого количества иммобилизованной воды за счёт механического синерезиса. Следовательно, при движении потока сфлокулированной суспензии по прямолинейной траектории с постоянной скоростью, в соответствии с первым законом Ньютона, сумма действующих на флокулу сил равна нулю; это даёт основание полагать, что при данных условиях синерезис отсутствует. С другой стороны, при движении потока по криволинейной траектории возникает центробежная сила, воздействующая на флокулу. Давление P , оказываемое на флокулу, можно выразить через величину градиента скорости G следующим образом:

$$P = \frac{m_{\Phi} R_{\text{К}} G^2}{S_{\Phi}} \quad (2.8)$$

где: m_{Φ} – масса флокулы;

$R_{\text{К}}$ – радиус кривизны траектории потока;

S_{Φ} – площадь проекции флокулы на плоскость, перпендикулярную вектору результирующей силы.

В настоящей работе предложена модель, описывающая зависимость влажности флокуляционных структур от времени при механическом синерезисе [195-196]. Приняты следующие допущения.

- 1) Поток суспензии движется по криволинейной траектории.
- 2) Под действием системы неуравновешенных сил происходит деформация флокулы. В свою очередь, это вызывает течение воды внутри флокулы, и, как следствие, вытеснение приповерхностных слоёв воды наружу. В результате уменьшается объём, и, следовательно, влажность флокулы.
- 3) Истечение воды происходит через зазоры (капилляры) между частицами внешнего слоя флокулы. Так как последняя представляет собой капиллярно-

пористую систему, то кинетика течения может быть описана уравнением Дарси [198], которое в данном случае представлено в дифференциальной форме:

$$\frac{dV_B}{dt} = \frac{\pi r_{\text{Э}}^2 \xi P}{\mu l_K} \quad (2.9)$$

где: t – время, с;

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

ξ – коэффициент проницаемости, м²;

μ – вязкость жидкой фазы, Па·с;

l_K – длина капилляра, м.

4) Во всех фрагментах структуры, включающих не менее двух частиц (рисунок 2.6), вода распределена равномерно.

5) Конечное (минимальное достижимое) значение влажности флокулы W_K определяется характером упаковки частиц твёрдой фазы во флокуле, плотностью частиц, а также минимальным расстоянием между частицами h_K , которое, в свою очередь, зависит от потенциальной энергии взаимодействия частиц (U).

В данном случае величину U рассчитывали по уравнению расширенной теории ДЛФО (1.10). Поскольку на поверхности частиц твёрдой фазы адсорбированы макромолекулы полимера, то наряду с электростатической, молекулярной и гидрофобной составляющими также была учтена величина стерической составляющей U_S . Последнюю рассчитывали по модифицированной формуле (1.12): степенная функция в выражении зависимости U_S от h была заменена экспоненциальной; предположительно, это больше соответствует физико-химической сути данной величины:

$$U_S = \frac{4\pi kTC_{\Pi}^2(0,5 - \bar{\chi})(3r + 2\lambda)}{3\nu_P\rho_{\Pi}^2} e^{-\frac{h}{\lambda}} \quad (2.10)$$

Были приняты следующие значения параметров, входящих в данное уравнение:

$\bar{\chi}=0,45$ (для полиакриламида); $\nu_p=5,6 \cdot 10^4$ моль/м³ (для воды); $\rho_{\Pi}=800$ кг/м³ (для полиакриламида). Расчётная потенциальная кривая парного взаимодействия угольных частиц представлена на рисунке 2.8. Высота потенциального барьера составляет порядка 4000 kT , глубина дальнего потенциального минимума – около 400 kT . Характер данной кривой позволяет сделать вывод о том, что минимальное расстояние между угольными частицами во флокуле не превышает 25-30 нм.

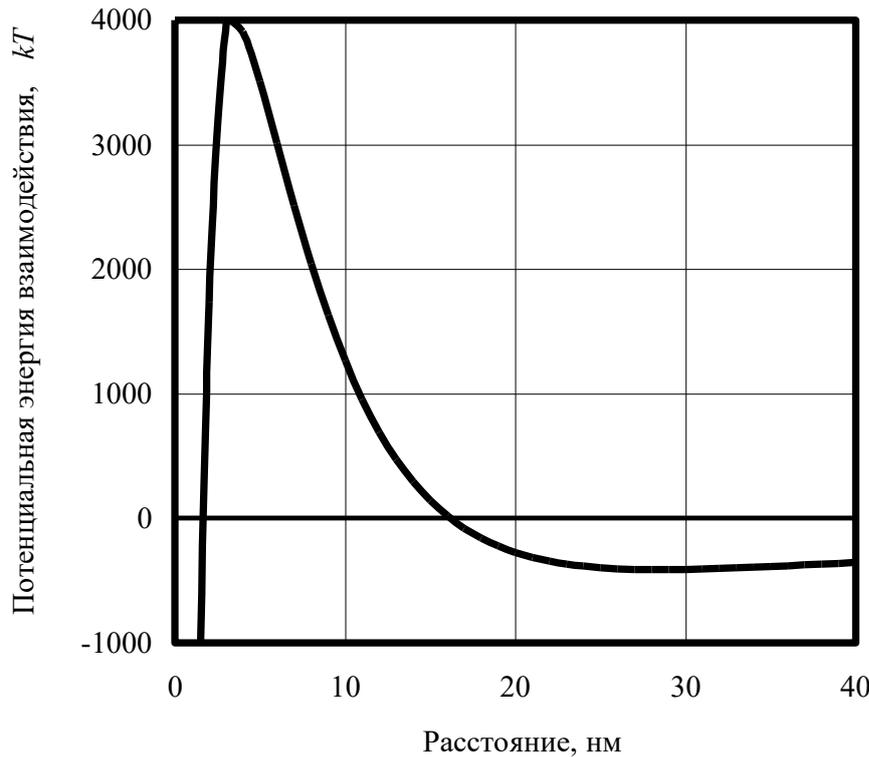


Рисунок 2.8 – Потенциальная кривая взаимодействия угольных частиц с учётом стерической составляющей

Рассмотрим кинетику истечения воды для участка поверхности флокулы (рисунок 2.6). В некоторый момент времени t влажность W , эквивалентный радиус зазора между частицами $r_{\text{э}}$ и общий объём V_0 для данного участка выражаются соответственно следующими уравнениями:

$$W = \frac{100\rho_{\text{В}}(2d_{\text{ч}} + h - \frac{\pi d_{\text{ч}}}{3} K_{\Pi})}{\rho_{\text{В}}(2d_{\text{ч}} + h - \frac{\pi d_{\text{ч}}}{3} K_{\Pi}) + \frac{\pi d_{\text{ч}}}{3} \rho_{\text{Т}} K_{\Pi}} \quad (2.11)$$

где: $\rho_{\text{Т}}$ и $\rho_{\text{В}}$ – значения плотности твёрдой фазы и воды соответственно;

K_{Π} – коэффициент, учитывающий увеличение плотности упаковки частиц во флокуле вследствие полидисперсности и несферичности частиц [199];

$$r_{\Xi}^2 = \frac{d_{\text{ч}}}{\pi} \left(d_{\text{ч}} + h - \frac{\pi d_{\text{ч}}}{3} K_{\Pi} \right) \quad (2.12)$$

$$V_0 = d_{\text{ч}}^2 (2d_{\text{ч}} + h) \quad (2.13)$$

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

$$\Delta V = d_{\text{ч}}^2 \Delta h \quad (2.14)$$

Подставляя значения ΔV и r_{Ξ} в формулу (2.9) при $\Delta t \rightarrow 0$, интегрируя полученное выражение в пределах от h_0 (начальное значение) до текущего значения, в результате преобразований получаем:

$$h = h_{\text{К}} + (h_0 - h_{\text{К}}) e^{-\tilde{A}t} \quad (2.15)$$

$$W = W_{\text{К}} + (W_0 - W_{\text{К}}) e^{-\tilde{A}t} \quad (2.16)$$

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

Зависимости, выражаемые уравнениями (2.15) и (2.16) – монотонно убывающие с увеличением t , имеют горизонтальные асимптоты (соответственно $h=h_{\text{К}}$ и $W=W_{\text{К}}$). Следует отметить, что величины ξ , K_{Π} и $W_{\text{К}}$ могут быть определены экспериментально. Расчётные кривые зависимости W от t при различных значениях градиента скорости G для угольного флотационного концентрата приведены на рисунке 2.9. Как видно из представленных данных, при прочих равных условиях с

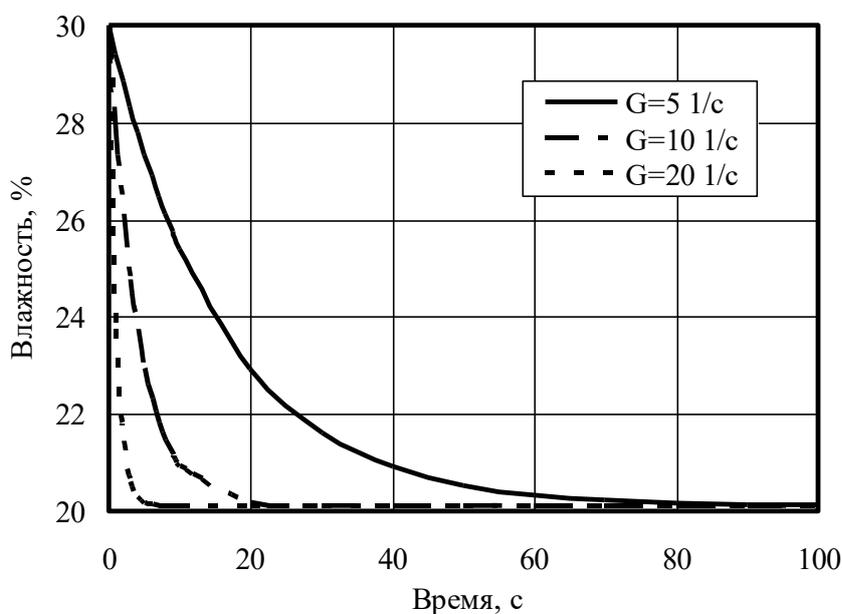


Рисунок 2.9 – Кинетические кривые механического синерезиса флокул

увеличением значения G возрастает скорость удаления воды из флокул, но значение W_k при этом не изменяется. Теоретически рассчитанные данные по изменению влажности флокуляционных структур в целом соответствуют физической сущности процесса, но требуют экспериментальной проверки.

2.3 Установление механизма разрушения флокуляционных структур под действием сдвига

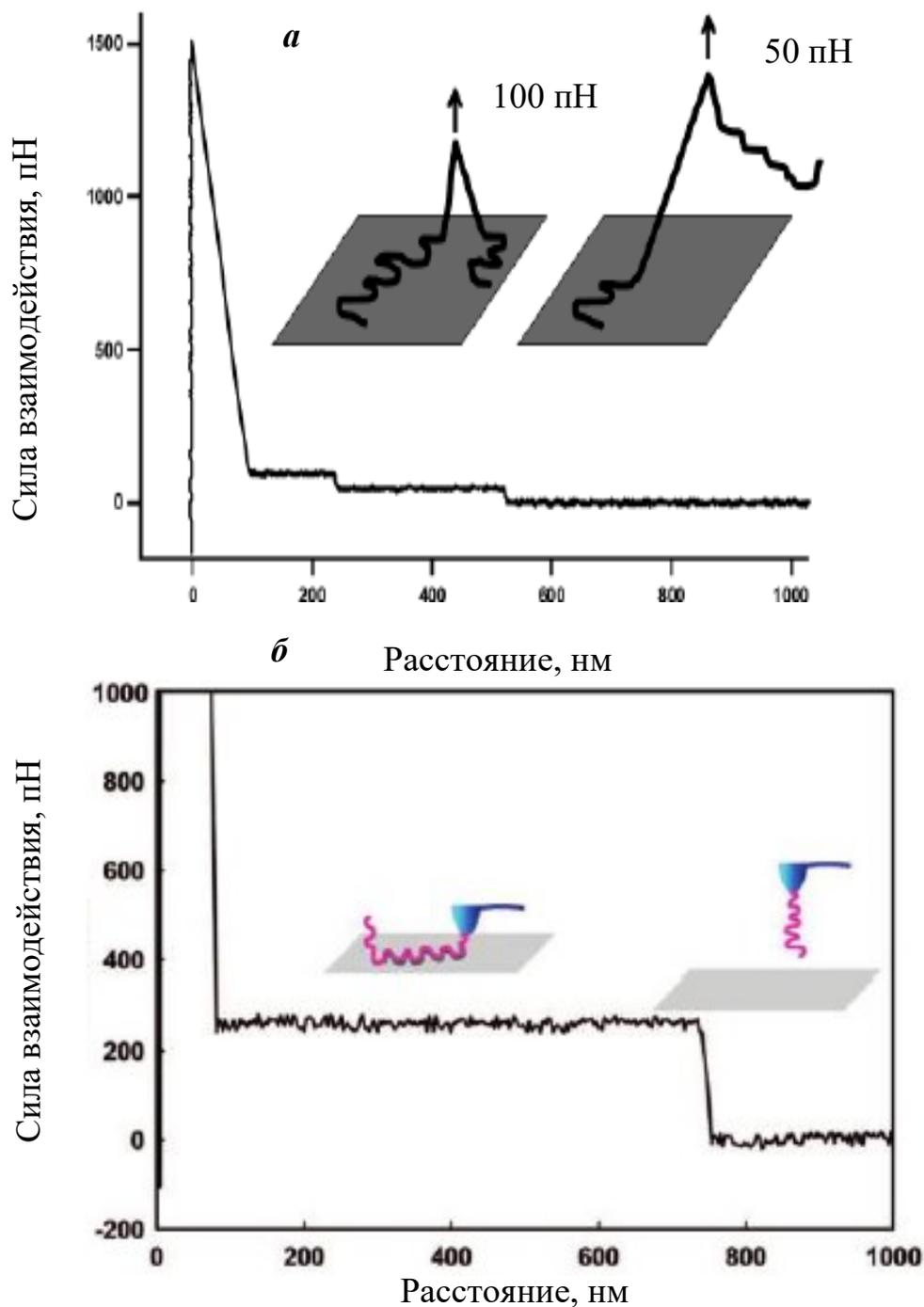
В настоящей работе решение задачи о механизме деструкции флокул основано на анализе количественных характеристик взаимодействия полимера и поверхности твёрдой фазы в динамических условиях.

Сведения, известные из литературных источников (например, [75,105,200]), дают основания полагать, что во флокуле, находящейся в состоянии покоя, конформация макромолекулы полимера у поверхности характеризуется неупорядоченностью. Расстояние между частицами, а также длина "петель" и "хвостов" сопоставимы с толщиной двойного электрического слоя. Количество точек контакта макромолекулы с поверхностью в общем случае не поддается количественной оценке.

В динамических условиях, по мере увеличения расстояния между частицами вследствие сдвиговой деформации, положение макромолекул и характер их

взаимодействия с поверхностями частиц изменяются. Современные представления о динамике взаимодействия полимеров с поверхностью твёрдой фазы получены методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

На основании результатов исследований, выполненных с применением АСМ и приведенных в работах [201-204] (рисунок 2.10) можно сделать следующие выводы.



a – согласно [201]; *б* – согласно [204]

Рисунок 2.10 – Динамика взаимодействия полимера с поверхностью твёрдой фазы по данным атомно-силовой микроскопии

- если две твёрдые поверхности соединены макромолекулой полимера, то данная мостиковая связь сохраняется при увеличении расстояния между поверхностями до 500-800 нм, при этом конформация сегментов макромолекулы постепенно приближается к фибриллярной;
- величина силы притяжения с увеличением расстояния между поверхностями уменьшается не непрерывно, а ступенчато; это обусловлено, по всей видимости, поочередным отрывом сегментов макромолекулы от поверхности;
- минимальное значение силы притяжения соответствует моменту полного отрыва макромолекулы от поверхности и составляет порядка 50-200 пН, то есть $(0,5-2,0) \cdot 10^{-10}$ Н; эта величина существенно выше сил межчастичного притяжения (сумма электростатической, молекулярной и гидрофобной составляющих, рассчитанных по теории ДЛФО, на расстоянии между частицами 500-800 нм, составляет порядка 10^{-13} Н).

С учётом приведенных выше сведений в настоящей работе выполнен анализ состояния предельного напряжения флокуляционных структур при сдвиге [205-207]. Данное состояние характеризуется равенством внешней силы сдвига и сил притяжения внутри флокулы.

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. 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 [75]. В данном случае определяющее значение имеют двухзарядные катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} . Их концентрации в дисперсионной среде продуктов обогащения углей весьма значительны и сопоставимы с концентрациями однозарядных катионов [25].

Схема, иллюстрирующая взаимное расположение заряженных функциональных групп полимера и поверхности, представлена на рисунке 2.11.

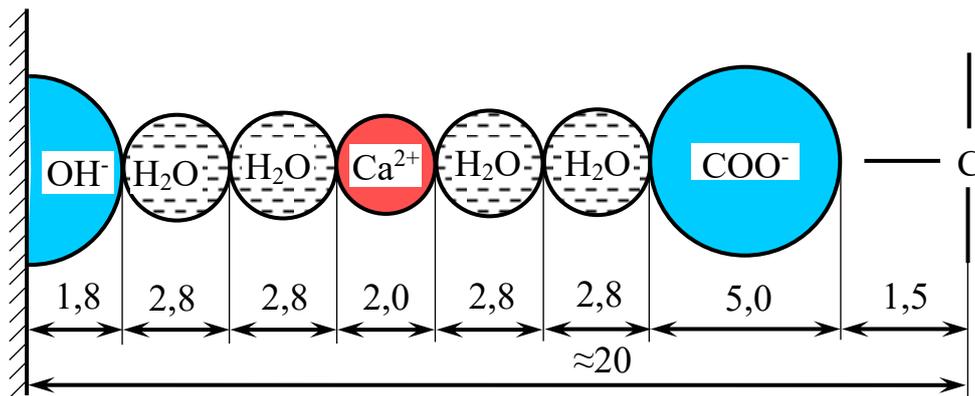
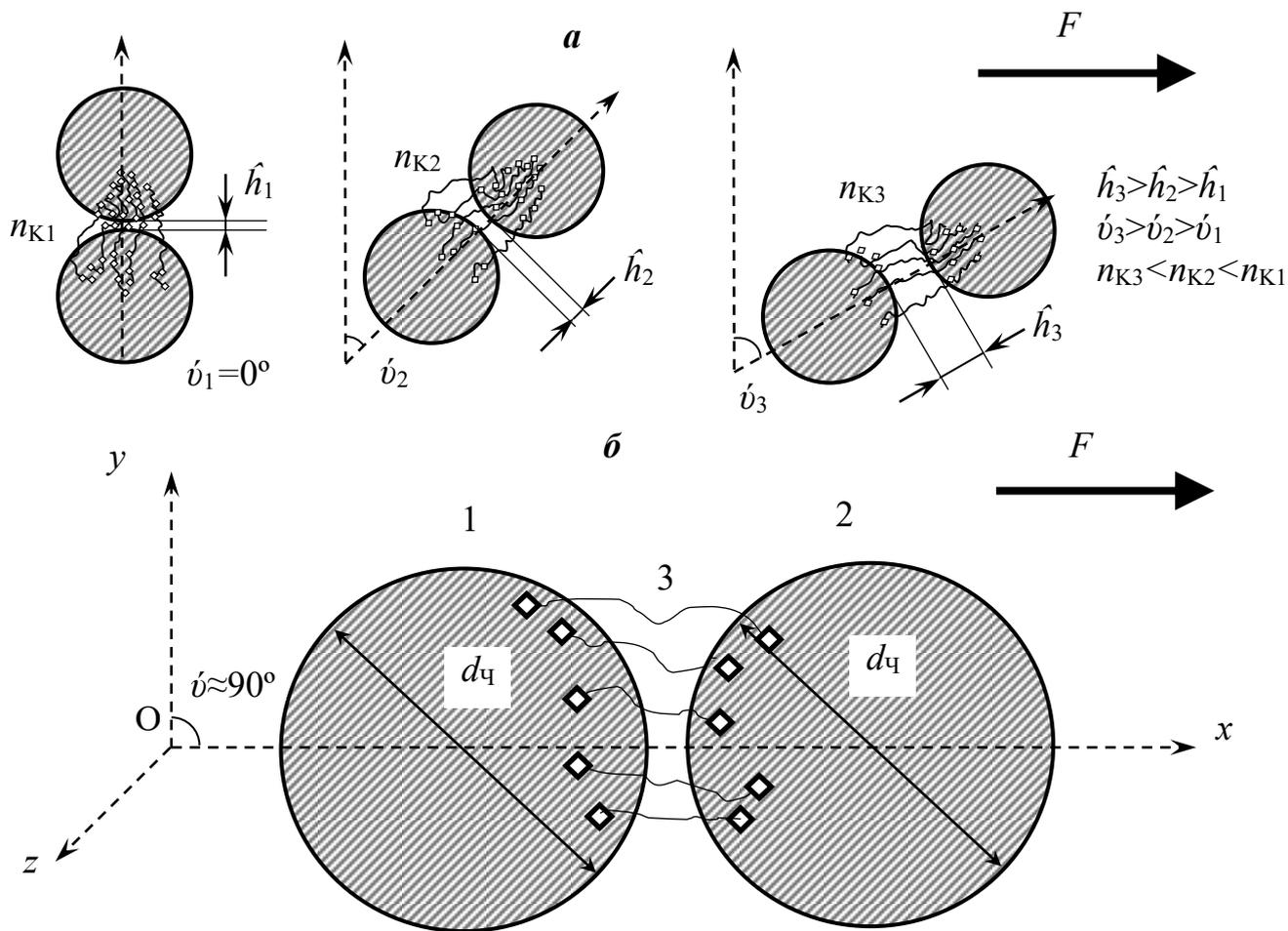


Рисунок 2.11 – Схема для расчёта расстояния между заряженной функциональной группой полимера и активным центром поверхности (расстояние приведено в Å)

Значения диаметров ионов и молекул воды приведены по данным работы [84]. Как видно на рисунке 2.11, расстояние между заряженной функциональной группой полимера (в данном случае – карбоксильной) и поверхностью составляет около 20 Å (2 нм).

Расчётное значение силы электростатического притяжения между рассматриваемыми группами, определенное по закону Кулона, составило примерно 0,8-1,4 пН; в то же время сумма сил молекулярного и гидрофобного притяжения не превышает 0,4-0,5 пН. Следовательно, прочность контакта поверхности твёрдой фазы и полимера определяется главным образом электростатическим притяжением заряженных функциональных групп. На основании этих данных среднее значение силы притяжения в одном контакте (\bar{f}) принято равным 1,5 пН. Очевидно, что прочность структуры в целом определяется значением \bar{f} , а также количеством точек контакта макромолекул с поверхностью (n_K).

При рассмотрении состояния предельного напряжения флокуляционной структуры при сдвиге (рисунок 2.12) приняты следующие допущения.



а – изменение положения частиц при сдвиге; б – состоянии предельного напряжения
 1,2 – частицы диаметром $d_{\text{ч}}$; 3 – макромолекулы флокулянта; F – сила сдвига; x, y, z – оси; O – начало координат; $\dot{\nu}$ – угол сдвига; \hat{h} – расстояние между частицами;
 $n_{\text{К}}$ – количество точек контакта макромолекулы с поверхностью частицы
 ◆ – точка контакта макромолекулы с поверхностью частицы
 Рисунок 2.12 – Расположение соседних частиц флокуляционной структуры при сдвиге

- 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;
- количество точек контакта одной макромолекулы с поверхностью равно 1;
- рассматривается передняя (по направлению действия внешней силы) частица;
- количество макромолекул полимера, обращенных в сторону задней (по направлению действия внешней силы) частицы, равно половине от общего

количества макромолекул, адсорбированных данной частицей (n_M), которое, в свою очередь, определяется по формуле (2.4);

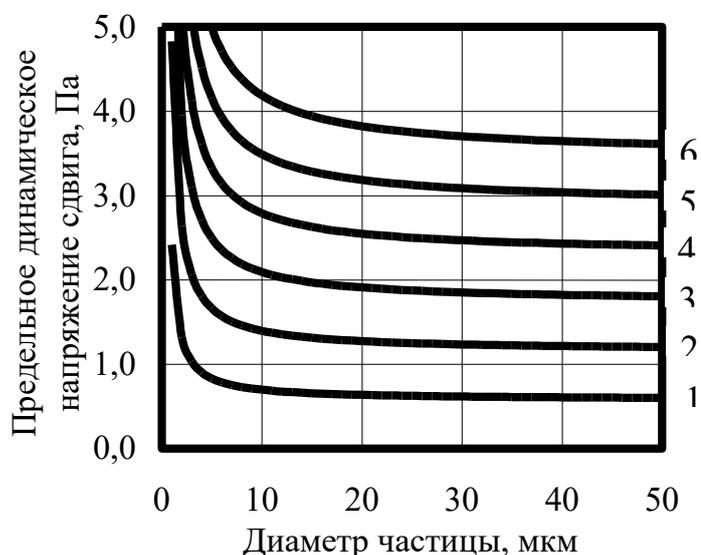
- значение угла сдвига принято близким к величине 90° ;

- расстояние между частицами мало по сравнению с диаметром частиц.

Тогда, с учётом того, что $n_K = n_M/2$, значение предельного динамического напряжения сдвига τ_{II} выражается следующим образом:

$$\tau_{II} = \frac{n_M \bar{f}}{\pi d_{\text{ч}}^2} \quad (2.17)$$

Расчётные кривые зависимости значения τ_{II} от диаметра частиц для угольного флотационного концентрата ($C_T=200$ кг/м³, $\rho_T=1400$ кг/м³, потенциалопределяющие группы – гидроксильные) с применением анионоактивного полиакриламидного флокулянта ($M=1,5 \cdot 10^7$, $d_K=4,6 \cdot 10^{-7}$ м, потенциалопределяющие группы – карбоксильные) представлены на рисунке 2.13.



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 2.13 – Зависимость теоретически рассчитанного значения τ_{II} от диаметра частиц для угольного флотационного концентрата при содержании твёрдой фазы в суспензии 200 кг/м³ и расходе флокулянта 50-300 г/т

Как видно на рисунке 2.13, значение τ_{II} возрастает с увеличением расхода флокулянта и монотонно убывает с увеличением диаметра частиц, причём асимптотически: при $d_{\text{ч}}$ свыше 10-15 мкм при данном расходе флокулянта значение

τ_{II} практически не изменяется и составляет порядка 0,5-3,5 Па. Это не противоречит литературным данным [174]. Расчётное значение силы в состоянии предельного напряжения, определённое исходя из значений τ_{II} , составляет 40-400 пН, что также не противоречит экспериментальным данными, приведенным в работах [201,204].

Таким образом, механизм деструкции флокул заключается в следующем. Под действием сдвига расстояние между частицами твёрдой фазы увеличивается; при этом макромолекулы полимера постепенно распрямляются. Также имеет место отрыв отдельных сегментов макромолекул от поверхности. В состоянии предельного напряжения, когда сила сдвига становится равной силе притяжения внутри флокулы, количество точек контакта каждой из макромолекулы с поверхностью уменьшается до одной. При дальнейшем увеличении силы сдвига происходит разрушение флокулы на отдельные фрагменты. Теоретически рассчитанные значения τ_{II} не противоречат литературным данным, но требуют экспериментальной проверки путём сравнения с результатами по определению реологических характеристикам суспензий, обработанных флокулянтами.

2.4 Выявление гидродинамических параметров течения суспензий, обеспечивающих сохранность флокуляционных структур

Аналитические выражения для определения τ_{II} в зависимости от расхода флокулянта и диаметра частиц создают возможность установления условий, обеспечивающих сохранность флокуляционных структур при транспортировании суспензий по трубопроводам. В настоящей работе режим поступательного движения суспензий с учётом сведений, изложенных в [137,176], рассматривается как развитый турбулентный неизотропный. При этом предполагается, что разрушение флокуляционных структур происходит в ядре потока вихрями, масштаб которых сопоставим с диаметром флокул. В основу положено условие прочности флокул на сдвиг, приведенное в работе [176] (подраздел 1.5, формула (1.29)). Значение скорости пульсаций \bar{u} при поступательном движении потока суспензии с линейной скоростью v_0 по трубопроводу с диаметром D_T [130] выражается через значение критерия Рейнольдса (Re) следующим образом:

$$\bar{u} = \frac{0,2v_0}{\text{Re}^{\frac{1}{8}}} \quad (2.18)$$

Подставляя выражение для \bar{u} в формулу (1.29), получаем:

$$v_0 \leq 20,65(\rho)^{-\frac{3}{7}}(\tau_{\text{II}})^{\frac{4}{7}}\left(\frac{\mu}{D_{\text{T}}}\right)^{-\frac{1}{7}} \quad (2.19)$$

Уравнение (2.19) позволяет определить следующие параметры транспортирования суспензий для обеспечения сохранения флокуляционных структур:

- минимальное допустимое значение диаметра трубопровода (D_{TM}) при заданном объёмном расходе суспензии;
- максимальную допустимую скорость потока суспензии при заданном D_{T} ;
- минимальный расход флокулянта, необходимый для обеспечения прочности флокуляционных структур, при известных значениях v_0 и D .

На рисунках 2.14-2.16 представлены результаты расчётов по определению взаимосвязи максимального допустимого значения скорости потока, диаметра трубопровода и расхода флокулянта. Расчёты были выполнены для угольного флотационного концентрата с содержанием твёрдой фазы 200 кг/м^3 ; рассматривался анионоактивный флокулянт с молекулярной массой $1,5 \cdot 10^7 \text{ кг/кмоль}$. Средневзвешенный диаметр частиц твёрдой фазы – 33 мкм ; в соответствии с данными, приведенными на рисунке 2.13, это значение находится в области, в которой значение τ_{II} практически не зависит от диаметра частиц.

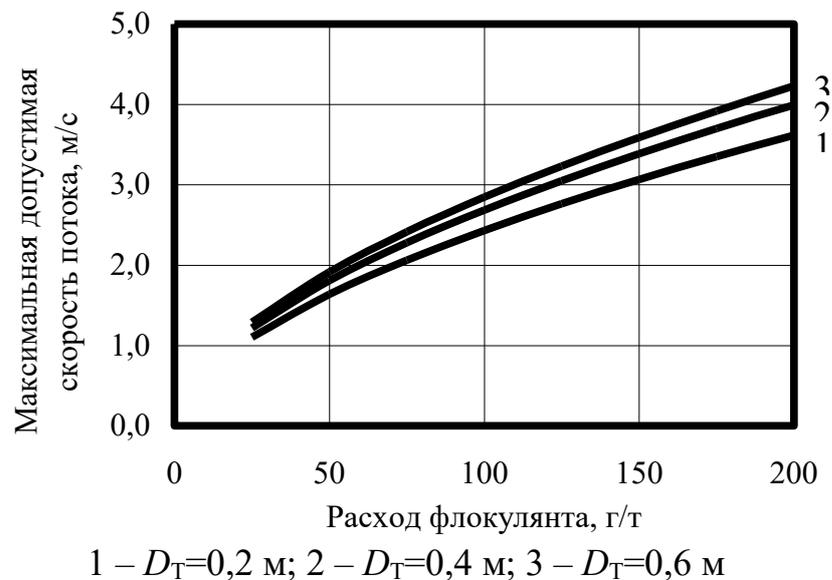


Рисунок 2.14 – Зависимость максимальной допустимой скорости потока угольного флотационного концентрата от расхода флокулянта при различных значениях диаметра трубопровода D_T

Кривые, приведенные на рисунке 2.14, получены для значений диаметра трубопроводов, применяемых на углеобогатительных фабриках (0,2-0,6 м), а также значений расхода флокулянта в пределах, обусловленных существующими технологиями флокуляции угольных концентратов и шламов. Расчётные значения v_0 находятся в пределах от 1,0 до 4,2 м/с, что не противоречит известным рекомендуемым значениям скорости течения суспензий в напорных трубопроводах (1,5-3,0 м/с), приведенным в работе [208]. Также на рисунке 2.14 видно, что с увеличением расхода флокулянта в 2 раза максимальное допустимое значение v_0 возрастает примерно на 50-80 %.

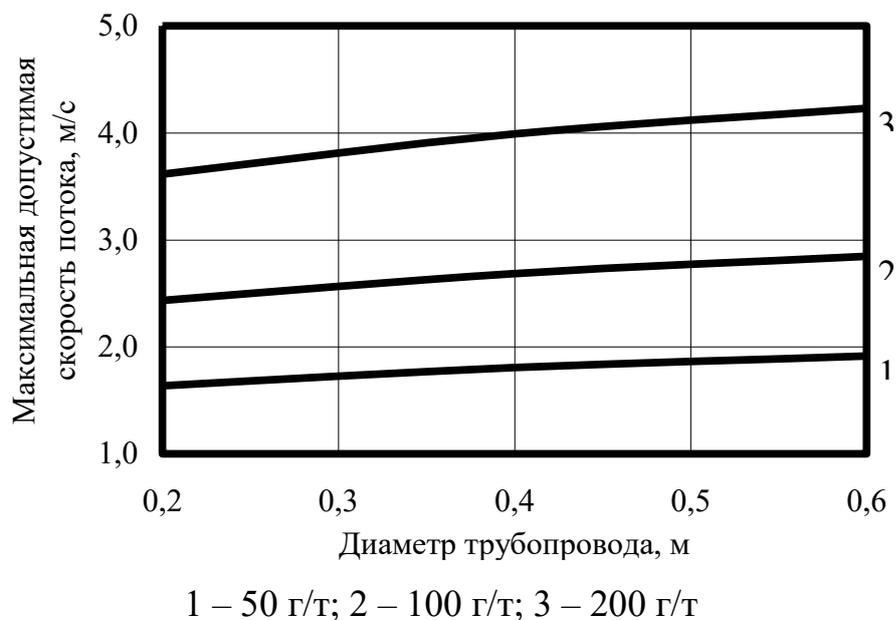


Рисунок 2.15 – Зависимость максимальной допустимой скорости потока суспензии угольного флотационного концентрата от диаметра поперечного сечения трубопровода при различных значениях расхода флокулянта

На рисунке 2.15 видно, что при постоянном значении расхода флокулянта с увеличением D_T от 0,2 до 0,6 м, то есть в 3 раза, значение v_0 возрастает незначительно – всего лишь на 17 % и составляет в среднем 1,8 м/с для расхода флокулянта 50 г/т, а для расходов 100 и 200 г/т – соответственно 2,6 и 3,9 м/с. Это обусловлено тем, что по формуле (2.19) значение v_0 пропорционально величине D_T в степени $1/7$, а величине $\tau_{п}$, следовательно, и расходу флокулянта – в степени $4/7$.

Данные, представленные на рисунке 2.16, позволяют определить минимальное допустимое значение D_T при известных значениях расхода флокулянта и объёмного расхода суспензии Q_V . Полученные расчётные значения $D_{ТМ}$ для наиболее характерных значений Q_V , находящихся в пределах 100-1000 м³/ч, составили 0,1-0,4 м. Это соответствует известным данным по диаметрам трубопроводов, применяемых в настоящее время на углеобогатительных фабриках [202]. При прочих равных условиях возрастание расхода флокулянта в 2 раза обуславливает увеличение значения $D_{ТМ}$ в среднем на 20 %. С увеличением значения Q_V от 100 до 1000 м³/ч $D_{ТМ}$ возрастает в среднем в 3 раза.

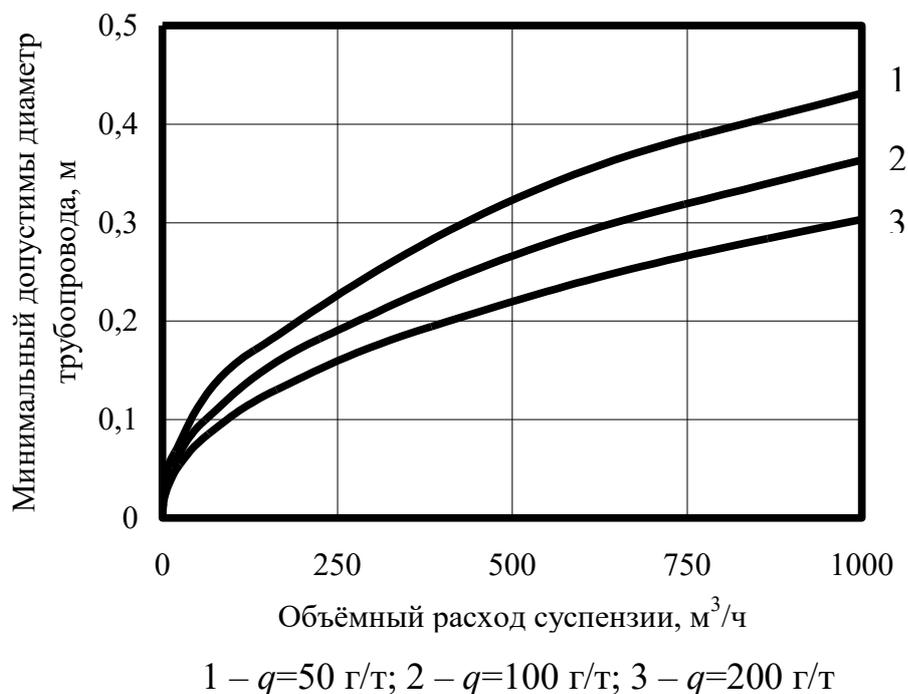


Рисунок 2.16 – Зависимость минимального допустимого значения диаметра поперечного сечения трубопровода от объёмного расхода суспензии при различных значениях расхода флокулянта

Значения критерия Рейнольдса для объёмного расхода суспензии свыше 1 м³/ч составили не менее 10^4 , что свидетельствует о развитом турбулентном режиме при транспортировании суспензий в промышленных условиях. Данные предварительных расчётов показали, что при этих условиях суммарный объём переходного и граничного слоев очень мал (не более 0,01 % от объёма ядра потока). В то же время, с учётом сведений, приведенных в работах [138-139], вопрос о критических значениях Re для псевдопластичных суспензий требует выполнения специальных исследований.

2.5. Закономерности обезвоживания суспензий дренированием

В процессе флокуляции суспензии продуктов обогащения приобретают новые физико-химические свойства, прежде всего фильтрационные и структурно-механические, что проявляется на стадии разделения суспензий. Из существующих в настоящее время разделительных технологий наибольший интерес представляет обезвоживание на ленточных фильтр прессах, поскольку реализация данного

процесса требует обязательного применения по крайней мере двух флокулянтов различной природы.

В процессе обезвоживания минеральных суспензий на ленточных фильтр-прессах наиболее важной является первая стадия – удаление свободной влаги под действием силы тяжести в зоне дренирования. К концу этой зоны формируется осадок, который далее подвергается механическому отжиму. Этот осадок представляет собой структурированную систему, образованную сравнительно крупными флокулами 1-го и 2-го порядков. В связи с этим есть основания полагать, что характерные значения диаметра пор существенно больше по сравнению с осадками, образующимися из тех же суспензий в отсутствие флокулянтов, то есть только из индивидуальных частиц. Поэтому значения удельного объёмного сопротивления (α_0) осадков, полученных с применением двух флокулянтов различной природы, значительно меньше, чем для осадков, полученных без флокулянтов или с применением одного флокулянта. Наиболее существенное влияние на значение α_0 оказывают расходы флокулянтов. С учётом сведений, приведенных в п. 1.3.1, логично предположить, что с увеличением суммарного расхода флокулянтов значение α_0 сначала возрастает вследствие увеличения крупности флокул и уменьшения доли индивидуальных частиц, а затем начинает возрастать за счёт стерической стабилизации и возрастания вязкости дисперсионной среды вследствие увеличения концентрации флокулянта. Для аналитического определения производительности ленточных фильтр-прессов, наряду со значением α_0 , наиболее существенное значение имеют кинетические закономерности процесса обезвоживания суспензии дренированием.

В настоящей работе этот процесс рассматривается как фильтрование с образованием осадка под действием гидростатического давления разделяемой суспензии. Закономерности этого процесса, описанные в ряде исследовательских работ [209-211], не содержат в явном виде указаний на аналитический характер зависимости давления P от времени t .

Теоретическое решение задачи по установлению закономерностей указанного процесса выполнено исходя из того, что для обеспечения наибольшей

эффективности обезвоживания суспензий на ленточных фильтр-прессах скорость движения лент фильтра $v_{\text{л}}$ должна быть такой, чтобы время пребывания суспензии в зоне дренирования было бы равно времени от момента начала разделения суспензии до момента исчезновения свободной влаги с поверхности осадка ($t_{\text{к}}$):

$$v_{\text{л}} = \frac{L}{t_{\text{к}}} \quad (2.20)$$

где: L – длина зоны дренирования.

В свою очередь, значение $t_{\text{к}}$ определяется исходя из значений α_0 и эквивалентного давления $P_{\text{э}}$ по основному уравнению фильтрования для процесса с переменным перепадом давлений P [212-213]:

$$t_{\text{к}} = \frac{\mu \alpha_0 H^2}{2 P_{\text{э}} u} \quad (2.21)$$

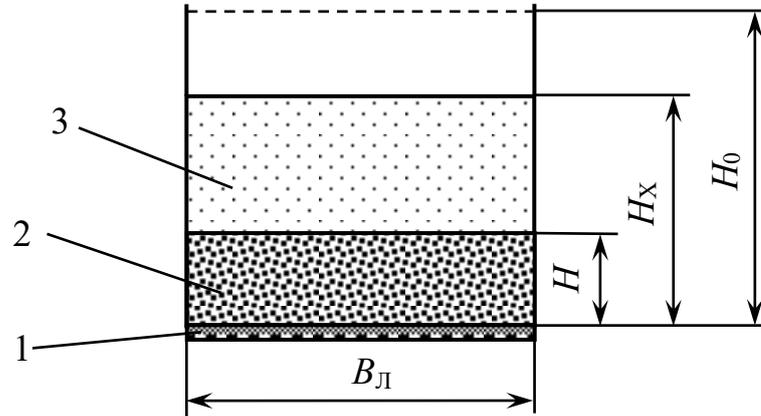
где: H – толщина осадка;

u – отношение объёма осадка к объёму фильтрата.

$$P_{\text{э}} = \int_0^{t_{\text{к}}} P(t) dt \quad (2.22)$$

При этом предполагается, что время образования осадка существенно меньше по сравнению с $t_{\text{к}}$, а сопротивлением фильтрующей перегородки можно пренебречь.

Схема обезвоживания суспензии дренированием показана на рисунке 2.17.



1 – лента; 2 – осадок; 3 – суспензия;

H_0 – высота слоя суспензии плотностью ρ_C на ленте в начальный момент времени;

H_x – текущая высота слоя суспензии на ленте; H – толщина осадка;

$B_{л}$ – рабочая ширина ленты

Рисунок 2.17 – Схема обезвоживания суспензии дренированием

Из рисунка 2.17 следует:

$$H_0 = H \frac{u+1}{u} \quad (2.23)$$

$$P_0 = \rho_C g H_0 = \rho_C g H \frac{u+1}{u} \quad (2.24)$$

$$P_K = \rho_O g H \quad (2.25)$$

где: P_0 и P_K – соответственно начальное и конечное значения

гидростатического давления (в моменты времени

$t=0$ и $t=t_K$ соответственно);

ρ_C – плотность исходной суспензии; определяется

по номограмме в зависимости от концентрации твёрдой

фазы C_T и её плотности ρ_T (Приложение В);

ρ_O – плотность осадка к концу зоны дренирования, кг/м^3 ;

определяется по номограмме исходя из значений ρ_T и влажности осадка W (Приложение В).

Для определения величины отношения объёма осадка к объёму фильтрата (u) в аналитическом виде при известных значениях C_T , ρ_T и W предлагается следующее уравнение, выведенное исходя из условий материального баланса по твёрдой и жидкой фазам:

$$u = \frac{\frac{\rho_B}{\rho_T} + \frac{W}{100 - W}}{\frac{\rho_B(\rho_T - C_T)}{C_T \rho_T} - \frac{W}{100 - W}} \quad (2.26)$$

С учётом того, что значение P_0 монотонно убывает в пределах от P_0 при $t=0$ до P_K при $t=t_K$, причём кривая зависимости выпукла вниз [214], в настоящей работе предлагается следующая степенная функция для аппроксимации зависимости P от t :

$$P = P_0(1 - at^n); \quad \ln\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) = \ln a + n \ln t \quad (2.27)$$

где: a , n – экспериментальные константы.

Проверка названной зависимости выполнена в подразделе (3.6).

Выводы по разделу 2.

1) На основании анализа парной энергии взаимодействия частиц в соответствии с расширенной теорией ДЛФО установлено, что гидрофобная составляющая потенциальной энергии взаимодействия для минералов с краевым углом смачивания менее 90° по порядку величины сопоставима с электростатической и молекулярной составляющими, а для минералов с краевым углом смачивания свыше 90° превосходит сумму названных составляющих на 1-2 порядка.

2) Анализ парной энергии взаимодействия анионоактивного полиакриламидного флокулянта с минеральными частицами позволил выявить условия, при которых возможна флокуляция по мостиковому механизму:

- при высоте потенциального барьера больше $(10-15)kT$ и ординате дальнего потенциального минимума менее $(1-2)kT$ система агрегативно устойчива и флокуляция частиц по мостиковому механизму затруднена;

- в случае наличия невысокого потенциального барьера и дальнего потенциального минимума с глубиной больше $(1-2)kT$ вероятна фиксация макромолекулы полимера и образование мостиковых связей между частицами твёрдой фазы;

- отсутствие потенциального барьера свидетельствует об агрегативной неустойчивости системы; в данном случае флокуляция имеет место в области ближнего потенциального минимума.

3) Предложена модель, позволяющая рассчитать количество макромолекул флокулянта, взаимодействующих с частицей дисперсной фазы суспензии, учитывающая диаметр частицы, концентрацию твёрдой фазы и дозировку полимера.

4) Установлено, что не менее 99 % воды, содержащейся во флокуляционных структурах продуктов обогащения углей, иммобилизовано в пространстве между частицами твёрдой фазы.

5) На основании уравнения Дарси для флокуляционных структур, подвергающихся воздействию неуравновешенной системы сил, разработана кинетическая модель управляемого механического синерезиса. Зависимость влажности флокуляционных структур от времени при неразрушающих механических воздействиях выражается монотонно убывающей экспоненциальной функцией с горизонтальной асимптотой.

6) На основании анализа состояния предельного напряжения флокуляционных структур при сдвиге установлено, что их прочность определяется главным образом силами электростатического притяжения заряженных функциональных групп макромолекул полимера и поверхности твёрдой фазы; расчётное значение силы притяжения составляет 1-2 пН на один контакт частицы и полимера.

7) В состоянии предельного напряжения флокулы при сдвиге расстояние между частицами твёрдой фазы увеличивается до 100-1000 нм против 10-30 нм в состоянии покоя. При этом сила притяжения между частицей и макромолекулами составляет 40-400 пН, а предельное динамическое напряжение сдвига для частиц диаметром свыше 10 мкм – 0,5-3,5 Па.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ФЛОКУЛЯЦИОННЫХ СТРУКТУР ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ УГЛЕЙ

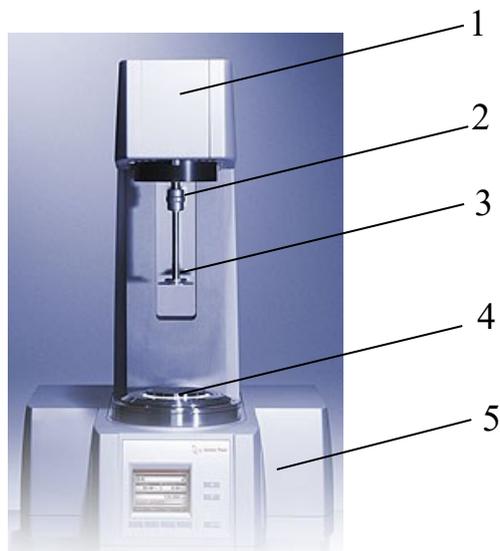
Цель экспериментальных исследований заключалась: в проверке выводов теоретических исследований; определении параметров образования и разрушения флокуляционных структур; получении исходных данных, необходимых для разработки рекомендаций по эффективному применению флокулянтов в процессах разделения суспензий.

3.1 Методики экспериментов и исследованные материалы

3.1.1 Методики экспериментальных исследований

Определение реологических и структурно-механических характеристик дисперсных систем

В настоящей работе для получения реологических кривых суспензий и осадков продуктов обогащения углей применяли вискозиметр Брукфильда, выпускаемый фирмой "Anton Paar" (модель MCR 302). Вид прибора представлен на рисунке 3.1.



1 – привод; 2 – шпиндель; 3 – рабочий орган; 4 – столик; 5 – основание
Рисунок 3.1 – Вид лабораторного вискозиметра [215]

Для исследования суспензий использовали ротационный режим, для исследования осадков – вибрационный.

По результатам предварительных опытов было установлено, что для исследования суспензий продуктов обогащения наиболее приемлемой является система плоскость-плоскость. Система из двух коаксиальных цилиндров показала неверные результаты вследствие быстрого расслоения суспензий (особенно с применением флокулянтов); система конус-плоскость также оказалась неподходящей, поскольку имеет фиксированный зазор 0,053 мм, что существенно меньше максимальной крупности индивидуальных частиц твёрдой фазы, тем более флокул. Структурно-механические свойства осадков определяли в вибрационном режиме.

Исследование реологических характеристик суспензий осуществляли по схеме CS следующим образом. Готовили пробу суспензии объёмом 2 см³; при необходимости добавляли раствор флокулянта. Далее, пробу помещали на столик вискозиметра, устанавливали рабочий орган с зазором 1 мм и включали привод. В процессе измерения величина напряжения сдвига автоматически увеличивалась в соответствии с заданной программой. Определяли скорость сдвига, вязкость и деформацию в зависимости от напряжения сдвига. На основании полученных данных строили реологические кривые. Значение $\tau_{п}$ определяли по величине отрезка, отсекаемого на оси абсцисс касательной к кривой течения, проведённой в области эффективной вязкости, как это показано на рисунке 1.16 (а).

Структурно-механические характеристики осадков определяли следующим образом. Готовили пробу суспензии объёмом 10-20 см³ (в зависимости от концентрации) и добавляли последовательно растворы анионактивного и катионактивного флокулянтов. Свободную влагу удаляли дренированием на воронке, экипированной фильтрующей сеткой. Полученный осадок помещали на столик вискозиметра ровным слоем толщиной 1 мм. Затем в режимах с постоянной амплитудой и с постоянной частотой определяли значения модулей накопления и потерь, а также напряжения сдвига.

Сгущение суспензий с применением флокулянтов

Опыты выполняли в мерном цилиндре объёмом 250 см³, диаметром 33-36 мм с двумя отметками: одна – на уровне 250 см³, другая – на 100 мм ниже первой

отметки. Для перемешивания суспензии в цилиндре применяли ручную дисковую мешалку с диаметром на 3-5 мм меньше диаметра цилиндра.

Для проведения опытов готовили пробу суспензии исследуемого продукта объёмом 250 см³. Также готовили рабочие растворы флокулянтов с концентрацией 0,05-0,25 %.

Порядок проведения эксперимента.

- 1) В мерный цилиндр заливали пробу суспензии.
- 2) К суспензии при помощи пипетки добавляли рабочий раствор флокулянта в количестве, соответствующем заданному расходу.
- 3) Осуществляли перемешивание суспензии с флокулянтом при помощи дисковой мешалки путем возвратно-поступательного перемещения мешалки по всей высоте цилиндра (3 раза по 5 с).
- 4) По окончании перемешивания включали секундомер и измеряли кинетику процесса, то есть высоту осветлённого слоя и высоту слоя сгущённой суспензии в цилиндре в зависимости от времени: в первый раз – при прохождении границы раздела между двумя указанными слоями нижней отметки на цилиндре, затем – по окончании опыта.
- 5) Опыт проводили в течение заданного времени. Затем осветлённый слой воды (то есть слив) декантировали; измеряли объём слива и осадка на дне цилиндра (то есть сгущённой суспензии). Определяли значения массы твёрдого в сливе и в сгущённой суспензии (фильтрованием под вакуумом с последующим высушиванием до постоянной массы). При необходимости определяли зольность твёрдой фазы названных продуктов по стандартной методике (ГОСТ 11022-95).

По результатам опытов определяли содержание твёрдой фазы в сливе и в сгущённой суспензии. В опытах по селективному разделению шлама, кроме того, определяли значения зольности твёрдой фазы названных продуктов и по этим данным рассчитывали значение коэффициента селективности $K_{\text{СЕЛ}}$ следующим образом:

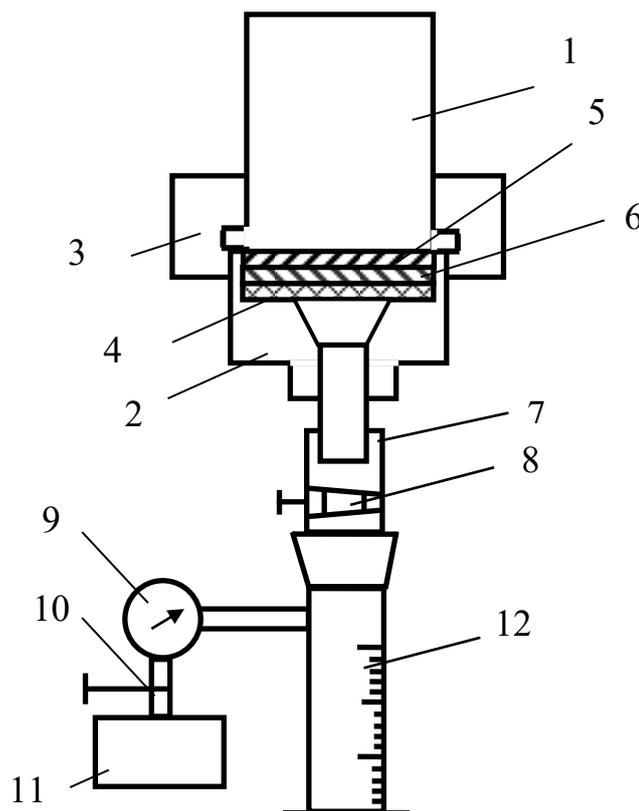
$$K_{\text{СЕЛ}} = \frac{A_{\text{СЛ}}^d - A_{\text{СГ}}^d}{100 - A_{\text{ИСХ}}^d} 100\% \quad (3.1)$$

где: $A_{\text{ИСХ}}^d$, $A_{\text{СГ}}^d$ и $A_{\text{СЛ}}^d$ – соответственно зольность исходного шлама, сгущённого продукта и слива, %.

Для получения микрофотографий пробы продуктов разделения помещали в чашки Петри слоем толщиной 1-2 мм и фотографировали с заданным увеличением.

Обезвоживание суспензий фильтрованием под вакуумом

Опыты выполняли на специальной лабораторной вакуум-фильтровальной установке (рисунок 3.2) для определения свойств осадка: удельного объёмного сопротивления α_0 и влажности W . В опытах по определению кинетики механического синерезиса флокул суспензию с предварительно добавленным флокулянтом обрабатывали в барабане с горизонтальной осью вращения.



1 – корпус; 2 – воронка; 3 – гайка; 4 – дренажное основание; 5 – прокладка;
6 – фильтрующая перегородка; 7 – шланг; 8 – кран или зажим; 9 – вакуумметр;
10 – регулятор вакуума; 11 – вакуум-насос; 12 – сборник фильтрата

Рисунок 3.2 – Схема лабораторной установки для фильтрования под вакуумом

Площадь поверхности фильтрования установки – 0,002 м², вакуум – до 85 кПа.

Конструкция установки предусматривает возможность применения различных фильтрующих перегородок, а также возможность промывки осадка.

Порядок подготовки к проведению эксперимента

- 1) Готовили пробы суспензии исследуемого продукта с заданными содержанием твёрдого и объёмом с таким расчетом, чтобы получить осадок с заданной толщиной.
- 2) При необходимости готовили рабочие растворы флокулянтов.
- 3) На дренажное основание 4 укладывали предварительно смоченную водой фильтрующую перегородку 6.
- 4) Производили сборку установки; сборник фильтрата при помощи шлангов присоединяли к воронке и к источнику вакуума.

Порядок проведения эксперимента

- 1) Включали вакуум-насос и с помощью регулятора устанавливали требуемый уровень вакуума в системе.
- 2) В воронку заливали исследуемую суспензию. Если условиями опыта предусмотрена флокуляция, то предварительно осуществляли перемешивание пробы суспензии с раствором флокулянта в течение 5 с. Для исследования механического синерезиса флокул суспензию с добавленным флокулянтом помещали в барабан из оргстекла диаметром 0,2 м. Частоту вращения барабана регулировали в пределах $3-30 \text{ с}^{-1}$, время обработки суспензии в барабане – от 10 до 200 с.
- 3) Воронку при помощи крана или зажима сообщали с источником вакуума; одновременно включали секундомер.
- 4) В процессе фильтрования периодически (по возможности, не менее 3-4 раз) измеряли объём выделившегося фильтрата. Время окончания фильтрования фиксировали по моменту исчезновения зеркала жидкости над осадком.
- 5) Осадок просушивали воздухом в течение заданного времени или до полного прекращения истечения фильтрата. В процессе просушки осадка также периодически измеряли объём фильтрата.
- 6) По окончании просушки вакуум-насос отключали и разбирали фильтровальную установку. Определяли толщину и массу влажного осадка, полный объём фильтрата.

Обработка экспериментальных данных

В результате проведенного эксперимента известны: время фильтрования t_f ; толщина H и масса влажного $m_{ВЛ}$ осадка; значения объема фильтрата V_Φ в зависимости от времени опыта t .

После высушивания осадка и твердой фазы фильтрата рассчитывали значение влажности осадка W по формуле:

$$W = 100 \frac{m_{ВЛ} - m_T}{m_{ВЛ}} \quad (3.2)$$

где: m_T – масса сухого осадка, г;

Константы фильтрования (удельное объемное сопротивление осадка α_0 и сопротивление фильтрующей перегородки β) рассчитывали графо-аналитическим способом [213]: экспериментальные данные наносили на график; по оси абсцисс откладывали значение объема фильтрата V_Φ , а по оси ординат – значение t / V_Φ . Затем через полученные точки проводили аппроксимирующую прямую линию. По значениям тангенса угла наклона данной прямой M' определяли значение α_0 , а по величине отрезка N' , отсекаемого данной прямой на оси ординат, – значение β :

$$\alpha_0 = \frac{2PS_\Phi^2 M'}{\mu i} \cdot 10^{12}, \text{ м}^{-2} \quad (3.3)$$

$$\beta = \frac{N' PS_\Phi}{\mu} \cdot 10^6, \text{ м}^{-1} \quad (3.4)$$

где: μ – вязкость фильтрата (0,001 Па·с);

i – отношение объема осадка к объему фильтрата, выделившегося к концу фильтрования, $\text{м}^3/\text{м}^3$;

P – вакуум при фильтровании, Па;

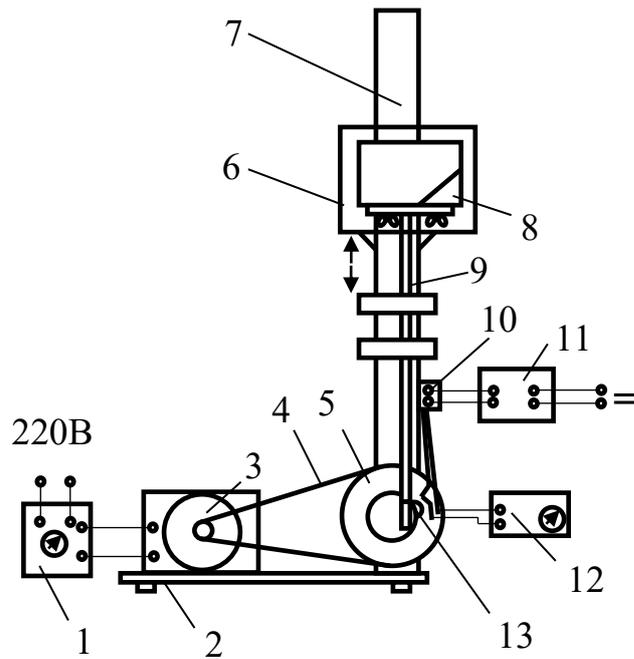
S_Φ – поверхность фильтрования (0,002 м^2).

Флокуляционное кондиционирование и обезвоживание суспензий дренированием. Для проведения экспериментов использовали лабораторную установку, показанную на рисунке 3.2, но при этом вакуум не применяли; фильтрат из воронки поступал непосредственно в мерный цилиндр. Процедура проведения опытов предусматривала добавление к исследуемой суспензии последовательно двух флокулянтов различной природы и определение кинетики выделения фильтрата. Опыт проводили до момента исчезновения свободной влаги с поверхности осадка. Значение α_0 рассчитывали по основному уравнению фильтрования (2.21), причём эквивалентное давление $P_э$, в соответствии с уравнением (2.22), определяли путём графического интегрирования экспериментальной зависимости текущего гидростатического давления P от времени t в пределах от 0 до t_k . Также определяли плотность и влажность осадка.

Механическую устойчивость осадка определяли с применением оригинальной вибрационной установке, разработанной под научным руководством профессора, д.т.н. Ю.Н. Бочкова [216-219].

С учётом данных, приведенных в п. 1.6, целесообразно осуществлять определение структурно-механических характеристик осадков при регулируемой частоте и фиксированной амплитуде колебаний, составляющей порядка 10-12 % от толщины осадка. Схема вибрационной установки представлена на рисунке 3.3.

Принцип работы установки заключается в том, что пробе осадка, расположенной в измерительной кювете с углом откоса 45° , сообщаются колебания в вертикальном направлении с фиксированной амплитудой (3 мм) и переменной частотой, регулируемой лабораторным автотрансформатором. Частота колебаний плавно увеличивается, при этом ведётся постоянное наблюдение за пробой. Переход осадка в пластично-вязкое состояние определяется визуально, по моменту начала изменения угла откоса пробы.



1 – лабораторный автотрансформатор; 2 – основание; 3 – электродвигатель; 4 – ременная передача; 5 – шкив; 6 – оптический компенсатор смещения; 7 – стойка; 8 – кювета; 9 – шток; 10 – датчик количества импульсов; 11 – источник постоянного тока; 12 – счётчик импульсов; 13 – выступ
Рисунок 3.3 – Схема лабораторной вибрационной установки

Соответствующее значение частоты колебаний n_{MAX} определяли с помощью счётчика. В качестве критерия механической устойчивости была принята максимальная величина ускорения колебательного движения J_{MAX} , при которой сохранялся угол откоса пробы осадка. Величину J_{MAX} рассчитывали по формуле:

$$J_{\text{MAX}} = 4\pi^2 \cdot \text{Amp} \cdot n_{\text{MAX}}^2 / 3600 \quad (3.5)$$

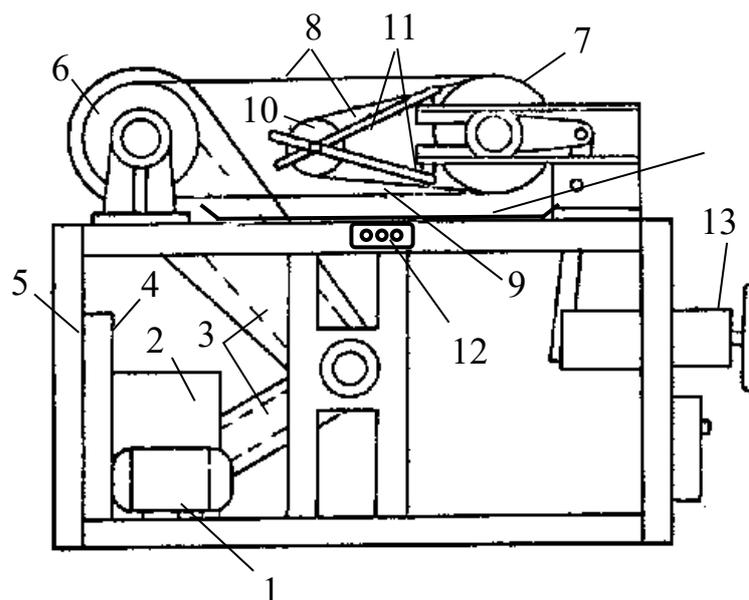
где: Amp – амплитуда колебаний, мм,

Величину предельного статического напряжения сдвига $\tau_{\text{П}}$ определяли исходя из J_{MAX} . Расчётная формула:

$$\tau_{\text{П}} = 0,463 J_{\text{MAX}}^2 + 2,8 J_{\text{MAX}} \quad (3.6)$$

Обезвоживание суспензий на лабораторном ленточном фильтр-прессе.

Лабораторный ленточный фильтр-пресс (рисунок 3.4) состоит из рамы



1 – реверсивный электродвигатель; 2 – редуктор; 3 – цепная передача;
 4 – клиноременная передача; 5 – рама; 6 – ведущий валок; 7 – ведомый отжимной валок; 8 – фильтрующие ленты; 9 – клиновья зона; 10 – ведомый вспомогательный валок; 11 – регулирующие тяги; 12 – блок управления;
 13 – пружинное натяжное устройство; 14 – поддон
 Рисунок 3.4 – Схема лабораторного ленточного фильтр-пресса

5, в нижней части которой смонтированы реверсивный электродвигатель 1, редуктор 2, клиноременная 4 и цепная 3 передачи; ведущего 6, ведомого отжимного 7 валков диаметром 200 мм и ведомого вспомогательного 10 диаметром 75 мм валков; двух бесконечных лент 8 из полиэфирной сетки шириной 300 мм; тяг 11, на которых крепится вспомогательный валок 10, и пружинного натяжного устройства 13. Ленты образуют клиновья зону 9. Вспомогательный валок 10 может перемещаться в вертикальном и горизонтальном направлениях при помощи тяг 11. Конструкция фильтра обеспечивает реверсивное движение ленты и изменение ее натяжения в процессе работы. Расположенный под лентой поддон 14 предназначен для сбора выделившегося при обезвоживании фильтрата. Ведущий валок 6 имеет резиновую обечайку, ведомый валок 7 – стальной.

Техническая характеристика лабораторного ленточного фильтр-пресса:

- | | |
|-------------------------------------|-----------------|
| - ширина ленты, мм | - 300; |
| - расстояние между осями валков, мм | - регулируемое; |
| - диаметр валков, мм | - 200; |

- скорость движения ленты, м/с - 0,03;
- давление отжима, Па - до 100000.

Опыты выполняли следующим образом. При помощи натяжного устройства устанавливали требуемое давление отжима в пределах от 20 до 80 кПа. Исходную суспензию перемешивали с растворами флокулянтов. Затем на нижнюю ветвь ленты устанавливали рамку с известным значением площади S_{Φ} , и заливали в неё суспензию. По истечении времени дренирования $t_{др}$, то есть в момент исчезновения жидкости с поверхности осадка, рамку убирали. Затем включали привод, и осадок по мере движения ленты проходил клиновую зону, зажимался между двумя лентами, и подвергался отжиму при перегибании через ведомый валок. Натяжение ленты на протяжении опыта поддерживали на постоянном уровне. После прокатки осадка через валок движение ленты реверсировали. Количество прокаток осадка определяли расчётным значением времени отжима, которое, в свою очередь, зависит от времени дренирования. После завершения отжима осадок возвращали в исходное положение, удаляли с ленты, и производили промывку ленты. В ходе опыта определяли значения следующих показателей:

- время дренирования;
- время отжима;
- массу обезвоженного осадка.

Обработка экспериментальных данных

Влажность обезвоженного осадка рассчитывали по формуле (3.2).

Время отжима $t_{отж}$ рассчитывали по формуле:

$$t_{отж} = t_{др} \cdot (L_{кл} + L_{в}) / L_{др}, \text{ с} \quad (3.7)$$

где: $t_{отж}$ – время отжима, с;

$L_{кл}$ – длина клиновой зоны, м;

$L_{в}$ – длина зоны валкового прессования, м;

$L_{др}$ – длина зоны дренирования, м.

Скорость движения лент фильтр-пресса $v_{л}$ рассчитывали по формуле:

$$v_{л} = L_{др} / t_{др}, \text{ м/с} \quad (3.8)$$

Удельную производительность ленточного фильтр-пресса q (на 1 м ширины ленты) рассчитывали по формуле:

$$q = 3600 K_{СП} \cdot v_{л} \cdot m_{ВЛ} \cdot (100-W) / (100 \cdot S_{В}), \text{ кг/м} \cdot \text{ч} \quad (3.9)$$

где: $K_{СП}$ – коэффициент снижения производительности (для ленточных фильтр-прессов $K_{СП}=0,9$).

Полную производительность ленточного фильтр-пресса по твёрдой фазе Q рассчитывали по формуле:

$$Q = 0,001 \cdot B_{л} \cdot q, \text{ т/ч} \quad (3.10)$$

где: $B_{л}$ – ширина ленты, м.

3.1.2 Физико-химические характеристики исследованных угольных продуктов и флокулянтов

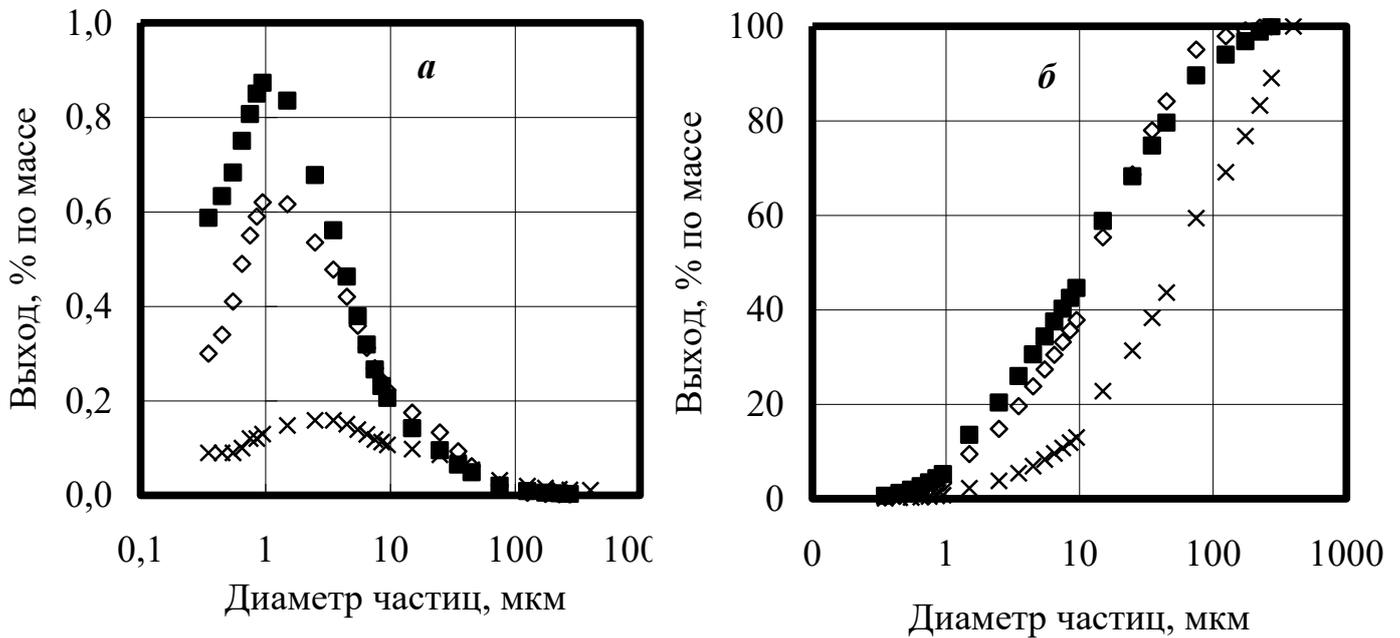
Экспериментальные исследования проводили на суспензиях следующих продуктов обогащения углей:

- необогащённый шлам ОФ "Распадская" (Кузнецкий бассейн);
- концентрат и промежуточный продукт флотации ОФ "Нерюнгринская" (Южно-Якутский Бассейн);
- концентрат и отходы флотации ЦОФ "Печорская" (Печорский бассейн).

Гранулометрический состав твёрдой фазы данных продуктов был определён методом лазерной дифракции [220].

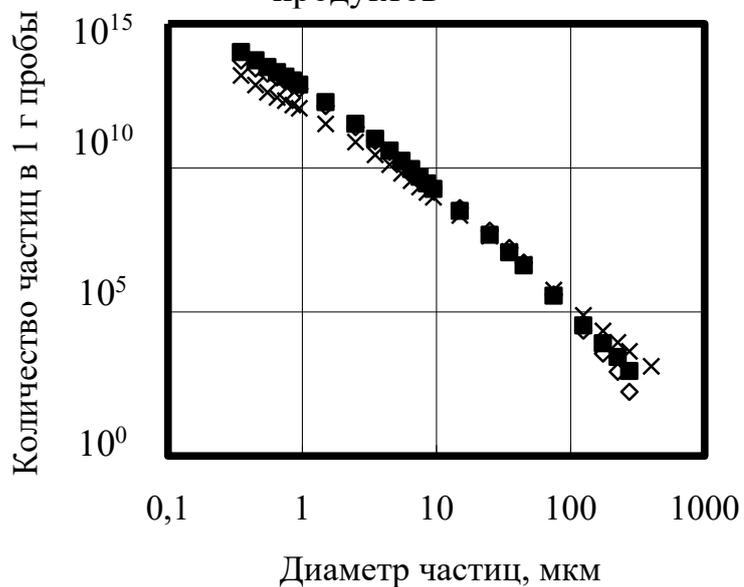
Кривые распределения по крупности частиц шлама ОФ "Распадская", концентрата флотации ОФ "Нерюнгринская" и отходов флотации ЦОФ "Печорская",

полученные методом лазерной дифракции, представлены на рисунках 3.5 и 3.6, причём интервал разбиения по оси абсцисс был принят равным 0,1 мкм.



а – дифференциальные кривые; б – интегральные кривые
 ◇ – шлам; × – концентрат флотации; ■ – отходы флотации

Рисунок 3.5 – Кривые распределения по крупности частиц исследованных продуктов



◇ – шлам; × – концентрат флотации; ■ – отходы флотации

Рисунок 3.6 – Распределение количества частиц исследованных продуктов по классам крупности

Количество частиц n_i для каждого i -го узкого класса крупности рассчитывали по формуле:

$$n_i = \frac{6m_i}{\pi\rho_T d_{CP}^3} \quad (3.11)$$

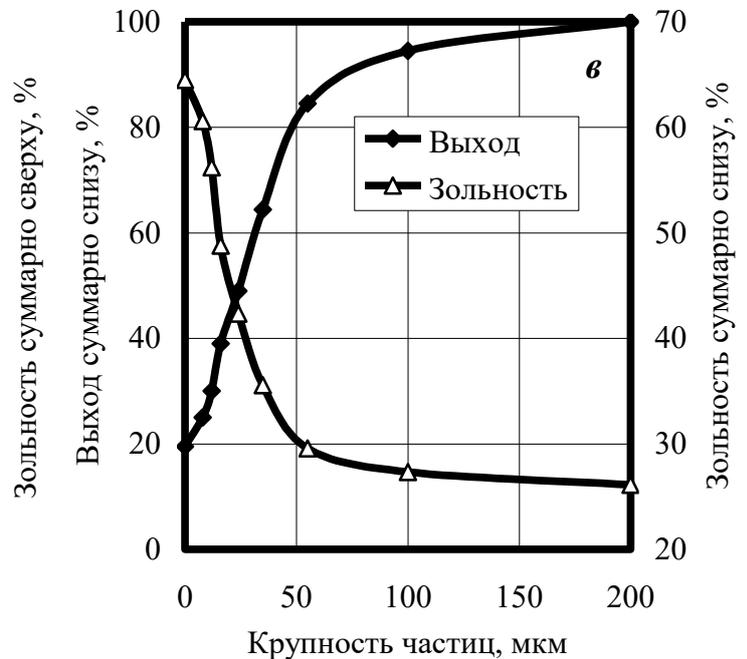
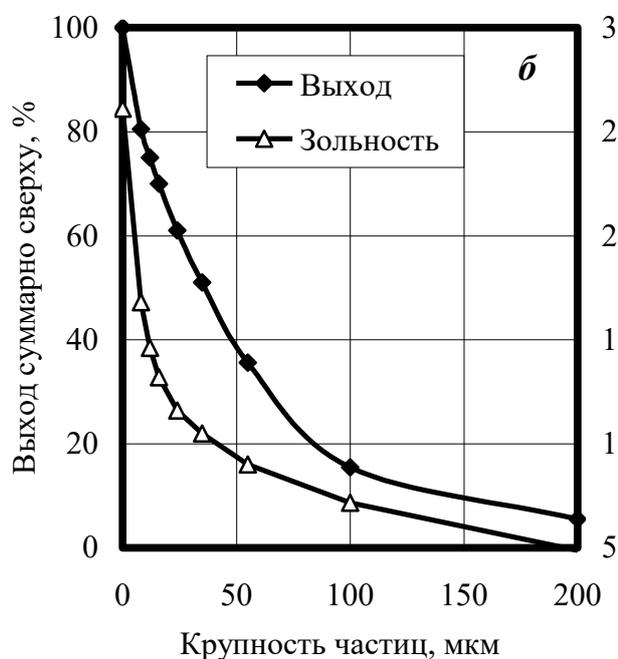
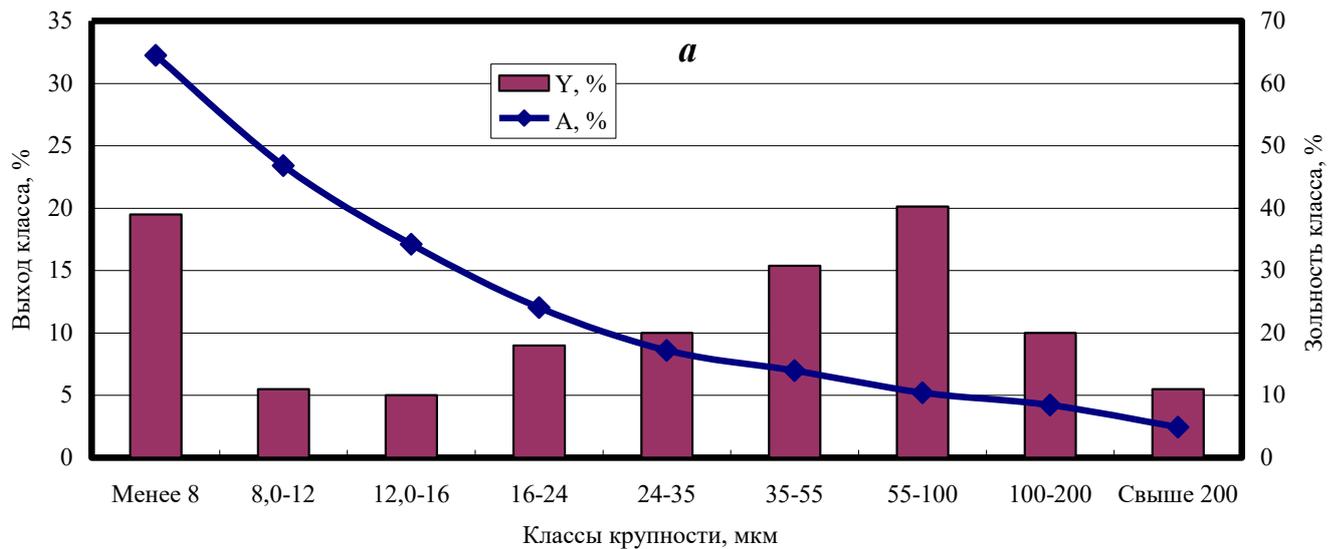
где: m_i – масса i -го класса крупности;

d_{CP} – средний диаметр частиц i -го класса крупности.

Как видно на рисунках 3.5 и 3.6, в твёрдой фазе исследованных отходов флотации содержится 5,2 % (по массе) частиц крупностью менее 1 мкм; наибольший выход соответствует классу 1-2 мкм. В соответствии с данными, представленными на рисунке 3.3, количество частиц крупностью менее 1 мкм в исследованной пробе составляет $2,4 \cdot 10^{14}$ на 1 г, т.е. около 99,0 % от общего количества частиц.

Концентрат флотации содержит значительно меньше частиц субмикронной крупности по сравнению с отходами флотации (1,2 % против 5,2 % по массе); по количеству – 98,4 % против 99,0 %. Наибольший выход по массе соответствует классу 3-5 мкм.

Необогащённый шлам, как видно на рисунках 3.5-3.6, по своей гранулометрической характеристике занимает промежуточное положение между отходами и концентратом флотации. Выход частиц крупностью менее 1 мкм составляет 3,3 % по массе и 98,7 % по количеству. Для шлама также определяли значения зольности по узким классам крупности. Результаты представлены на рисунке 3.7.



а – по классам крупности; б – суммарно сверху; в – суммарно снизу

Рисунок 3.7 – Гранулометрический состав и зольность шлама

На рисунке 3.7 видно, что класс крупностью +55 мкм (выход – 35,6 %) имеет весьма низкую зольность – около 8,5 %, то есть содержит преимущественно угольные частицы. Зольность класса крупностью 12-55 мкм значительно выше – 21,9 %. Это позволяет предположить, что данный класс состоит из частиц породы и сrostков. Зольность класса -12 мкм составляет 62,0 %, то есть, по сути, в данном классе преобладают частицы породы. Принимая во внимание существенную разницу значений зольности классов +55 мкм и -55 мкм, можно сделать вывод о

возможности получения низкозольного концентрата путём селективного разделения исходного шлама по крупности ориентировочно 20-30 мкм.

На кривой Майера для указанного шлама (рисунок 3.8) видно, что при его селективном разделении теоретический выход концентрата с зольностью 12 % составит примерно 60 %.

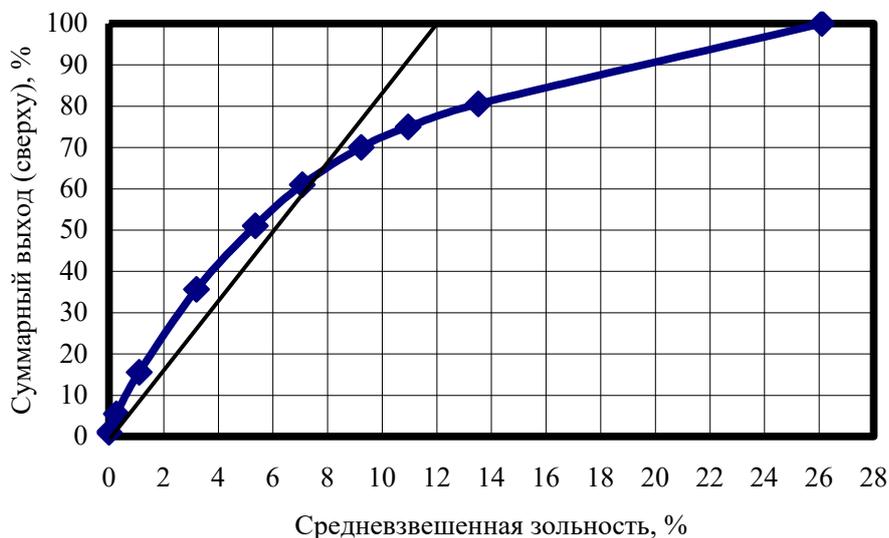


Рисунок 3.8 – Кривая Майера для шлама

Значения ζ -потенциала фракций шлама, определённые методом электрофореза, составили:

- для угольной (крупность +50 мкм) $-(8\div 12)$ мВ;
- породной (крупность -10 мкм) $-(35\div 40)$ мВ.

Расчётные (по уравнению 1.14) значения φ -потенциала составили соответственно - $(21\div 33)$ и $-(116\div 135)$ мВ. Эти данные свидетельствуют о существенном различии физико-химических характеристик угольной и породной фракций исследованного шлама, что, в свою очередь, позволяет прогнозировать возможность селективного разделения указанных фракций с применением водорастворимых анионоактивных полимеров.

Также из небогащённого шлама ОФ "Нерюнгринская" были получены промежуточный продукт и четыре пробы продуктов с заданными значениями выхода и зольности класса крупностью менее 63 мкм. Свойства названных продуктов представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Свойства продуктов ОФ "Нерюнгринская"

Наименование показателей	Наименование продукта				
	ПП	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4
Содержание класса -63 мкм, %	40,0	10,7	41,5	10,7	41,5
Зольность класса -63 мкм, %	18,7	9,6	9,6	30,0	30,0
Плотность, кг/м ³	1500	1300	1240	1350	1520

*) ПП – промежуточный продукт

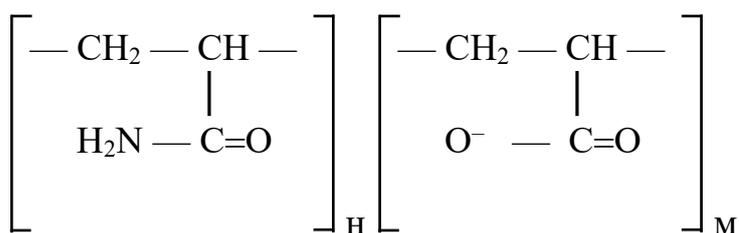
В настоящей работе были применены водорастворимые флокулянты на основе полиакриламида: анионоактивные и катионоактивные. Свойства исследованных флокулянтов приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Свойства исследованных флокулянтов

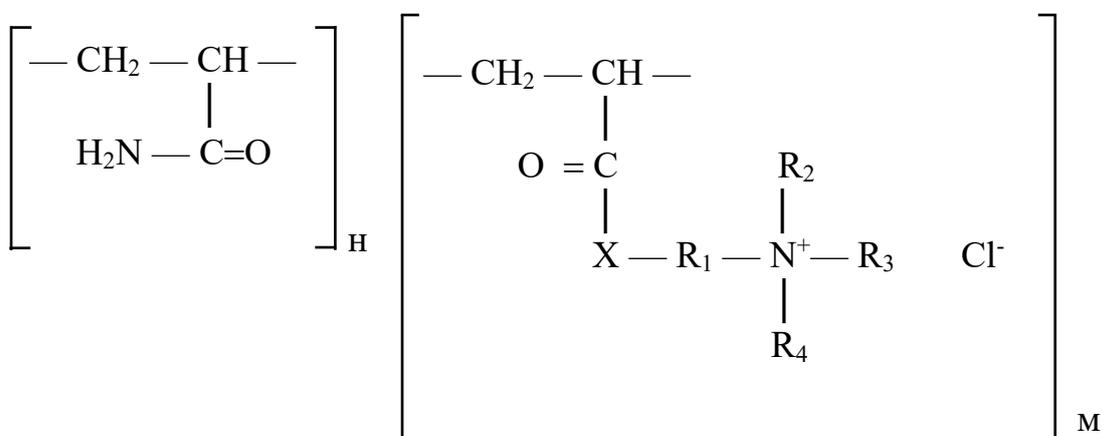
Наименование	Молекулярная масса, кг/кмоль	Доля заряженных функциональных групп, %
<u>Анионоактивные</u>		
A1	10000000-15000000	10-15
A2	12000000-15000000	40-50
A3	15000000-20000000	20-30
A4	до 10000000	до 10
A5	~15000000	~10
A6	15000000-20000000	~20
A7	15000000-20000000	~40
A8	20000000-25000000	~40
A9	15000000-20000000	до 5
<u>Катионоактивные</u>		
K1	до 5000000	60-70
K2	до 2000000	70-80
K3	~6000000	50-60
K4	8000000-9000000	20-30
K5	2000000-3000000	50-60
K6	~6000000	10-20
K7	~6000000	40-50
K8	8000000-9000000	10-20
K9	8000000-9000000	20-30

Структурные формулы исследованных флокулянтов:

Анионоактивные:



Катионоактивные.



X – O или группа NH; R₁, R₂, R₃, R₄ – углеводородные радикалы;

m, n – целые числа.

3.2 Определение кинетических закономерностей образования и строения флокул

С целью уточнения последовательности и временных рамок протекания процессов ортокинетической и перикинетической флокуляции, а также выявления особенностей строения образующихся в этих процессах агрегатов были выполнены экспериментальные исследования по осаждению суспензии отходов флотации ЦОФ "Печорская" (содержание твёрдой фазы – 30 кг/м³, зольность 70 %). Опыты проводились в соответствии с методикой, изложенной в подразделе 3.1. Результаты исследований приведены в работах [221-222].

По данным предварительных опытов, для осаждения исследованной суспензии был выбран анионоактивный флокулянт А8 с расходом 200 г/т. Расчёты, выполненные по расширенной теории ДЛФО для определения парной энергии взаимодействия частиц исследованных отходов флотации с названным флокулянтom, показали, что высота потенциального барьера не превышает $(5-6)kT$, а глубина дальнего потенциального минимума составляет не менее $1,5 kT$. Это указывает на возможность флокуляции в области дальнего потенциального минимума.

В начальный период опыта наблюдалось осаждение флокул с относительно высокой скоростью (порядка 3,0-7,0 мм/с); дальнейшее снижение скорости осаждения до 0,1-1,0 мм/с связано с уплотнением образовавшегося осадка (далее по тексту именуемого осадком № 1). При этом слой жидкости над осадком был полупрозрачным и сохранял видимую однородность в течение 400-600 с от начала опыта. По истечении указанного времени в данном слое отмечалось образование флокул, осаждавшихся со значительно меньшей скоростью по сравнению с флокулами осадка № 1 (не более 0,5 мм/с). Таким образом, формировался осадок № 2, визуально отличающийся по цвету и консистенции от осадка № 1 и образующий с последним видимую границу раздела. Осадок № 1 имел темно-коричневый цвет; консистенция типична для высококонцентрированных суспензий, состоящих из относительно крупнодисперсных частиц (порядка нескольких десятков и сотен мкм). Осадок № 2 светло-серого цвета, гелеобразный. Толщина осадка № 2 сначала возрастала, затем стабилизировалась вследствие прекращения флокулообразования и далее несколько уменьшалась за счет уплотнения.

Кинетические кривые осаждения отходов флотации представлены на рисунке 3.9. Для осадка № 1 влажность составила 85-87 %; пористость – порядка 0,9; выход – в среднем 98,5 % от твёрдой фазы исходной суспензии. Значения соответствующих показателей для осадка № 2 составили: 96-99 %; 0,99; 1,5 % (в среднем).

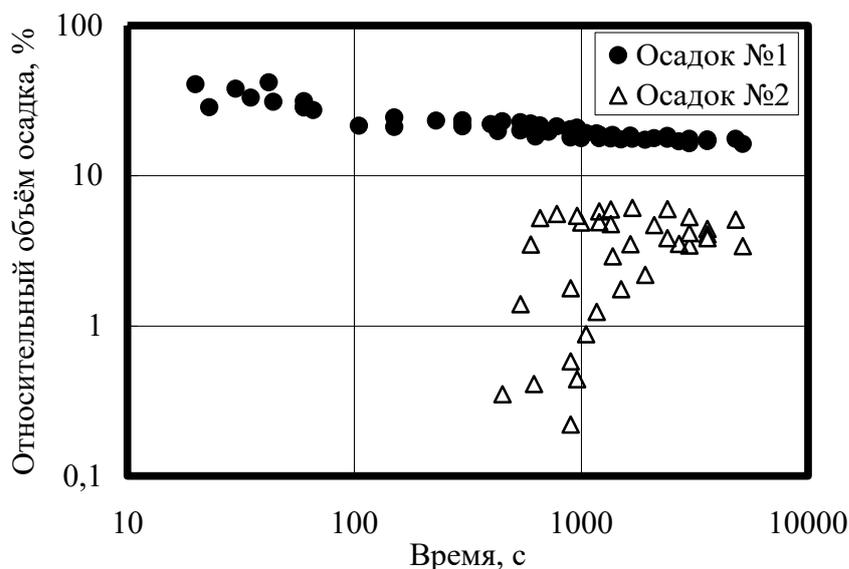


Рисунок 3.9 – Кинетические кривые осаждения отходов флотации

Обращает на себя внимание тот факт, что выход осадка № 2 в среднем в 3 раза меньше доли частиц крупностью -1 мкм в исходной пробе. Возможно, причина заключалась в захвате частиц субмикронной крупности в процессе ортокинетической флокуляции (с иммобилизованной внутри флокул водой), а также в налипании данных частиц на поверхности флокул.

Полученные результаты дают основания полагать, что осадок № 1 образован частицами крупностью свыше 1 мкм по ортокинетическому варианту, а осадок № 2 – субмикронными частицами по перикинетическому варианту. Для проверки данного предположения было выполнено сопоставление экспериментальных значений времени образования осадков №№ 1 и 2 с расчётными величинами суммарного времени ортокинетического и перикинетического процессов по уравнениям (1.16)-(1.21).

Расчётные значения суммарного времени процесса t_{Σ} были определены исходя из данных по распределению частиц (рисунки 3.5 и 3.6). Количество частиц крупностью менее 1 мкм в 1 м³ суспензии при исходной концентрации 30 кг/м³ составило примерно $7.0 \cdot 10^{15}$ м⁻³, общее количество частиц – $7.8 \cdot 10^{15}$ м⁻³. Поскольку масса осадка № 2 в среднем в 3 раза меньше массы частиц крупностью -1.0 мкм в пробе исходной суспензии, то количество частиц, принимающих участие в перикинетической флокуляции (N_p'), меньше, чем N_p . Приближенное значение N_p' определяли по формуле (3.11) исходя из средневзвешенного значения диаметра

частиц класса 0,3-1,0 мкм, которое составило 0,7 мкм, а объём суспензии перед началом образования осадка № 2 – 200 см³ ($2 \cdot 10^{-4}$ м³):

$$N'_P = \frac{6 \cdot 0,11 \cdot 10^{-3}}{3,14 \cdot 2000 (7 \cdot 10^{-7})^3 \cdot 2 \cdot 10^{-4}} = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ частиц/м}^3$$

Исходя из предположения о том, что в ортокинетической флокуляции участвуют только частицы крупностью свыше 1 мкм, а субмикронные частицы, хотя и включаются в состав флокул, но не взаимодействуют при этом с полимером, принимаем: $N_0 = 7,8 \cdot 10^{15} - 7,0 \cdot 10^{15} = 8 \cdot 10^{14}$ частиц/м³.

Ниже приведены расчётные значения времени процесса.

Для перикинетической флокуляции:

$$K_{12} = \frac{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{3 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{(3,5 \cdot 10^{-7} + 3,0 \cdot 10^{-7})^2}{3,5 \cdot 10^{-7} \cdot 3,0 \cdot 10^{-7}} \approx 10^{-17} \text{ м}^3 / \text{с}$$

$$t_a = \frac{\ln(1 - 0,99)}{10^{-17} \cdot 1,5 \cdot 10^{15}} \approx 300 \text{ с}$$

$$t_{\Phi}^{\text{ПЕР}} = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 1,5 \cdot 10^{15} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293} \approx 120 \text{ с}$$

Время гомогенизации полимера, рассчитанное по формуле (1.19), с учётом данных, приведенных в работе [131], составило примерно 0,1 с.

Суммарное время процесса: $300 + 120 = 420$ с.

При расчёте ортокинетической флокуляции было принято: r_1 – средневзвешенный радиус частиц класса +1 мкм (по данным распределения – примерно $2 \cdot 10^{-5}$ м); r_2 – радиус статистического клубка полимера; при значении молекулярной массы $2,5 \cdot 10^7$ кг/кмоль; по формуле (1.1): $r_2 = 3 \cdot 10^{-7}$ м. Значение градиента скорости было принято равным 10 с^{-1} . Тогда:

$$K_{12} = \frac{4}{3} \cdot 10 \cdot (2 \cdot 10^{-5} + 3 \cdot 10^{-7})^3 \approx 10^{-13} \text{ м}^3 / \text{с}$$

$$t_a = \frac{\ln(1 - 0,99)}{10^{-13} \cdot 8 \cdot 10^{14}} \approx 0,06 \text{ с}$$

$$t_{\Phi}^{\text{OP}} = \frac{3}{16 \cdot 10 \cdot 8 \cdot 10^{14} \cdot (2 \cdot 10^{-5})^3} \approx 0,003 \text{ с}$$

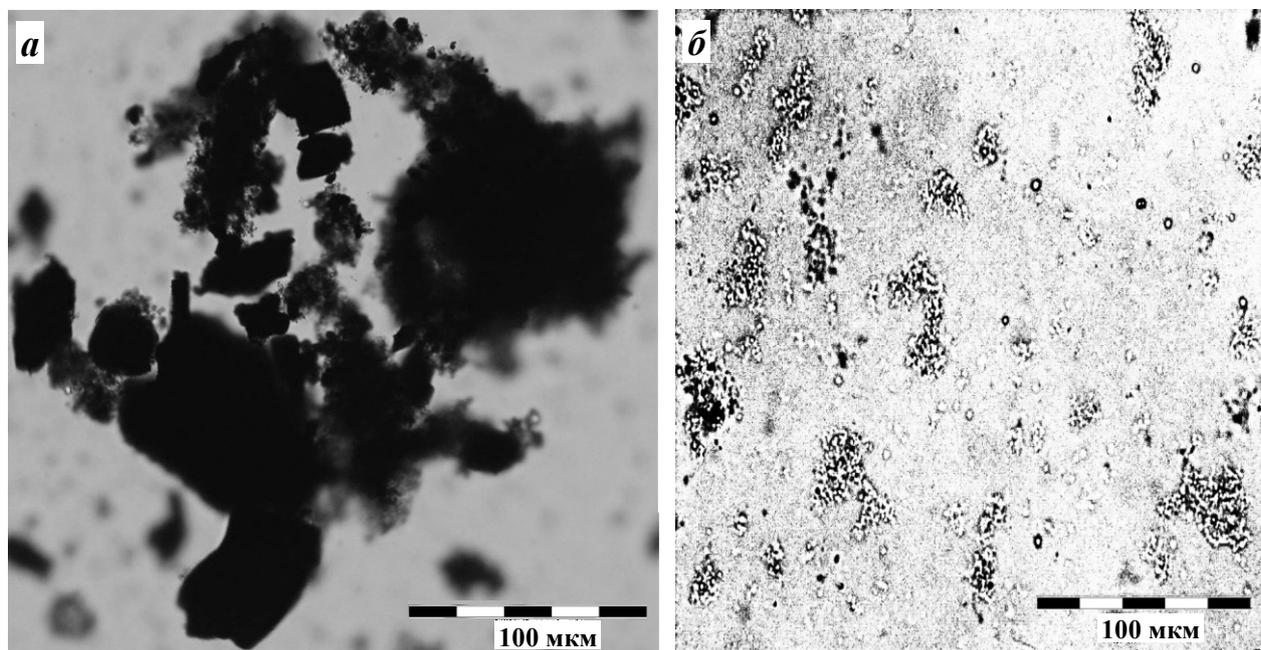
Суммарное время процесса: $0,1+0,06+0,003\approx 0,2$ с.

Полученные расчётные значения суммарного времени перикинетической и ортокинетической флокуляции по порядку величины не противоречат экспериментальным:

- для осадка № 1 экспериментально определённое время образования флокул – не более 1 с, теоретически рассчитанное – 0,2 с;
- для осадка № 2 – соответственно 400-600 с и 420 с.

Следовательно, теоретически рассчитанные значения времени образования флокул по ортокинетическому и перикинетическому процессам сопоставимы с экспериментальными. Таким образом, теоретически и экспериментально показано, что частицы крупностью свыше 1 мкм флокулируются по ортокинетическому варианту; характерное время процесса – доли секунды; субмикронные частицы флокулируются по перикинетическому варианту в течение не менее 400 с.

Структура флокул была исследована методом оптической микроскопии с имидж-анализом. Микрофотографии флокул представлены на рисунке 3.10.



а – осадок № 1 (ортокинетическая флокуляция);
б – осадок № 2 (перикинетической флокуляции)
Рисунок 3.10 – Микрофотографии флокул

На рисунке 3.10 (а) видно, что флокула осадка № 1 состоит из нескольких частиц крупностью 1-100 мкм. Диаметр флокул — в пределах 200-1000 мкм. Форма

и размеры флокул осадка № 2 (рисунок 3.10 (б)) позволяют предположить, что они образованы одной макромолекулой полимера, поскольку длина последней при фибриллярной конформации может составлять до 60 мкм. Это не противоречит данным о строении флокул субмикронных частиц, приведенных в работах [144,145]. При данных условиях такая конформация представляется вполне вероятной, так как к началу образования агрегатов перикинетической флокуляции бóльшая часть макромолекул полимера связана за счет ортокинетической флокуляции. Следовательно, концентрация полимера в дисперсионной среде значительно меньше первоначальной, и это дает возможность статистическим клубкам оставшихся макромолекул распрямиться и принять линейную форму, которая является наиболее энергетически выгодной для макромолекул полиэлектролитов в разбавленных растворах [69,70]. Это дает основание предположить, что одна такая макромолекула, имеющая до 10^5 активных карбоксильных групп, способна присоединить несколько десятков субмикронных частиц. Расстояние между последними во флокуле, согласно теории ДЛФО, может быть оценено в нескольких десятках нм. Следовательно, одна макромолекула исследованного полимера может присоединить не менее 50 частиц субмикронной крупности.

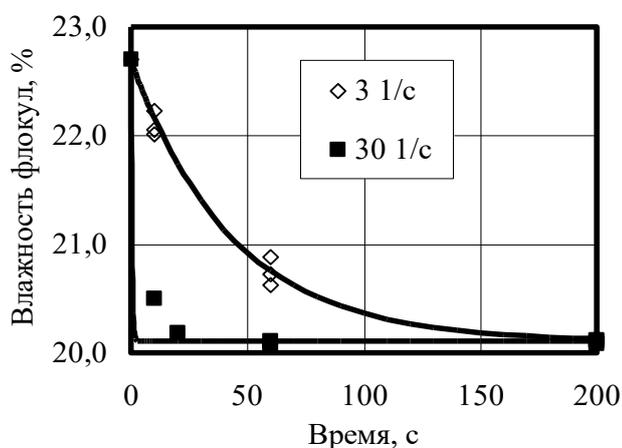
Строение флокул частиц отходов флотации крупностью свыше 1 мкм (рисунок 3.10 (а)) и угольных частиц, как это будет показано в подразделе 3.5, в общих чертах аналогично.

Таким образом, полученные данные показывают, что 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.

3.3 Изучение кинетики механического синерезиса флокул

Цель исследований заключалась в экспериментальной проверке кинетических закономерностей выделения влаги из флокуляционных структур (п. 2.2.2). Результаты исследований приведены в работах [195-197].

Методика проведения эксперимента изложена в подразделе 3.1. Объект исследований – суспензия концентрата флотации ОФ "Нерюнгринская" с содержанием твёрдой фазы 100 кг/м^3 . По данным предварительных опытов было установлено, что наименьшее для данного продукта значение удельного сопротивления осадка (α_0), составляющее $1,5 \cdot 10^{13} \text{ м}^2$, достигалось с применением слабого анионоактивного флокулянта А9 (расход – 200 г/т). Для проведения опытов суспензию с добавленным флокулянтом помещали в барабан из оргстекла, вращающийся вокруг горизонтальной оси. Частоту вращения барабана (то есть градиент скорости) варьировали в пределах от 3 до 30 с^{-1} , время обработки – от 10 до 200 с . Далее суспензию фильтровали под вакуумом. Величина вакуума при фильтровании и просушке осадка составляла 50000 Па . Объём пробы суспензии – 100 см^3 , толщина осадка – 5 мм , что сопоставимо с крупностью флокул. Просушку осадка осуществляли вплоть до прекращения истечения фильтрата. Это давало основание полагать, что влажность флокул равна влажности обезвоженного осадка. Зависимость влажности флокул от времени обработки при значениях градиента скорости 3 и 30 с^{-1} по усреднённым данным приведена на рисунке 3.11.



Точки – экспериментальные данные, кривые – расчётные

Рисунок 3.11 – Кинетические кривые механического синерезиса флокул при градиенте скорости 3 и 30 1/с

Из представленных на рисунке 3.11 данных видно, что при прочих равных условиях время достижения минимальной влажности флокул W_K существенно снижалось с увеличением градиента скорости: от 160-180 с при $G=3$ 1/с до 6-8 с при $G=30$ 1/с. В то же время значение W_K независимо от условий обработки составило 20,1 %.

Обработка полученных данных методом корреляционного анализа (для линеаризованной формы зависимости) позволила установить, что сходимость теоретически рассчитанных и экспериментальных значений влажности является вполне удовлетворительной: значение коэффициента корреляции составило не менее 0,8. В соответствии со шкалой Чеддока [223], это свидетельствует о высокой степени корреляции. Таким образом, подтверждена аналитически выведенная зависимость влажности флокуляционных структур от времени при неразрушающих механических воздействиях (формула (2.16)).

Удельное объёмное сопротивление осадка в исследованном диапазоне значений G практически не изменялось и составляло в среднем $(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{13}$ м⁻². Это свидетельствует об отсутствии разрушения флокул при данных условиях.

Учёт возможности снижения влажности осадка флотационного концентрата за счет синерезиса в процессе обезвоживания фильтрованием, в свою очередь, позволяет прогнозировать уменьшение расхода топлива на последующую операцию термической сушки. При снижении влажности концентрата на 1 % (при значении влажности продукта, поступающего на сушку $W_H=20-30$ %) эквивалентно уменьшению затрат на термическую сушку примерно на 7-10 % (рисунок 3.12). Следовательно, в данном случае, поскольку влажность концентрата снижается в среднем на 1,5-2,0 %, можно ожидать уменьшения затрат на сушку на величину 10-15 %.

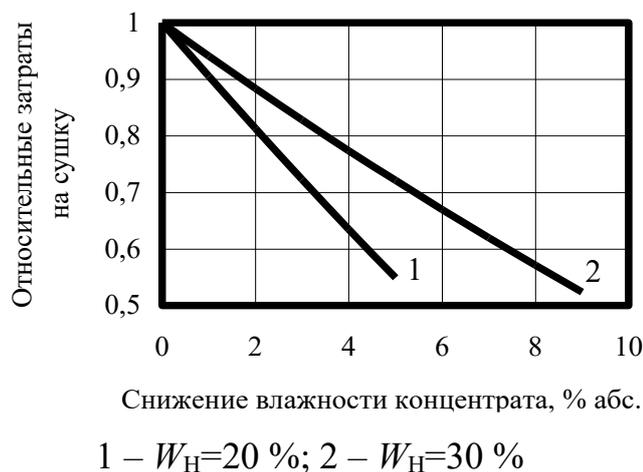


Рисунок 3.12 – Влияние влажности осадка на снижение затрат на термическую сушку концентрата

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что управляемый механический синерезис флокул может быть эффективным способом снижения влажности осадков, что особенно важно для тонкодисперсных продуктов обогащения, подвергающихся термической сушке.

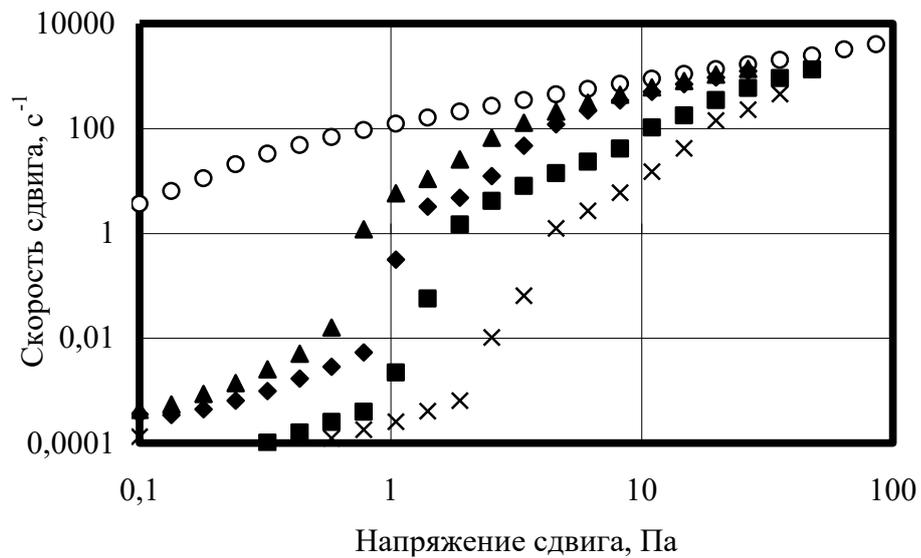
3.4 Определение реологических характеристик флокуляционных структур

Опыты выполняли в ЗАО "Аврора Лаб" на вискозиметре MCR-302 по методике, изложенной в подразделе 3.1.

3.4.1 Реология суспензий продуктов флотации углей

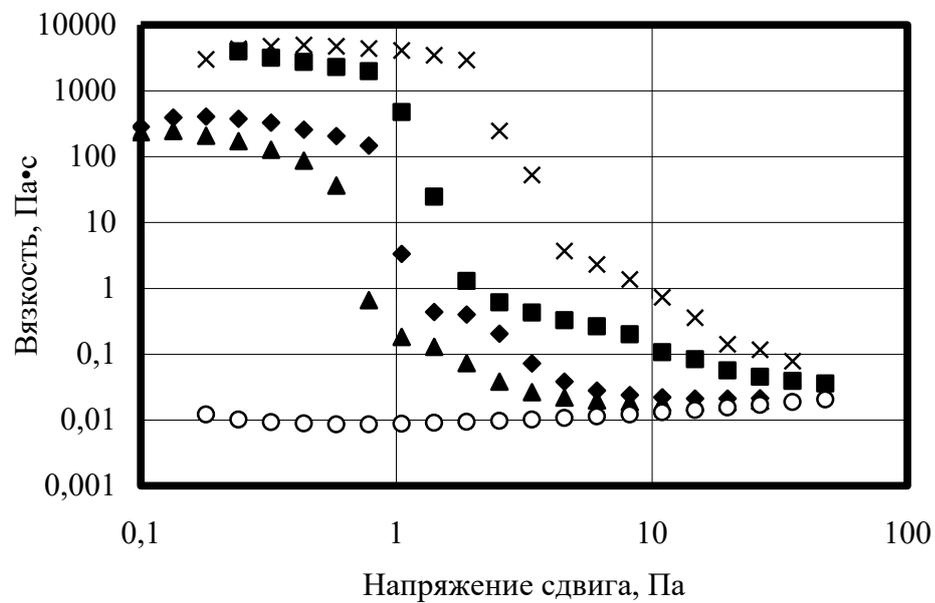
Цель исследований заключалась в установлении характера течения суспензии флотационного концентрата в отсутствии и с применением флокулянта, а также проверке результатов теоретических исследований, изложенных в подразделе 2.3. Исследовали суспензию флотационного концентрата с содержанием твёрдой фазы 187 кг/м^3 . Применяли анионоактивный флокулянт А7. Результаты исследований приведены в работах [205-206].

На рисунках 3.13-3.15 представлены некоторые реологические кривые исследованной суспензии (данные усреднённые).



○ – без флокулянта; ▲ – 25 г/т; ◆ – 50 г/т; ■ – 100 г/т; х – 300 г/т

Рисунок 3.13 – Кривые течения суспензии флотационного концентрата



○ – без флокулянта; ▲ – 25 г/т; ◆ – 50 г/т; ■ – 100 г/т; х – 300 г/т

Рисунок 3.14 – Кривые вязкости суспензии флотационного концентрата

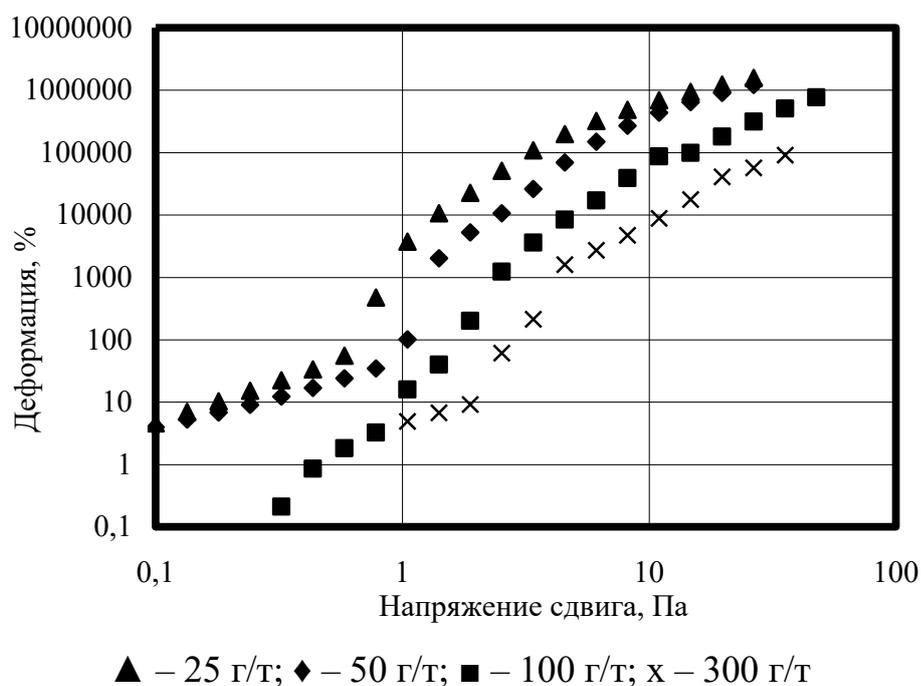


Рисунок 3.15 – Зависимость деформации сдвига суспензии флотационного концентрата от напряжения сдвига

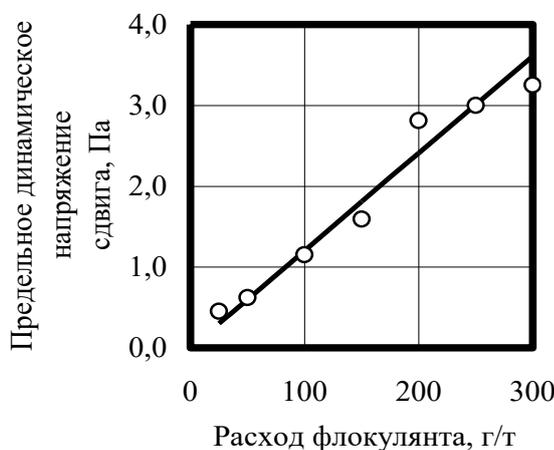
Как видно на рисунках 3.13 и 3.14, по характеру течения исследованная суспензия без добавки флокулянта близка к ньютоновским жидкостям. Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига монотонная, без заметных скачков и перегибов. Вязкость суспензии практически не зависит от напряжения сдвига. Это позволяет сделать следующий вывод: в исследованной суспензии без флокулянта не происходит образования структур.

Кривые течения суспензии с применением флокулянта имеют три явно выраженных участка:

- прямолинейный со сравнительно небольшим тангенсом угла наклона; вязкость при этом составляет порядка 10^2 - 10^4 Па·с;
- участок скачкообразного возрастания скорости сдвига и падения вязкости (примерно на 3-4 порядка) при сравнительно небольшом увеличении напряжения сдвига (на 1-15 Па);
- прямолинейный; тангенс угла наклона на 3-4 порядка больше по сравнению с первым участком, то есть вязкость суспензии снижается примерно до 10^{-1} - 10^{-2} Па·с.

Полученные реологические кривые для исследованной суспензии с применением флокулянта в целом аналогичны кривым для псевдопластичных

систем, описанных П.А. Ребиндером [12], показанным на рисунке 1.16. Первый участок соответствует течению с неразрушенной структурой флокул. Второй участок – область эффективной вязкости: происходит разрушение структур, в результате вязкость системы скачкообразно снижается. Третий участок – течение суспензии с полностью разрушенными структурами. На рисунке 3.15 видно, что значение деформации сдвига в области эффективной вязкости (то есть в состоянии предельного напряжения) составляет 10^3-10^4 %. Это подтверждает предположение о том, что в указанной области значение близко к величине 90° (подраздел 2.3). Значение τ_{II} в зависимости от расхода флокулянта для флотационного концентрата составляет 0,5-3,0 Па (рисунок 3.16).



точки – усредненные экспериментальные значения; сплошная линия – расчётные

Рис. 3.16 – Зависимость значения τ_{II} от расхода флокулянта:

На рисунке 3.16 видно, что экспериментальные значения τ_{II} не противоречат рассчитанным по уравнению (2.17): отклонение экспериментальных данных от расчётных не превышает 25 %. Это подтверждает обоснованность предположений о механизме разрушения и количественных характеристиках прочности флокуляционных структур, изложенных в подразделе 2.3.

3.4.2 Структурно-механические свойства осадков

Величины, характеризующие структурно-механические характеристики (модуль накопления G' , модуль потерь G'' и напряжение сдвига τ) осадков флотационного концентрата, определяли на вискозиметре в вибрационном режиме:

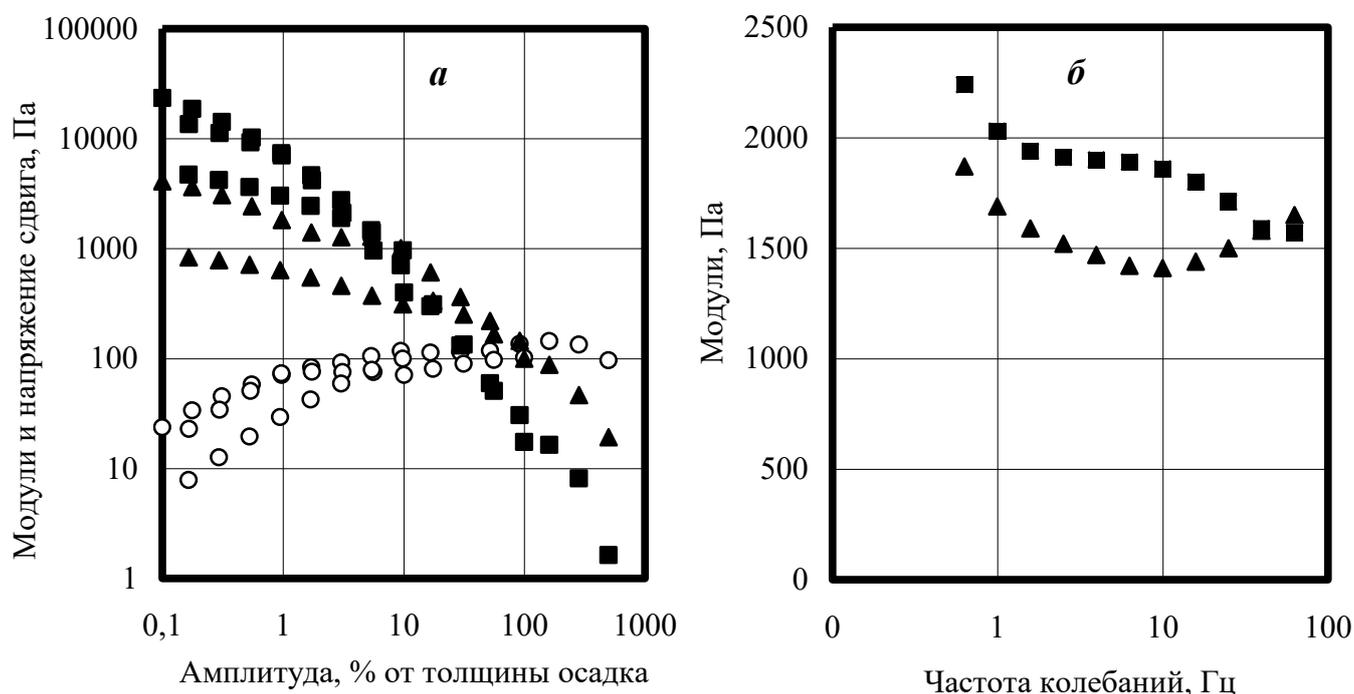
- при постоянной частоте и переменной амплитуде колебаний;
- при постоянной амплитуде и переменной частоте колебаний.

Осадки получали из суспензии названного продукта, добавляя последовательно анионоактивный флокулянт А7 и катионоактивный К3. По результатам предварительных опытов были определены значения расходов флокулянтов: 200 г/т А7 и 200 г/т К3.

Определение значений G' , G'' и τ осуществляли в следующих режимах:

- изменение амплитуды колебаний при постоянной частоте (амплитудный тест);
- изменение частоты при постоянной амплитуде (частотный тест).

Результаты измерений представлены на рисунке 3.17.



а – амплитудный тест; б – частотный тест

○ – напряжение сдвига; ■ – модуль накопления; ▲ – модуль потерь

Рисунок 3.17 – Зависимость структурно-механических характеристик осадка флотационного концентрата от амплитуды и частоты колебаний

Анализ полученных результатов (рисунок 3.17) позволил сделать следующие выводы.

- Исследованный осадок представляют собой твёрдообразную систему, обладающую как упругими, так и пластично-вязкими свойствами, и близок к телам Бингама: в состоянии покоя и при относительно малых значениях амплитуды и частоты колебаний модуль накопления G' , характеризующий упругую составляющую, превышает модуль потерь G'' (вязкая составляющая), причём величины G' и G'' сопоставимы. С увеличением частоты и амплитуды колебаний величины G' и G'' убывают, в определённый момент сравниваются, затем величина G'' становится больше G' ; а величина τ резко возрастает; это свидетельствует о разрушении структуры осадка и переходе последнего в пластично-вязкое состояние.
- Диапазон значений амплитуды колебаний, соответствующий разрушению структуры осадка, для исследованного продукта составляет 8-15 % толщины осадка. В этом диапазоне величины G' и G'' сопоставимы, а значение напряжения сдвига (то есть, по сути, τ_{II}) составляет 100-120 Па.

С учётом вышеизложенного, представляется возможным осуществлять определение структурно-механических характеристик осадков при регулируемой частоте и фиксированной амплитуде колебаний.

3.5 Исследование процесса селективного разделения угольного шлама

Расчёты, выполненные по расширенной теории ДЛФО для угольной и породной фракций шлама ОФ "Распадская" с учётом данных, приведенных в подразделе 3.1, показали, что угольная фракция беспрепятственно образует агрегаты с применением любых анионоактивных флокулянтов. В то же время взаимодействие породной фракции с сильными анионоактивными флокулянтами затруднено, поскольку высота потенциального барьера превышает значение $10 kT$. Для слабых анионоактивных флокулянтов высота потенциального барьера меньше указанного значения, поэтому взаимодействие происходит, вероятнее всего, в области дальнего потенциального минимума.

Для определения принципиальной возможности селективно-флокуляционного разделения исследуемого шлама с (содержание твёрдой фазы в суспензии 20 кг/м^3) и значений параметров процесса были выбраны анионоактивные флокулянты А1-А7. Определяли скорость осаждения шлама с выбранными флокулянтами при варьировании расхода в пределах 5-40 г/т. Результаты исследований изложены в работе [224].

Зависимость скорости осаждения шлама от расхода флокулянтов (данные усредненные) представлена на рисунке 3.18.

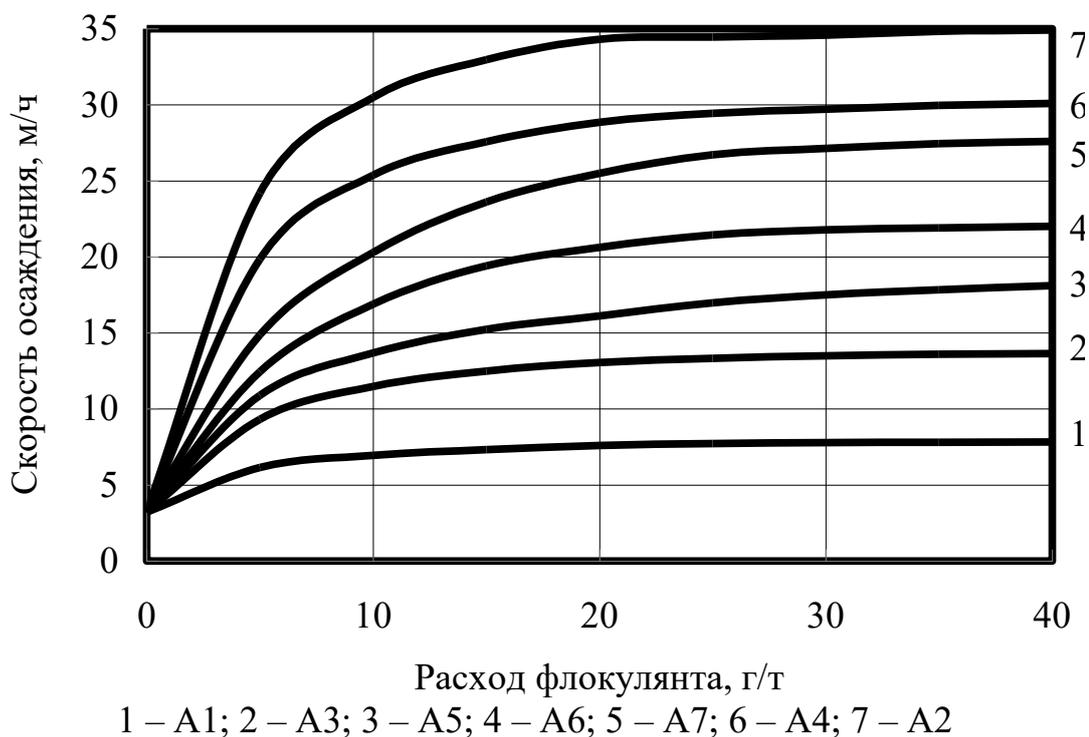


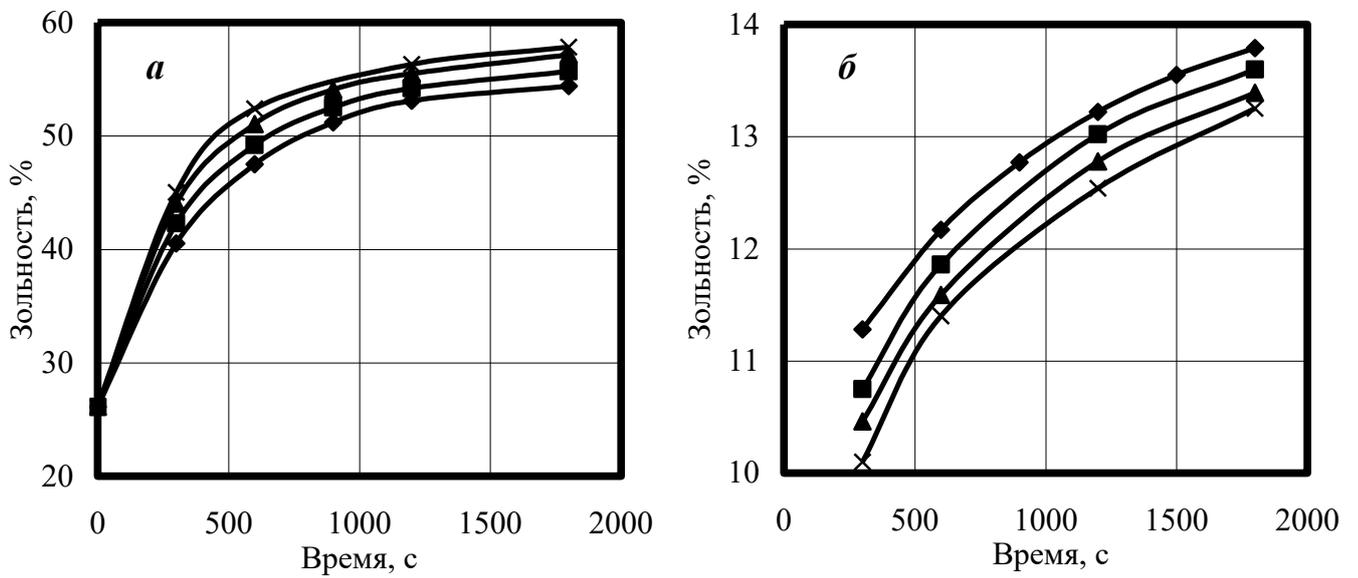
Рисунок 3.18 – Зависимость скорости осаждения шлама от расхода флокулянта

Как видно на рисунке 3.18, для всех исследованных флокулянтов при увеличении расхода от 5 до 20-25 г/т скорость осаждения монотонно возрастала. Дальнейший рост расхода, от 20-25 до 40 г/т, практически не влиял на скорость осаждения. При прочих равных условиях наибольшую скорость осаждения обеспечивал флокулянт А2; при расходе данного флокулянта 20 г/т и выше скорость осаждения составила примерно 34 м/ч. Поэтому для опытов по определению селективности разделения был выбран флокулянт А2, так как другие флокулянты не позволяли получить скорость осаждения, требуемую для данной операции по условиям ОФ "Распадская" (диаметр сгустителя 26 м, объёмный расход исходной

суспензии – около $1800 \text{ м}^3/\text{ч}$, следовательно, исходя из известных условий эксплуатации сгустителей, расчётное значение удельной нагрузки должно быть не менее $3,4 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$).

Был выполнен расчёт потенциальной энергии взаимодействия угольной и породной фракций шлама с флокулянт А2 по расширенной теории ДЛФО (уравнение (1.10)). Установлено, что для угольной фракции потенциальный барьер отсутствует, а потенциальная кривая взаимодействия целиком находится в области отрицательных значений энергии. Следовательно, данная фракция может беспрепятственно флокулироваться в области ближнего потенциального минимума. В то же время флокуляция породной фракции затруднена, так как высота потенциального барьера составляет $10 kT$, а глубина дальнего потенциального минимума – $1,5 kT$. Ниже представлены данные лабораторных исследований по флокуляции шлама, выполненных для проверки правильности теоретических расчётов.

Для изучения кинетики процесса селективного разделения шлама к исходной суспензии добавляли флокулянт А2 с расходом от 20 до 80 г/т. По истечении заданного времени (от 300 до 1800 с) слив декантировали; определяли: объём слива и осадка; массу, зольность и содержание твёрдой фазы в названных продуктах. Результаты опытов приведены на рисунках 3.19-3.21.



а – слив; б – осадок

◆ – 20 г/т; ■ – 40 г/т; ▲ – 60 г/т; х – 80 г/т

Рисунок 3.19 – Кинетические кривые изменения зольности продуктов разделения

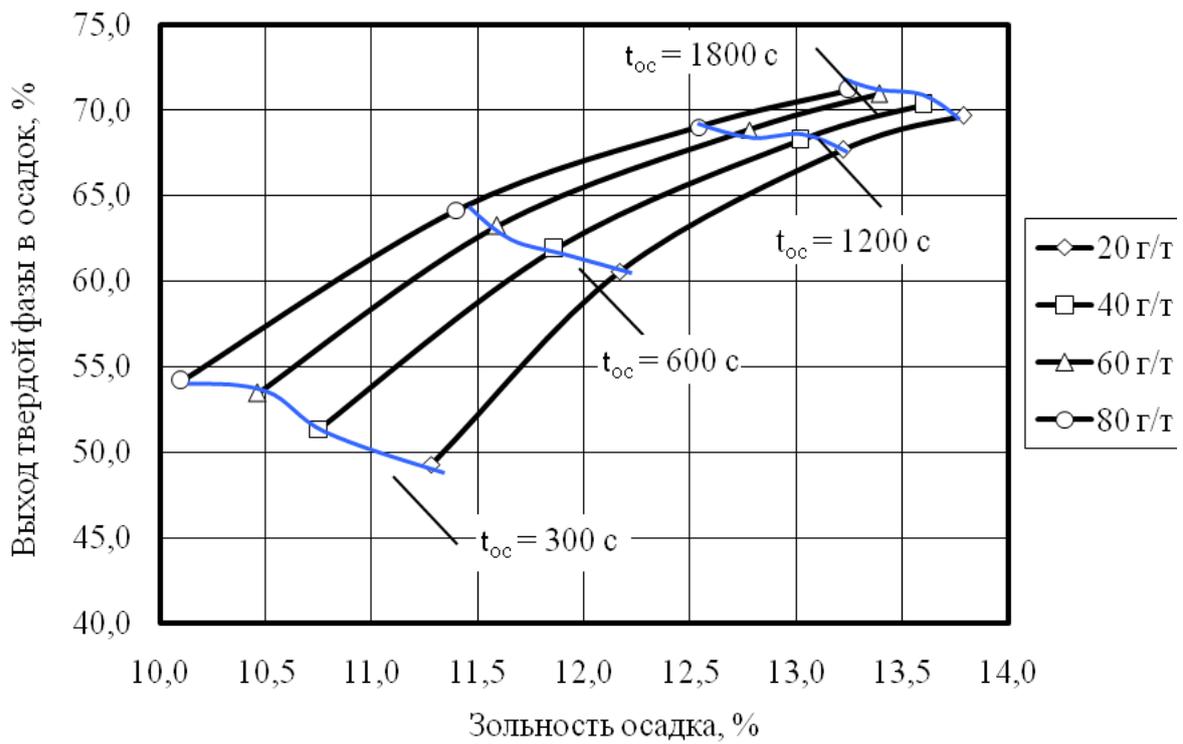


Рисунок 3.20 – Взаимосвязь между выходом и зольностью осадка при различном времени осаднения и расходе флокулянта

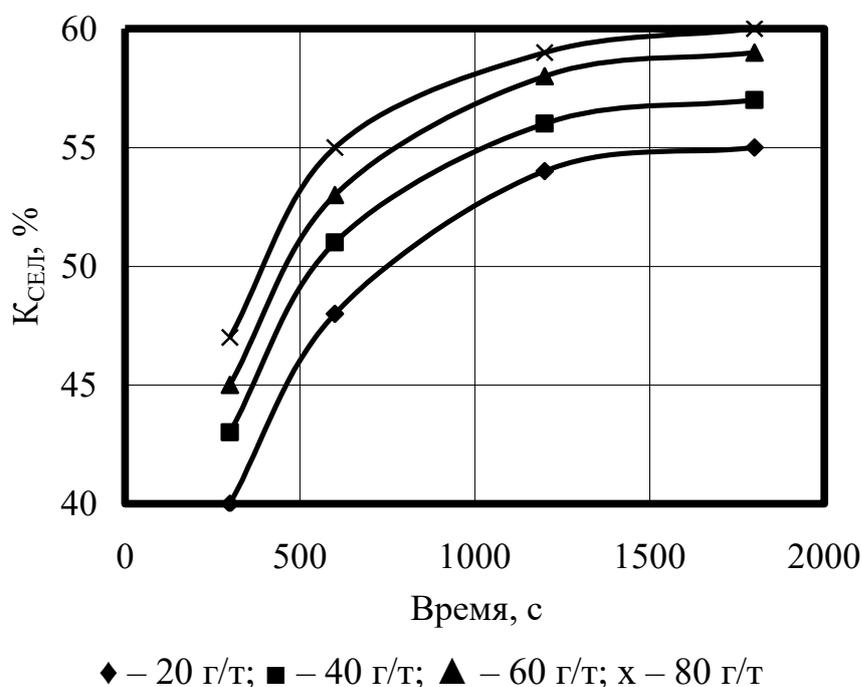


Рисунок 3.21 – Кинетика изменения коэффициента селективности при различных значениях расхода флокулянта

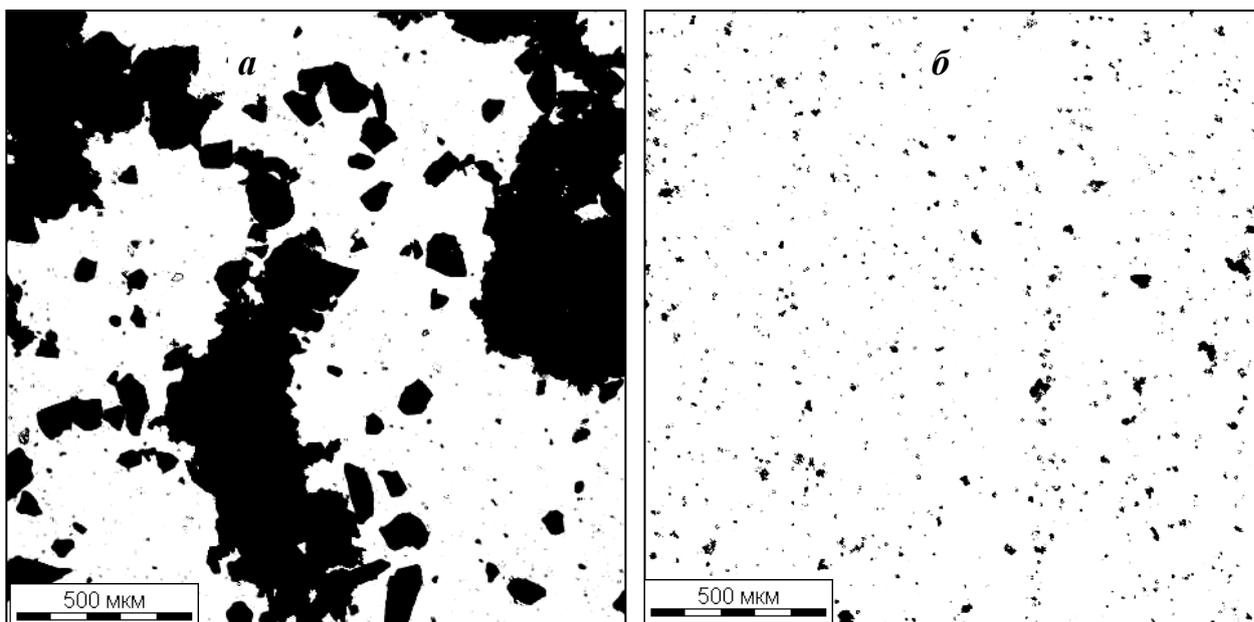
Данные рисунков 3.19-3.21 свидетельствуют о том, что зольность осадка в зависимости от времени осаждения и расхода флокулянта в исследуемых пределах изменялась от 10,0 до 13,7 %, зольность слива – от 40 до 58 %. Это подтверждает предположение о том, что угольная фракция беспрепятственно взаимодействует с сильным анионоактивным полимером, образуя сравнительно быстро осаждающиеся флокулы. Весьма медленное осаждение породных частиц связано с тем, что их характерная крупность не превышает 10 мкм. В то же время, породная фракция, содержащая, по-видимому, преимущественно глинистые минералы и кварц, имеющие потенциал поверхности примерно в 3 раза больше, а константу Гамакера на порядок меньше по сравнению с угольной фракцией, практически не флокулируются и остаются во взвешенном состоянии. Увеличение зольности осадка с течением времени обусловлено, по всей видимости, осаждением в начальной стадии процесса более низkozольных частиц, вошедших в состав флокул, и постепенным осаждением наиболее крупных (ориентировочно 10-20 мкм), нефлокулированных частиц с ростков. Выход твёрдой фазы в осадок составлял 49-71 % (рисунок 3.20), соответственно, в слив извлекалось от 51 % до 29 % твёрдой фазы шлама. Содержание твёрдой фазы в осадке практически независимо от расхода

флокулянта монотонно возрастало с увеличением времени осаждения, достигая значения порядка 250 кг/м^3 за время 400-600 с и далее оставалось почти неизменным. Содержание твёрдой фазы в сливе с увеличением времени осаждения монотонно убывало, и также практически не зависело от расхода флокулянта. Значение коэффициента селективности (рисунок 3.21) также возрастало с увеличением времени осаждения и расхода флокулянта и составляло 40-60 %. Следует отметить, что с увеличением расхода флокулянта при прочих равных условиях зольность осадка снижалась, вероятно, вследствие увеличения скорости осаждения угольных флокул. Одновременное увеличение расхода флокулянта и времени осаждения приводило к увеличению выхода осадка (концентрата), однако при этом увеличивалась и его зольность. По условиям ОФ "Распадская", зольность тонкодисперсного концентрата не должна превышать 12 %. Поэтому в качестве наиболее рациональных были выбраны следующие параметры селективного разделения:

- расход флокулянта – 20 г/т;
- время – 500-600 с.

При этом значения содержания твёрдой фазы в осадке и в сливе составили соответственно 260 и $4,5 \text{ кг/м}^3$; зольность твёрдой фазы слива – 50 %, коэффициент селективности – 47-48 %. Расчёты, выполненные по уравнениям (2.4-2.5) показали, что при этих условиях не менее одной макромолекулы флокулянта А2 приходилось на частицу диаметром свыше 9 мкм. Отсюда, с учётом значений зольности по классам крупности (рисунок 3.7) видно, что породная фракция, зольность которой превышает 60 %, а крупность частиц менее 9 мкм, не принимала участия в процессе флокуляции.

Исследования продуктов разделения шлама методом оптической микроскопии осуществляли в лаборатории физико-химии углей Московского государственного горного университета под руководством С.А. Эпштейн. Микрофотографии продуктов разделения представлены на рисунках 3.22.



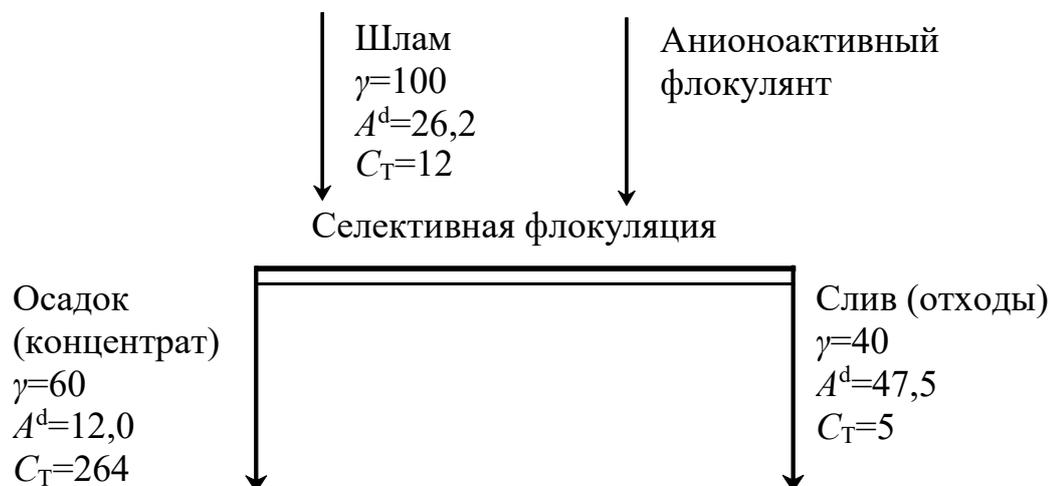
а – осадок; б – слив

Рисунок 3.22 – Микрофотографии продуктов селективного разделения шлама, полученных при расходе флокулянта 20 г/т за время 600 с

В осадке отчётливо прослеживается наличие флокул, образованных угольными частицами; крупность – ориентировочно 300-600 мкм, причём частицы породы, содержащиеся в осадке, не включены в состав флокул. В сливе частицы породы расположены преимущественно индивидуально. Образуются отдельные сравнительно небольшие агрегаты (крупностью не свыше 50 мкм). Следует также отметить, что на представленных микрофотографиях крупность индивидуальных угольных частиц составляет не менее 20 мкм, а частиц породы – не более 10 мкм. Это дает основания полагать, что граничная крупность разделения при селективной флокуляции исследованного шлама находится в пределах (ориентировочно) 10-20 мкм.

Полученные экспериментальные результаты по разделению шлама ОФ "Распадская" с применением полиакриламидного флокулянта дают обоснование возможности достижения приемлемых значений показателей селективности разделения и качества концентрата при относительно небольшом расходе флокулянта (20 г/т): зольность концентрата составляет 12 % при выходе 60-65 %; для отходов значения соответствующих величин составляют 45-50 % и 35-40 %; коэффициент селективности – около 50 %. С учётом этих данных, была рассчитана

качественно-количественная схема разделения шлама селективной флокуляцией (рисунок 3.23):



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

Рисунок 3.23 – Качественно-количественная схема разделения шлама ОФ "Распадская" селективной флокуляцией

Таким образом, подтверждена возможность разделения шлама ОФ "Распадская" на угольную и породную фракции с применением сильного анионоактивного флокулянта, беспрепятственно флокулирующего угольную фракцию, и невзаимодействующего с частицами породной фракции.

3.6 Определение параметров и закономерностей обезвоживания суспензий дренированием и механическим отжимом

Исследования проводились с целью:

- проверки выводов теоретических исследований (подраздел 2.5) осадки ФС структуры;
- уточнения характера зависимостей, необходимых для оценки эффективности применения флокулянтов и расчёта режима работы фильтровального оборудования, в том числе кинетики изменения гидростатического давления в процессе обезвоживания суспензий дренированием.

Задачи исследований заключались в следующем:

- установление характера зависимости свойств осадков от режима флокуляционного кондиционирования в процессе обезвоживания суспензии дренированием;
- определение условий, обеспечивающих эффективное обезвоживание суспензий продуктов обогащения дренированием с получением механически устойчивых осадков;
- уточнение характера зависимостей для расчета параметров обезвоживания суспензии на ленточном фильтр-прессе.

Исследовали суспензии: отходов флотации ЦОФ "Печорская", флотационного концентрата и промежуточного продукта ОФ "Нерюнгринская", а также проб №№ 1-4, полученных в лабораторных условиях (таблица 3.1).

С учётом сведений, изложенных в подразделе 1.6, задача определения реагентного режима, обеспечивающего эффективное обезвоживание суспензий на ленточном фильтр-прессе, является весьма сложной, требующей проведения нескольких этапов экспериментальных исследований. Из разнообразных анионоактивных (А) и катионоактивных (К) флокулянтов, выпускаемых различными фирмами, необходимо выбрать наиболее эффективное сочетание двух марок, и для каждой из них определить рациональное значение расхода. В связи с этим представляет интерес подход, изложенный в работе [225], дающий возможность предварительного выбора сравнительно небольшого количества марок (А) и (К) без проведения экспериментов. Для этого используется безразмерный параметр χ , позволяющий определить суммарную активность комбинации (А) и (К) по формуле:

$$\chi = \delta_A q_A + \delta_K q_K \quad (3.12)$$

где: δ_A, δ_K – доли анионоактивного и катионоактивного флокулянтов

соответственно в суммарном расходе флокулянтов,

q_A, q_K – доли заряженных функциональных групп анионоактивного и катионоактивного флокулянтов соответственно.

По результатам расчётов предварительно отбирают сочетания флокулянтов с наибольшими значениями параметра χ .

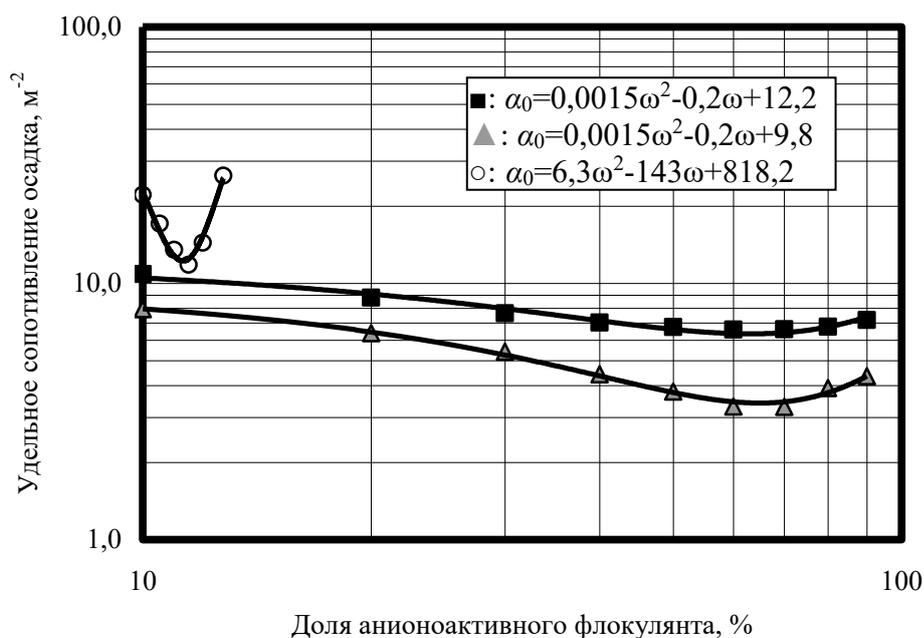
На основании физической сущности процесса обезвоживания суспензий дренированием и данных, изложенных в подразделах 1.6 и 2.5, в настоящей работе определение эффективного реагентного режима флокуляции суспензий осуществлялось исходя из следующего предположения: величина α_0 должна принимать минимальное возможное значение.

Для каждого из исследованных продуктов был выполнен предварительный выбор сочетания марок (А)+(К) по формуле (3.12). При этом, с учётом опыта работы углебогатительных фабрик, значения δ_A и δ_K варьировались в пределах от 0,4 до 0,7 и от 0,6 до 0,3 соответственно. Было установлено, что наиболее перспективными с этой точки зрения являются:

- из анионоактивных флокулянтов – А7 и А8;
- из катионоактивных – К3, К5, К6 и К7.

Далее, выбор эффективного реагентного режима был осуществлен экспериментально, по методике, изложенной в подразделе 3.1. С учётом того, что каждый из отобранных флокулянтов обладает примерно сопоставимой флокулирующей способностью в сравнении с другими флокулянтами той же природы, было предусмотрено проведение опытов для каждого из сочетаний (А) и (К) с постоянными значениями расходов, причём соотношение (А) и (К) составляло 1:1. По результатам опытов, наименьшее значение α_0 для всех исследованных продуктов обеспечивало сочетание А7 и К3.

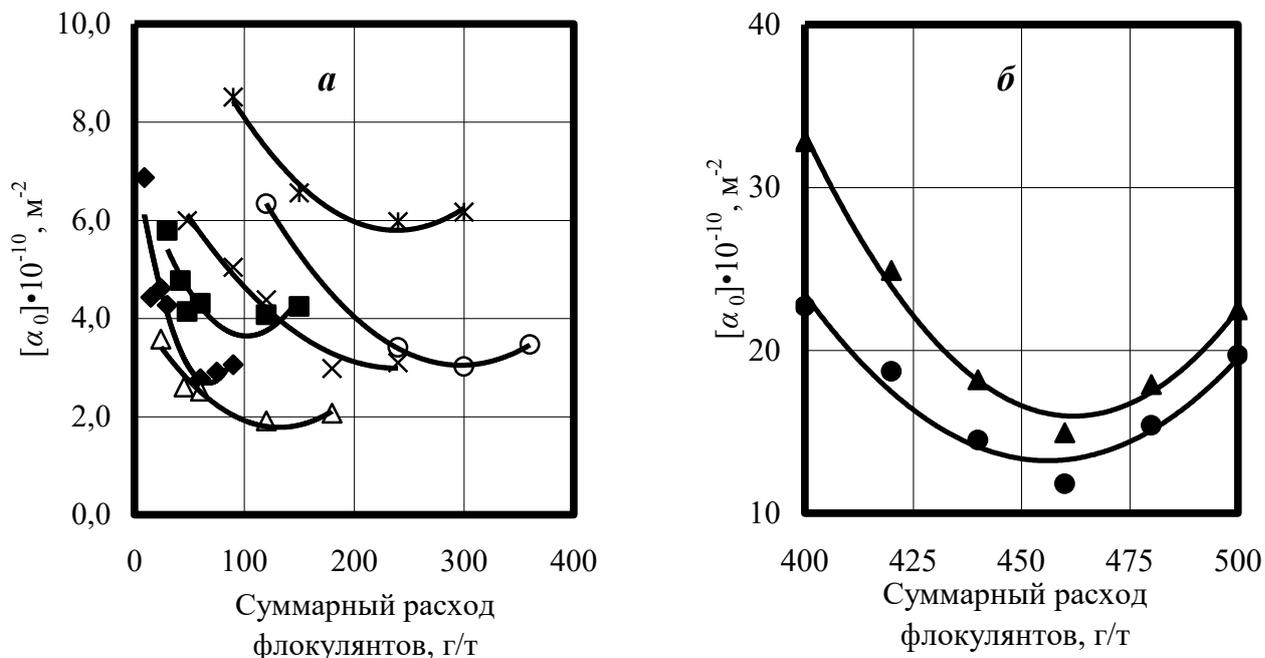
Для определения наиболее эффективного реагентного режима необходимо было определить расход каждого из выбранных флокулянтов исходя из условия достижения минимального значения α_0 . В настоящей работе определялась зависимость α_0 от соотношения расходов анионоактивного и катионоактивного флокулянтов при постоянном суммарном расходе. В качестве примера на рисунке 3.24 показана зависимость α_0 от доли анионоактивного флокулянта (ω) для концентрата, промежуточного продукта и отходов флотации по усреднённым данным (координаты – логарифмические).



■ – концентрат; ▲ – промежуточный продукт; ○ – отходы

Рисунок 3.24 – Зависимость удельного объёмного сопротивления осадка от доли анионоактивного флокулянта А7 в сочетании с катионоактивным К3 при постоянном суммарном расходе в процессе обезвоживания дренированием продуктов флотации

На рисунке 3.24 видно, что для исследованных продуктов указанная зависимость имеет минимумы в различных областях. Для концентрата и промежуточного продукта он соответствует доле анионоактивного флокулянта 60-70 %, в среднем 65 % (аналогично для проб №№ 1-4, на рисунке не показаны), а для отходов флотации находится в значительно более узкой области 10,5-11,5 %, в среднем 11 %. Указанные зависимости вполне удовлетворительно описываются квадратичной параболой (коэффициент корреляции – не менее 0,90). Дальнейшие опыты были выполнены для каждого из продуктов с выбранным в качестве наиболее эффективного соотношении расходов и изменении суммарного расхода флокулянтов. Для отходов флотации также были выполнены опыты с сочетанием флокулянтов А7 и К8, применяемым на ЦОФ "Печорская". Результаты опытов представлены на рисунке 3.25 в виде усреднённых данных по зависимости α_0 от суммарного расхода флокулянтов А7 и К3, для отходов флотации также А7 и К8.



а – продукты ОФ "Нерюнгринская"; б – отходы флотации ЦОФ "Печорская"
 ◆ – проба № 1; ■ – проба № 2; Δ – проба № 3; х – проба № 4;
 Ж – концентрат; ○ – промежуточный продукт;
 ● – отходы, А7+К3; ▲ – отходы, А7+К8

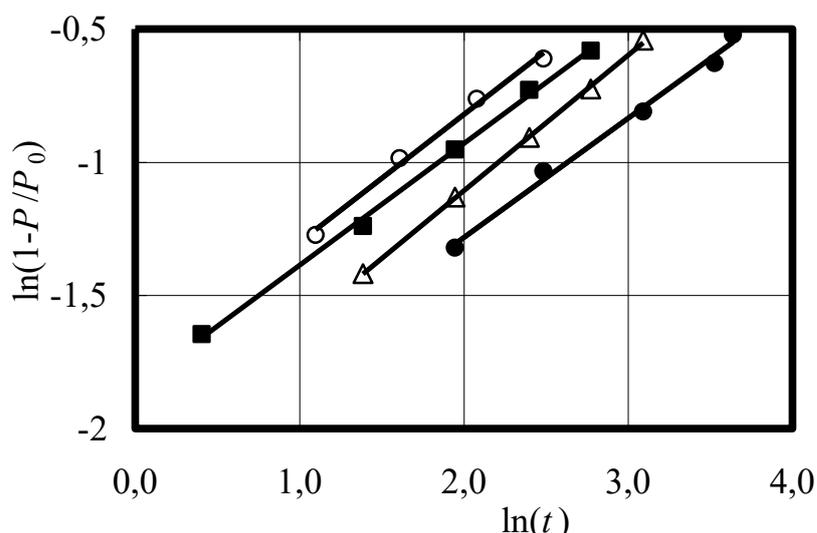
Рисунок 3.25 – Зависимость удельного объёмного сопротивления осадка от суммарного расхода флокулянтов в процессе обезвоживания дренированием продуктов флотации

На рисунке 3.25 (а) и (б) видно, что зависимость α_0 от суммарного расхода флокулянтов для всех исследованных продуктов имеет минимум (коэффициент корреляции для квадратичной зависимости составил не менее 0,89). Это подтверждает предположение, изложенное в подразделе 2.5. Также на рисунке 3.25 (б) видно, что с применением сочетания флокулянтов А7 и К3 значение α_0 в среднем в 1,25 раза ниже по сравнению с сочетанием А7 и К8. Это, в свою очередь, позволяет прогнозировать возможность интенсификации процесса обезвоживания отходов флотации ЦОФ "Печорская" на ленточном фильтр-прессе за счёт применения флокулянта К3 вместо К8: либо увеличение производительности фильтра по твёрдой фазе при неизменном расходе флокулянтов, либо снижение расхода флокулянтов при неизменной производительности.

Поскольку для отходов флотации α_0 принимает более высокое значение по сравнению с низкочольными продуктами даже при наиболее рациональном реагентном режиме, то для снижения сопротивления осадка в настоящей работе

наряду с флокулянтами применялись коагулянты. С учётом того, что частицы отходов флотации имеют сильный отрицательный поверхностный заряд, представлялось целесообразным снижение абсолютной величины этого заряда путём добавления катионосодержащих коагулянтов. Было установлено, 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. Более высокая эффективность гетерокоагулянта по сравнению с коагулянт-электролитом не противоречит известным литературным данным [226]. В то же время расход каждого из этих реагентов составил 5 кг/т. Поэтому их применение может быть экономически целесообразным только в тех случаях, когда сочетание анионоактивного и катионоактивного флокулянтов не обеспечивает достижение удовлетворительных значений α_0 .

Во всех опытах по обезвоживанию суспензий дренированием также была определена зависимость гидростатического давления P от времени t . Полученные данные были нанесены на график в координатах $\ln(1-P/P_0) - \ln(t)$. Это позволило определить значения величин, входящих в предложенное уравнение (2.27): множителя a , показателя степени n , а также коэффициента линейной корреляции \check{r} . Было установлено, что уравнение (2.27) описывает зависимость P от t с весьма высоким коэффициентом корреляции – не менее 0,98. При этом значение n находилось в пределах от 0,45 до 0,54, в среднем – 0,5. В качестве примера на рисунке 3.26 представлены данные по кинетике изменения гидростатического давления (в линеаризованном виде) для проб №№ 1-4 ОФ "Нерюнгринская".



■ – проба 1: $a=0,16$; $n=0,46$; $\check{r}=0,99$; ● – проба 2: $a=0,11$; $n=0,45$; $\check{r}=0,99$;
 ○ – проба 3: $a=0,17$; $n=0,48$; $\check{r}=0,99$; △ – проба 4: $a=0,12$; $n=0,51$; $\check{r}=0,98$
 Рисунок 3.26 – Кинетика изменения гидростатического давления в процессе обезвоживания суспензий дренированием

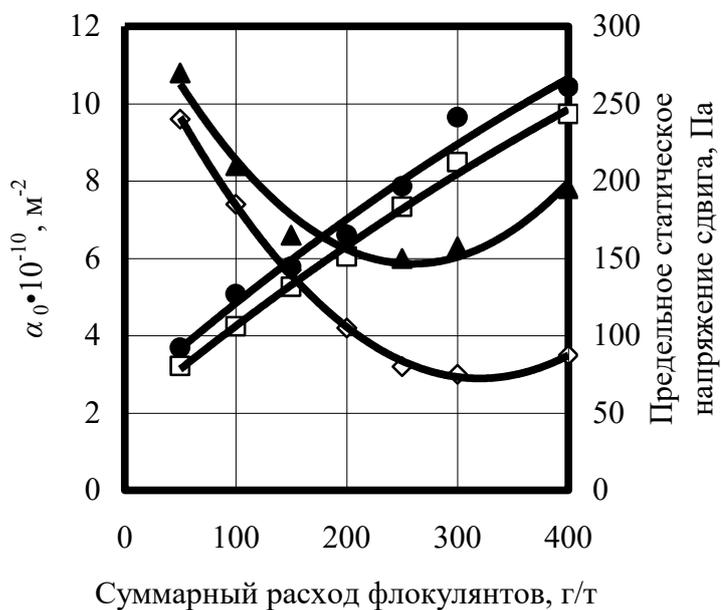
Таким образом, с учетом уточненного характера зависимости давления от времени, кинетическое уравнение (2.27) приобретает следующий вид:

$$P = P_0(1 - a\sqrt{t}) \quad (3.13)$$

Также было установлено, что значение множителя a и удельного объёмного сопротивления осадка α_0 взаимосвязаны: коэффициент корреляции между этими величинами – не менее 0,9.

Исследования структурно-механических свойств осадков, образующихся в процессе обезвоживания суспензий дренированием, были выполнены на лабораторной вибрационной установке (рисунок 3.3). При этом результаты предварительных реологических измерений, полученные на вискозиметре (п. 3.4.2), указывают на необходимость проведения указанных исследований в режиме с постоянной амплитудой, составляющей примерно 8-15 % толщины осадка, и регулируемой частотой колебаний. Было установлено, что с увеличением суммарного расхода флокулянтов значение предельного статического напряжения сдвига τ_{II} для осадков исследованных продуктов монотонно возрастает. При этом в области, соответствующей минимальному значению α_0 для каждого из продуктов,

значение τ_{II} составляло не менее 100 Па. В качестве примера на рисунке 3.27 представлена зависимость значений α_0 и τ_{II} от суммарного расхода флокулянтов для концентрата и промежуточного продукта.



Концентрат: ● – τ_{II} ; ▲ – α_0 ; промежуточный продукт: □ – τ_{II} ; ◇ – α_0

Рисунок 3.27 – Зависимость удельного объёмного сопротивления и предельного статического напряжения сдвига осадков концентрата и промежуточного продукта от суммарного расхода флокулянтов

Ожидаемые значения удельной производительности ленточного фильтр-пресса по твёрдой фазе и влажности обезвоженного осадка были определены на лабораторной установке (рисунок 3.4). В качестве примера в таблице 3.3 представлены значения названных показателей, определённые при наиболее рациональных реагентных режимах, для максимальной скорости движения лент промышленных фильтров, равной 0,35 м/с. В процессе обезвоживания осадков в клиновой зоне и в зоне отжима не наблюдалось растекания осадков по ленте и выдавливания за её пределы.

Таблица 3.3 – Ожидаемые значения технологических показателей работы ленточного фильтр-пресса при обезвоживании суспензий продуктов обогащения

Наименование продукта	Расход флокулянта, г/т		Влажность осадка, % *)	Удельная производительность, г/м·ч
	A7	K		
Концентрат	160	80 (K3)	31,4	6,0
ПП **)	200	100 (K3)	30,6	3,6
Проба 1	40	20 (K3)	32,2	4,2
Проба 2	80	40 (K3)	31,2	2,7
Проба 3	80	40 (K3)	34,3	6,3
Проба 4	120	60 (K3)	30,2	4,5
Отходы	50	400 (K3)	32,7	5,1
	50	400 (K8)	32,3	4,5

*) При давлении отжима 80 кПа

**) Промежуточный продукт

Полученные данные были использованы для разработки методического подхода по определению эффективности применения флокулянтов (раздел 4) и рекомендаций по эффективным технологиям обезвоживания суспензий тонкодисперсных продуктов обогащения углей на ленточных фильтр-прессах в условиях действующих предприятий – ОФ "Нерюнгринская" и ЦОФ "Печорская" (раздел 5).

Таким образом, осадки, образующиеся в процессе обезвоживания дренированием из суспензий продуктов обогащения с применением анионоактивного и катионоактивного флокулянтов, при эффективном реагентном режиме приобретают структуру, характеризующуюся большим диаметром пор по сравнению с осадками индивидуальных частиц, что благоприятно для быстрого удаления свободной влаги. Значения α_0 в пределах от $3 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-2}$ до $2 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-2}$ свидетельствуют о том, что за время пребывания суспензии в зоне дренирования при значениях скорости движения лент 0,02-0,35 м/с, характерных для промышленных фильтров, обеспечивается формирование осадка и удаление свободной влаги. Консистенция осадков – твёрдообразная, другими словами, они

обладают ненулевым значением предельного статического напряжения сдвига τ_{II} . С учётом данных, приведенных в работе [183] по значениям напряжения сдвига в клиновой зоне ленточного фильтр-пресса, величина τ_{II} 100-200 Па представляется достаточной для того, чтобы не происходило выдавливание осадка за пределы лент в этой зоне и при последующем обезвоживании осадка в зоне отжима.

Полученные результаты были использованы при разработке подхода для оценки эффективности флокуляционного кондиционирования суспензий тонкодисперсных продуктов обогащения углей (раздел 4).

3.7 Развитая теория образования и разрушения флокуляционных структур

На основании полученных в настоящей работе результатов и с учётом известных литературных данных, развитая в настоящей работе теория процессов образования и разрушения флокуляционных структур (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. Конформация макромолекул флокулянта – преимущественно статистический клубок. 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. В этом случае, а также при разноимённых зарядах полимера и частицы, полимер располагается непосредственно на поверхности раздела фаз. При этом доля сегментов, связанных с поверхностью, больше, чем при расположении

макромолекулы преимущественно в диффузной части двойного электрического слоя.

Если в дисперсной системе содержатся частицы двух различных минеральных компонентов, для одного из которых взаимодействие с определённым флокулянтom происходит беспрепятственно, а для другого – затруднено по причине наличия потенциального барьера высотой не менее $10 kT$, то возможно разделение такой системы селективной флокуляцией.

Для частиц диаметром свыше 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 оценке, не менее 99 % от общего содержания в структуре и располагающейся между частицами и макромолекулами, образующими мостиковые связи. При сравнительно небольших сдвиговых напряжениях, не превышающих $\tau_{п}$, 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 $\tau_{п}$ зависит от диаметра частиц и от количества макромолекул полимера на одну частицу. С увеличением диаметра частиц $\tau_{п}$ снижается, и при значениях свыше 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 $\tau_{П}$ увеличивается линейно, и составляет 0,5-3,5 Па. В промышленных условиях режим течения суспензий – турбулентный, неизотропный. Разрушение ФС происходит под действием пульсаций, масштаб которых сопоставим с диаметром флокул.

Данные по значениям $\tau_{П}$ в зависимости от расхода флокулянта позволяют установить параметры режима поступательного течения суспензий, обеспечивающего сохранность ФС при движении потоков по технологическим коммуникациям. Например, 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, удельное объёмное сопротивление (α_0) таких осадков существенно ниже. Это обусловлено следующими причинами:

- эквивалентный диаметр пор существенно больше;
- меньше доля тупиковых пор.

Кроме того, при прочих равных условиях значение α_0 снижается по мере приближения формы агрегатов к сферической. Последовательное применение анионоактивного и катионоактивного флокулянтов позволяет получать осадки с весьма низкими значениями α_0 , порядка $3 \cdot 10^{10}$ - $2 \cdot 10^{11}$ м⁻², за счёт образования агрегатов второго, возможно, и более высоких порядков, диаметр которых больше по сравнению с агрегатами первого порядка. Значение α_0 с увеличением суммарного расхода флокулянтов сначала убывает вследствие увеличения диаметра агрегатов, затем начинает возрастать из-за эффекта стерической стабилизации. Такие осадки эффективно обезвоживаются под действием гидростатического давления в течение нескольких секунд, причём давление убывает монотонно, пропорционально квадратному корню из времени. По своим структурно-механическим характеристикам эти 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.

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.

Выводы по разделу 3.

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. Мостиковая связь частиц посредством макромолекул флокулянта сохраняется при увеличении межчастичного расстояния до 100 нм и более, что существенно больше по сравнению с коагуляционными структурами. Наибольший вклад в силу притяжения вносит электростатическая составляющая.

- Установлено, что частицы продуктов флотации углей крупностью свыше 1 мкм агрегируются в течение нескольких секунд по ортокинетическому механизму и скорость осаждения образующихся флокул достигает 7 мм/с. Частицы субмикронной крупности образуют за время порядка 600-900 с флокулы по перикинетическому механизму, и скорость их осаждения не превышает 0,5 мм/с.

- Выявлены особенности строения агрегатов ортокинетической и перикинетической флокуляции:

- первые состоят из нескольких частиц, связанных мостиками из макромолекул полимера;

- строение вторых соответствует известным литературным данным, согласно которым, флокула состоит из одной макромолекулы и нескольких субмикронных частиц.

- Подтвержден теоретически определённый в настоящей работе характер кинетической зависимости влажности ФС при неразрушающих механических воздействиях, описываемый монотонно убывающей экспоненциальной функцией: значение коэффициента корреляции теоретически рассчитанных и экспериментальных значений влажности составило не менее 0,8.

- Установлено, что для угольного флотационного концентрата механический синерезис флокул обеспечивает снижение влажности обезвоженного осадка на 1,5-2,0 %. Это, в свою очередь, позволяет прогнозировать уменьшение затрат на термическую сушку концентрата ориентировочно на 10-15 %.

- Показано, что по характеру течения суспензии угольного флотационного концентрата без применения флокулянта близки к ньютоновским жидкостям, а с флокулянтом – к псевдопластичным жидкостям.

- Показано, что в состоянии предельного напряжения значение деформации сдвига для сфлокулированной суспензии угольного флотационного концентрата составляет порядка 10^3 %, то есть величина угла сдвига близка к 90° .

- Значение предельного динамического напряжения сдвига при расходе анионоактивного флокулянта 25-300 г/т возрастает линейно и составляет 0,5-3,0 Па. Это не противоречит данным теоретического расчёта: отклонение экспериментальных данных от расчётных не превышает 25 %.

- Установлено, что осадки концентрата флотации углей, полученные с применением флокулянтов, являются твёрдообразными телами, обладающими как упругими, так и пластично-вязкими свойствами.

- Показано, что диапазон значений амплитуды колебаний, соответствующий разрушению структуры осадка, для исследованных продуктов составляет 8-15 % толщины осадка. При этом значение напряжения сдвига составляет 80-120 Па.

- Установлено, что зависимость удельного объёмного сопротивления осадка продуктов обогащения углей от соотношения расходов анионоактивного и

катионоактивного флокулянтов, а также от суммарного расхода названных флокулянтов имеет минимум.

- Установлено, что изменение гидростатическое давление с течением времени в процессе обезвоживания осадков дренированием описывается монотонно убывающей зависимостью пропорционально корню квадратному из времени.

- Определены значения расходов флокулянтов, обеспечивающие наиболее эффективное обезвоживание дренированием суспензий тонкодисперсных продуктов обогащения углей. При этом предельное статическое напряжение сдвига полученных осадков составило не менее 100 Па, что обеспечивает эффективное обезвоживание в зонах клиновой и отжима без растекания осадков по ленте и выдавливания за пределы лент.

- Показана принципиальная возможность осуществления селективно-флокуляционного разделения шлама ОФ "Распадская" с применением полиакриламидного анионоактивного флокулянта. Данный флокулянт при расходе 20-40 г/т за время 500-600 с обеспечивает разделение шлама на следующие фракции:

- угольную с зольностью 11-13 % и выходом около 60 %;

- породную с зольностью не менее 47 % и выходом около 40 %.

- На основании теоретических выводов, подтверждённых результатами экспериментальных исследований, предложена развитая теория образования и разрушения флокуляционных структур.

4 РАЗРАБОТКА ПОДХОДА ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЛОКУЛЯЦИОННОГО КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ СУСПЕНЗИЙ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ УГЛЕЙ

4.1 Методический подход к оценке эффективности применения флокулянтов для обезвоживания суспензий дренированием

С учётом данных теоретических и экспериментальных исследований, приведенных в разделах 2 и 3, оценку эффективности применения флокулянтов для обезвоживания суспензий дренированием целесообразно осуществлять в следующей последовательности.

1) Предварительный выбор флокулянтов.

Из числа доступных образцов флокулянтов по формуле (3.12) выбираются анионоактивные и катионоактивные, для которых параметр χ имеет наибольшие значения. По данным подраздела 3.6, для обезвоживания дренированием суспензий тонкодисперсных продуктов обогащения углей предпочтительно применение следующих флокулянтов.

- Анионоактивных со сравнительно высокой молекулярной массой, порядка $(1,2-2,5) \cdot 10^7$ кг/кмоль и долей отрицательно заряженных групп ориентировочно 30-60 %. Следует принимать во внимание, что взаимодействие сильных анионоактивных флокулянтов с отрицательно заряженными частицами высокозольных шламов и отходов флотации, имеющими значение $|\zeta|$ свыше 30 мВ, может быть затруднено. Поэтому целесообразно выполнять расчёты потенциальной энергии взаимодействия таких флокулянтов и частиц по расширенной теории ДЛФО для определения наличия и высоты потенциального барьера. Кроме того, как показывает опыт применения флокулянтов в промышленных условиях, для полимеров с молекулярной массой свыше $2 \cdot 10^7$ кг/кмоль растворение в воде может быть неполным, что, в свою очередь, приводит к снижению эффективности флокуляции суспензий. Также цены флокулянтов с увеличением молекулярной массы, как правило, возрастают. Поэтому применение флокулянтов с высокой молекулярной массой нецелесообразно с экономической точки зрения в тех случаях,

когда требуемый технологический результат достигается применением флокулянтов с более низкими значениями молекулярной массы и, соответственно, цены.

- Катионоактивных со средней молекулярной массой, порядка $(3-7) \cdot 10^6$ кг/кмоль, и долей положительно заряженных групп ориентировочно 30-70 %. В некоторых случаях, особенно для продуктов со сравнительно низкой зольностью, целесообразно выбирать также низкомолекулярные сильные катионоактивные флокулянты. Применение полимеров с высокой молекулярной массой, порядка $(7-9) \cdot 10^6$ кг/кмоль, не всегда экономически оправдано, поскольку они, как правило, обеспечивают технологический эффект, сопоставимый с эффектом применения среднемолекулярных флокулянтов, при более высокой цене.

Всего для проведения исследований целесообразно выбрать по 3-5 марок анионоактивных и катионоактивных флокулянтов.

2) Определение наиболее эффективного сочетания флокулянтов.

С предварительно выбранными флокулянтами проводятся опыты по обезвоживанию дренированием исследуемой суспензии. Для всех сочетаний анионоактивного и катионоактивного полимеров концентрации рабочих растворов и расход каждого из флокулянтов – постоянные. Для продуктов с относительно низкой зольностью (ориентировочно до 20-25 %) значение расхода каждого флокулянта целесообразно выбирать в диапазоне 50-150 г/т; для продуктов с более высокой зольностью (не выше 55-60 %) – 150-300 г/т; для высокозольных – порядка 300-500 г/т. Объем исследуемой суспензии во всех опытах одинаковый. Он определяется с таким расчётом, чтобы толщина образующегося осадка соответствовала данным эксплуатации ленточных фильтр-прессов в промышленных условиях, и составляла ориентировочно 10-20 мм. По результатам опытов выбирается такое сочетание анионоактивного и катионоактивного флокулянтов, которое при прочих равных условиях обеспечивает минимальное значение удельного объёмного сопротивления осадка α_0 .

3) Определение соотношения расходов флокулянтов.

С выбранным сочетанием анионоактивного и катионоактивного флокулянтов проводятся опыты по аналогичной процедуре. При этом суммарный расход во всех опытах остается неизменным. Доля анионоактивного флокулянта изменяется в пределах от 10 до 90 %, катионоактивного – соответственно от 90 до 10 %. Шаг – 10 или 5 %. По результатам опытов определяется соотношение расходов, обеспечивающее минимальное значение α_0 . В случае необходимости проводятся серии опытов при других значениях суммарного расхода. Тогда в качестве наиболее эффективного принимается значение соотношения расходов, среднее арифметическое по сериям опытов.

4) Определение суммарного расхода флокулянтов.

С выбранным сочетанием флокулянтов и постоянным соотношением их расходов, определенных на предыдущем этапе, выполняются опыты по аналогичной процедуре с изменением суммарного расхода. В качестве наиболее эффективного принимается суммарный расход, обеспечивающий минимальное значение α_0 . Для этого значения расхода в опыте определяются: толщина, влажность и плотность осадка; отношение объема осадка к объему фильтрата. Значение экспериментальной постоянной a определяется по кинетической зависимости для гидростатического давления, построенной в координатах $\ln(1-P/P_0) - \ln(t)$.

5) Определение предельного статического напряжения сдвига осадка.

Осадок, полученный при наиболее эффективном реагентном режиме, исследуется на лабораторной вибрационной установке, показанной на рисунке 3.3. В соответствии с методикой, описанной в подразделе 3.1, определяется значение τ_{II} . С учётом данных, приведенных в подразделе 3.6, предлагается следующая ориентировочная градация механической устойчивости осадков в зависимости от величин τ_{II} и J_{MAX} (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Классификация осадков по механической устойчивости

Характеристика степени устойчивости осадка	Предельное статическое напряжение сдвига, Па	Предельное ускорение, м/с ²
1 – низкая	менее 100	менее 12
2 – удовлетворительная	100-200	12-18
3 – высокая	Свыше 200	Свыше 18

4.2 Определение параметров эффективного режима разделения суспензий на основании закономерностей их обезвоживания дренированием

Уравнение (3.13), описывающее кинетику изменения гидростатического давления в процессе обезвоживания суспензий дренированием, позволяет определить в аналитическом виде зависимость производительность ленточного фильтр-пресса по твёрдой фазе (Q) от скорости движения лент ($v_{л}$).

Согласно [227], величина Q (т/ч) рассчитывается следующим образом:

$$Q = 3,6\rho_0 \frac{100 - W'}{100} B_{л} v_{л} H \quad (4.1)$$

где: ρ_0 – плотность осадка к концу зоны дренирования, кг/м³;

W' – влажность осадка к концу зоны дренирования, %;

$B_{л}$ – рабочая ширина ленты, м.

С другой стороны, величина Q выражается через объёмный расход исходной суспензии \bar{V} и содержание в ней твёрдой фазы C_T :

$$Q = \frac{\bar{V} C_T}{1000} \quad (4.2)$$

Таким образом, при известных значениях \bar{V} , C_T , H , ρ_0 и W' , величина $v_{л}$ выражается следующей зависимостью:

$$v_{\text{Л}} = \frac{\bar{V}C_{\text{T}}}{36\rho_{\text{O}}B_{\text{Л}}H(100 - W')} \quad (4.3)$$

Толщина осадка H выражается из основного уравнения фильтрования (2.21), причём значение эквивалентного давления $P_{\text{Э}}$ с учётом экспериментально установленной зависимости текущего давления P от времени t (уравнение (3.13)), определяется путём интегрирования этой зависимости в пределах от 0 до $t_{\text{К}}$, то есть значения времени, соответствующего моменту исчезновения свободной влаги с поверхности осадка:

$$P_{\text{Э}} = \frac{P_0}{t_{\text{К}}} \int_0^{t_{\text{К}}} (1 - a\sqrt{t}) dt = P_0 \left(1 - \frac{2a}{3} \sqrt{t_{\text{К}}}\right) \quad (4.4)$$

Таким образом, подставляя выражение (4.4) для $P_{\text{Э}}$ в основное уравнение фильтрования, получаем следующее уравнение для расчёта скорости движения лент в зависимости от нагрузки на фильтр:

$$v_{\text{Л}} = \frac{4a^2 \hat{A}^2 L}{2,25 \left(\hat{A} - \frac{\bar{V}C_{\text{T}}}{1000}\right)^2} \quad (4.5)$$

где:

$$\hat{A} = 3,6\rho_{\text{O}} \frac{100 - W'}{100} B_{\text{Л}} \frac{2L\rho_{\text{C}} g(u + 1)}{\mu\alpha_0} \quad (4.6)$$

Для решения обратной задачи, то есть определения значений Q при различных $v_{\text{Л}}$, преобразуем уравнение (4.5) к следующему виду:

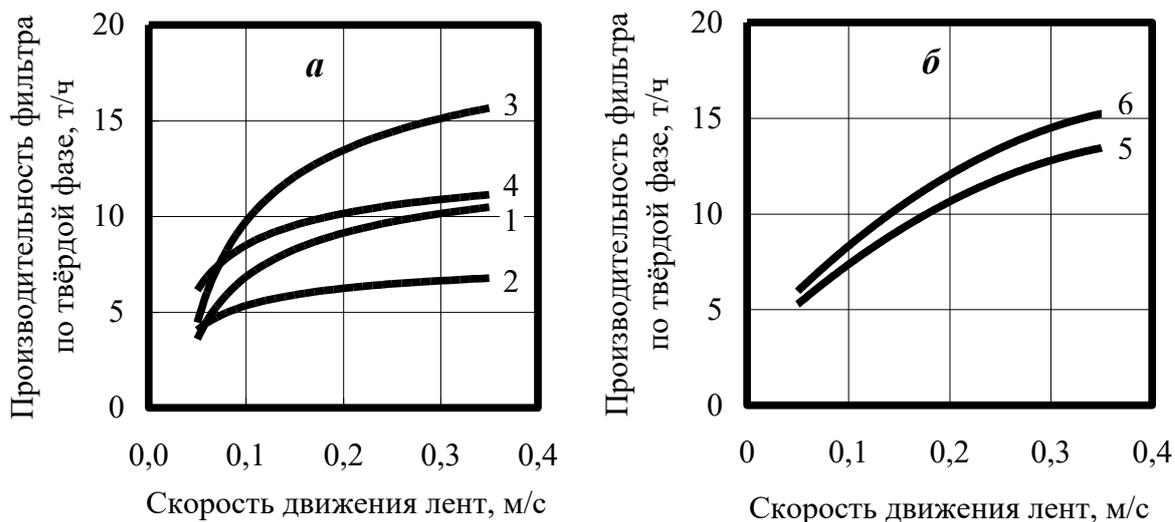
$$Q = \hat{A} \left(1 - \frac{2a}{3} \sqrt{\frac{L}{v_{\text{Л}}}}\right) \quad (4.7)$$

По уравнению (4.7) были выполнены расчёты режимов работы ленточного фильтр-пресса для проб №№ 1-4. Значения конструктивных параметров фильтра, эксплуатируемого на ОФ "Нерюнгринская": $V_{л}=2,5$ м; $L=2,7$ м. Значение $v_{л}$ в соответствии с характеристикой фильтра варьировалось в пределах от 0,05 до 0,35 м/с. Значения ρ_c и ρ_o определяли по номограммам (Приложение В). Для отходов флотации были выполнены аналогичные расчёты для двух сочетаний флокулянтов:

- базовое, применяемое на фабрике: А7+К8;
- предлагаемое, определенное в настоящей работе: А7+К3.

При этом рассматривали фильтр, применяемый на ЦОФ "Печорская" с $V_{л}=3,0$ м и $L=3,0$ м.

Результаты расчётов представлены на рисунке 4.1.



а – продукты ОФ "Нерюнгринская"; б – отходы флотации ЦОФ "Печорская"
 1-4 – соответственно пробы №№ 1-4; 5,6 – соответственно базовое и предлагаемое
 сочетания флокулянтов

Рисунок 4.1 – Зависимость расчётных значений производительности ленточного фильтр-пресса по твёрдой фазе от скорости движения лент при обезвоживании

Как видно на рисунке 4.1, кривые зависимости Q от $v_{л}$ – монотонно возрастающие, выпуклые вверх. При максимальной скорости движения лент, составляющей 0,35 м/с, ожидаемое значение Q составляет 6,8-15,7 т/ч.

Выводы по разделу 4.

1) Разработан методический подход для оценки эффективности применения флокулянтов для обезвоживания суспензий дренированием, основанный на определении предельного статического напряжения сдвига и удельного объёмного сопротивления осадков.

2) В соответствии с разработанным подходом определены параметры эффективного режима обезвоживания суспензий тонкодисперсных продуктов ОФ "Нерюнгринская" и ЦОФ "Печорская" на ленточных фильтр-прессах.

5 РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ЭФФЕКТИВНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ФЛОКУЛЯНТОВ НА ОСНОВЕ ПРЕДЛОЖЕННЫХ РЕШЕНИЙ И ПОДХОДОВ

5.1 Технология обезвоживания концентрата и промежуточного продукта флотации ОФ "Нерюнгринская" на ленточных фильтр-прессах

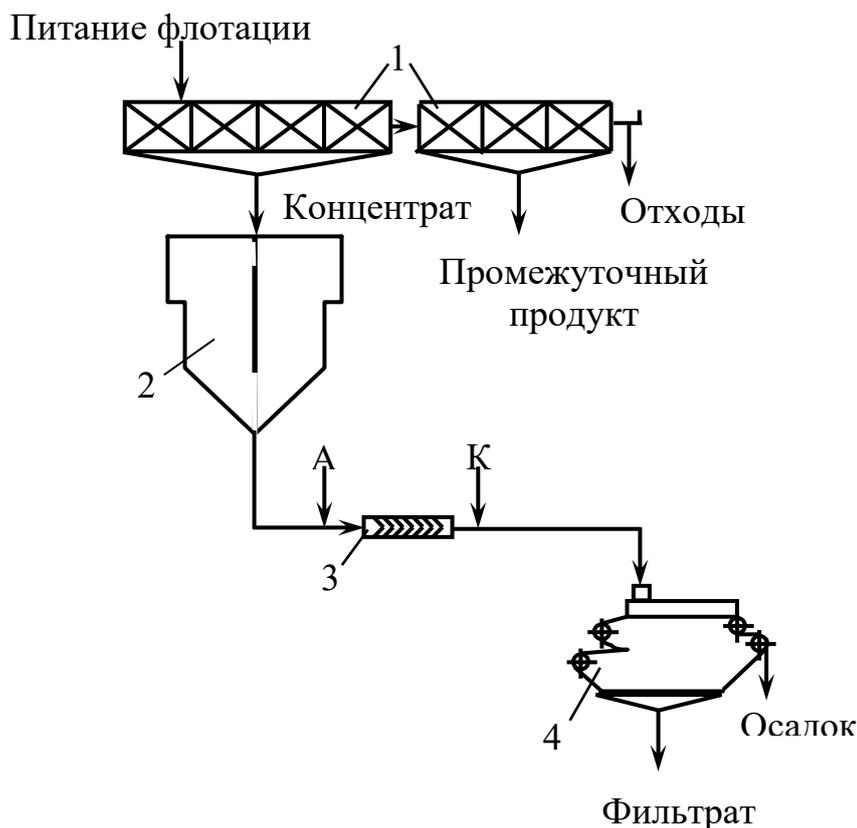
Описанная ниже технология была разработана совместно ИОТТ и ОФ "Нерюнгринская" при участии автора настоящей работы при реконструкции технологической схемы фабрики ([228-229], Приложения Г, Д и Е).

В соответствии с проектной технологией, обезвоживание суспензий концентрата и промежуточного продукта флотации осуществлялось на дисковых вакуум-фильтрах. В ходе эксплуатации ОФ "Нерюнгринская" было выявлено, что снижение эффективности обогащения в условиях нестабильной сырьевой базы приводит к существенному ухудшению технологических показателей работы оборудования (в особенности – дисковых вакуум-фильтров, эксплуатируемых на операции обезвоживания угольных концентрата и промежуточного продукта флотации) по сравнению с проектными значениями. Так, содержание твёрдой фазы в фильтрате было весьма высоким, и составляло 100-130 кг/м³. Это обуславливало необходимость направления фильтрата на повторную флотацию, что, в свою очередь, усложняло технологическую схему и вызывало увеличение эксплуатационных затрат.

Для совершенствования технологии обогащения угля на ОФ "Нерюнгринская" были выполнены работы по реконструкции технологической схемы. В частности, на операции обезвоживания концентрата и промежуточного продукта флотации было предложено заменить дисковые вакуум-фильтры ленточными фильтр-прессами. Это вызвало необходимость исследования и разработки новой технологии разделения суспензий, поскольку до этого времени названные фильтры применяли в угольной промышленности для обезвоживания высокозольных шламов и отходов флотации, но не низкзольных концентратов

флотации. Результаты лабораторных исследований (подраздел 3.6) показали принципиальную возможность обезвоживания данных продуктов на ленточных фильтр-прессах. Также были определены параметры реагентного режима флокуляционного кондиционирования суспензий.

Промышленные испытания новой технологии обезвоживания концентрата и промежуточного продукта флотации на ленточных фильтр-прессах осуществлялись по схеме, предусматривающей перемешивание суспензий указанных продуктов последовательно с анионоактивным и катионоактивным флокулянтами, подачу суспензии на фильтры с разделением на осадок и фильтрат. В предварительных испытаниях суспензию концентрата подавали вначале в контактный чан с мешалкой, где осуществляли перемешивание с определённой частью анионоактивного флокулянта; затем направляли в статический смеситель, перед которым добавляли остальную часть раствора анионоактивного флокулянта, а после – раствор катионоактивного флокулянта. Кондиционированная суспензия поступала на ленточный фильтр-пресс. В последующих испытаниях контактный чан с мешалкой был исключён из схемы в связи с увеличением степени деструкции флокул и повышенными затратами электроэнергии. Кондиционирование суспензий перед подачей на ленточные фильтр-прессы осуществляли по схеме, показанной на рисунке 5.1 (схемы для концентрата и промежуточного продукта идентичны). Усреднённые результаты опытно-промышленных испытаний представлены в таблице 5.1.



А,К – анионоактивный и катионоактивный флокулянты соответственно;

1 – флотационная машина; 2 – цилиндро-конический сгуститель;

3 – статический смеситель; 4 – ленточный фильтр-пресс

Рисунок 5.1 – Технологическая схема обезвоживания концентрата флотации
ОФ "Нерюнгринская"

Таблица 5.1 – Результаты испытаний ленточных фильтр-прессов на ОФ
"Нерюнгринская" (усреднённые данные)

Наименование показателей, единица измерения	Обезвоживаемый продукт	
	концентрат	промежуточный продукт
Скорость движения лент, м/с	0,35	0,35
Объёмный расход исходной суспензии, м ³ /ч	78	69
Содержание твёрдой фазы в питании, кг/м ³	215	210
Расход флокулянта, г/т:		
- анионоактивного (А7)	100-160	160-200
- катионоактивного (К3)	76-113	80-100
Толщина осадка, мм:		
- к концу зоны дренирования	8,2	7,4
- к концу зоны отжима	6,0	5,0
Влажность обезвоженного осадка, %	30,5-32,8	29,9
Производительность по твёрдой фазе, т/ч	16,0	13,7
Содержание твёрдой фазы в фильтрате, кг/м ³	16,0	24,2

По результатам испытаний [228] было установлено, что наибольшая производительность ленточных фильтр-прессов по твёрдой фазе достигалась при максимальном значении скорости движения лент, равной 0,35 м/с, и составляла 13,7-16,0 т/ч. Из сопоставления этих данных с результатами расчётов по уравнению (4.7), представленными на рисунке 4.1, видно, что расчётные значения производительности при указанном значении $v_{\text{л}}$ составляют 6,8-15,7 т/ч, что не противоречит значениям, полученным в промышленных условиях. Значение влажности обезвоженного осадка практически не зависело от скорости движения лент и от режима кондиционирования суспензии и составляло в среднем около 31,5 %, что не противоречит данным лабораторных исследований. Значение толщины обезвоженного осадка составляло не менее 5 мм. Это обеспечивает условия для его эффективного удаления с лент (минимальное допустимое значение – 3 мм). Значения расходов флокулянтов как для концентрата, так и для промежуточного продукта не противоречили данным лабораторных исследований, полученным в подразделе 3.6:

- для концентрата: 160 г/т А7 и 80 г/т К3;
- для промежуточного продукта: соответственно 200 и 100 г/т.

Содержание твёрдой фазы в фильтрате обеспечивало возможность направления его непосредственно в линию оборотного водоснабжения фабрики, а не на повторную флотацию, как это было предусмотрено ранее действовавшей технологией обезвоживания на дисковых вакуум-фильтрах. В результате, за счёт снижения потерь концентрата было достигнуто увеличение его выхода примерно на 15 % от операции.

Режим обезвоживания осадка на ленточном фильтр-прессе регулировался следующими независимыми параметрами: расходами анионоактивного и катионоактивного флокулянтов; скоростью движения лент; объёмным расходом суспензии, подаваемой на фильтр.

В соответствии с результатами лабораторных и опытно-промышленных испытаний были разработаны рекомендации по эффективному обезвоживанию

концентрата и промежуточного продукта флотации ОФ "Нерюнгринская" на ленточных фильтр-прессах.

Кондиционирование суспензий указанных продуктов перед обезвоживанием на ленточных фильтр-прессах целесообразно осуществлять последовательной подачей ананоактивного и катионоактивного флокулянтов, как показано на рисунке 5.1. Для предотвращения разрушения флокул необходимо обеспечить транспортирование кондиционируемой суспензии самотёком, без применения механических перемешивающих устройств. Для обеспечения наибольшей эффективности процесса сначала осуществляется перемешивание с раствором анионоактивного флокулянта, а затем – с раствором катионоактивного флокулянта. Суммарный расход флокулянтов – 250-300 г/т. Пределы изменения соотношения расходов анионоактивного и катионоактивного флокулянтов от 1:1 до 2:1. Концентрация рабочих растворов флокулянтов – $0,05 \pm 0,02$ %.

Обезвоживание кондиционированной суспензии. Для обеспечения максимальной производительности ленточного фильтр-пресса устанавливается максимальное возможное значение скорости движения лент. При этом необходимо обеспечить толщину обезвоженного осадка не менее 3-4 мм.

При выбранной скорости движения лент объёмный расход подаваемой на фильтр суспензии регулируется таким образом, чтобы к концу зоны дренирования на поверхности осадка не оставалось бы жидкой фазы в свободном виде. Если дренирование заканчивается раньше, то это может привести к снижению производительности фильтра. Если осадок, образующийся в зоне дренирования, выдавливается за пределы лент в клиновой зоне или в зоне отжима, то это свидетельствует о недостаточной механической устойчивости осадка. В этом случае необходимо увеличить суммарный расход флокулянтов до получения осадка, не выдавливающегося за пределы лент.

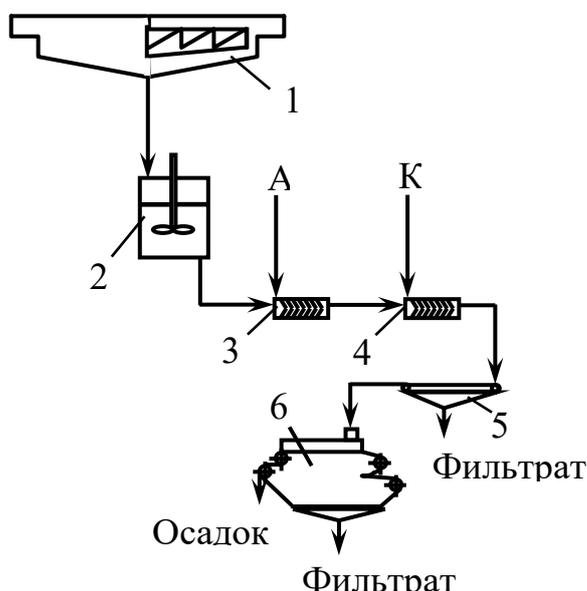
При соблюдении указанных условий обеспечивается стабильная работа ленточных фильтр-прессов и возможность повышения эффективности их работы. Дальнейшее совершенствование технологии может обеспечиваться за счет автоматизации управления процессами кондиционирования и обезвоживания

продуктов на ленточных фильтр-прессах путем установки адаптивной системы управления. Указанная технология действует на ОФ по настоящее время.

5.2 Совершенствование технологии обезвоживания отходов флотации ЦОФ "Печорская" на ленточных фильтр-прессах

Работа была выполнена совместно с ЦОФ "Печорская" [131,230,231] для повышения эффективности работы действующих ленточных фильтр-прессов за счёт совершенствования режима флокуляционного кондиционирования суспензии отходов флотации. При этом были частично использованы результаты лабораторных исследований, приведенных в подразделе 3.6.

Действовавшая на фабрике технология обезвоживания отходов флотации предусматривала: сгущение исходной суспензии в две стадии с применением анаионоактивного флокулянта; последовательное кондиционирование сгущённой суспензии растворами анионоактивного и катионоактивного флокулянтов; предварительное обезвоживание на ленточном гравитационном столе (удаление части свободной влаги); обезвоживание на ленточном фильтр-прессе с получением фильтрата и осадка, имеющего твёрдообразную консистенцию (рисунок 5.2).



А, К – анионоактивный и катионоактивный флокулянты соответственно;
 1 – радиальный сгуститель; 2 – накопительная ёмкость для сгущённых отходов флотации; 3,4 – статические смесители; 5 – ленточный гравитационный стол;
 6 – ленточный фильтр-пресс

Рисунок 5.2 – Технологическая схема обезвоживания отходов флотации ЦОФ "Печорская"

Предусматривалась подача следующих флокулянтов:

- анионоактивного А7 (расход – около 60 г/т) с последующим перемешиванием в статическом смесителе;
- катионоактивного К8 (расход – около 400 г/т) с последующим перемешиванием в гладком трубопроводе.

Описанная технология не обеспечивала эффективное обезвоживание суспензии отходов флотации. Это проявлялось в низкой скорости удаления свободной влаги из суспензии, в результате получался осадок с невысокой механической устойчивостью, в ряде случаев выдавливавшийся за пределы лент в зоне отжима. Производительность ленточных фильтр-прессов по твёрдой фазе не превышала 12 т/ч (как правило, не выше 10 т/ч). Анализ технологической схемы и режима работы фильтр-прессов позволил выявить причины низкой эффективности обезвоживания суспензии отходов флотации.

- Сравнительно небольшая доля положительно заряженных функциональных групп флокулянта К8, составляющая 10-20 % (таблица 3.2), по-видимому, недостаточна для эффективного образования агрегатов из-за высокого отрицательного заряда частиц твёрдой фазы. Это даёт основание полагать, что эффективность обезвоживания может быть повышена применением флокулянта с большей долей положительно заряженных групп.

- Перемешивание суспензии с катионоактивным флокулянтом в гладком трубопроводе недостаточно эффективно. В то же время, применение вращающихся мешалок могло бы увеличить степень деструкции агрегатов. Поэтому было признано целесообразным выполнение сравнительных испытаний на данной операции статического смесителя и гладкого трубопровода.

В ходе испытаний наряду с флокулянтом К8 применяли К3, по результатам лабораторных исследований показавший более высокую эффективность обезвоживания отходов флотации (подраздел 3.6). Условия проведения испытаний:

- содержание твёрдой фазы в суспензии – 320-400 кг/м³;
- объёмный расход исходной суспензии – 10-50 м³/ч;
- скорость движения лент фильтра – 0,20-0,25 м/с;

- расходы флокулянтов: анионоактивного 50-140 г/т; катионоактивного 300-700 г/т.

Были получены следующие результаты (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Результаты испытаний технологии обезвоживания отходов флотации ЦОФ "Печорская" на ленточных фильтр-прессах (усреднённые данные)

Наименование показателей	Базовый вариант	Предлагаемый вариант
Скорость движения лент, м/с	0,23	0,23
Объемный расход исходной суспензии, м ³ /ч	25	29
Содержание твёрдой фазы в исходной суспензии, кг/м ³	374	343
Расход флокулянтов, г/т:		
- анионоактивного А7	94	98
- катионоактивного	597 (К8)	445 (К3)
- суммарный	691	543
Влажность осадка, %	40,3	45,5
Производительность по твёрдой фазе, т/ч	11,5	13,0
Содержание твёрдой фазы в фильтрате, кг/м ³	34,1	24,0

Из таблицы 5.2 видно, что при одинаковой скорости движения лент производительность фильтра по твёрдой фазе при кондиционировании суспензии флокулянтами А7 и К3 на 13 % выше, чем для сочетания флокулянтов А7 и К8. Это не противоречит результатам расчётов, представленным в разделе 4 (рисунок 4.1 (б)). При этом значения расхода анионоактивного полимера в обоих вариантах практически одинаковы, а расход К3 на 25 % ниже по сравнению с К8. Также было установлено, что для предлагаемого варианта содержание твёрдой фазы в фильтрате в 1,4 раза ниже по сравнению с базовым. Увеличение влажности осадка на 5,2 % (абс.) по сравнению с базовым вариантом в данном случае не имеет принципиального значения, так как осадок при влажности до 47-48 % имеет твёрдообразную консистенцию, и после обезвоживания направляется не на термическую сушку, а на складирование.

Сравнение режимов перемешивания суспензии с катионоактивным флокулянтom осуществлялось путём варьирования объёмного расхода суспензии, подаваемой в гладкий трубопровод или в статический смеситель, с последующим определением значения α_0 . Результаты испытаний представлены на рисунке 5.3.

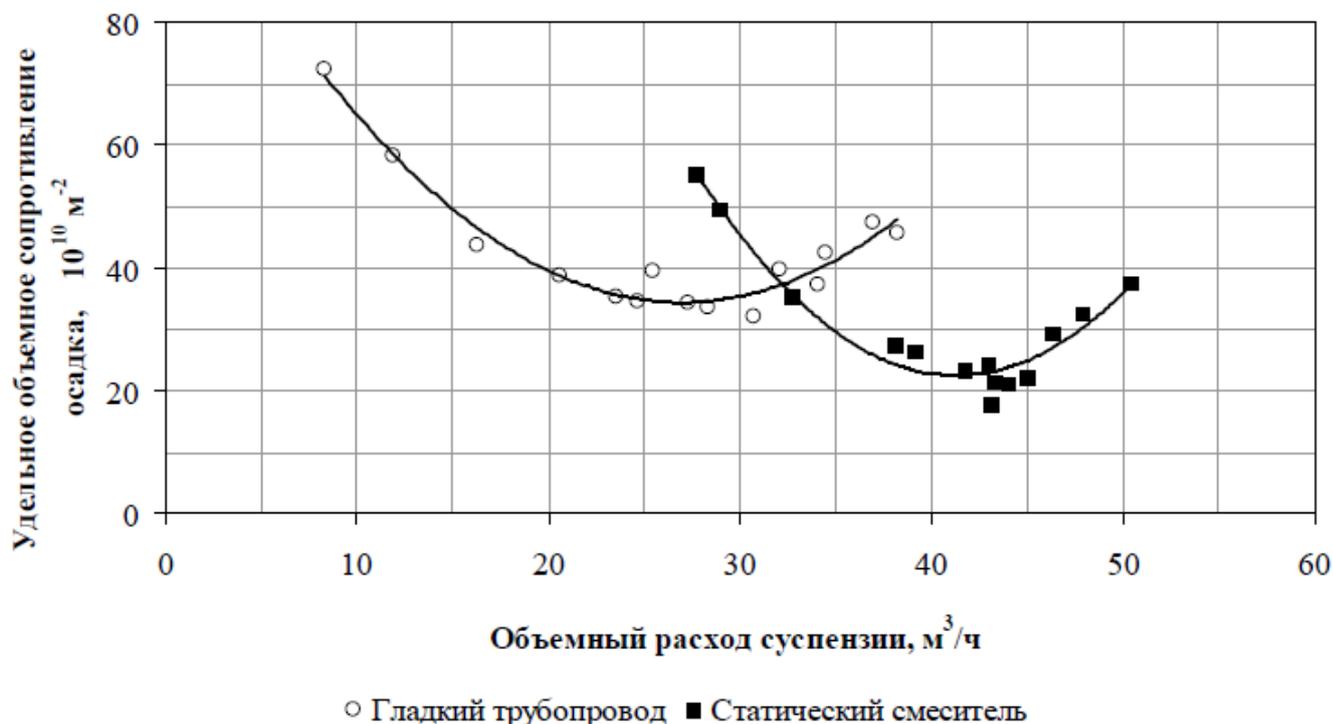


Рисунок 5.3 – Зависимость величины удельного объёмного сопротивления осадка α_0 от объёмного расхода суспензии отходов флотации [131]

Анализ данных рисунка 5.3 позволил сделать следующие выводы:

- наиболее эффективный гидродинамический режим перемешивания суспензии с флокулянтom может быть достигнут как для гладкого трубопровода, так и для статического смесителя;
- наличие минимума на обеих кривых даёт основание полагать, что при данных условиях механическая деструкция флокул минимальна; дальнейшее увеличение объёмного расхода суспензии обуславливает возрастание степени деструкции агрегатов, что, в свою очередь, приводит к образованию относительно небольших агрегатов и индивидуальных частиц, следовательно, и к повышению величины α_0 ;

- при прочих равных условиях для гладкого трубопровода минимальное значение α_0 достигается при объёмном расходе суспензии 27-28 м³/ч и составляет $3,5 \cdot 10^{11}$ м⁻²; для статического смесителя значения соответствующих величин составляют 42-44 м³/ч (в 1,5 раза больше по сравнению с гладким трубопроводом) и $2,0 \cdot 10^{11}$ м⁻², т.е. в 1,75 раза меньше, чем для гладкого трубопровода.

На основании полученных результатов были разработаны следующие рекомендации по совершенствованию технологии флокуляционного кондиционирования и обезвоживания отходов флотации ЦОФ "Печорская" на ленточных фильтр-прессах.

- Вместо катионактивного флокулянта К8 рекомендуется применять К3 (в сочетании с тем же анионактивным флокулянтом А7). Значения расходов флокулянтов: А7 – 70-90 г/т, К3 – 400-450 г/т.
- Номинальное значение объёмного расхода суспензии, поступающей на фильтр-пресс, должно составлять 50-70 м³/ч. По возможности, желательно поддерживать значение этого параметра, близкое к максимальному.
- Содержание твёрдой фазы в суспензии отходов флотации, поступающей на кондиционирование, должно составлять 300-400 кг/м³.
- Для перемешивания суспензии с каждым из флокулянтов применять статические смесители.
- Целесообразно подавать катионактивный флокулянт непосредственно перед статическим смесителем.

Таким образом, благодаря применению более эффективного сочетания флокулянтов и перемешиванию их с суспензией отходов флотации в статических смесителях было достигнуто уменьшение расхода флокулянтов на 17 % и увеличение производительности ленточных фильтр-прессов по твёрдой фазе на 13 % (Приложение Д).

5.3 Рекомендации по совершенствованию технологий флокуляционного кондиционирования суспензий тонкодисперсных продуктов обогащения углей

На основании результатов выполненных теоретических и экспериментальных исследований (разделы 2, 3, 4 и 5) предлагаются следующие рекомендации по их применению.

1) Расчёты по расширенной теории ДЛФО могут быть использованы для определения принципиальной возможности флокуляции минерала с известными свойствами полимером с заданными значениями молекулярной массы и долей заряженных функциональных групп. Возможно также установление расчётным путём минимального диаметра частиц, участвующих в процессе флокуляции по ортокинетическому механизму при известных значениях концентрации твёрдой фазы и дозировки полимера. Если рассматривается система из двух и более различных минералов, то на основании результатов расчётов делается вывод о возможности разделения минералов селективной флокуляцией.

2) Результаты исследований по механическому синерезису флокул могут быть использованы для разработки технологии флокуляционного кондиционирования суспензий угольных флотационных концентратов перед их обезвоживанием фильтрованием. Для снижения влажности флокул (следовательно, и обезвоженного осадка) после перемешивания суспензии с флокулянтom целесообразно предусмотреть возможность выделения влаги из флокул за счёт придания потоку суспензии движения по криволинейной траектории, например, путём установки в трубопроводе насадки, обеспечивающей вращательное движение потока. Также представляется целесообразной подача суспензии во вращающийся барабан. Ось вращения барабана должна быть наклонена к горизонту (с учётом литературных данных, ориентировочно на $6-10^\circ$) для перемещения обрабатываемой суспензии под действием силы тяжести от загрузочного к разгрузочному торцу. Для отвода выделяющейся влаги обечайка барабана должна иметь отверстия, экипированные фильтрующей сеткой. Сведения, приведенные в работе [149], позволяют сделать вывод о том, что увеличение времени пребывания суспензии, и, следовательно, снижение влажности флокул, может быть достигнуто путём

установки внутри барабана насадки, например, спиральной. Предлагаемая схема обработки суспензии в барабане показана на рисунке 5.4.

В результате обработки суспензии в барабане достигается увеличение содержания твёрдой фазы в суспензии ориентировочно от 250-350 кг/м³ до 500-600 кг/м³. Данные работ [146-149] указывают на возможность снижения значения α_0 за счёт гранулирования флокул, что позволит, в свою очередь, повысить производительность фильтра ориентировочно на 20-40 %.

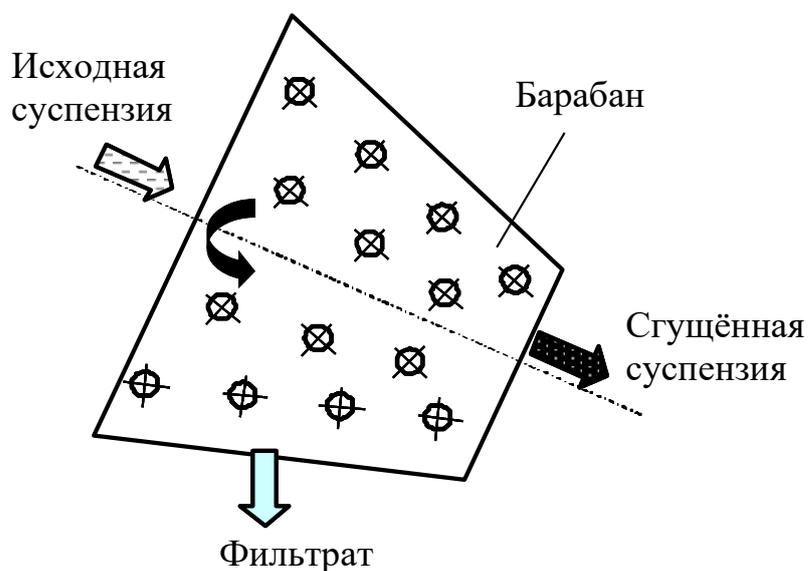


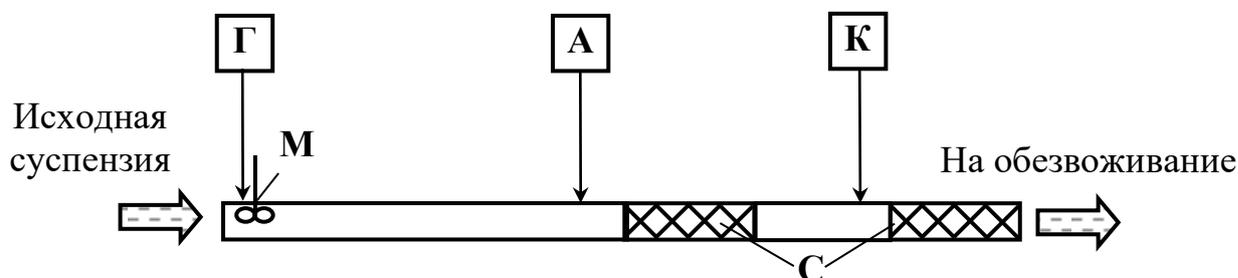
Рисунок 5.4 – Схема обработки суспензии во вращающемся барабане

3) Полученные закономерности по механизму деструкции и количественным характеристикам прочности флокуляционных структур предлагается использовать для расчёта гидродинамических параметров перемешивания суспензий продуктов обогащения углей с флокулянтами и последующего транспортирования суспензий к аппаратам для сгущения или обезвоживания. Режим течения суспензии определяется таким образом, чтобы скорость потока не превышала бы максимального допустимое значение для данного расхода флокулянта.

4) Разработанная методика выбора флокулянтов и режимов кондиционирования суспензий тонкодисперсных продуктов обогащения углей для их последующего разделения может быть использована научно-исследовательскими, проектно-конструкторскими институтами, а также

углеобогатительными фабриками при решении задач по подбору реагентного режима обезвоживания суспензий тонкодисперсных продуктов обогащения углей на ленточных фильтр-прессах.

5) С учётом данных, приведенных в работах [120,230,232], для интенсификации обезвоживания отходов флотации, содержащих субмикронные глинистые частицы (не менее 5 % по массе от твёрдой фазы), целесообразно предусмотреть подачу гетерокоагулянта перед анионоактивным и катионоактивным флокулянтами. Предпочтительным является перемешивание суспензии с гетерокоагулянтом вращающейся мешалкой, встраиваемой в трубопровод, с частотой порядка $15-18 \text{ с}^{-1}$, в соответствии со схемой, показанной на рисунке 5.5.



М – вращающаяся мешалка; С – статические смесители; Г – гетерокоагулянт;

А,К – соответственно анионоактивный и катионоактивный флокулянты

Рисунок 5.5 – Схема кондиционирования суспензии отходов флотации реагентами

Выводы по разделу 5.

1) Разработана, испытана и внедрена новая технология флокуляционного кондиционирования и обезвоживания концентрата и промежуточного продукта флотации ОФ "Нерюнгринская" на ленточных фильтр-прессах. По сравнению с действовавшей ранее на ОФ технологией обезвоживания данных продуктов фильтрованием под вакуумом, ленточные фильтр-пресса при примерно одинаковой по сравнению с дисковыми вакуум-фильтрами степени обезвоживания осадка обеспечивают получение практически чистого фильтрата, что исключает необходимость направления последнего на повторную флотацию.

2) Разработана и испытана усовершенствованная технология кондиционирования и обезвоживания отходов флотации ЦОФ "Печорская" на ленточных фильтр-прессах.

Благодаря применению более эффективного сочетания анионактивного и катионактивного полимеров, а также перемешиванию суспензии с последним в статическом смесителе достигнуто повышение производительности ленточных фильтр-прессов по твёрдому на 13 % и снижение расхода флокулянтов на 17 % по сравнению с базовой технологией.

3) Разработаны рекомендации по повышению эффективности применения флокулянтов в процессах обезвоживания суспензий тонкодисперсных продуктов обогащения углей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 ($\tau_{\text{П}}$) флокуляционных структур угольных частиц. Показано, что с увеличением диаметра последних свыше 10-15 мкм значение $\tau_{\text{П}}$ 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 $\tau_{\text{П}}$. 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-пресса 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 %.

б) 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 флокулянтom 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.

СПИСОК ОСНОВНЫХ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

A^* – константа Гамакера, Дж;

\hat{A}, a – экспериментальные коэффициенты;

Amp – амплитуда колебательного движения, м;

B – безразмерная величина для расчёта потенциала поверхности;

C – концентрация электролита в дисперсионной среде, моль/л;

C_T – содержание твёрдой фазы в суспензии, кг/м³;

D_T – диаметр трубопровода, м;

$d_{\text{ч}}$ – диаметр частицы, м;

$d_{\text{ф}}$ – расход флокулянта, г/т;

F – сила сдвига, Н;

f – доля вносимого полимера (безразмерная);

G – градиент скорости, с⁻¹;

G', G'', G^* – соответственно модули накоплений, потерь, и комплексный, Па;

g – ускорение свободного падения, м/с²;

H – толщина осадка, м;

h – расстояние между поверхностями объектов дисперсной фазы, м;

I – ионная сила дисперсионной среды, моль/л;

J – ускорение колебательного движения, м/с²;

K_H – константа гидрофобного взаимодействия, Дж;

k – постоянная Больцмана, Дж/К;

$M_{\text{ф}}, M_{\text{ф}}$ – соответственно молекулярная масса полимера и его элементарного звена, кг/кмоль;

m – масса, кг;

N_A – число Авогадро;

P – давление (текущее значение), Па;

$P_0, P_K, P_{\text{Э}}$ – соответственно начальное, конечное и эквивалентное значения давления; Па;

p – пористость структурированной системы;

Q – производительность фильтра по твёрдой фазе, т/ч;
 q_A, q_K – соответственно доли заряженных функциональных групп анионоактивного и катионоактивного флокулянтов;
 R – коэффициент линейной корреляции (безразмерный);
 Re – критерий Рейнольдса (безразмерный);
 r – радиус частицы, м;
 S – площадь поверхности фильтрования воронки, м²;
 T – абсолютная температура, К;
 t – время (текущее значение), с;
 t_0, t_K – соответственно начальное и конечное время процесса, с;
 U – полная потенциальная энергия взаимодействия, Дж;
 U_E, U_M, U_H, U_S – соответственно электростатическая, молекулярная, гидрофобная и стерическая составляющие потенциальной энергии взаимодействия, Дж;
 u – отношение объёма осадка к объёму фильтрата, безразмерное;
 \bar{u} – скорость пульсаций потока, м/с;
 \bar{V} – объёмный расход, м³/ч;
 W – влажность структурированной системы (текущее значение), %;
 x, y, z – оси в 3-х мерном пространстве;
 α_0 – удельное объёмное сопротивление осадка, м⁻²;
 β – сопротивление фильтрующей перегородки, м⁻¹;
 γ – выход продукта, % от операции;
 $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, с⁻¹;
 δ – минимальный диаметр частиц, участвующих в ортокинетической флокуляции, м;
 δ_A, δ_K – соответственно доли анионоактивного и катионоактивного флокулянтов в суммарном расходе флокулянтов;
 ε – диэлектрическая проницаемость среды;
 ε_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м);
 ζ – электрокинетический потенциал, В;
 θ – краевой угол смачивания, °;
 κ – параметр Дебая (величина, обратная толщине двойного электрического слоя), м⁻¹;

μ – вязкость жидкости, Па·с;
 ν – доля заряженных функциональных групп в макромолекуле флокулянта, %;
 ξ – коэффициент проницаемости структурированной системы, м²;
 $\rho_{\text{В}}, \rho_{\text{Т}}, \rho_{\text{О}}$, – соответственно плотность воды, твёрдой фазы и осадка, кг/м³;
 τ – напряжение сдвига (текущее значение), Па;
 $\tau_{\text{К}}$ – напряжение сдвига, соответствующее началу разрушения структуры, Па;
 $\tau_{\text{П}}$ – предельное напряжение сдвига (динамическое или статическое), Па;
 $v_0, v_{\text{Л}}$ – соответственно скорость потока в трубопроводе и скорость движения лент
фильтр-пресса, м/с;
 v' – угол сдвига, °;
 φ – потенциал поверхности, В;
 χ – безразмерный параметр для определения суммарной активности комбинации
флокулянтов;
 $\bar{\chi}$ – константа Флори-Хаггинса (безразмерная);
 ω – соотношение расходов анионоактивного и катионоактивного флокулянтов, %.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 **Небера, В. П.** Флокуляция минеральных суспензий / В. П. Небера. – М.: Недра, 1983. – 288 с.
- 2 **Борц, М. А.** Теория и технологические факторы флокуляции угольных суспензий: дис. ... докт. техн. наук / М. А. Борц. – Люберцы, 1972. – 345 с.
- 3 **Борц, М. А.** Обезвоживание хвостов флотации угольных шламов / М.А. Борц, Ю.П. Гупало. – М.: Недра, 1972. – 143 с.
- 4 **Якубович, И. А.** Флокуляция пульп и синтетические флокулянты полиакриламидного типа / И.А. Якубович // Атомная энергия. – 1960. – Т. 8, вып. 6. – С. 535-541.
- 5 **Мягченков, В. А.** Полиакриламидные флокулянты / В.А. Мягченков, А.А. Баран, Е.А. Бектуров, Г.В. Булидорова. – Казань: Казанский государственный технологический университет, 1998. – 288 с.
- 6 **La Mer, V. K.** Theory of flocculation, subsidence and refiltration rates of colloidal dispersions flocculated by polyelectrolites / V.K. La Mer, R.H. Smellie, Jr. // Clays and Clay Minerals: Proceedings of the Ninth National Conference on Clays and Clay Minerals, Lafayette, Indiana, October 5-8, 1960. Oxford-London-N.-Y.-Paris: Pergamon Press. 1962. P. 295-314.
- 7 **Yusa, M.** Mechanisms of pelleting flocculation / M. Yusa // International Journal of Mineral Processing. – 1977. – V. 4, № 4. – P. 293-305.
- 8 **Gregory, J.** Effect of Polymers on Colloid Stability / John Gregory // The Scientific Basis of Flocculation. / edited by K.J. Ives. – Nordhoff, 1978.
- 9 **Gregory, J.** The Effect of Polymers on Dispersion Properties / John Gregory // edited by Th. F. Tadros. – London: Academic Press, 1982. – P.301.
- 10 **Otsubo, Y.** Simulation of Bridging Flocculation and Elastic Percolation in Suspensions / Yasufumi Otaubo and Yoshinori Nakane // Langmuir. – 1991. – V. 7, № 6. – P. 1118-1123.
- 11 **Слипенюк, Т. С.** Влияние полимеров на образование флокуляционных структур в суспензиях бентонитовой глины / Т.С. Слипенюк // Коллоидный журнал. – 1998, Т. 60, № 1. – С. 70-72.

- 12 **Ребиндер, П. А.** Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Т. 2. Физико-химическая механика / П.А. Ребиндер. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
- 13 **Урьев, Н. Б.** Высококонцентрированные дисперсные системы / Н.Б. Урьев. – М.: Химия, 1980. – 320 с.
- 14 **Урьев, Н. Б.** Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов / Н.Б. Урьев. – М.: Химия, 1988. – 256 с.
- 15 **Урьев, Н. Б.** Текучесть суспензий и порошков / Н.Б. Урьев, А.А. Потанин. – М.: Химия, 1992. – 252 с.
- 16 **Урьев, Н. Б.** Физико-химическая динамика дисперсных систем / Н.Б. Урьев // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 1. – С. 39-62.
- 17 **Урьев, Н. Б.** Моделирование динамического состояния дисперсных систем / Н.Б. Урьев, И.В. Кучин // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 1. – С. 36-63]
- 18 **Щукин, Е. Д.** Коллоидная химия. Изд. 3-е, перераб. и доп. / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.
- 19 **Фролов, Ю. Г.** Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
- 20 **Воюцкий, С. С.** Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
- 21 **Ребиндер, П. А.** Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Т. 1. Коллоидная химия / П.А. Ребиндер. – М.: Наука, 1978. – 384 с.
- 22 **Фоменко, Т. Г.** Водно-шламовое хозяйство углеобогатительных фабрик / Т.Г. Фоменко, В.С. Бутовецкий, Е.М. Погарцева. – М.: Недра, 1974. – 270 с.
- 23 **Благов, И. С.** Обратное водоснабжение углеобогатительных фабрик / И.С. Благов, М.А. Борц, Б.И. Вахрамеев, Е.Г. Тресков. – М.: Недра, 1980. – 215 с.
- 24 **Антипенко, Л. А.** Технологические регламенты обогатительных фабрик Кузнецкого бассейна / Л.А. Антипенко. – Прокопьевск: СибНИИУглеобогатение, 2011.

- 25 Техника и технология обогащения углей. Справочное руководство. Под ред. В.А. Чантурия, А.Р. Молявко. Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Наука, 1995. – 622 с.
- 26 Справочник по обогащению руд. Т. 2. Основные процессы. Под ред. О.С. Богданова. – М.: Недра, 1983. – 382 с.
- 27 **Полькин, С. И.** Технология обогащения руд цветных металлов / С.И. Полькин, Э.В. Адамов, К.П. Ковачев, Н.И. Семков. – М.: Недра, 1979. – 271 С.
- 28 Novel microorganism for selective separation of coal, from ash and pyrite / Sixth Quarterly Technical Progress Report: DOE Grant № DE-FG22-93PC93215. – University of Nevada, Reno, 1995. – 31 P.
- 29 **Hogg, R.** Micro-Agglomerate Flotation for deep cleaning of Coal / R. Hogg, S. Chander // Quarterly Progress Report Contract № DE-FG22-92PC92543. – Penn State University, 1995. – 20 P.
- 30 **Jin, R.** The Hydrophobic Character of Pretreated Coal Surfaces / R. Jin, Y. Ye, J.D. Miller // Preprint of ACS Division of Fuel Chemistry Symp. on Bioprocessing of Coal . – Los Angeles, 1988. – P. 811-817.
- 31 **Mori, S.** Zeta Potential of Coal Fines in aqueous Suspension / S. Mori, H. Okamoto, T. Hara, K. Aso // International Conference on Coal Science, Tokyo, Oct. 23-27, 1989: Proc., V. 2. – San Jose, 1989. – P. 1007-1010.
- 32 **Siffert, B.** Effect of Mineral Impurities on the Charge and Surface Potential of Coal: Application to Obtaining Concentrated Suspensions of Coal in Water / B. Siffert, T. Hamieh // Colloids and Surfaces. – 1989. – V. 35, № 1. – P. 27-40.
- 33 **Чантурия, В. А.** Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. Изд. 2-е, перераб. и доп. / В.А. Чантурия, В.Е. Вигдергауз. – М.: Руда и металлы, 2008. – 272 с.
- 34 **Vaughan, D. J.** Sulphide mineral surfaces: theory and experiment / D.J. Vaughan, U. Becker, K. Wright // International Journal of Mineral Processing. – 1997. – V. 51, № 1-4. – P. 1-14.

- 35 **Vilinska, A.** Microbial Adhesion and Surface Modifications of Sulphide Minerals Relevant to Flotation and Flocculation: PhD Thesis / Annamaria Vilinska / Luleå University of Technology, 2009. – 209 P.
- 36 **Ветошкин, А. Г.** Теоретические основы защиты окружающей среды. Учебное пособие / А.Г. Ветошкин. – Пенза: Пензенская государственная архитектурно-строительная академия, 2002. – 290 с.
- 37 **Chiang, S. H.** Interfacial Properties of Lignite, Graphite, Kaolin, and Pyrite / S.H. Chiang, Alec Richardson, Anni Wong // Preprint of ACS Division of Fuel Chemistry Symp. on Bioprocessing of Coal. – Los Angeles, 1988. – P. 777-788.
- 38 **Vilinska, A.** Leptospirillum ferrooxidans-sulfide mineral interactions with reference to bioflotation and bioflocculation / A. Vilinska, K. Hanumantha Rao // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2008. – V. 18, № 6. – P. 1403-1409.
- 39 **Clarke, A. N.** Electrical aspects of adsorbing colloid flotation. VIII. Specific adsorption of ions by flocs / A.N. Clarke, D.J. Wilson, J.H. Clarke // Separation science and technology. – 1978. – V. 13, № 7. – P. 573-586.
- 40 **DiFeo, A.** Sphalerite / silica interactions: model predictions / A. DiFeo, J.A. Finch // International Journal of Mineral Processing. – 2002. – V. 64, № 4. – P. 219-227.
- 41 **Dekkers, M. J.** An electrokinetic study of synthetic greigite and pyrrhotite / Mark J. Dekkers, Martin A. A. Schoonen // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1994. – V. 58, № 19. – P. 4147-4153.
- 42 **Drzymala, J.** Mineral Processing. Foundations of theory and practice of minerallurgy. 1st English edition / Jan Drzymala. – Wroclaw: Wroclaw University of Technology, 2007. – 510 P.
- 43 **Song, S.** Hydrophobic Flocculation of Galena Fines in Aqueous Suspensions / Shaoxian Song, Alejandro Lopez-Valdivieso, Juan Luis Reyes-Bahena, Hugo Israel Bermejo-Perez, Olev Trass // Journal of Colloid and Interface Science. – 2000. – V. 227, № 2. – P. 272-281.

- 44 **Khummalai, N.** Suppression of Arsenopyrite Surface Oxidation by Sol-Gel Coatings / Nitinai Khummalai, Virote Boonamnuayvitaya // Journal of Bioscience and Bioengineering. – 2005. – V. 99, № 3. – P. 277-284.
- 45 **Deshpande, R. J.** Surface-Chemical Studies on Pyrite and Arsenopyrite using Acidithiobacillus Ferrooxidans / R.J. Deshpande, S. Subramanian, K.A. Natarajan // Mineral Processing Technology. G.V. Rao, Vibhuti N. Misra (ed.). – New Delhi: Allied Publishers Pvt. Ltd., 2004 – P. 668-675.
- 46 **Özbaş, K. E.** Shear Flocculation of coarse Fluorite and Effect of divalent Ions / Kazim Esber Özbaş, Sedat Bilgen, Cahit Hiçyılmaz // Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii. – 1996. – V. 30. – P. 63-70.
- 47 **Гишинская, Л. Г.** Исследование минеральных патогенных образований на сердечных клапанах человека. I. Химический и фазовый состав / Л.Г. Гишинская, Т.Н. Григорьева, Г.Н. Окунева, Ю.А. Власов // Журнал структурной химии. – 2003. – Т. 44, № 4. – С. 678-689.
- 48 **Vandiver, J.** Silicon addition to hydroxyapatite increases nanoscale electrostatic, van der Waals, and adhesive interactions / Jennifer Vandiver, Delphine Dean, Nelesh Patel, Claudia Botelho, Serena Best, José D. Santos, Maria A. Lopes, William Bonfield, Christine Ortiz // Journal of Biomedical Materials Research Part A. – 2006. – V. 78, № 2. – P. 352-363.
- 49 **Lukomona, C.** The Beneficiation of Mumbwa Phosphate Deposit by Various Techniques / C. Lukomona, J.B. Mwalula, L.K. Witika // African Journal of Science and Technology. Science and Engineering Series. – 2005. – V. 6, № 2. – P. 113-119.
- 50 **Schembre, J. M.** Mechanism of Formation Damage at Elevated Temperature / J. M. Schembre, A. R. Kavscek // Journal of Energy Resources Technology. – 2005. – V. 127, № 3. – P. 171-180.
- 51 **Ahmadi, G.** London-van der Waals Force / G. Ahmadi. – Clarkson University, ME437. – P. 1-7.
- 52 **Hamouda, A. A.** Effect of Temperature, Wettability and Relative Permeability on Oil Recovery from Oil-wet Chalk / Aly A. Hamouda, Omid Karoussi // Energies. – 2008, № 1. – P. 19-34.

- 53 **D'Souza, A. S.** Hydroxylation and Dehydroxylation Behavior of Silica Glass Fracture Surfaces / Andrew S. d'Souza, Carlo G. Pantano // Journal of the American Ceramic Society. – 2002. – V. 85, № 6. – P. 1499-1504.
- 54 **Yukselen, Y.** Zeta Potential of Kaolinite in the Presence of Alkali, Alkaline Earth and Hydrolyzable Metal Ions / Yeliz Yukselen, Abidin Kaya // Water, Air, & Soil Pollution. – 2003. – V. 145, № 1-4. – P. 155-168.
- 55 Новый справочник химика и технолога. Т. 8. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. – СПб.: НПО Профессионал, 2004.
- 56 **Богданова, Ю. Г.** Особенности распределения неионогенного поверхностно-активного вещества Тритон-Х100 в системе кварц-вода-циклогексан при избирательном смачивании / Ю.Г. Богданова, Г.А. Бадун, Н.И. Иванова, В.И. Коробков, З.А. Тясто, М.Г. Чернышева // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. – 2008. – Т. 49, № 1. – С. 17-22.
- 57 **Sandlin, M. S.** Aqueous zeta potentials of molybdenum disilicide / M.S. Sandlin, D.P. Butt, T.N. Taylor, J.J. Petrovic // Journal of Materials Science Letters. – 1997. – V. 16, № 16. – P. 1336-1338.
- 58 **Осипов, В. И.** Микроструктура глинистых пород / под ред. академика Е.М. Сергеева / В.И. Осипов, В.Н. Соколов, Н.А. Румянцева. – М.: Недра, 1989. – 211 с.
- 59 **Novich, B. E.** Colloid stability of clays using photon correlation spectroscopy / B.E. Novich, T.A. Ring // Clays and Clay Minerals. – 1984. – V. 32, № 5. – P. 400-406.
- 60 **Atesok, G.** Charge Effects in the Adsorption of Polyacrylamides on Sodium Kaolinite and its Flocculation / G. Atesok, P. Somasundaran, L.J. Morgan // Powder Technology – 1988. – V. 54, № 2. – P. 77-83.
- 61 **Ramos-Tejada, M. M.** Scaling Behavior of the Rheological Properties of Montmorillonite Suspensions: Correlation between Interparticle Interaction and Degree of Flocculation / M.M. Ramos-Tejada, F.J. Arroyo, R. Perea, J.D.G. Durán // Journal of Colloid and Interface Science. – 2001. – V. 235, № 2. – P. 251-259.

- 62 **Pierre, A. C.** Sedimentation behavior of kaolinite and montmorillonite mixed with iron additives, as a function of their zeta potential / A. C. Pierre, K. Ma // *Journal of Materials Science*. – 1997. – V. 32, № 11. – P. 2937-2947.
- 63 **Faure, B.** Hamaker Constants of Iron Oxide Nanoparticles / B. Faure, G. Salazar-Alvarez, L. Bergström // *Langmuir*. – 2011. – V. 27. – P. 8659-8664.
- 64 **Shang, J.** Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids / J. Shang, M. Flury, J.B. Harsh, R.L. Zollars // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2008. – V. 328, № 2. – P. 299-307.
- 65 **Gomez-Lopera, S. A.** Synthesis and Characterization of Spherical Magnetite/Biodegradable / S. A. Gomez-Lopera, R. C. Plaza, A. V. Delgado // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2001. – V. 240, № 1. – P. 40-47.
- 66 **Скрылёв, Л. Д.** Гетерокоагуляционная модель процесса флотационной очистки сточных вод, загрязнённых тонкоэмульгированными органическими веществами / Л.Д. Скрылёв, Т.Л. Скрылёва, Т.В. Небеснова // *Химия и химическая технология*. – 2004. – Т. 47, № 10. – С. 57-61.
- 67 **Самойлик, В. Г.** Исследование закономерностей образования коагуляционных структур в водоугольных суспензиях / В.Г. Самойлик // *Вісник Криворізького національного університету*. – 2013. – Вип. 34. – С. 114-120.
- 68 *Interfacial phenomena in coal technology* / Ed. by G.D. Botsaris, Y.L. Glazman. – N.-Y.-Basel: Marcel Dekker, Inc., 1989.
- 69 *Полиакриламид* / Под ред. проф. В.Ф. Куренкова / Л.И. Абрамова, Т.А. Байбурдов, Э.П. Григорян, Е.Н. Зильберман, В.Ф. Куренков, В.А. Мягченков. – М.: Химия, 1992. – 192 с.
- 70 **Гандурина, Л. В.** Очистка сточных вод с применением синтетических флокулянтов / Л.В. Гандурина. – М.: ЗАО «ДАР/ВОДГЕО», 2007. – 198 с.
- 71 **Rabiee, A.** A survey on cationic polyelectrolytes and their applications: acrylamide derivatives / A. Rabiee, A. Ershad-Langroudi, M.E. Zeynali // *Reviews in Chemical Engineering*. – 2015. – V. 31, № 3. – P. 239-261.

- 72 **Wiśniewska, M.** Impact of anionic polyacrylamide on stability and surface properties of the Al₂O₃–polymer solution system at different temperatures / M. Wiśniewska, S. Chibowski, T. Urban, D. Sternik, K. Terpiłowski // *Colloid and Polymer Science.* – 2016. – V. 294. – P. 511-517.
- 73 **Brotherson, B.** Salt Effect on Cationic Polyacrylamide Conformation on Mica Studied by Single Molecule "Pulling" with Scanning Probe Microscopy / B. Brotherson, L.A. Bottomley, P. Ludovice, Yulin Deng // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2008. – V. 112, № 40. – P. 12686-12691.
- 74 <http://www.xumuk.ru/colloidchem/106.html>.
- 75 **Fellows, C. M.** Insights into Bridging Flocculation / C.M. Fellows, W.O.S. Doherty // *Macromol. Symp.* – 2006. – V. 231. – P. 1-10.
- 76 **Harrison, G.** Suspensions and polymers – Common links in Rheology / G. Harrison, G.V. Franks, V. Tirtaatmadja, D.V. Boger // *Korea-Australia Rheology Journal.* – 1999. – V. 11, № 3. – P. 197-218.
- 77 **Morariu, M. D.** Pattern Formation by Capillary Instabilities in Thin Films: Ph.D. Thesis / Mihai D. Morariu / University of Groningen, the Netherlands, 2004. – 131 P.
- 78 **Tulpar, A.** Unnatural proteins for the control of surface forces / A. Tulpar, D.B. Henderson, M. Mao, B. Caba, R.M. Davis, K.E. Van Cott, W.A. Ducker // *Langmuir.* – 2005. – V. 21, № 4. – P.1497-1506.
- 79 **Дерягин, Б. В.** Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. – М.: Наука, 1985. – 398 с.
- 80 **Verwey, E. J. W.** Theory of the stability of lyophobic colloids / E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek. – Amsterdam: Elsevier Publ. Co., 1948. – 205 P.
- 81 **Laskowski, J.** The hydrophilic-hydrophobic transition on silica / J. Laskowski and J.A. Kitchener // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1969. – V. 29, № 4. – P. 670-679.
- 82 **Yoon, R.-H.** The Role of Surface Forces in Flotation Kinetics // *Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress.* – Roma, 2000. – P. B8a-1–B8a-7.

- 83 **Sherrell, I. M.** Development of a Flotation Rate Equation from First Principles under Turbulent Flow Conditions: Ph.D. Thesis / Ian Michael Sherrell. – Blacksburg, Virginia: Virginia Polytechnic Institute and State University, 2004. – 104 P.
- 84 **Israelachvili, J. N.** Intermolecular and surface forces. Second edition / J.N. Israelachvili. – London: Academic Press, 1992. – 450 P.
- 85 **Pashley, R. M.** Hydration forces between mica surface in electrolyte solution / R.M. Pashley // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 1982. – V. 16, № 1. – P. 57-62.
- 86 **Чураев, Н. В.** Краевые углы и поверхностные силы / Н.В. Чураев // *Коллоидный журнал*. – 1994. – Т. 56, № 5. – С. 707-723.
- 87 **Yoon, R.-H.** Application of extended DLVO theory. IV. Derivation of flotation rate equation from first principles / R.-H Yoon, L. Mao // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1996. – V. 181, № 2. – P. 613-626.
- 88 **Yoon, R.-H.** Hydrophobic Interactions between Dissimilar Surfaces / R.-H Yoon, D.H. Flinn, Y.I. Rabinovich // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1997. – V. 185, № 2. – P. 363-370.
- 89 **Yoon, R.-H.** Hydrophobic forces in thin water films stabilized by dodecylammonium chloride / R.-H. Yoon, B.S. Aksoy // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1999. – V. 211, № 1. – P. 1-10.
- 90 **Wang, L.** Hydrophobic Forces in the Foam Films Stabilized by Sodium Dodecyl Sulfate: Effect of Electrolyte / L. Wang, R.-H. Yoon // *Langmuir*. – 2004. – V. 20, № 26. – P. 11457-11464.
- 91 **Ролдугин, В. И.** Физикохимия поверхности: Учебник-монография / В.И. Ролдугин. – Долгопрудный: Издательский дом "Интеллект", 2008. – 568 с.
- 92 **De Gennes, P.** Polymers at an interface: a simplified view // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 1987. – V. 27, №№ 3-4. – P. 189-209.
- 93 **Agarwal, S.** Efficiency of Shear-Induced Agglomeration of Particulate Suspensions Subjected to Bridging Flocculation: Ph.D. Thesis / Sushant Agarwal. – Morgantown, West Virginia: West Virginia University, 2002. – 150 P.

- 94 **Horkay, F.** Osmotic Swelling of Polyacrylate Hydrogels in Physiological Salt Solutions / Ferenc Horkay, Ichiji Tasaki, and Peter J. Basser // *Biomacromolecules*. – 2000. – V. 1, № 1. – P. 84-90.
- 95 **Иноуе, К.** Капиллярная химия: Пер. с японск. / Под ред. К. Тамару / К. Иноуе, А. Китахара, С. Косеки, Р. Мамамуси, С. Накаса. – М.: Мир, 1983. – 272 с.
- 96 **Лифшиц, Е. М.** Теория молекулярных сил притяжения между твердыми телами / Е.М. Лифшиц // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1955. – Т. 29, № 1. – С. 94-112.
- 97 **Бойнович, Л. Б.** Дальнодействующие поверхностные силы и их роль в развитии нанотехнологий / Л.Б. Бойнович // *Успехи химии*. – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 510-528.
- 98 **Bhattacharjee, S.** DLVO Interaction between Colloidal Particles: Beyond Derjaguin's Approximation / Subir Bhattacharjee, Menachem Elimelech, and Michal Borkovec // *Croatica Chemica Acta*. – 1998. – V. 71, № 4. – P. 883-903.
- 99 **Ducker, W. A.** Measurements of Hydrophobic and DLVO Forces in Bubble-Surface Interactions in Aqueous Solutions / W.A. Ducker, Z. Xu, J.N. Israelachvili // *Langmuir*. – 1994. – V. 10, № 9. – P. 3279-3289.
- 100 **Fielden, M. L.** Surface and Capillary Forces Affecting Air Bubble-Particle Interactions in Aqueous Electrolyte / M.L. Fielden, R.H. Hayes, J. Ralston // *Langmuir*. – 1996. – V. 12, № 15. – P. 3721-3727.
- 101 **Espinasse, P.** Acetamide and Polyacrylamide Adsorption onto Clays: Influence of the exchangeable Cation and the Salinity of the Medium / P. Espinasse and B. Siffert // *Clays and Clay Minerals*. – 1979. – V. 27, 4. – P. 279-284.
- 102 **Hollander, A. F.** Adsorption Characteristics of Polyacrylamide and Sulfonate-Containing Polyacrylamide Copolymers on Sodium Kaolinite / Agnes F. Hollander, P. Somasundaran, and Carl C. Gryte // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1981. – 26, № 7. – P. 2123-2138.
- 103 **Cohen Stuart, M. A.** Polyelectrolyte adsorption / M. A. Cohen Stuart // *Journal de Physique France*. – 1988. – V. 49, № 6. – P. 1001-1008.

- 104 **Taylor, M. L.** Kinetics of Adsorption of High Molecular Weight Anionic Polyacrylamide onto Kaolinite: The Flocculation Process / Matthew L. Taylor, Gayle E. Morris, Peter G. Self, and Roger St. C. Smart // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2002. – V. 250, № 1. – P. 28–36.
- 105 **Rojas, O.** Adsorption of polyelectrolytes on mica / Orlando J. Rojas // *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. – N.-Y.: Marcel Dekker Inc, 2002. – P. 517-535.
- 106 **Brotherson, B. A.** Site blocking effects on adsorbed polyacrylamide conformation: PhD Thesis / Brett A. Brotherson. – Atlanta: Georgia Institute of Technology, 2007. – 184 P.
- 107 **Hafez, I.T.** Study of Polyacrylic Acid Adsorption on the Interface of Hydroxyapatite-Electrolyte Solutions / I.T. Hafez, C.A. Paraskeva, P.G. Klepetsanis, P.G. Koutsoukos // *Global NEST Journal*. – 2010. – V. 12, № 3. – P. 270-278.
- 108 **Moudgil, B. M.** Factors affecting selectivity in purification of fine powders by selective flocculation / B.M. Moudgil, T.V. Vasudevan // *Prod. and Process. Fine Part.: Proc. Int. Symp. Montreal, Aug. 28-31, 1988*. – P. 249-286.
- 109 **Farrokhpay, S.** Interaction of Polymeric Dispersants with Titania Pigment Particles: PhD Thesis / S. Farrokhpay. – Mawson Lakes: University of South Australia, 2004. – 174 P.
- 110 **Tadros, T.** Interaction forces between particles containing grafted or adsorbed polymer layers / Tharwat Tadros // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2003. – V. 104, №№ 1-3. – P. 191-226.
- 111 **Brotherson, Brett.** Cationic Polyacrylamide Conformation on Mica Studied by Single Molecule "Pulling" with Scanning Probe Microscopy / Brett Brotherson, Lawrence A. Bottomley, Peter Ludovice, and Yulin Deng // *Macromolecules*. – 2007. – V. 40, № 13. – P. 4561-4567.
- 112 **Biggs, S.** The Fractal Analysis of Aggregates Formed via a Bridging Flocculation Mechanism / Simon Biggs, Michael Habgood, Graeme J. Jameson and Yao-de Yan // *Proceedings of the 26th Australian Chemical Engineering Conference (Chemeca 98)*, Port Douglas, Australia. – 1998.

- 113 **Cracolici, B.** Effect of Shear Rate and Mixing Time on Starch/Polyacrylamide Gels as Retention Aids: M. Sc. Thesis / B. Cracolici. – Orono: University of Maine, 2004. – 112 P.
- 114 **Somasundaran, P.** Challenges, opportunities and principles of interfacial technologies / P. Somasundaran, Brij M. Moudgil // Challenges in Mineral Processing. – N.-Y., 1989. – P. 694-708.
- 115 **Smellie, R. H.** Flocculation, Subsidence and Filtration of Phosphate Slimes VI. A Quantitative Theory of Filtration of Flocculated / R.H. Smellie, Jr. and V. K. La Mer // Journal of Colloid and Interface Science. – 1958. – V. 13, № 6. – P. 589-599.
- 116 **Read, A. D.** Selective flocculation separations involving hematite / A.D. Read // Institution of Mining and Metallurgy. Transactions / Section C. – 1971. – V. 80. – P. 24-31.
- 117 **Ravishankar, S. A.** Selective flocculation of iron oxide from its synthetic mixtures with clays: a comparison of polyacrylic acid and starch polymers / S.A. Ravishankar, Pradip, N.K. Khosla // International Journal of Mineral Processing. – 1995. – V. 43, № 3-4. – P. 235-247.
- 118 **Gregory, J.** Flocculation by polymers and polyelectrolytes // Solid/Liquid Dispersions / J. Gregory. – London: Academic Press Inc. – 1987. – P. 163-181.
- 119 **Elimelech, M.** Particle deposition and aggregation: Measurement, modeling and simulation / M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R. Williams. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995. – 441 P.
- 120 **Панфилов, П. Ф.** Повышение эффективности флокуляционного кондиционирования суспензий отходов флотации углей для интенсификации процесса их обезвоживания на ленточных фильтр-прессах: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.13 / П.Ф. Панфилов. – Люберцы, 2005. – 148 с.
- 121 **Spicer, P. T.** The Effect of Impeller Type on Floc Size and Structure during Shear-Induced Flocculation / P.T. Spicer, W. Keller, S.E. Pratsinis // Journal of Colloid and Interface Science. – 1996. – V. 184. – P. 112-122.
- 122 **Gregory, J.** Polymer Adsorption and Flocculation in Sheared Suspensions / J. Gregory // Colloids and Surfaces. – 1988. – V.31. – P. 231-253.

- 123 **Gregory, J.** Flocculation by polymers and polyelectrolytes // Solid/Liquid Dispersions / J. Gregory. – London: Academic Press Inc. – 1987. – P. 163-181.
- 124 **Heath, R. H.** Combined Population Balance and CFD Modelling of Particle Agglomeration by polymeric flocculant / R.H. Heath, P.T.L. Koh // 3rd International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries. CSIRO, Melbourne, Australia, 10-12 December 2003. – P. 339-344.
- 125 **Nopens, I.** Modelling the activated sludge flocculation process combining laser light diffraction particle sizing and population balance modelling (PBM) / I. Nopens, C.A. Biggs, B. De Clercq, R. Govoreanu, B.-M. Wilén, P. Lant and P.A. Vanrolleghem // Water Science and Technology. – 2002. – V. 45, № 6. – P. 41-49.
- 126 **Selomulya, C.** Understanding the role of restructuring in flocculation: The application of a population balance model / C. Selomulya, G. Bushell, R. Amal, T.D. Waite // Chemical Engineering Science. – 2003. – V. 58, № 2. – P. 327-338.
- 127 **Hounslow, M. J.** A discretized population balance for nucleation, growth and aggregation / M.J. Hounslow, R.L. Ryall and V.R. Marshall // AIChE Journal. – 1988. – V.34, № 11. – P. 1821-1832.
- 128 **Ducoste, J.** A two-scale PBM for modeling turbulent flocculation in water treatment processes / Joel Ducoste // Chemical Engineering Science. – 2002. – V. 57, № 12. – P. 2157-2168.
- 129 **Lawler, D. F.** Particle size distributions in treatment processes: Theory and practice / Desmond F. Lawler // Water Science and Technology. – 1997. – V. 36, № 4. – P. 15-23.
- 130 **Левич, В. Г.** Физико-химическая гидродинамика / В.Г. Левич. – М.: Физматгиз, 1959. – 700 с.
- 131 **Линёв, Б. И.** К вопросу об эффективности перемешивания суспензий с флокулянтами в статических перемешивающих устройствах / Б.И. Линёв, Г.Ю. Гольберг, П.Ф. Панфилов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – М.: МГГУ, 2005. – Деп. 15.09.2005, № 429/12-05. – 14 с.

- 132 **Spicer, P. T.** Shear-Induced Aggregation-Fragmentation: Mixing and Aggregate Morphology Effects: PhD Thesis / P.T. Spicer. – Cincinnati: University of Cincinnati, 1997. – 283 P.
- 133 **Rulyov, N. N.** Ultra flocculation of quartz suspensions: effects of shear rate, particle size distribution and solids content / N.N. Rulyov, V.J. Korolyov and N.M. Kovalchuk // Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min Metall. C). – 2009. – mpm135.3d. – 8 P.
- 134 **Rulyov, N. N.** Ultra-flocculation of diluted fine disperse suspensions / N.N. Rulyov, T.A. Dontsova, V.Ja. Korolyov // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2005. – V. 26, №№ 3-4. – P. 203-217.
- 135 **Рулёв, Н. Н.** Определение оптимальных условий флокуляции хвостов флотационного обогащения углей / Н.Н. Рулёв, В.Я. Королёв, О.В. Кравченко, В.В. Лукьянова // Уголь Украины. – 2010, № 12. – С. 41-45.
- 136 **Jarvis P.** Measuring Floc Structural Characteristics / P. Jarvis, B. Jefferson, S.A. Parsons // Reviews in Environmental Science and Biotechnology. – 2005. – V. 4, №№ 1-2. – P. 1-18.
- 137 **Jarvis, P.** A Review of Floc Strength and Breakage / P. Jarvis, B. Jefferson, J. Gregory, S.A. Parsons // Water Research. – 2005. – V. 39, № 14. – P. 3121-3137.
- 138 **Потапов, А. Г.** Ламинарно-турбулентный переход и снижение гидравлических сопротивлений при течении буровых растворов в круглой трубе / А.Г. Потапов // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2013, № 11. – С. 11-15.
- 139 **Потапов, А. Г.** Ламинарно-турбулентный переход при течении ньютоновских и неньютоновских жидкостей в круглой трубе / А.Г. Потапов // Научно-технический сборник вестей газовой науки. – 2016, № 2 (26). – С. 174-182.
- 140 **Spielman, L. A.** Hydrodynamic Aspects of Flocculation / L.A. Spielman // The Scientific Basis of Flocculation / edited by K.J. Ives. – Nordhoff, 1978. – P. 63-88.
- 141 **Adachi, Y.** Structure of Colloidal Flocs in relation to the Dynamic Properties of Unstable Suspension / Yasuhisa Adachi, Azusa Kobayashi, and Motoyoshi

- Kobayashi // International Journal of Polymer Science. – 2012. – V. 2012, Article ID 574878 – 14 P.
- 142 **Thomas, D. N.** Flocculation modelling: a review / D.N. Thomas, S.J. Judd and N. Fawcett // Water Research. – 1999. – V. 37, № 3. – P. 1579-1592.
- 143 **Glover, S. M.** Polymer Molecular Weight and Mixing Effects on Floc Compressibility and Filterability / S.M. Glover, Y.D. Yan, G.J. Jameson and S. Biggs // 6th World Congress of Chemical Engineering. Melbourne. – 2001.
- 144 **Li Feng.** Fabricating an anionic polyacrylamide (APAM) with an anionic block structure for high turbidity water separation and purification / Li Feng, Huaili Zheng, Baoyu Gao, Shixin Zhang, Chuanliang Zhao, Yuhao Zhou, Bincheng Xu // Royal Society Chemistry Advances. – 2017, № 7. – P. 28918-28930.
- 145 **Jiangya Ma.** Flocculation properties and kinetic investigation of polyacrylamide with different cationic monomer content for high turbid water purification / Jiangya Ma, Kun Fua, Xue Fua, Qingqing Guanc, Lei Dinga, Jun Shia, Guocheng Zhud, Xinxi Zhanga, Shihua Zhanga, Liyan Jia // Separation and Purification Technology. – 2017, № 182. – P. 134-143.
- 146 **Nagel, M.** Characterization of Floc Structure using Cluster Analysis / Manfred Nagel, Peter Ay // Particle & Particle Systems Characterization. – 1999, V. 16. – P. 229-237.
- 147 **Walaszek, W.** Extended interpretation of the structural attributes of pellet flocs in pelleting flocculation / W. Walaszek, P. Ay // Minerals Engineering. – 2006. – V. 19, № 13. – P. 1397-1400.
- 148 **Walaszek, W.** Porosity and interior structure analysis of pellet-flocs / W. Walaszek, P. Ay // Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2006. – V. 280, №№ 1-3. – P. 155-162.
- 149 **Walaszek, W.** Untersuchungen zu Strukturbildungsphänomenen in der Pelletierungsflockung in Abhängigkeit von der Prozessführung im Hinblick auf die Optimierung der Feststoffkonditionierung: Dr.-Ing. Dissertation / Wiktorja Walaszek. – Cottbus: Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus, 2007. – 178 P.

- 150 **Aouabed, A.** Morphological characteristics and fractal approach of the flocs obtained from the natural organic matter extracts of water of the Keddara dam (Algeria) / A. Aouabed, D.E. Hadj Boussaad, R. Ben Aim // *Desalination*. – 2008. – V. 231, № 1-3. – P. 314-322.
- 151 **Selomulia, C.** Aggregate properties in relation to aggregation conditions under various applied shear environments / C. Selomulia, G. Bushell, R. Amal, T.D. Waite // *International Journal of Mineral Processing*. – 2004. – V. 73, № 2-4. – P. 295-307.
- 152 **Hening Huang.** Porosity-size relationship of drilling mud flocs: Fractal structure / Hening Huang // *Clays and Clay Minerals*. – 1993. – V. 41, № 3. – P. 373-379.
- 153 **Тимофеева, Л. М.** Влияние диэлектрических свойств и строения водных растворов диаллиламмониевых солей на их реакционную способность в радикальной полимеризации / Л.М. Тимофеева, Н.А. Клещева, Д.В. Логинова, А.С. Лилеев, А.К. Лященко // *Высокомолекулярные соединения*. – 2008. – Т. 50, № 3. – С. 434-445.
- 154 **Hsu, J.-P.** Drag force on a floc in a flow field: two-layer model / J.-P. Hsu, Y.-H. Hsieh // *Chemical Engineering Science*. – 2002. – V. 57, № 14. – P. 2627-2633.
- 155 **Liao, B. Q.** Interparticle Interactions Affecting the Stability of Sludge Flocs / B.Q. Liao, D.G. Allen, G.G. Leppard, I.G. Droppo, and S.N. Liss // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2002. – V. 249, № 2. – P. 372-380.
- 156 **Droppo, I. G.** The freshwater flocs: a functional relationship of water and organic and inorganic floc constituents affecting suspended sediment properties/ I.G. Droppo, G.G. Leppard, D.T. Flannigan and S.N. Liss // *Water, Air and Soil Pollution*. – 1997. – V. 99, № 1. – P. 43-54.
- 157 http://chemanalytica.com/book/novyuy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/08_elektrodnye_protsesty_khimicheskaya_kinetika_i_diffuziya_kolloidnaya_khimiya/5022.
- 158 **Шрамм, Г.** Основы практической реологии и реометрии / Пер. с англ. / Г. Шрамм. – М.: КолосС, 2003. – 312 с.
- 159 **Абрукова, Л. П.** Исследование тиксотропных свойств почв / Л.П. Абрукова. – М., 1976.
- 160 **Рейнер, М.** Реология. Пер. с англ. / М. Рейнер. – М.: Наука, 1965. – 224 с.

- 161 **Higashitani, Ko.** Solid-Liquid Separation in concentrated Suspensions by pelleting Flocculation / Ko Higashitani, Hiroyuki Kage, and Yoshizo Matsuno // World Congress III of Chemical Engineering. – Tokyo, 1986. – P. 160-163.
- 162 **Рулёв, Н. Н.** Парная энергия связи частиц и размер флокул, образующихся в турбулентном потоке / Н.Н. Рулёв, Т.А. Донцова, Т.В. Небеснова // Химия и технология воды. – 2005. – Т. 27, 1. – С. 21-37.
- 163 **Mühle, K.** Zur physikalisch begründeten Modellierung des Flockungsprozesses. Teil I: Der Mikroprozeß der Teilchenhaftung durch interpartikuläre Wechselwirkungskräfte/ K. Mühle, K. Domasch, T. Neeße // Chemische Technik. – 1982. – Jg. 34, Heft 1. – S. 14-18.
- 164 **Mühle, K.** Zur physikalisch begründeten Modellierung des Flockungsprozesses. Teil II: Der Mikroprozeß der Teilchenhaftung durch Brückenbindung mit organischen Polymeren / K. Mühle, K. Domasch, T. Neeße // Chemische Technik. – 1982. – Jg. 34, Heft 7. – S. 360-363.
- 165 **Scales, P. J.** Shear Yield Stress of Partially Flocculated Colloidal Suspensions / Peter J. Scales, Stephen B. Johnson, Thomas W. Healy, Prakash C. Kapur // AIChE Journal. – 1998. – V. 44, № 3. – P. 538-544.
- 166 **Zhou, Z.** Chemical and physical control of the rheology of concentrated metal oxide suspensions / Zhongwu Zhou, Peter J. Scales, David V. Boger // Chemical Engineering Science. – 2001. – V. 56, № 9. – P. 2901-2920.
- 167 **McFarlane, A. J.** Rheology of flocculated kaolinite dispersions / A.J. McFarlane, J. Addai-Mensah and K. Bremmell // Korea-Australia Rheology Journal. – 2005. – V. 17, № 4. – P.181-190.
- 168 **Otsubo, Y.** Dilatant Flow of Flocculated Suspensions / Yasufumi Otsubo // Langmuir. – 1992. – V. 8, № 9. – P. 2336-2340.
- 169 **Otsubo, Y.** Rheology Control of Suspensions by Soluble Polymers / Yasufumi Otsubo // Langmuir. – 1995. – V. 11, № 6. – P. 1893-1898.
- 170 **Otsubo, Y.** A Nonlinear Elastic Model for Shear Thickening of Suspensions flocculated by Reversible Bridging / Yasufumi Otsubo // Langmuir. – 1999. – V. 15, № 6. – P. 1960-1965.

- 171 **Otsubo, Y.** Rheology of colloidal suspensions flocculated by reversible bridging / Yasufumi Otsubo // *Chemical Engineering Science*. – 2001. – V. 56, № 9. – P. 2939-2946.
- 172 **Otsubo, Y.** Effect of associating polymer on the dispersion stability and rheology of suspensions / Yasufumi Otsubo and Misao Horigome // *Korea-Australia Rheology Journal*. – 2003. – V. 15, № 1. – P. 27-33.
- 173 **Gladman, B.** Compressive rheology of aggregated particulate suspensions / Brendan Gladman, Shane P. Usher and Peter J. Scales // *Korea-Australia Rheology Journal*. – 2006. – V. 18, № 4. – P. 191-197.
- 174 **Heller, H.** Anionic Polyacrylamide Polymers Effect on Rheological Behavior of Sodium-Montmorillonite Suspensions / Hadar Heller and R. Keren // *Soil Science Society of America Journal*. – 2002. – V.66, № 1. – P. 19-25.
- 175 **Никитин, И. Н.** Реологические свойства шламовой угольной суспензии в присутствии флокулянта / И.Н. Никитин, Н.И. Никитин // *Кокс и химия*. – 2004, № 8. – С. 2-7.
- 176 **Liu, S. X.** Aggregate disintegration in turbulent jets / Sean X. Liu, Larry A. Glasgow // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 1997. – V. 95, №№ 1-4. – P. 257-275.
- 177 **Lim, M.** Discrete Particle Method Modelling of Floccs Behavior / M. Lim, R. Amal, D. Pinson, B. Cathers // *9th APCChE Congress and CHEMECA 2002*. – Christchurch: University of Canterbury, New Zealand, 2002. – 22 P.
- 178 *Experimental methods in wastewater treatment* / Ed. by M.C.M. van Loosdrecht, P.H. Nielsen, C.M. Lopez-Vasquez and D. Bridjanovic // London: IWA Publishing, 2016.
- 179 **Dawood, A. S.** Modeling and Optimization of New Flocculant Dosage and pH for Flocculation: Removal of Pollutants from Wastewater / A.S. Dawood, Y. Li // *Water*. – 2013, № 5. – P. 342-355.
- 180 **Сингх, Б.** Обезвоживание флотохвостов на прессе с ситовой лентой / Б. Сингх, В. Эрдман // *Глюкауф*. – 1978. – Т. 114, № 7. – С. 25-30.

- 181 **Simonis, B.** Die Entwässerung von Feinstkomschlammen in der Steinkohlenaufbereitung mittels Siebbandpressen / B. Simonis, P. Eustachio // Aufbereitungs-Technik. – 1982. – Bd.23, № 6. – S. 287-294.
- 182 **Austin, E. P.** The filter belt press – application and design / E.P. Austin // Filtration and Separation. – 1978. – V. 15, № 4. – P. 320-331.
- 183 **Григорюк, О. Е.** Исследование технологии подготовки флокулированных тонкодисперсных продуктов обогащения к обезвоживанию на ленточных фильтр-прессах: дис. ... канд. техн. наук / О.Е. Григорюк. – Люберцы, 1989. – 177 с.
- 184 **Badgular, M. N.** An analysis of belt filter press dewatering mechanism / M.N. Badgular, S.-H. Chiang // Filtration and Separation. – 1989. – V. 25, № 5. – P. 364-367.
- 185 **Riemenschneider, H.** Entfeuchten durch Pressen und Scheren / H. Riemenschneider, C. Alt // Aufbereitungs-Technik. – 1984. – Bd. 25, № 5. – S. 275-285.
- 186 **Gale, R. S.** Capillary suction method for determination of the filtration properties of a solid/liquid suspension / R.S. Gale, R.C. Baskerville // Chemistry and Industry. – 1967, № 9. – P. 355.
- 187 **Sawalha, O.** Capillary Suction Time (CST) Test: Developments in testing methodology and reliability of results: PhD Thesis / Ola Sawalha / The University of Edinburgh, 2010. – 265 P.
- 188 Патент РФ № 2165896 / Способ определения условий введения флокулянта / Никольский А.А. – Опубликовано 27.04.2001.
- 189 **Небера, В. П.** Селективная флокуляция. Основы теории и практики / В.П. Небера, И.М. Алабян // Итоги науки и техники. Серия "Обогащение полезных ископаемых". – М.: ВИНТИ, 1989, Т. 23. Техника и технология переработки минерального сырья. – С. 3-80.
- 190 **Аренс, В. Ж.** Физико-химическая геотехнология / В.Ж. Аренс, О.М. Гридин, Е.В. Крейнин, В.П. Небера, М.И. Фазлуллин, А.С. Хрулёв, Г.Х. Хчян. – М.: МГГУ, 2012. – 201 с.

- 191 **Рубинштейн, Ю. Б.** Обоснование применения полиакриламидных флокулянтов для селективного разделения угольных шламов / Ю.Б. Рубинштейн Ю.Б., О.В. Яровая, Г.Ю. Гольберг, В.И. Новак // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2011, № 2. – С. 97-102.
- 192 **Ребиндер, П. А.** О формах связи воды с материалом в процессе сушки / П.А. Ребиндер / Всесоюзное совещание по интенсивности процессов и улучшение качества материалов при сушке в основных отраслях промышленности и сельского хозяйства. – М.: Профиздат, 1958. – С.14.
- 193 **Алыков, Н. М.** Изучение характеристик водных растворов флокулянтов серии АК-631 вискозиметрическим методом / Н.М. Алыков, Е.Ю. Шачнева // http://www.rusnauka.com/15_APSN_2011/Chimia/5_87729.doc.htm.
- 194 Руководство к решению примеров и задач по коллоидной химии / Сост.: С Б. Цыренова, Е.И. Чебунина, Ф.П. Балдынова. – Улан-Удэ: Издательство ВСГТУ, 2000. – 85 с.
- 195 **Вигдергауз, В. Е.** Кинетические закономерности механического синерезиса флокул / В.Е. Вигдергауз, Г.Ю. Гольберг // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2012, № 2. – С. 142-149.
- 196 **Гольберг, Г. Ю.** Снижение влажности тонкодисперсных продуктов обогащения углей с помощью механического синерезиса флокул / Г.Ю. Гольберг, В.Е. Вигдергауз, Б.И. Линёв // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2012, № 4. – С. 75-78.
- 197 **Гольберг, Г. Ю.** Теоретическое и экспериментальное обоснование ресурсосберегающей технологии снижения влажности тонкодисперсных продуктов обогащения / Г.Ю. Гольберг, В.Е. Вигдергауз // Материалы международного совещания "Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения 2011)". – Екатеринбург: Форт-Диалог-Исеть, 2011. – С. 224-227.
- 198 **Басниев, К. С.** Подземная гидромеханика: Учебник для вузов / К.С. Басниев, И.Н. Кочина, В.М. Максимов. – М.: Недра, 1993. – 416 с.

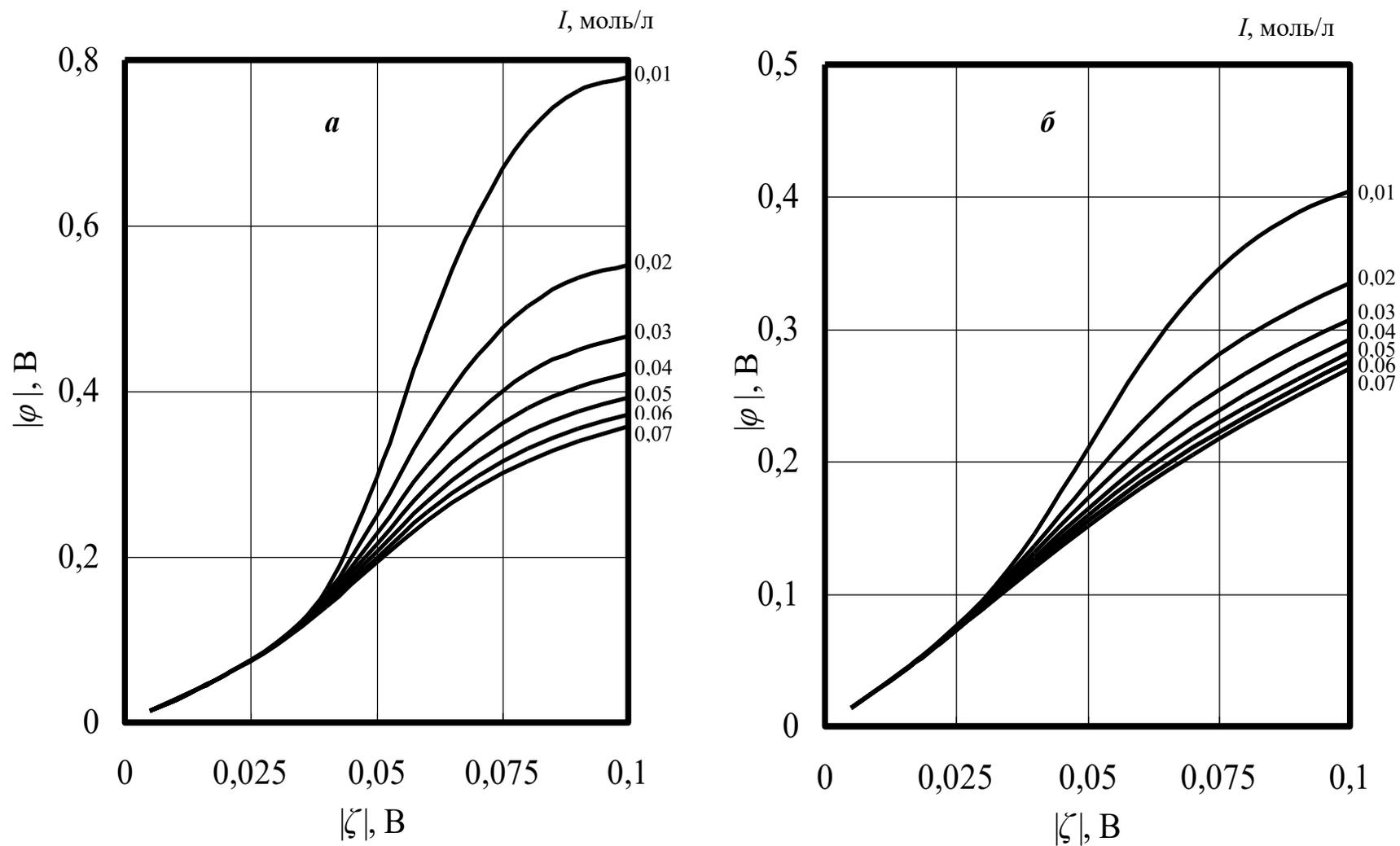
- 199 **Королёв, Л. В.** Плотная упаковка полидисперсных частиц в композитных строительных материалах / Л.В. Королёв, А.П. Лупанов, Ю.М. Придатко // Современные проблемы науки и образования. – 2007, № 6. – С. 109-114.
- 200 **Shubin, V.** Effect of Electrolytes on Adsorption of Cationic Polyacrylamide on Silica: Ellipsometric Study and Theoretical Modeling / V. Shubin, P. Linse // Journal of Physical chemistry. – 1995. – V. 99, № 4. – P. 1285-1291.
- 201 **Shuxun Cui.** Simple Method to Isolate Single Polymer Chains for the Direct Measurement of the Desorption Force / Shuxun Cui, Chuanjun Liu, and Xi Zhang // Nano Letters. – 2003. – V. 3, № 2. – P. 245-248.
- 202 **Hugel, T.** The Study of Molecular Interactions by AFM Force Spectroscopy / Thorsten Hugel, Markus Seitz // Macromolecular Rapid Communications. – 2001. – V. 22, № 13. – P. 989-1016.
- 203 **Haschke, H.** Conformation of a Single Polyacrylamide Molecule Adsorbed onto a Mica Surface Studied with Atomic Force Microscopy / Heiko Haschke, Mervyn J. Miles, Vasileios Koutsos // Macromolecules. – 2004. – V. 37, № 10. – P. 3799-3803.
- 204 **Wei Sun.** Study of Al(OH)₃-Polyacrylamide-Induced Pelleting Flocculation by Single Molecule Force Spectroscopy / Wei Sun, Jun Long, Zhenghe Xu, and Jacob H. Masliyah // Langmuir. – 2008. – V. 24, № 24. – P.14015-14021.
- 205 **Вигдергауз, В. Е.** Механизм деструкции и количественные характеристики прочности флокуляционных структур при сдвиговом воздействии / В.Е. Вигдергауз, Г.Ю. Гольберг // Материалы IX Конгресса обогатителей стран СНГ. – М.: МИСиС, 2013. – С. 136-138.
- 206 **Вигдергауз, В. Е.** Механическая деструкция флокуляционных структур под действием сдвига / В.Е. Вигдергауз, Г.Ю. Гольберг // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2013, № 2. – С. 139-146.
- 207 **Лавриненко, А. А.** Гидродинамический режим течения минеральных суспензий, обеспечивающий сохранность флокуляционных структур / А.А. Лавриненко, Г.Ю. Гольберг // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2019, № 3. С. 106-112.

- 208 ВНТП 3-92. Временные нормы технологического проектирования углеобогачительных фабрик. – М.: Министерства топлива и энергетики РФ, 1992.
- 209 **Severin, B. F.** Laboratory simulation of belt press dewatering: Application of the Darcy equation to gravity drainage / B.F. Severin, H.E. Grethlein // *Water Environment Research*. – 1996. – V. 68, № 3. – P. 359-369.
- 210 **Oliver, J.** Municipal sludge dewatering by belt filter press: effect of operating parameters / J. Oliver, J. Vaxelaire // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2005. – V. 80, № 8. – P. 948-953.
- 211 **Christensen, M. L.** Simulation of sludge dewatering on belt filters / M.L. Christensen, R.R. Petersen, L.B. Jørgensen // *Water Science & Technology*. – 2010. – V. 61. № 12. –P. 3162-3168.
- 212 **Жужиков, В. А.** Фильтрование. Теория и практика разделения суспензий. 4-е изд., перераб. и доп. / В.А. Жужиков. – М.: Химия, 1980. – 400 с.
- 213 **Брук, О. Л.** Фильтрование угольных суспензий / О.Л. Брук. – М.: Недра, 1978. – 271 с.
- 214 **Засядько, А. В.** Особенности флокуляционного кондиционирования суспензий угольных флотационных концентратов при их обработке на ленточных фильтр-прессах: дис. ... канд. техн. наук / А.В. Засядько. – Люберцы, 2001. – 127 с.
- 215 <http://www.anton-paar.com/MCR-Rheometer-Series/Rheometer>.
- 216 **Засядько, А. В.** Новые направления в технологиях фильтрационного обезвоживания угольных флотационных концентратов / А.В Засядько, Ф.А. Панфилов, Ю.Н. Бочков, Г.Ю. Гольберг // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2000, № 5. – С. 165-167.
- 217 **Гутин, Ю. В.** Исследование процессов кондиционирования и обезвоживания водо-угольных суспензий на ленточных фильтр-прессах / Ю.В. Гутин, А.В. Засядько, Ф.А. Панфилов, Г.Ю. Гольберг, Е.К. Самойлова // *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. – 2000, № 9. – С. 11-13.

- 218 **Засядько, А. В.** Способ определения эффективности флокуляционного кондиционирования суспензий / А.В. Засядько, Ф.А. Панфилов, Г.Ю. Гольберг // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2003, № 3. – С. 143-144.
- 219 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.
- 220 **Палкин, А. Б.** Исследование гранулометрического состава тонкодисперсных минеральных продуктов / А.Б. Палкин, Г.Ю. Гольберг // Горная промышленность. – 2012, № 3. – С. 81-82.
- 221 **Гольберг, Г. Ю.** Механизм и кинетические особенности флокуляции тонкодисперсных отходов углеобогащения / Г.Ю. Гольберг, А.Б. Палкин, В.Е. Вигдергауз // Обогащение руд. – 2011, № 1. – С. 11-14.
- 222 **Гольберг, Г. Ю.** Кинетические закономерности флокуляции тонкодисперсных продуктов обогащения: два механизма для частиц микронной и субмикронной крупности / Г.Ю. Гольберг, В.Е. Вигдергауз // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2011, № 3. – С. 90-96.
- 223 **Магнус, Я. Р.** Эконометрика. Начальный курс: Учебное пособие. Изд. 6-е, перераб. и доп. / Я.Р. Магнус, П.К. Катышев, А.А. Пересецкий. – М.: Дело, 2004. – 576 С.
- 224 **Новак, В. И.** Исследование селективной флокуляции тонкодисперсных угольных шламов / В.И. Новак, Г.Ю. Гольберг // Вода: химия и экология. – 2010, № 4. – С. 9-13.
- 225 **Kaiser, M.** Enhancement of The Efficiency of Polymeric Flocculants in Dewatering and Clarification / M. Kaiser, H. Latsch // Proceedings of the 12th International Coal Preparation Congress, Cracow, Poland. – 1994. – P. 493-500.
- 226 **Кручинина, Н. Е.** Алюмокремниевые флокулянты-коагулянты в процессах водоподготовки и водоочистки: автореф. дис. ... докт. техн. наук: 03.00.16 / Н.Е. Кручинина. – Иваново, 2007. – 39 с.

- 227 Solid-Liquid Separation. Ed. by L. Svarovsky. 4th edition. – London: Butterworth, 2000. – 554 P.
- 228 **Засядько, А. В.** Опыт эксплуатации ленточных фильтр-прессов на операции обезвоживания концентратов и промпродуктов флотации коксующихся углей ОФ "Нерюнгринская" / А.В. Засядько, Ф.А. Панфилов, Г.Ю. Гольберг // Кокс и химия. – 2000, № 9. – С. 9-11.
- 229 **Zasyadko, A. V.** Dewatering of Flotation Concentrates and Middlings on Belt Press Filters / Zasyadko A.V., Kostromitin A.V., Osadchiy S.A., Lobanov F.I., Panfilov P.F., Golberg G.Yu. // Proc. XV International Coal Preparation Congress and Exhibition. – Beijing: China University of Mining and Technology Press. – 2006. – V. 2. – P. 545-548.
- 230 **Lobanov, F. I.** Enhancement of the Efficiency of Flotation Tailings Dewatering on the Belt Presses using new Combinations of Flocculants and Coagulants / Lobanov F.I., Kanev N.I, Golberg G.Yu., Panfilov P.F. // Proc. XV International Coal Preparation Congress and Exhibition. – Beijing: China University of Mining and Technology Press. – 2006. – V. 2. – P. 537-544.
- 231 Проведение промышленных испытаний новых флокулянтов и разработка рекомендаций по повышению эффективности работы фильтровального отделения ЦОФ "Печорская": Отчёт о НИР / договор № 92/175 от 17.05.2004 г. с ЦОФ "Печорская", № ГР 01200504874, Инв. № 02200503969. Научн. рук. И.Х. Дебердеев. – Люберцы, 2005.
- 232 **Пат. 5993670 США, МПК⁷ С 02 F 11/14.** Apparatus For Admixing Of A Flocculant To A Sludge Stream And Use Of The Apparatus / Joachim Friedrich Knauer (ФРГ); заявитель и патентообладатель J.F. Knauer (ФРГ); заявл. 08.10.1997; опубл. 30.11.1999.

ПРИЛОЖЕНИЯ



a – для NaCl; *b* – для Na_2SO_4

Рисунок П1 – Номограммы для определения абсолютной величины φ -потенциала при различных значениях ионной силы дисперсионной среды I

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

РАСЧЁТЫ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МИНЕРАЛОВ И ФЛОКУЛЯНТОВ ПО РАСШИРЕННОЙ ТЕОРИИ ДЛФО

В настоящем приложении приведены результаты расчётов потенциальной энергии взаимодействия различных минералов с анионоактивными флокулянтами. При этом были использованы исходные данные из таблицы 1.1 для следующих условий взаимодействия:

- наилучшие, характеризующиеся максимальным притяжением частицы и полимера;
- наихудшие, для которых притяжение минимально, а отталкивание, соответственно, максимально;
- средние, для которых значения параметров, характеризующих поверхностные свойства, являются средними арифметическими параметров для наилучших и наихудших условий;
- промежуточные, соответствующие взаимодействию с образованием потенциального барьера высотой $10 kT$.

1) Уголь.

а) Наилучшие условия: $r=5 \cdot 10^{-6}$ м; $\zeta=-5 \cdot 10^{-3}$ В, $|\varphi|=1,4 \cdot 10^{-2}$ В; $A^*=5,2 \cdot 10^{-20}$ Дж; $K_H=3,3 \cdot 10^{-20}$ Дж; $I=0,07$ моль/л;

флокулянт: $\nu=0,05$; $M_\Phi=10^7$ кг/кмоль.

б) Средние условия: $r=2,8 \cdot 10^{-5}$ м; $\zeta=-2,5 \cdot 10^{-2}$ В, $|\varphi|=7,5 \cdot 10^{-2}$ В; $A^*=5,1 \cdot 10^{-20}$ Дж;

$K_H=2,3 \cdot 10^{-20}$ Дж; $I=0,04$ моль/л;

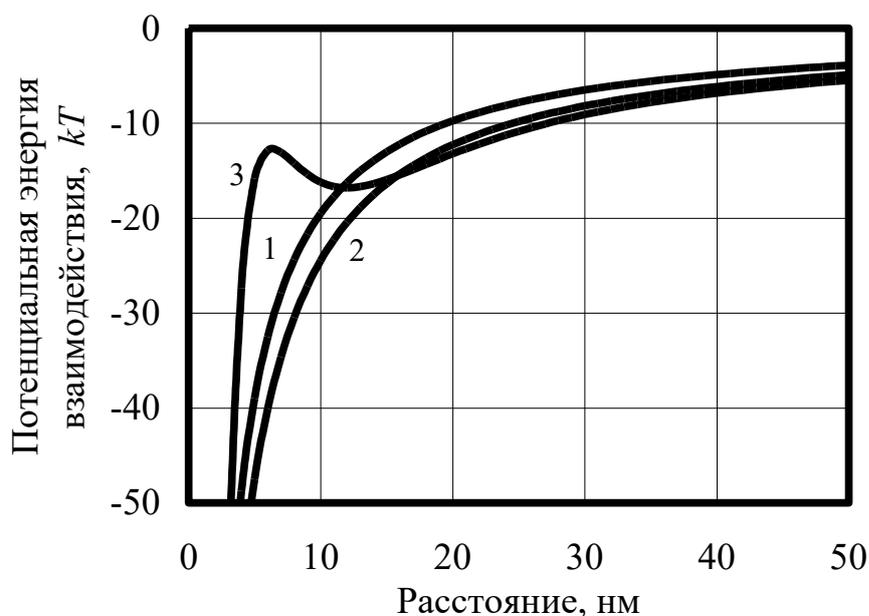
флокулянт: $\nu=0,05$; $M_\Phi=10^7$ кг/кмоль.

в) Наихудшие условия: $r=5 \cdot 10^{-5}$ м; $\zeta=-4,5 \cdot 10^{-2}$ В, $|\varphi|=2,2 \cdot 10^{-1}$ В; $A^*=5,0 \cdot 10^{-20}$ Дж;

$K_H=1,4 \cdot 10^{-20}$ Дж; $I=0,01$ моль/л;

флокулянт: $\nu=0,8$; $M_\Phi=2,5 \cdot 10^7$ кг/кмоль.

Расчётные данные приведены на рисунке П2.



1 – наилучшие условия; 2 – средние условия; 3 – наихудшие условия

Рисунок П2 – Потенциальные кривые взаимодействия угольных частиц с анионоактивными флокулянтами

Как видно на рисунке П2, все кривые находятся в области отрицательных значений энергии. Максимум есть только на кривой для наихудших условий. Таким образом, при всех условиях для углей взаимодействие с флокулянтами происходит беспрепятственно.

2) Сульфидные минералы.

а) Наилучшие условия: $r=5 \cdot 10^{-6}$ м; $\zeta=-5 \cdot 10^{-3}$ В, $|\varphi|=1,4 \cdot 10^{-2}$ В; $A^*=1,0 \cdot 10^{-19}$ Дж; $K_H=7,3 \cdot 10^{-19}$ Дж; $I=0,07$ моль/л;

флокулянт: $\nu=0,05$; $M_\Phi=10^7$ кг/кмоль.

б) Средние условия: $r=2,7 \cdot 10^{-5}$ м; $\zeta=-2,8 \cdot 10^{-2}$ В, $|\varphi|=9,0 \cdot 10^{-2}$ В; $A^*=7,0 \cdot 10^{-20}$ Дж;

$K_H=9,0 \cdot 10^{-20}$ Дж; $I=0,04$ моль/л;

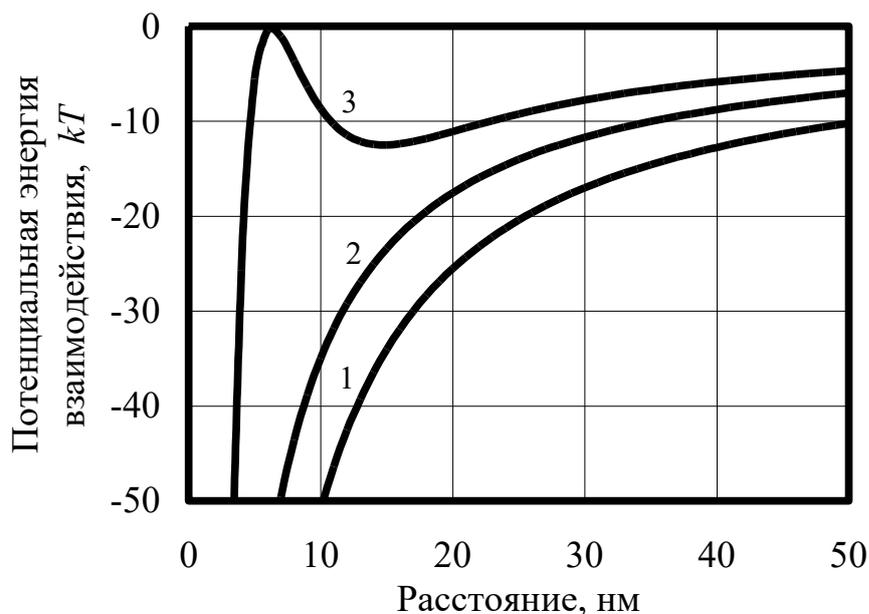
флокулянт: $\nu=0,05$; $M_\Phi=107$ кг/кмоль.

в) Наихудшие условия: $r=5 \cdot 10^{-5}$ м; $\zeta=-5,0 \cdot 10^{-2}$ В, $|\varphi|=3,0 \cdot 10^{-1}$ В; $A^*=4,0 \cdot 10^{-20}$ Дж;

$K_H=8,0 \cdot 10^{-21}$ Дж; $I=0,01$ моль/л;

флокулянт: $\nu=0,8$; $M_\Phi=2,5 \cdot 10^7$ кг/кмоль.

Расчётные данные приведены на рисунке П3.



1 – наилучшие условия; 2 – средние условия; 3 – наихудшие условия

Рисунок П3 – Потенциальные кривые взаимодействия частиц сульфидных минералов с анионоактивными флокулянтами

На рисунке П3 видно, что все кривые лежат в области отрицательных значений потенциальной энергии. Только кривая для наихудших условий имеет максимум (значение энергии составляет примерно $-0,5 kT$). Таким образом, при всех условиях для сульфидных минералов взаимодействие с флокулянтами происходит беспрепятственно.

3) Оксиды железа: магнетит и гематит.

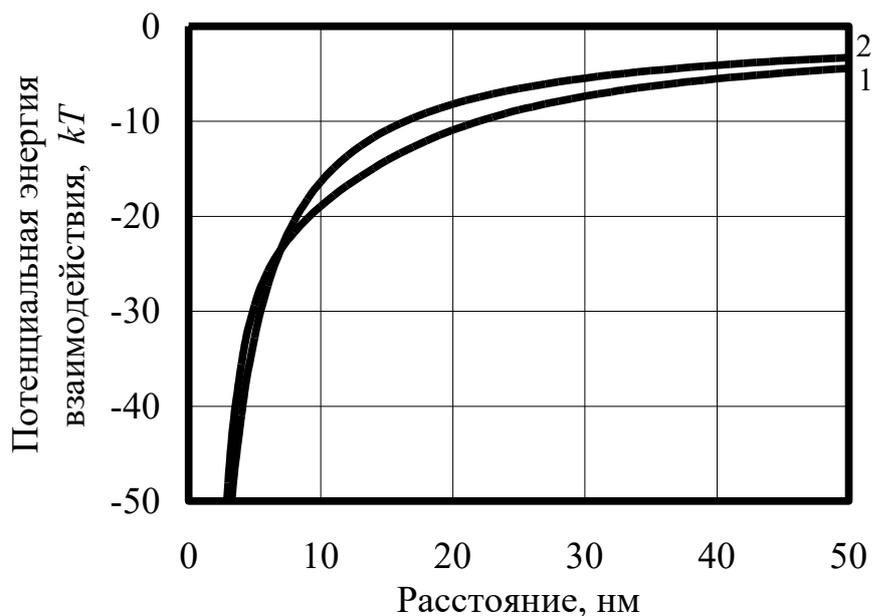
а) Наилучшие условия: $r=5 \cdot 10^{-6}$ м; $\zeta=-5 \cdot 10^{-3}$ В, $|\varphi|=1,4 \cdot 10^{-2}$ В; $A^*=3,9 \cdot 10^{-20}$ Дж; $K_H=2,1 \cdot 10^{-20}$ Дж; $I=0,07$ моль/л;

флокулянт: $\nu=0,05$; $M_\Phi=10^7$ кг/кмоль.

б) Наихудшие условия: $r=5 \cdot 10^{-5}$ м; $\zeta=-2,0 \cdot 10^{-2}$ В, $|\varphi|=5,9 \cdot 10^{-2}$ В; $A^*=3,3 \cdot 10^{-20}$ Дж; $K_H=9,0 \cdot 10^{-21}$ Дж; $I=0,01$ моль/л;

флокулянт: $\nu=0,8$; $M_\Phi=2,5 \cdot 10^7$ кг/кмоль.

Расчётные данные приведены на рисунке П4.



1 – наилучшие условия; 2 – наихудшие условия

Рисунок П4 – Потенциальные кривые взаимодействия частиц железорудных минералов с анионоактивными флокулянтами

Как видно на рисунке П3, кривые для всех условий расположены в области отрицательных значений потенциальной энергии. Поскольку значения параметров, характеризующих поверхностные свойства этих минералов, находятся в сравнительно узких интервалах, то кривые (1) и (2) расположены близко друг к другу. Таким образом, магнетит и гематит взаимодействуют с анионоактивными флокулянтами беспрепятственно.

4) Кальцит, флюорит, апатит.

а) Наилучшие условия: $r=5 \cdot 10^{-6}$ м; $\zeta=-5 \cdot 10^{-3}$ В, $|\varphi|=1,4 \cdot 10^{-2}$ В; $A^*=3,5 \cdot 10^{-20}$ Дж; $K_H=6,1 \cdot 10^{-20}$ Дж; $I=0,07$ моль/л;

флокулянт: $\nu=0,05$; $M_\Phi=10^7$ кг/кмоль.

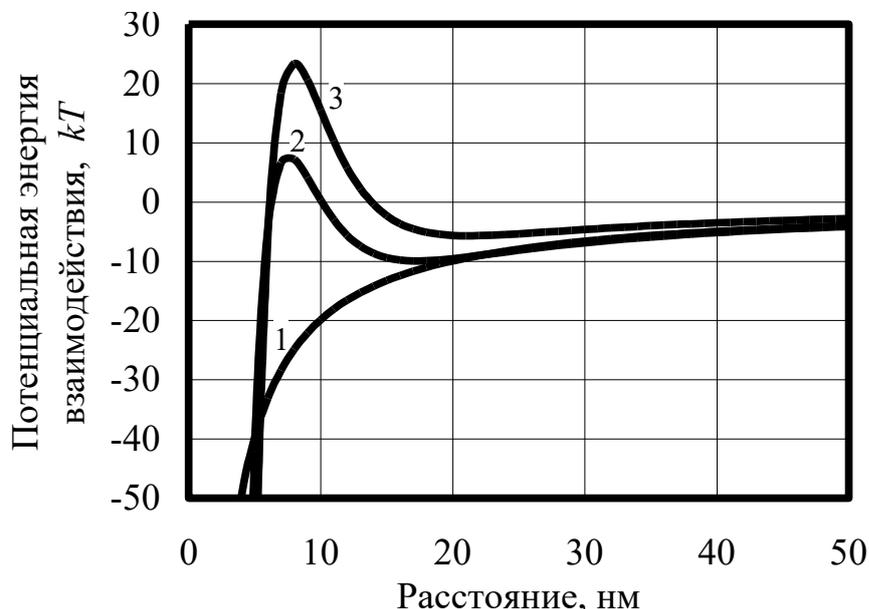
б) Промежуточные условия: $r=2,7 \cdot 10^{-5}$ м; $\zeta=-7,5 \cdot 10^{-2}$ В, $|\varphi|=6,3 \cdot 10^{-1}$ В; $A^*=2,0 \cdot 10^{-20}$ Дж;

$K_H=3,0 \cdot 10^{-20}$ Дж; $I=0,011$ моль/л;

флокулянт: $\nu=0,8$; $M_\Phi=2,0 \cdot 10^7$ кг/кмоль.

в) Наихудшие условия: $r=5 \cdot 10^{-5}$ м; $\zeta=-8,0 \cdot 10^{-2}$ В, $|\phi|=7,1 \cdot 10^{-1}$ В; $A^*=1,3 \cdot 10^{-20}$ Дж;
 $K_H=4,0 \cdot 10^{-21}$ Дж; $I=0,01$ моль/л;
 флокулянт: $\nu=0,8$; $M_\phi=2,5 \cdot 10^7$ кг/кмоль.

Расчётные данные приведены на рисунке П5.



1 – наилучшие условия; 2 – промежуточные условия; 3 – наихудшие условия

Рисунок П5 – Потенциальные кривые взаимодействия частиц кальцита, флюорита, апатита с анионоактивными флокулянтами

На рисунке П5 видно, что потенциальный барьер, препятствующий взаимодействию частиц рассматриваемых минералов с сильными анионоактивными флокулянтами, имеющими долю отрицательно заряженных групп не менее 80 %, возникает только в дисперсионной среде с относительно низкой ионной силой (не более 0,011 моль/л) при значениях ζ ниже -75 мВ. В остальных случаях взаимодействие не затруднено.

5) Кварц и глины.

а) Наилучшие условия: $r=5 \cdot 10^{-6}$ м; $\zeta=-5 \cdot 10^{-3}$ В, $|\phi|=1,4 \cdot 10^{-2}$ В; $A^*=1,0 \cdot 10^{-19}$ Дж;
 $K_H=9,4 \cdot 10^{-21}$ Дж; $I=0,07$ моль/л;
 флокулянт: $\nu=0,05$; $M_\phi=10^7$ кг/кмоль.

б) Промежуточные условия:

- (i): $r=2,0 \cdot 10^{-5}$ м; $\zeta=-8,5 \cdot 10^{-2}$ В, $|\phi|=6,0 \cdot 10^{-1}$ В; $A^*=3,0 \cdot 10^{-21}$ Дж;

$K_H=2,7 \cdot 10^{-21}$ Дж; $I=0,016$ моль/л;

флокулянт: $\nu=0,6$; $M_\Phi=2,0 \cdot 10^7$ кг/кмоль;

- (ii): $r=2,0 \cdot 10^{-5}$ м; $\zeta=-3,0 \cdot 10^{-2}$ В; $|\phi|=1,6 \cdot 10^{-1}$ В; $A^*=3,0 \cdot 10^{-21}$ Дж;

$K_H=2,7 \cdot 10^{-21}$ Дж; $I=0,02$ моль/л;

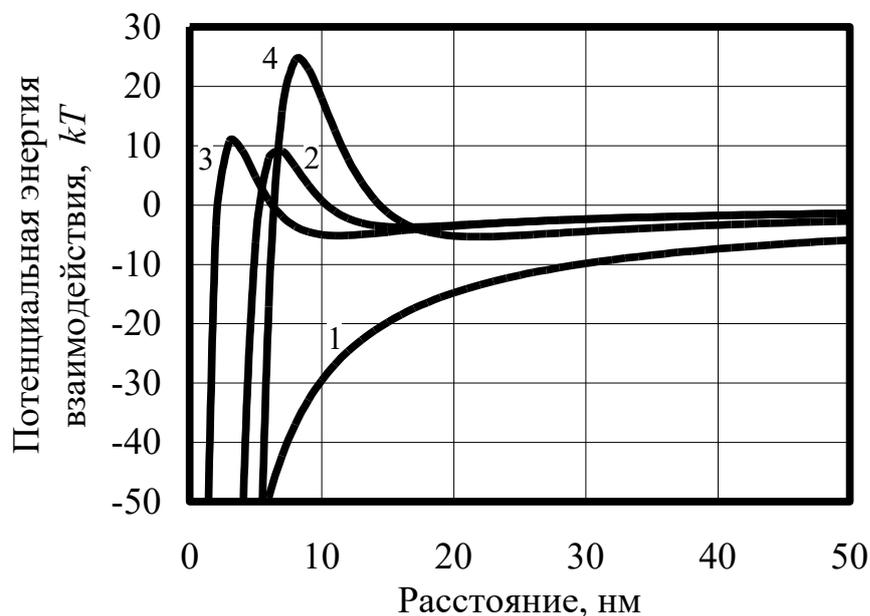
флокулянт: $\nu=0,8$; $M_\Phi=2,0 \cdot 10^7$ кг/кмоль.

в) Наихудшие условия: $r=5 \cdot 10^{-5}$ м; $\zeta=-1,0 \cdot 10^{-1}$ В; $|\phi|=7,1 \cdot 10^{-1}$ В; $A^*=2,0 \cdot 10^{-21}$ Дж;

$K_H=2,7 \cdot 10^{-21}$ Дж; $I=0,01$ моль/л;

флокулянт: $\nu=0,8$; $M_\Phi=2,5 \cdot 10^7$ кг/кмоль.

Результаты расчётов приведены на рисунке Пб.



1 – наилучшие условия; 2 – промежуточные условия (i);

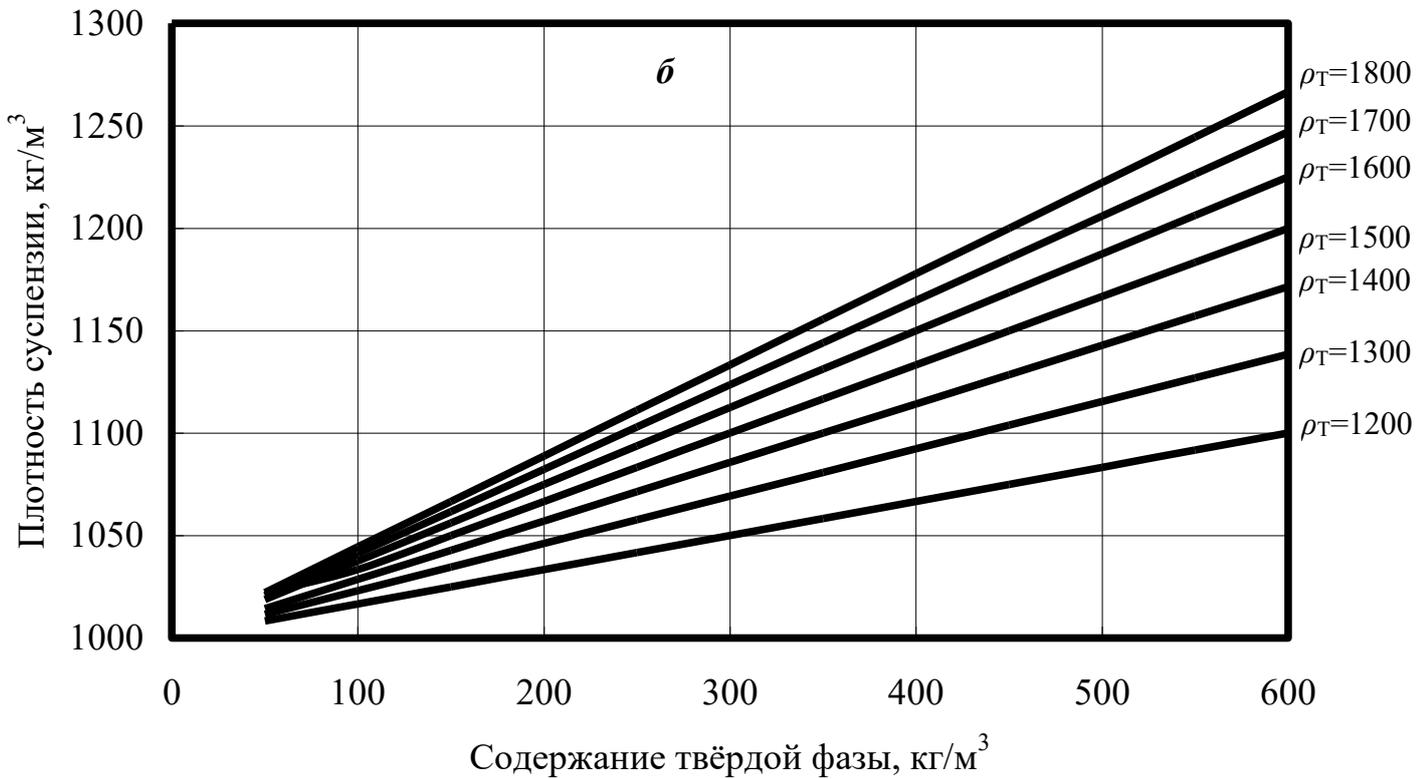
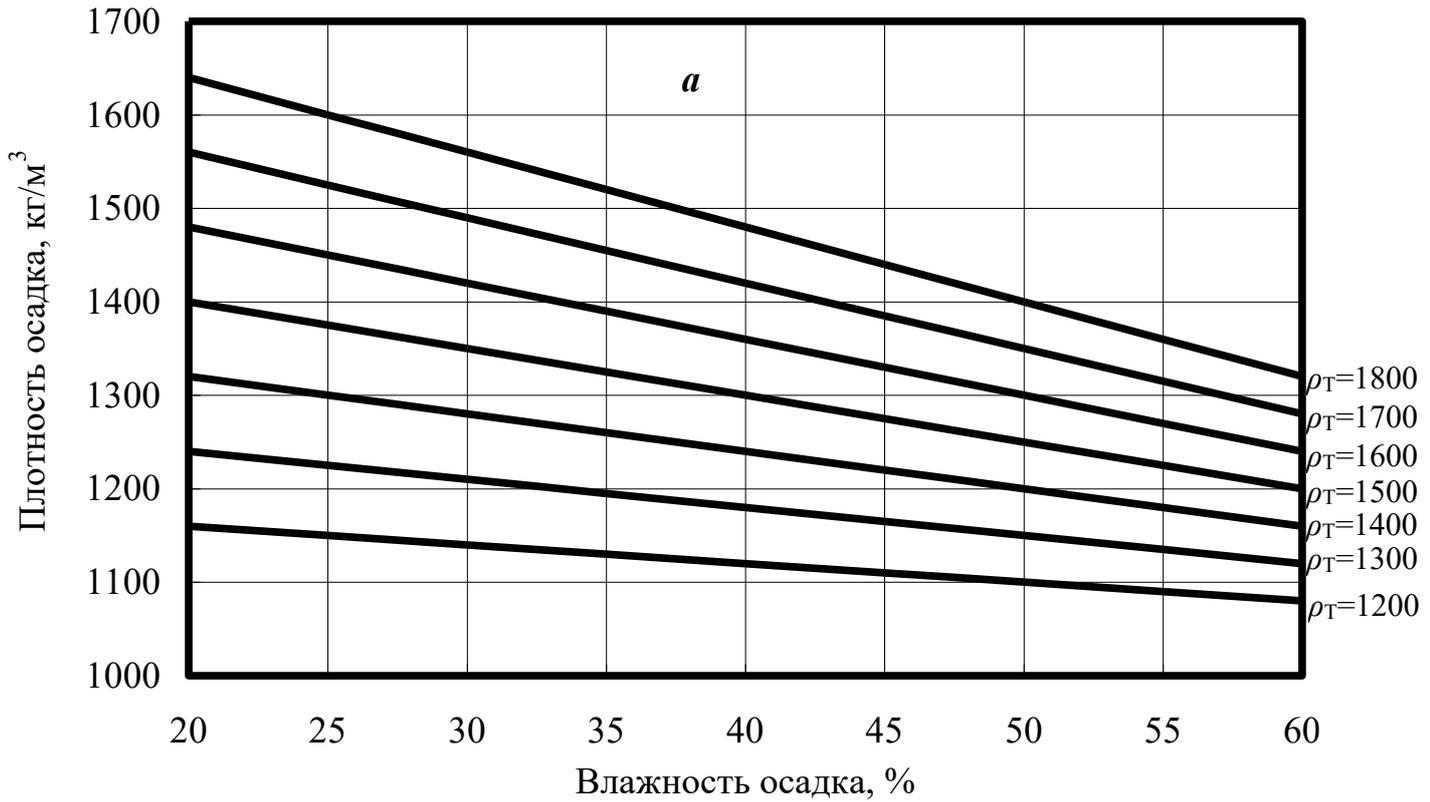
3 – промежуточные условия (ii); 4 – худшие условия

Рисунок Пб – Потенциальные кривые взаимодействия частиц кварца и глинистых минералов с анионоактивными флокулянтами

На рисунке Пб видно, что при наилучших условиях потенциальный барьер отсутствует, и кривая целиком расположена в области отрицательных значений потенциальной энергии взаимодействия. Для худших условий характерно наличие потенциального барьера высотой примерно $24kT$. Другими словами, взаимодействие затруднено. Потенциальный барьер высотой не менее $10kT$

(абсцисса – около 7 нм) имеет место при взаимодействии частиц с ζ ниже -85 мВ и высокомолекулярных анионоактивных флокулянтов, доля отрицательно заряженных групп которых не менее 60 %, в дисперсионной среде с ионной силой менее 0,016 моль/л. Для флокулянтов с долей отрицательно заряженных групп 80 % потенциальный барьер с той же высотой $10kT$ и абсциссой 3 нм возникает при взаимодействиях с частицами, имеющими ζ ниже -30 мВ в среде с ионной силой не более 0,02 моль/л.

ПРИЛОЖЕНИЕ В



a – плотность осадка; *б* – плотность суспензии

Рисунок П7 – Номограммы для расчёта плотности суспензий и осадков продуктов обогащения углей при различных значениях плотности твёрдой фазы ρ_{T}

ПРИЛОЖЕНИЕ Г



УТВЕРЖДАЮ:

Главный инженер
ОФ "Нерjüngриñская"

А.В. Костромитин

февраля 2001 г.

АКТ

внедрения технологии флокуляционного кондиционирования и обезвоживания угольных флотационных концентрата и промежуточного продукта ОФ "Нерjüngриñская" на ленточных фильтр-прессах

г. Нерjüngри

" " февраля 2001 г.

Комиссия в составе:

от ОФ "Нерjüngриñская"

Зам.директора по производству

Сторчак И.В.

Зам. директора по кап.строительству и реконстр.

Харьковский В.А.

Зам. главного инженера по технологии

Осадчий С.А.

Начальник цеха обогащения

Сергеев С.Г.

Зам. начальника цеха по технологии

Мантров А.В.

от ИОТГ

Зав. сектором

Муклакова А.Н.

Гл. специалист

Дудникова Л.Н.

Зав. сектором

Гольберг Г.Ю.

Составила настоящий акт в том, что на ОФ "Нерjüngриñская" внедрена технология флокуляционного кондиционирования и обезвоживания угольных флотационных концентрата и промежуточного продукта на ленточных фильтр-прессах "Эймко".

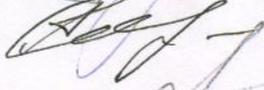
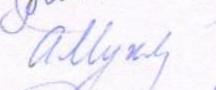
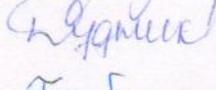
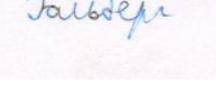
Основные полученные результаты:

Производительность по твердому, т/ч	-до 16
Скорость движения лент, м/ч	-1260
Содержание твердого в питании, кг/м ³	- 200 ÷ 220
Расход флокулянтов "Праестол", г/т:	
- анионактивного 2510	- 100 ÷ 150
- катионактивного 650 ВС	- 75 ÷ 110
- суммарный	- 175 ÷ 260
Толщина обезвоженного осадка, мм:	- 6,0 ÷ 9,0
Влажность обезвоженного осадка, %	-30,5 ÷ 32,0
Содержание твердого в фильтрате, кг/м ³	-10 ÷ 15

Комиссия рекомендует:

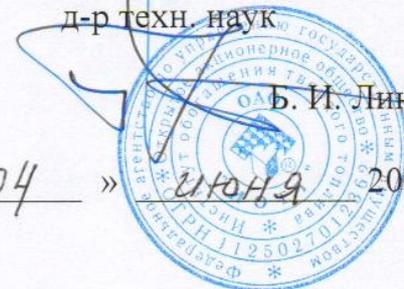
- разработать комплексную систему автоматизации и управления процессами флокуляционного кондиционирования и обезвоживания указанных продуктов на ленточных фильтр-прессах;
- продолжить эксплуатацию ленточных фильтр-прессов;
- распространить опыт эксплуатации на операцию обезвоживания отходов флотации.

Подписи:

	Сторчак И.В.
	Харьковский В.А.
	Осадчий С.А.
	Сергеев С.Г.
	Мантров А.В.
	Муклакова А.Н.
	Дудникова Л.Н.
	Гольберг Г.Ю.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

УТВЕРЖДАЮ:
Генеральный директор
д-р техн. наук



« 04 » июня 2013 г.

СПРАВКА

об участии канд. техн. наук Гольберга Г.Ю. в научно-исследовательских работах ОАО «Институт обогащения твёрдого топлива» (ИОТТ) по тематике «Совершенствование технологий сгущения и обезвоживания тонкодисперсных продуктов обогащения углей с применением флокулянтов»

Институт, в рамках основных направлений своей деятельности, выполняет прикладные исследования по широкому спектру проблем в области техники и технологии обогащения и облагораживания углей, а также усовершенствования производственно-технологических процессов на обогатительных фабриках угольной отрасли.

В рамках этого научно-технического направления активное участие с 1987 года принимает сотрудник института выпускник Московского химико-технологического института им.Д.И. Менделеева (специальность – «Химическая технология твёрдого топлива») Гольберг Г.Ю.

В 1994 году Гольбергом Г.Ю. успешно защищена диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук на тему «Исследование технологии обезвоживания угольных флотоконцентратов фильтрованием и разработка методов их оптимизации по критерию экономичности» (специальность 25.00.13 «Обогащение полезных ископаемых»). В этот период Гольберг Г.Ю. принимал участие в разработке нового фильтровального оборудования: фильтра непрерывного действия под давлением ФНД-150, фильтр-пресса ФПКМ-1, ленточного вакуум-фильтра ЛВФс-15, нового типоразмерного ряда дисковых вакуум-фильтров.

С 2001 по 2010 год канд. техн. наук Гольберг Г.Ю. занимал должность заведующего сектором «Водно-шламовые процессы».

В 2010 году по рекомендации ИОТТ поступил в докторантуру при УРАН «Институт проблем комплексного освоения недр» РАН по специальности «Обогащение полезных ископаемых», продолжая работать в ИОТТ в статусе совместителя.

Утверждённая тема диссертационной работы Гольберга Г.Ю. на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 25.00.13 «Обогащение полезных ископаемых» «Теоретическое и экспериментальное обоснование управления свойствами флокуляционных структур тонкодисперсных продуктов обогащения».

В период 1999-2012г.г. на основании заказов ряда углеобогащительных фабрик России и заключённых тематических договоров ИОТТ велись системные работы по актуальной тематике совершенствования технологий сгущения и обезвоживания тонкодисперсных продуктов обогащения углей с применением флокулянтов.

По инициативе ОФ «Нерюнгринская», с учётом специфики исходного сырья, велись работы по замене в операциях обезвоживания угольных флотационных концентратов дисковых вакуум-фильтров на ленточные вакуум-фильтры, с целью снижения влажности концентрата, повышения производительности фильтрования и унификации типов фильтровального оборудования на ОФ.

Лабораторные эксперименты по флокуляционному кондиционированию и обезвоживанию продуктов флотации с подбором эффективного сочетания флокулянтов и разработкой рекомендаций, выполненных в ИОТТ канд.техн.наук Гольбергом Г.Ю. приведены в отчётах:

- по теме № 1392079000 "Разработка и участие в освоении новой технологии сгущения и обезвоживания продуктов флотации на ОФ «Нерюнгринская»" № гос. регистрации 01200119031, Люберцы, 1999;
- по договору № 92-112 "Комплексное опробование и анализ основных технологических процессов ОФ «Нерюнгринская»", № гос. регистрации 01200119022, Люберцы, 2002;

- по договору № 92-148-307 "Повышение эффективности флокуляционного кондиционирования и обезвоживания продуктов флотации ОФ «Нерюнгринская» на ленточных фильтр-прессах", № гос. регистрации 01200313794, Люберцы, 2003.

Канд. техн. наук Гольберг Г.Ю. по этой работе в соавторстве получено 2 патента РФ и опубликовано 5 научных статей:

1. 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.

2. Патент РФ № 2165900 / Способ обезвоживании суспензий / Хартан Х. Г., Лобанов Ф.И., Засядько А.В., Глухих С.Г., Гольберг Г.Ю., Панфилов Ф.А. Опубликовано: 27.04.2001.

3. 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.

4. Гутин Ю.В., Засядько А.В., Панфилов Ф.А., Гольберг Г.Ю., Самойлова Е.К. Исследование процессов кондиционирования и обезвоживания водоугольных суспензий на ленточных фильтр-прессах // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2000, № 9. – С. 11-13.

5. 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.

6. Засядько А.В., Панфилов Ф.А., Гольберг Г.Ю. Обезвоживание тонких угольных шламов и концентратов // Материалы III Конгресса обогатителей стран СНГ. – М.: Альтекс, 2001.- С.119-120.

7. Засядько А.В., Панфилов Ф.А., Гольберг Г.Ю. Способ определения эффективности флокуляционного кондиционирования суспензий // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2003, № 3. – С. 143-144.

На ЦОФ «Печорская» в период 2004-2005 гг. ИОТТ был выполнен комплекс мероприятий по совершенствованию технологии обезвоживания отходов флотации на ленточных фильтр-прессах, по результатам лабораторных исследований, выполненных при участии к.т.н. Г.Ю.Гольберга.

Результаты данной работы приведены в отчёте по договору № 92-175 «Проведение промышленных испытаний новых флокулянтов и разработка рекомендаций по повышению эффективности работы фильтровального отделения ЦОФ «Печорская», Люберцы, 2006.

Канд. техн. наук Гольбергом Г.Ю. по этой работе в соавторстве получен патент РФ и опубликовано 3 статьи и два доклада на XV Международном Конгрессе по обогащению углей:

1. Патент РФ № 2238245 / Способ обезвоживания суспензий 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.

2. 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.

3. Гольберг Г.Ю. Физико-химические проблемы флокуляции тонкодисперсных продуктов обогащения углей // Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2006, № 1. - С. 2-4.

4. Лобанов Ф.И., Канев Н.И., Легуенко В.А., Гольберг Г.Ю., Панфилов П.Ф. Повышение эффективности сгущения и обезвоживания отходов флотации углей при помощи новых комбинаций коагулянтов и флокулянтов концентратов // Материалы VI Конгресса обогатителей стран СНГ. -М.: Альтекс, 2007. -Т. 1.-С. 119-120.

5. 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.

6. 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.

Институтом ИОТТ с участием канд.техн.наук Гольберга Г.Ю. в лабораторных условиях выполнена экспериментальная проверка и подтверждена правомочность применения технологии обогащения шлама ОФ ш. «Распадская» селективной флокуляцией с учетом специфики исходного сырья, перерабатываемого на фабрике.

По этой работе канд.техн.наук Гольбергом Г.Ю. в соавторстве опубликована статья:

Новак В.И., Гольберг Г.Ю. Исследование селективной флокуляции тонкодисперсных угольных шламов // Вода: химия и экология. – 2010, № 4. – С. 9-13.

Директор по научной работе,
профессор, д.т.н.

Ю.Б. Рубинштейн

Первый заместитель генерального
директора – технический директор,
к.т.н.

Ф.А. Панфилов

Учёный секретарь, с.н.с., к.т.н.

М.В. Давыдов

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

УТВЕРЖДАЮ:



Главный инженер

ОФ «Нерюнгринская»

А.М. Колесников

«25» сентября_ 2019 г.

СПРАВКА

об использовании технологии обезвоживания на ленточных фильтр-прессах концентрата и промежуточного продукта флотации углей ОФ "Нерюнгринская"

По состоянию на 2019 г. на ОФ "Нерюнгринская" действует технология обезвоживания суспензий концентрата и промежуточного продукта флотации углей на ленточных фильтр-прессах. Разработка настоящей технологии была обусловлена необходимостью уменьшения энергозатрат и сокращения неоправданных потерь угольных частиц при фильтровании. Работы велись совместно специалистами ОФ "Нерюнгринская" и ИОТТ, в том числе к.т.н. Г.Ю. Гольбергом. Им были выполнены теоретические и лабораторные экспериментальные исследования по обезвоживанию суспензий концентрата и промежуточного продукта флотации углей дренированием и механическим отжимом. Полученные результаты исследований по реагентному режиму, производительности фильтров и влажности обезвоженных осадков были подтверждены данными промышленных испытаний ленточных фильтр-прессов на ОФ "Нерюнгринская". Названная технология была разработана в 1999-2001 гг., внедрена в феврале 2001 г. (что было оформлено соответствующим двусторонним актом) и совершенствовалась в течение 2001-2005 гг.

В результате внедрения указанной технологии по сравнению с ранее действовавшей технологией обезвоживания продуктов флотации на дисковых вакуум-фильтрах при примерно одинаковой степени обезвоживания осадков было достигнуто уменьшение потерь концентрата с фильтратом примерно на 13-15 % (от операции). При этом снижение содержания твёрдого в фильтрате примерно в 10 раз обусловило возможность направления последнего непосредственно в линию оборотного водоснабжения фабрики, а не на повторную флотацию. Также были снижены эксплуатационные затраты, прежде всего на электроэнергию.

Настоящая справка дана для предоставления в диссертационный совет Д 002.074.01.

Заместитель главного
инженера по технологии

А.Ю. Киселев