

В. С. Каминский, М. Б. Барбин, Л. Ф. Долина,  
К. И. Сафронова, М. С. Соколова.

## **ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ**

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ  
ОБЕЗВОЖИВАНИЯ

УДК 622.744

Интенсификация процессов обезвоживания/В. С. Каминский, М. Б. Барбин, Л. Ф. Долина и др.—М., Недра, 1982. 224 с.

В книге изложены научные основы и практические данные по физико-химическим методам интенсификации процессов обезвоживания угольных и рудных концентратов, а также кварцевого песка и других продуктов с применением низкомолекулярных ПАВ, водорастворимых полимеров и продуктов нефтяного происхождения. Рассмотрено влияние на процесс флотации остаточного содержания в оборотной воде применяемых при обезвоживании реагентов. Описаны методы удаления низкомолекулярных ПАВ, а также водорастворимых полимеров из оборотных и сточных вод.

Книга предназначена для инженерно-технических работников обогатительных фабрик угольной промышленности, черной и цветной металлургии и научно-исследовательских институтов. Она может быть полезна преподавателям и студентам горных вузов и учащимся горных техникумов.

Табл. 59, ил. 58, список лит.— 195 назв.

Авторы: В. С. Каминский, М. Б. Барбин, Л. Ф. Долина, К. И. Сафронова, М. С. Соколова.



МОСКВА «НЕДРА» 1982

Рецензент д-р техн. наук, проф. В. А. Глембоцкий (Иркутский политехнический институт).

*Витольд Савельевич Каминский*

*Михаил Борисович Барбин*

*Леонид Федорович Долина и др.*

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ

Редактор издательства В. П. Куник

Переплет художника А.А. Зубченко

Художественный редактор О. Н. Зайцева

Технический редактор Н.С. Гришанова

Корректор В. И. Ионкина

ИБ № 1269

Сдано в набор 21.10.81. Подписано в печать 18.01.82. Т-02721. формат 60X90. Бумага типогр. № 2. Гарнитура «Литературная». Печать высокая. Усл. печ. л. Н,0. Усл. кр.-отт. 14,0. Уч.-изд. л. 16,18. Тираж ИЗО экз. Заказ 317/6668-11. Цена 1 р. 20 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19

Ленинградская типография № 8 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 190000, г. Ленинград, Прачечный переулок, 6.

Подписное БЗ—27—130—1980 © Издательство «Недра», 1982

## ВВЕДЕНИЕ

В решениях XXVI съезда КПСС отмечается необходимость настойчиво повышать эффективность общественного производства на основе его всесторонней интенсификации и более рационально использовать производственные мощности.

На современных обогатительных фабриках важным звеном технологического процесса является обезвоживание.

Операции обезвоживания мелких продуктов обогащения можно подразделить на три группы: сгущение и обезвоживание под действием гравитационной силы, механическое обезвоживание и термическая сушка. Методы интенсификации этих процессов могут быть различны. В настоящей книге рассматриваются только физико-химические методы интенсификации механических процессов обезвоживания и главным образом процесса фильтрования мелких продуктов обогащения. До недавнего времени в литературе этим процессам уделялось недостаточно внимания. В настоящей работе использованы материалы в основном за последнее десятилетие.

С увеличением степени механизации горных работ повысилось количество добываемой и обогащаемой мелочи. В частности, в угольной промышленности в текущем и ближайшем пятилетиях намечается значительный рост обогащения флотационным методом шламов не только коксующихся, но и энергетических углей, а также антрацитов. Особое значение интенсификация обезвоживания мелких продуктов обогащения имеет для горнорудной и горим химической промышленности, в связи с тем, что глубокому измельчению подвергается практически все исходное сырье, поступающее на переработку методами магнитной сепарации и флотации, с последующим обезвоживанием. В частности, в Криворожском бассейне предполагается широкое развитие флотации железных руд.

В практике обогащения флотация применяется как для обогащения шламов, так и для своевременного удаления тонких илов из оборотной воды, что создает условия замыкания водно-шламовых циклов. Увеличивается количество мелких продуктов обогащения, подвергаемых обезвоживанию.

Обеспечение нормальной работы обогатительных фабрик потребовало расширения отделений обезвоживания и увеличения не только количества обезвоживающего оборудования, но и его типоразмеров, что повлекло за собой значительные капитальные и эксплуатационные затраты. Однако потребность в более производительном оборудовании опережает темпы его создания, что вызывает необходимость изыскания других путей интенсификации процесса обезвоживания.

Значительные перспективы имеют методы физико-химической интенсификации работы существующего оборудования, позволяющие повысить эффективность обезвоживания без значительных капитальных вложений.

Опыт промышленного внедрения реагентов-интенсификаторов на обогатительных фабриках СССР дал положительные результаты. За рубежом реагенты подобного типа используются постоянно. Физико-химический метод интенсификации обезвоживания позволяет наряду с увеличением производительности фильтровального оборудования уменьшить унос твердых частиц с фильтратом и в ряде случаев снизить влажность осадка. Сокращение уноса флотоконцентрата повышает выход товарной продукции и приводит к улучшению технологических показателей процессов обогащения в целом в результате уменьшения степени зашламленности оборотной воды. Таким образом, применение реагентов-интенсификаторов служит одним из существенных факторов в решении проблемы улучшения водно-шламового хозяйства на обогатительных фабриках и предотвращения загрязнения окружающей среды.

В связи с этим как освещение общих теоретических проблем использования реагентов-интенсификаторов обезвоживания мелких продуктов обогащения, так и практические вопросы их применения на обогатительных фабриках угольной промышленности, черной и цветной металлургии приобретают значительный интерес.

В качестве реагентов-интенсификаторов могут быть использованы неорганические электролиты, низкомолекулярные ПАВ синтетического и нефтяного происхождения, водорастворимые полимеры, а также вязкие органические жидкости. Большинство работ, посвященных их использованию при обезвоживании, затрагивает интенсификацию процесса фильтрования, который применяется наиболее часто для отделения

воды от продуктов флотации и шламов. Повышение производительности фильтровального оборудования способствует развитию флотации и мокрой магнитной сепарации на обогатительных фабриках СССР.

Как известно [1, 2—4], эффективность процесса фильтрования, например угольной мелочи, зависит не только от концентрации разделяемой суспензии и гранулометрического состава твердой фазы, но и от ее зольности. Так, увеличение на 8,8 % содержания класса —0,063 мм с одновременным ростом его зольности на 6 % приводит к резкому снижению производительности вакуум-фильтра — в 3,6 раза.

Интенсификация процесса обезвоживания на вакуум-фильтрах, т. е. повышение их производительности и снижение влажности осадка могут быть достигнуты различными путями: изменением гранулометрического состава твердой фазы суспензии (например, присадка крупнозернистого шлама); повышением содержания твердого в питании (например, сгущение перед фильтрованием) [5]; применением новых фильтровальных перегородок; увеличением частоты вращения диска фильтра; использованием мгновенной отдувки обезвоженного осадка; применением отдельного вакуума в зоне фильтрования и просушки и др. Проводились исследования повышения эффективности процесса фильтрования путем применения физических методов: подачи на фильтры перегретого пара и горячего воздуха, использования инфракрасного излучения(6,7). Положительный эффект получен при воздействии на питание фильтра как постоянного, так и переменного электрического тока, магнитного поля, вибраций и акустических колебаний.

Однако физические методы интенсификации обезвоживания не получили пока широкого распространения вследствие сложности их применения, а в ряде случаев из-за необходимости создания специального фильтровального оборудования.

Наиболее перспективными являются физико-химические методы интенсификации обезвоживания, связанные с применением ряда специальных реагентов. Действие их на суспензию приводит к уменьшению удельного сопротивления осадка вследствие изменения его структуры и к снижению степени гидратированности поверхности твердых частиц. Этим методам посвящено значительное число работ(8), в которых приведены результаты исследований различных реагентов с целью физико-химической интенсификации фильтрования флотационных концентратов. Возможно сочетание физико-химического и термического методов интенсификации обезвоживания. Так, введение в суспензию подогретого до 70С раствора поверхностно-активного вещества(смесь алкилсульфатов натрия) снижает влажность осадка(9).

В качестве интенсификаторов обезвоживания изучались следующие группы веществ: неорганические электролиты, низкомолекулярные поверхностно-активные вещества(ПАВ)синтетического и нефтяного происхождения, водорастворимые полимеры, вязкие органические жидкости.

Электролиты вызывают электролитную коагуляцию отдельных частиц суспензии, которая происходит под действием противоионов путем сжатия до предельного уточнения двойного электрического слоя, образованного вокруг твердой частицы. В процессе электролитной коагуляции твердые частицы сохраняют тонкую гидратную оболочку, поэтому их агрегаты получаются непрочными, а гидрофобизация поверхности — неполной(10).

В связи с этим неорганические реагенты (такие как известь) применяются для интенсификации обезвоживания, например, угольной мелочи, только совместно с высокомолекулярными флокулянтами для повышения эффективности действия последних. Самостоятельное же применение извести дает лишь незначительный эффект.

Низкомолекулярные поверхностно-активные вещества характеризуются способностью понижать поверхностное натяжение в очень разбавленных растворах с небольшой концентрацией реагента, при которой вещества в растворе находится в молекулярной форме, и способностью к сольubilизации. ПАВ гидрофобизируют некоторые участки поверхности частиц в результате адсорбционного покрытия этих участков наружной обкладкой из углеводородных радикалов.

Прослойка водной дисперсной среды вытесняется и наступает гидрофобизационная флокуляция.

В зависимости от заряда функциональных групп (ПАВ так же, как полимеры, делятся на анионные, катионные и неионогенные.

В каждом конкретном случае используются ПАВ, принадлежащие к тому из указанных типов, который определяется зарядом твердых частиц.

Синтетические ПАВ исследовались различными авторами [8, 11]. Анализ результатов применения ПАВ для интенсификации обезвоживания свидетельствует об их достаточной перспективности при обезвоживании и обезыливание продуктов обогащения. Однако вследствие относительно небольшого объема производства эти реагенты в СССР пока не получили широкого распространения.

ПАВ нефтяного происхождения представляют собой продукты нефтеперерабатывающих заводов, основным компонентом которых являются нафтенновые кислоты. К таким продуктам, использованным для интенсификации обезвоживания, относятся мылонафт, продукты выщелачивания машинного масла и дизельного топлива, сульфирования нефтяных дистиллятов и др.

Исследования ПАВ нефтяного происхождения показали, что реагенты подобного типа могли бы быть весьма перспективными для интенсификации обезвоживания с учетом особенностей их действия в процессе флотации и необходимости упорядочения их состава, который отличается непостоянством.

Вязкие органические вещества, применяемые для интенсификации обезвоживания, являются обычно аполярными реагентами. Молекулы их имеют в основном симметричное строение, химически малоактивны, в связи с чем при растворении в воде образуют эмульсии. Взаимодействие аполярных реагентов с твердой поверхностью происходит под действием сил Ван-дер-Ваальса. Действие аполярных реагентов при фильтровании выражается главным образом в снижении влажности осадка, так как закрепление капелек масла на угольных частицах происходит путем вытеснения с их поверхности сравнительно тонкой гидратной оболочки и растекания реагента с образованием гидрофобизирующей пленки. Известна пеногасящая способность некоторых из этих веществ (керосина, АФ-2), что приводит к повышению производительности вакуум-фильтра при обезвоживании продуктов пенной флотации.

Аполярные соединения, испытанные при обезвоживании угольной мелочи, уменьшали влажность осадка. Так, при использовании отсульфированного керосина в количестве 550 г/т влажность осадка снижалась на 5. Не-промышленные испытания каменноугольных масел — антраценового, поглотительного и легкосредного свидетельствует о том, что применение этих реагентов дает снижение влажности осадка на 3 % при расходе 1—1,5 кг/т флотационного концентрата. Аполярные реагенты испытывались также для обезвоживания продуктов обогащения в бункерах и центрифугах. Однако они не нашли широкого применения на обогатительных фабриках вследствие недостаточно высокой эффективности, и поэтому в данной книге их использование детально не рассматривается.

К водорастворимым полимерам относятся высокомолекулярные синтетические соединения, структурообразующая способность которых является одним из важнейших факторов при интенсификации процессов фильтрования и осаждения. Приводя к образованию агрегатов из отдельных частиц, полимеры способствуют увеличению скорости осаждения, а при фильтровании — уменьшению удельного сопротивления осадка. Кроме того, адсорбция полимеров изменяет степень гидратированности поверхности твердых частиц, что может оказывать влияние на влажность осадка в процессе фильтрования. Таким образом, действие водорастворимых полимеров является сочетанием мостиковой флокуляции и коагуляции.

За рубежом для интенсификации процессов фильтрования и сгущения химическая промышленность выпускает большое количество водорастворимых полимеров.

На основании анализа ранее опубликованных работ обобщены результаты испытаний большого числа реагентов-интенсификаторов (табл. 1).

**Результаты исследования различных реагентов при фильтровании угольных флотационных концентратов**

группа реагентов	Взаимодействие реагента с водоугольной суспензией	Ориентировочный расход, г/т	Технологические показатели действия реагента в процессе фильтрования
Электролиты	Электролитная коагуляция «Омасливание»	1500-2000	Увеличение производительности фильтра на 10—20 %
Аполярные реагенты	поверхности частиц	500-5000	Снижение влажности осадка на 2—5 %, увеличение производительности фильтра на 10 %
Низкомолекулярные ПАВ синтетического нефтяного происхождения	Гидрофобизационная флокуляция	30-150 500-2000	Снижение влажности осадка на 2—8%, увеличение производительности фильтра на 10-15 %; обезыливающий эффект
Высокомолекулярные соединения	Коагуляция и мостиковая флокуляция	10-60	Увеличение производительности фильтра на 20—100 %, сокращение уноса флотационного концентрата с фильтратом в 2 раза; снижение влажности осадка на 1— 2 % (в отдельных случаях)

Следует отметить, что приведенные в табл. 1 результаты опытов получены разными исследователями в различных условиях. Тем не менее приведенные показатели свидетельствуют о том, что к наиболее эффективным относятся две группы реагентов: ПАВ и высокомолекулярные соединения.

Таким образом, преимущество физико-химического метода интенсификации обезвоживания заключается в возможности без существенных капитальных затрат, необходимых для совершенствования устаревшего или установки нового оборудования, в кратчайшие сроки повысить эффективность наиболее дорогих на современных обогатительных фабриках процессов обезвоживания с одновременным улучшением качества выпускаемой продукции и предотвращением загрязнения окружающей среды. Вместе с тем при использовании реагентов в процессе обезвоживания необходимо обратить особое внимание на выбор оптимальных количеств применяемых веществ, так как повышенная концентрация реагентов в оборотной воде может в некоторых случаях привести к ухудшению процесса флотации.

# Глава I

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ОБЕЗВОЖИВАНИИ

### 1. СТРОЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПАВ

Поверхностно-активными веществами называют такие химические соединения, которые при растворении или диспергировании в жидкости избирательно адсорбируются на поверхности раздела фаз, что определяет совокупность их физико-химических или химических свойств, имеющих практическое значение.

К основным физико-химическим свойствам ПАВ, на которых основаны многие технологические процессы, в том числе и осуществляемые на обогатительных фабриках, относятся: понижение поверхностного натяжения, поверхностная активность, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), смачивание и гидрофобизация, эмульгирование, пенообразование, солубилизация, стабилизация и др.

На свойства ПАВ оказывает большое влияние не только число, но и порядок сочетания отдельных атомов, входящих в состав молекул.

Исследованиями, проведенными в нашей стране и за рубежом, установлено, что между физико-химическими свойствами ПАВ и их химическим строением наблюдается сложная корреляционная зависимость [12—15].

Отличительными свойствами поверхностно-активных веществ являются:

понижение поверхностного натяжения в очень разбавленных растворах, вследствие адсорбции и ориентации молекул на поверхности раздела фаз;

образование мицелл при превышении определенной концентрации раствора ПАВ, вследствие понижения свободной энергии системы;

солубилизация мицеллами водонерастворимых веществ.

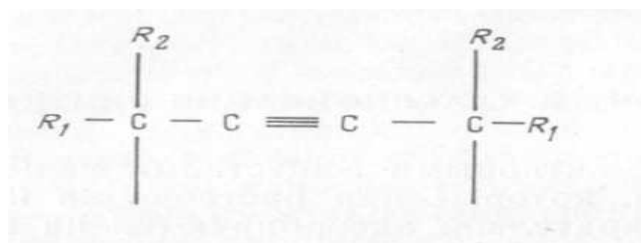
Все синтетические ПАВ являются дифильными соединениями, состоящими из гидрофобной и гидрофильной частей.

Гидрофильной частью служат карбоксильная  $\text{COO}^-$ , сульфатная— $\text{OSO}_3^-$  и сульфонатная  $\text{SO}_3^-$  группы, а также сочетание гидрофильных остатков с группами эфирной  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , полигликолевой  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$  или группами, содержащими азот [12—15].

Гидрофобная часть состоит преимущественно из парафиновой цепи, прямой или разветвленной, бензольного или нафталинового кольца с алкильными радикалами.

Гидрофильные группы могут располагаться на концах молекулы, в середине или статически распределяться вдоль всей цепи молекулы.

К поверхностно-активным веществам относятся также препараты типа алкиндиола



В этом соединении гидрофильная группа находится в середине молекулы, а гидрофобные части расположены по концам ее.

Термины гидрофильный и гидрофобный характеризуют взаимодействие между ПАВ и водой. В настоящее время, когда, кроме водной среды, ПАВ применяются и в других средах, термины гидрофильный и гидрофобный, отражающие взаимодействие вещества только с водой, являются недостаточными. На IV Международном конгрессе по ПАВ были предложены обобщающие термины: эндофильный и экзофильный.

Эндофильность должна соответствовать случаю, если взаимодействие всей или части молекулы ПАВ с молекулами исследуемой фазы более сильное, чем взаимодействие между молекулами (или частью их) самого ПАВ.

Экзофильность должна соответствовать случаю, если взаимодействие между молекулами (или частью их) ПАВ более сильное, чем соответствующее взаимодействие с элементами молекул исследуемой фазы.

Все ПАВ в зависимости от свойств, проявляемых ими при растворении в воде, принято классифицировать на анионактивные (АПАВ), катионактивные (КХПАВ), амфолитные (амфотерные) (АмПАВ) и неионогенные (НПАВ).

Далее используется терминология, принятая на III Международном конгрессе по ПАВ, состоявшемся в Кёльне в 1960 г., и рекомендованная ИСО (Международной организации по стандартизации) [16].

Анионактивными называют ПАВ с одной или несколькими функциональными группами, ионизирующиеся в водных растворах, причем поверхностная активность их обуславливается отрицательно заряженными ионами (анионами). В то же время катионы влияют на растворимость этих веществ.

Катионактивными называют ПАВ с одной или несколькими функциональными группами, также ионизирующиеся в водных растворах, но поверхностная активность их обуславливается образующимися положительно заряженными ионами (катионами).

Амфолитными называют ПАВ с одной или несколькими функциональными группами, которые в зависимости от условий среды могут ионизироваться в водном растворе, приобретая характер анионного или катионного ПАВ. В кислой среде амфолитные соединения проявляют катионактивные свойства, а в щелочной — анионактивные.

Неионогенными называют ПАВ, которые в водном растворе не образуют ионов. Растворимость неионогенных веществ в воде обусловлена функциональными группами, имеющими сильное сродство с ней.

В зависимости от молекулярной массы все ПАВ разделяются на низко- и высокомолекулярные соединения. Однако до сих пор еще нет четкой границы между ними. В большинстве случаев принято считать, что к низкомолекулярным ПАВ относятся такие вещества, которые имеют молекулярную массу до 1000. В среднем, все низкомолекулярные ПАВ, производимые как в нашей стране, так и за рубежом, имеют молекулярную массу порядка 250—800.

Высокомолекулярные соединения имеют широкий диапазон молекулярных масс — от нескольких тысяч до десятка миллионов.

В технологии обогащения полезных ископаемых нашли широкое применение высокомолекулярные ПАВ с молекулярной массой от одного до нескольких миллионов — обычно  $(1—5) \cdot 10^6$ . Однако в последнее время наметилась тенденция к производству и применению высокомолекулярных ПАВ с молекулярной массой от 100 000 до 500 000. Эти вещества более легко растворяются в воде, могут использоваться в виде порошков или гранул. Они значительно быстрее мигрируют в водных растворах рудных и угольных суспензий, что обуславливает в некоторых случаях высокие технологические свойства.

В настоящей главе рассматриваются низкомолекулярные ПАВ. Только в США известно свыше 1000 наименований синтетических ПАВ, которые порой имеют одинаковую химическую структуру, но различное торговое наименование. Так, алкиларилсульфонат натрия в США выпускается под 12 названиями, а в Великобритании — под шестью наименованиями.

В некоторых странах (ФРГ, Япония и др.) принят закон о запрещении производства биологически «жестких» ПАВ. Поэтому многие из реагентов не производятся, зато взамен их выпускаются другие, биологически «мягкие» вещества, легко деградируемые под действием кислорода воздуха и бактерий окружающей среды. Этот вопрос рассматривается нами далее.

Можно утверждать, что возможность использования ПАВ носит почти универсальный характер, так как любой производственный процесс так или иначе связан с взаимодействием поверхностей. Универсальность и вместе с тем специфичность действия определили бурный рост мирового производства ПАВ. За 30 лет (1940—1970 гг.) их производство увеличилось в 200 раз [17].

Из числа всех производимых ПАВ в нашей стране и за рубежом  $2/3$  относятся к анионактивным [12].

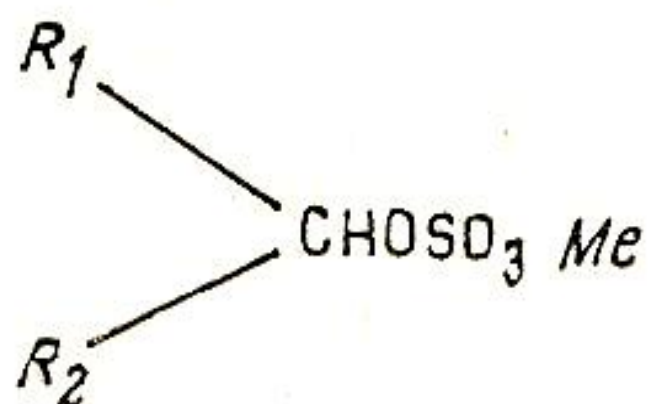
Эти реагенты получили громадное развитие, так как их первыми, в сравнении с другими классами ПАВ, начали широко использовать в производстве различных синтетических моющих средств (СМС), среди которых они занимают до сих пор ведущее положение. Однако с расширением применения ПАВ в различных отраслях промышленности долевой выпуск соединений этого класса уменьшается и, очевидно, будет уменьшаться вследствие развития производства неионогенных, катионактивных и амфолитных ПАВ [17].

Анионактивные ПАВ могут быть разделены на:

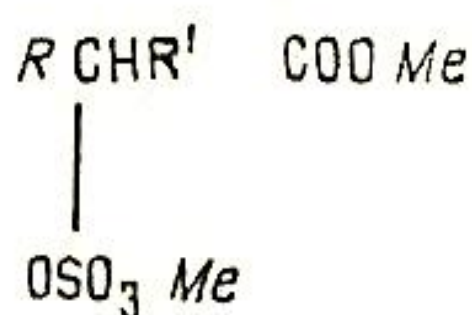
алкиларилсульфонаты; алкилсульфаты и алкилсульфонаты; сульфированные и сульфатированные амиды и амины; сульфированные и сульфатированные эфиры [13—15]. Наиболее часто применяются АПАВ первых двух групп.

Соли сернокислых эфиров (сульфаты)  
Первичные алкилсульфаты  $ROSO_3Me$

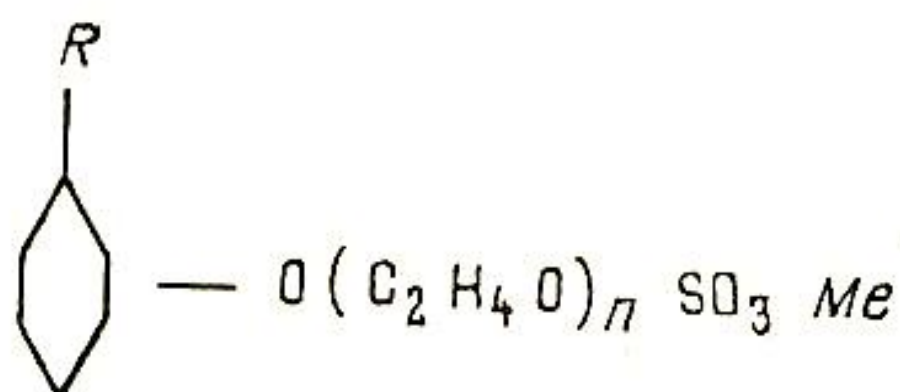
Вторичные алкилсульфаты



Сульфаты жирных кислот

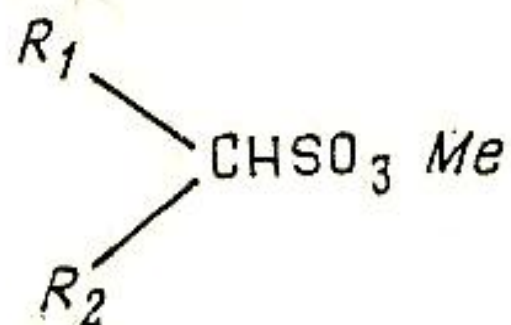


Сульфаты продуктов конденсации с окисью этилена:  
 $RO(C_2H_4O)_nSO_3Me$ ;  $RCOO(C_2H_4O)_nSO_3Me$

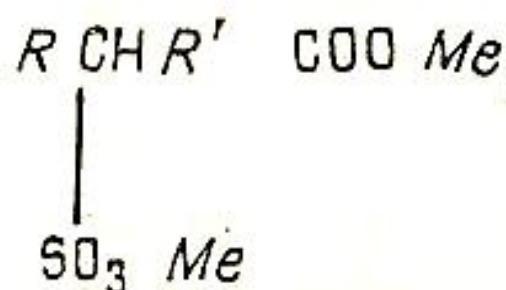


Соли истинных сульфокислот (сульфонаты)  
Первичные алкилсульфонаты  $RSO_3Me$

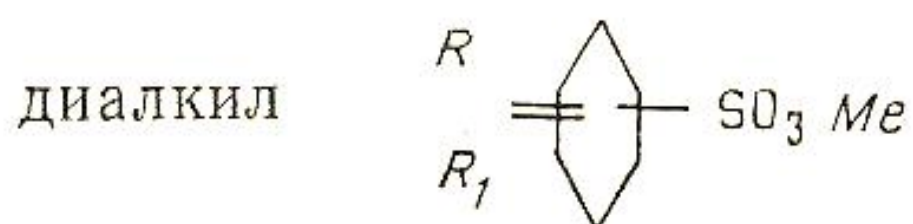
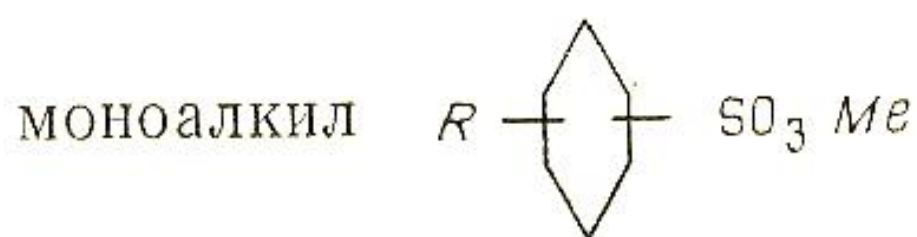
Вторичные алкилсульфонаты



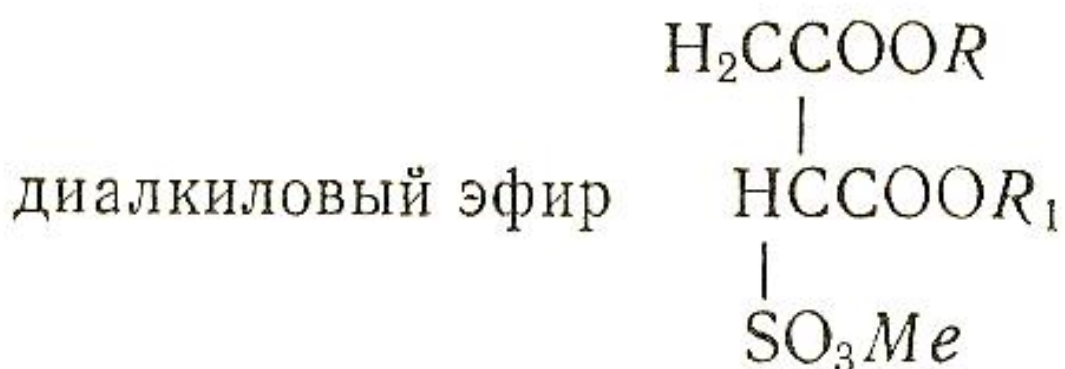
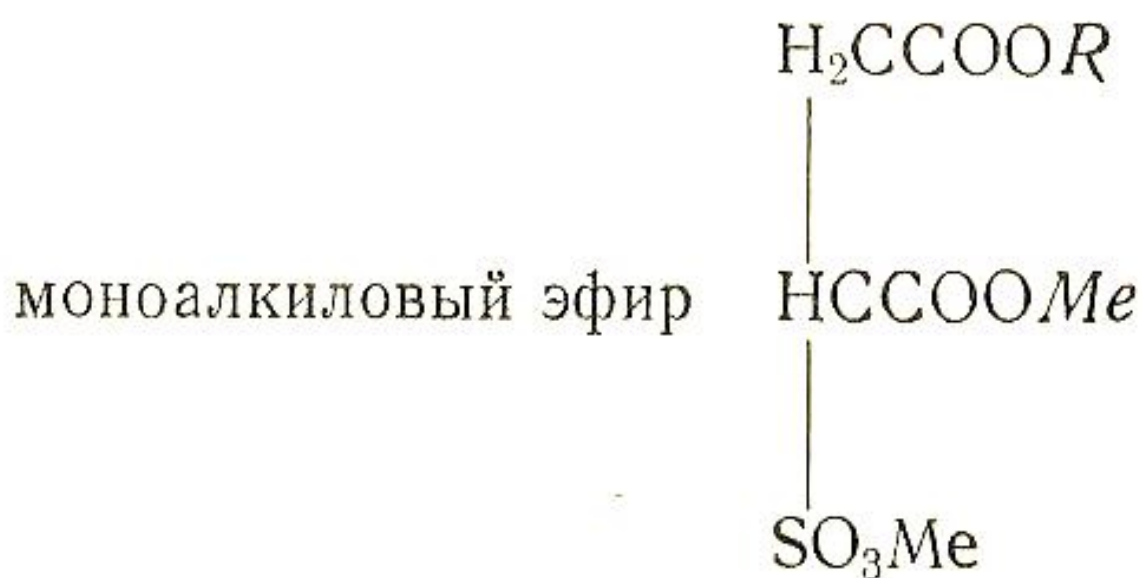
Сульфонаты жирных кислот



## Алкилбензолсульфонаты



## Сульфонаты эфиров поликарбоновых кислот



Катионактивные ПАВ по сравнению с анионактивными и неионогенными реагентами вырабатываются в значительно меньшем количестве.

В США и Англии КПАВ составляют примерно около 5—9 % ко всему объему производства.

К КПАВ принадлежат следующие четыре группы соединений:

аминосоединения  $R - N (R_1R_2) H + A^-$

аммониевые соединения  $[R - N (R_1R_2R_3)]^+ A^-$

сульфониевые соединения  $[R - S (R_1R_2)]^+ A^-$

фосфониевые соединения  $[R - P (R_1R_2R_3)]^+ A^-$

В этих соединениях R — алифатический радикал с длинной цепью (C10—C18), а R1, R2, R3 — алкилы с короткой цепью (CH3, C2H5 и др.), арилалкилы (—CH2C6H5).

В первой группе соединений R1 и R2 могут быть водородом. А — анионы (сульфат, хлорид, бромид, ацетат) или в щелочном растворе —ОН — ионы.

Одним из исходных продуктов для К.ПАВ являются амины, преимущественно высокомолекулярные, которые получают из жирных кислот, жирных спиртов или галоидных алкилов различными способами.

Амфолитные соединения характеризуются наличием в их структуре групп, обладающих как кислотной, так и основной функциями, которые изменяются в зависимости от показателя pH:

соединения, содержащие одновременно карбоксильную группу и аминогруппу R+NH2R1COO-

соединения, содержащие одновременно сульфозфирную группу и аминогруппу R+NHR1OSO3

соединения, содержащие одновременно сульфонатную группу и аминогруппу RNHR1SO3-

Такие соединения аналогичны амфотерным неорганическим солям. Теоретически они должны вести себя как анионактивные в щелочной среде и как катионактивные в кислой среде. В изоэлектрической области они действуют как неионогенные вещества. Могут наблюдаться различные вариации в зависимости от их химической структуры.

Амфолитные соединения получают из любого анионактивного соединения введением в него аминогруппы. Точно так же из каждого катионактивного соединения можно получить амфолитное путем введения в катионактивное соединение анионной группы. Они легко сочетаются с катионактивными, анионактивными и неионогенными ПАВ. Однако выпускаются АмПАВ в очень незначительных количествах (0,2%). Предполагается, что со временем их производство увеличится и они будут играть такую же важную роль, как и ПАВ остальных трех классов.

Рост производства неионогенных ПАВ за последние годы уступает только росту производства алкиларилсульфатов. Их быстрое развитие стало возможным благодаря снижению стоимости производства неионогенных веществ и все возрастающему признанию их преимущества. Изменяя число остатков окиси этилена в молекуле этих веществ, можно с легкостью изменять их эндофильные и экзофильные свойства.

Большинство НПАВ получают конденсацией органических веществ, содержащих активный водород, с окисью этилена или пропилена. К числу таких органических соединений относятся:

полиэтиленгликолевые эфиры

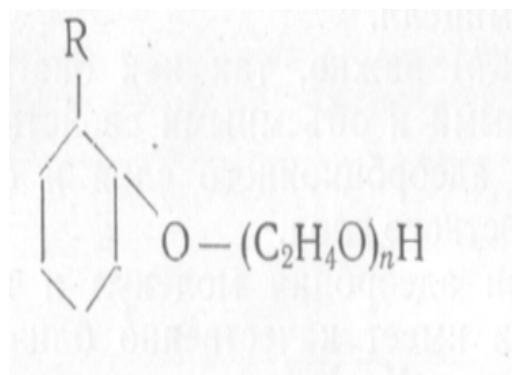
жирных кислот RCOO(C2H4O)nH

жирных спиртов RCO(C2H4O)nH

жирных аминов RNH(C2H4O)nH

жирных амидов RCON (C2H4O)nH меркаптанов RS(C2H4O)nH

полипропиленгликолей H (C2H4O)a(C3H6O)b(C2H4O)cOH



эфиры сахарозы.

Доля выпуска неионогенных реагентов в общем производстве ПАВ различных классов составляет, например, в Японии около 40%, в ФРГ —32%, в США —28% и во Франции —22%.

Из-за неудовлетворительной биологической разрушаемости оксиэтилированных алкилфенолов производство их все время сокращается, а в дальнейшем, возможно, будет прекращено.

Повсюду, где позволяют технические условия, в качестве основы для производства НПАВ предпочтение отдают жирным спиртам.

## 2. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПАВ

Все ПАВ в той или иной мере влияют на поверхностное натяжение, т. е. на свободную энергию поверхностного слоя, определяющими факторами которой являются: свободная энергия межмолекулярных сил, ориентация молекул в поверхностном слое, обуславливающая направление силовых полей, распределение молекул одной фазы между молекулами второй, химическое взаимодействие молекул обеих граничащих фаз [12]. Поверхностное натяжение на границе раздела двух чистых жидкостей зависит от их смешиваемости. Поверхностное натяжение на границе раздела между водой и несмешиваемым с ней маслом будет сравнительно высоким. Поверхностное натяжение воды может быть понижено прибавлением ПАВ примерно до поверхностного натяжения масла.

Повышение молекулярной массы поверхностно-активного вещества влечет за собой понижение концентрации, необходимой для достижения минимума поверхностного натяжения раствора. При повышении температуры для достижения этого минимума требуется более высокая концентрация.

При добавке ПАВ в суспензию продуктов обогащения происходит понижение поверхностного натяжения на границе раздела жидкость—газ ( $\sigma_{ж-г}$ ), которое, по-видимому, указывает на возможность понижения поверхностного натяжения и на границе твердое — жидкость, что позволяет сделать некоторые практические выводы.

По поверхностному натяжению можно судить о другой важной характеристике водного раствора ПАВ — критической концентрации мицеллообразования (ККМ), при которой наблюдается резкое изменение свойств этого раствора вследствие образования агрегатов молекул мицелл.

Определение ККМ важно, так как она устанавливает связь между поверхностными и объемными свойствами растворов ПАВ, полное насыщение адсорбционного слоя и фиксирует изменение структуры поверхностного слоя.

Ориентированная адсорбция молекул и ионов ПАВ на межфазной поверхности имеет качественно близкий механизм к их ассоциации в мицеллы. Как на поверхности раздела, так и в мицеллах имеет место ориентированная плотная упаковка молекул и ионов ПАВ. Количественное различие сводится к тому, что молекулы и ионы ПАВ в мицеллах, расположенных в объеме раствора, находятся в уравновешенном силовом поле, тогда как силовое поле на поверхности раздела несимметрично.

Рядом исследователей установлено, что некоторые ПАВ имеют две и более критические концентрации мицеллообразования. В дальнейшем, под критической концентрацией мицеллообразования будет пониматься первая критическая концентрация.

Одним из способов определения ККМ являются изотермы поверхностного натяжения. ККМ соответствует пологая часть изотермы, характеризующая переход из молекулярного состояния в мицеллярное.

Для определения поверхностного натяжения обычно используется один из стандартных методов — сталагмометрический (счет капель).

Изучение поверхностного натяжения производилось без добавок и с добавками различных поверхностно-активных веществ на свежей и оборотной воде ряда углеобогатительных фабрик — Горской, Суходольской, Углегорской, Черкасской, Коммунарского КХЗ, Торезской и Донецкой производственного объединения «Торезантрацит» [18].

В изучаемых водах содержание солей колебалось от 718,7 (свежая вода ЦОФ «Суходольская») до 3379,5 мг/л (свежая вода ЦОФ «Горская»). Поверхностное натяжение  $\sigma_{ж-г}$  различных вод обогатительных фабрик без добавок ПАВ в зависимости от степени минерализации изменялось незначительно — от  $71,3 \cdot 10^{-3}$  до  $72,5 \cdot 10^{-3}$  Н/м (табл. 2).

Добавка различных поверхностно-активных веществ способствует в той или иной мере снижению поверхностного натяжения (рис. 1—3).

Анализируя показатели изотерм поверхностного натяжения ПАВ различных концентраций, можно сделать следующие выводы.

Различное солесодержание вод не оказывает существенного влияния на изменение поверхностного натяжения ( $\sigma_{ж-г}$ ), но влияет на величину ККМ при применении поверхностно-активных веществ. Так, для ДБ (НПАВ) наступление мицеллообразования (ККМ) для оборотных вод ЦОФ «Черкасская» и ОФ Коммунарского КХЗ происходило при 0,1 %-ной концентрации, а для свежих вод ЦОФ «Суходольская» и «Торезская» — при 0,05 %-ной.

Таблица 2

Влияние содержания солей на поверхностное натяжение  $\sigma_{ж-г}$  различных вод обогатительных фабрик Донбасса

Фабрика, вода	Содержание солей, мг/л	Показатель среды pH	Поверхностное натяжение (при $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) $\sigma, \cdot 10^{-3}\text{ Н/м}$
ЦОФ «Горская» свежая	2386,26—3379,51	7,3—7,5	71,97
оборотная		7,3	71,65
ЦОФ «Углегорская» оборотная	2174,06	6,3	72,49
ЦОФ «Суходольская» свежая	718,71	7,0	71,80
оборотная	980,03	7,0	71,79
ЦОФ «Черкасская» свежая	1769,3	6,3	72,40
оборотная	3023,49	6,6	72,47
ЦОФ «Горезская» свежая	1778,89	8,4	71,66
оборотная	2362,44	8,3	72,04
ЦОФ «Донецкая» свежая	3186,84	7,4	71,81
оборотная	3249,9	7,2	71,37
ОФ Коммунарского КХЗ свежая	2163,42	7,0	71,78

Аналогичные зависимости наблюдались и для других ПАВ.

Наибольшее снижение поверхностного натяжения  $\sigma_{ж-г}$  достигается при добавке:

КПАВ — алкамона ДС, препарата ДМ-2;

НПАВ — ДБ, синтанола ДТ-7, синтанола МЦ-10 и др.

АПАВ — НБ, сульфоната, натриевых солей сульфэтоксилатов первичных спиртов ( $C_{12}$ — $C_{14}$ ), диоктилсульфосукцината натрия.

С повышением концентрации раствора ПАВ поверхностное натяжение воды различных фабрик снижается до некоторого наименьшего значения, оставаясь в дальнейшем практически постоянным.

Между растворами ПАВ определенного гомологического ряда нет ярко выраженного различия в величине достигаемого минимального поверхностного натяжения, но наблюдается различие в концентрации ПАВ, при которой достигается этот минимум. Концентрация ПАВ понижается с возрастанием их молекулярной массы.

У растворов АПАВ, имеющих углеводородные цепи одинаковой длины, но различные полярные группы, минимум поверхностного натяжения достигается почти при одной и той же концентрации, если полярная группа находится в углеводородной цепи в одном и том же положении.

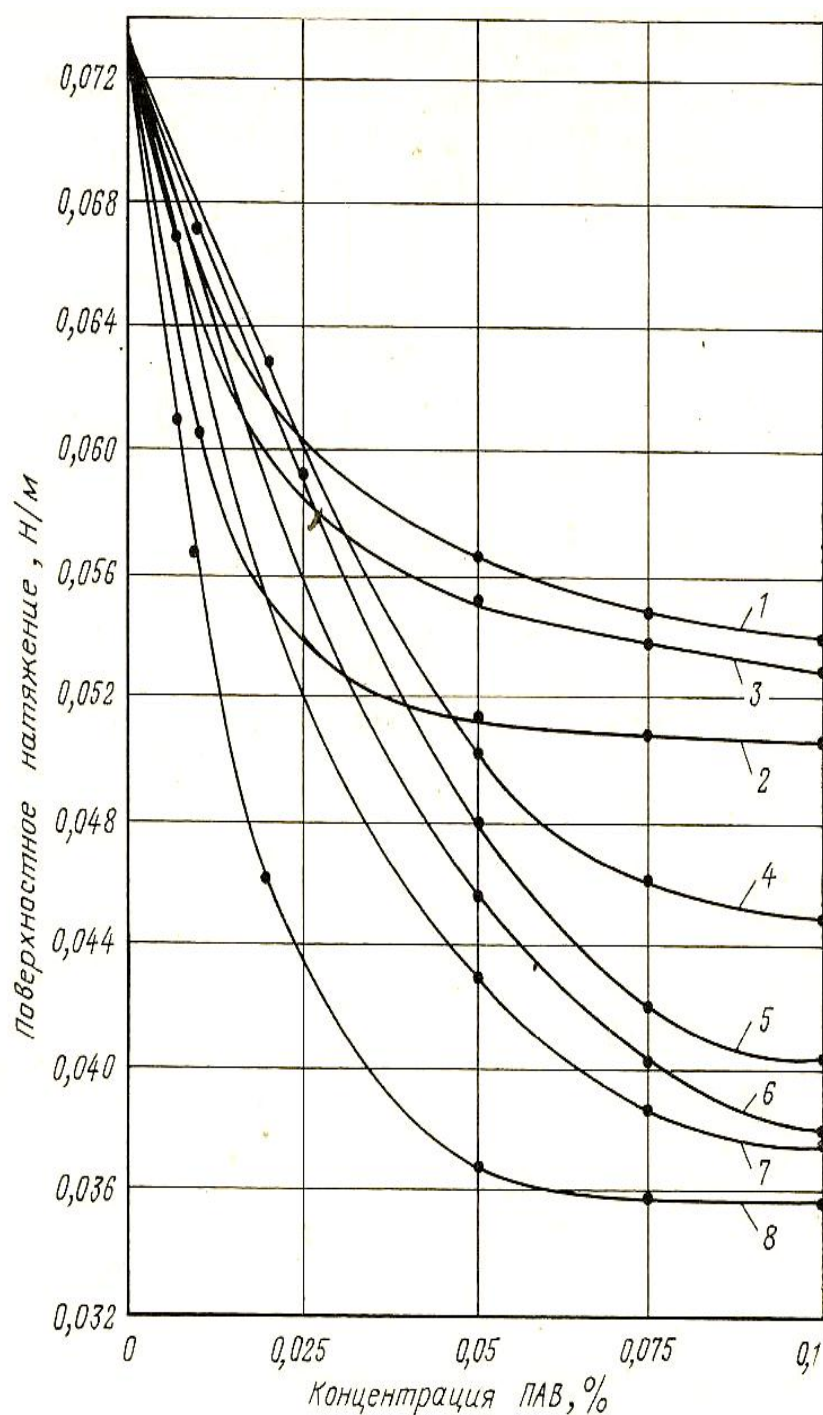


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения различных ПАВ, растворенных в технической воде ЦОФ «Суходольская» (при 20 °С):

1 — сульфонол; 2 — белковый гидролизат; 3 — сульфопон; 4 — СМС «Прогресс»; 5 — паста вторичных алкилсульфатов; 6 — паста первичных алкилсульфатов; 7 — технический сульфурейд; 8 — сульфонат

Поверхностное натяжение АПАВ возрастает при добавке электролитов.

КПАВ также понижает поверхностное натяжение воды. При небольших концентрациях КПАВ образуют молекулярные растворы, а при повышенных концентрациях — мицеллы.

НПАВ обладают высокой поверхностной активностью. Поверхностное натяжение оксиэтилированных алкилфенолов повышается с увеличением числа присоединенных молей окиси этилена.

Наименьшие значения поверхностного натяжения достигаются для разветвленной цепи нонилфенола при 5—12 атомах углерода

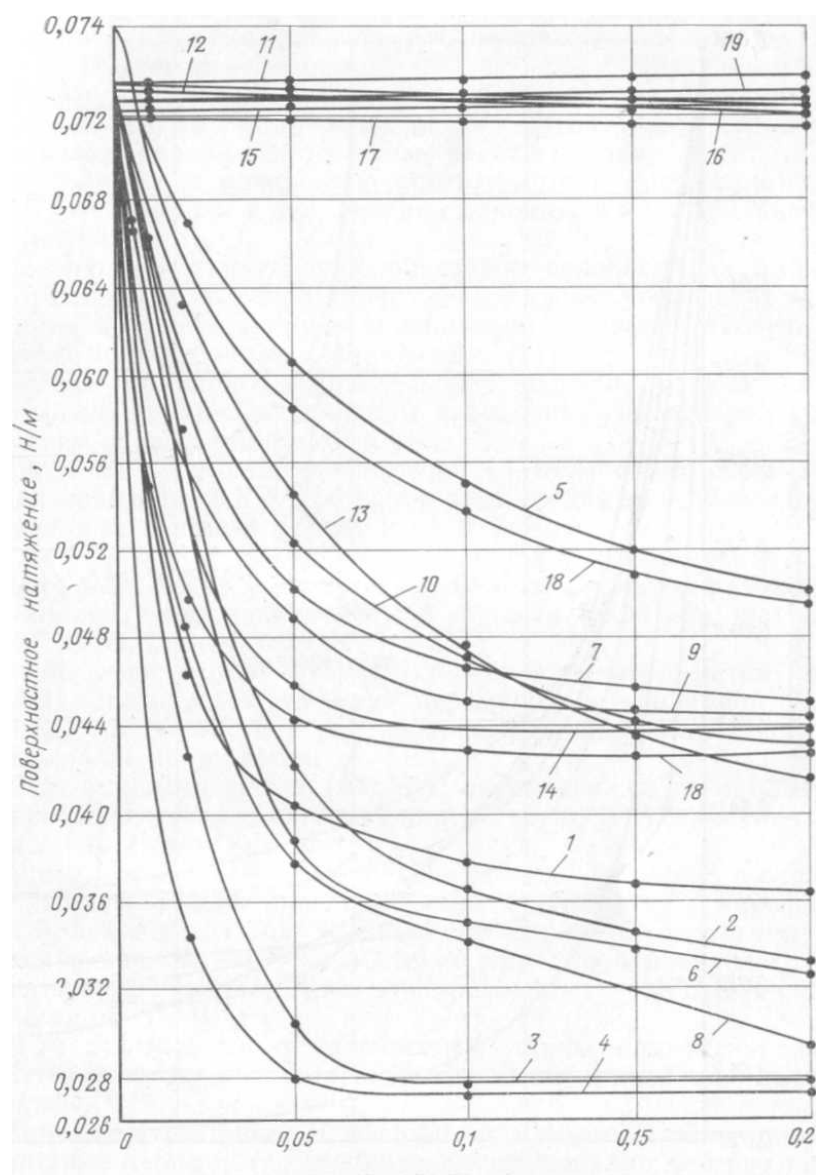


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения различных веществ, растворенных в технической воде ЦОФ «Горская» (при

1-синтанол ДС-10; 2-синтанол МЦ-10; 3-синтанол ДТ-7; 4-ДБ; 5-препарат МЛ-2; 6-препарат МЛ-6; 7-диталан ОТ; 8-НБ; 9-синтанол ЦС-20; 10-синтанокс 920; 11-триполифосфат натрия; 12-диспергатор НФ; 13-СМС «Новость»; 14-препарат ОС-20; 15-диспергатор НФ(Ж); 16-КБТ; 17-КДТ; 18-алкамон ОС; 19-сульфитный целок.

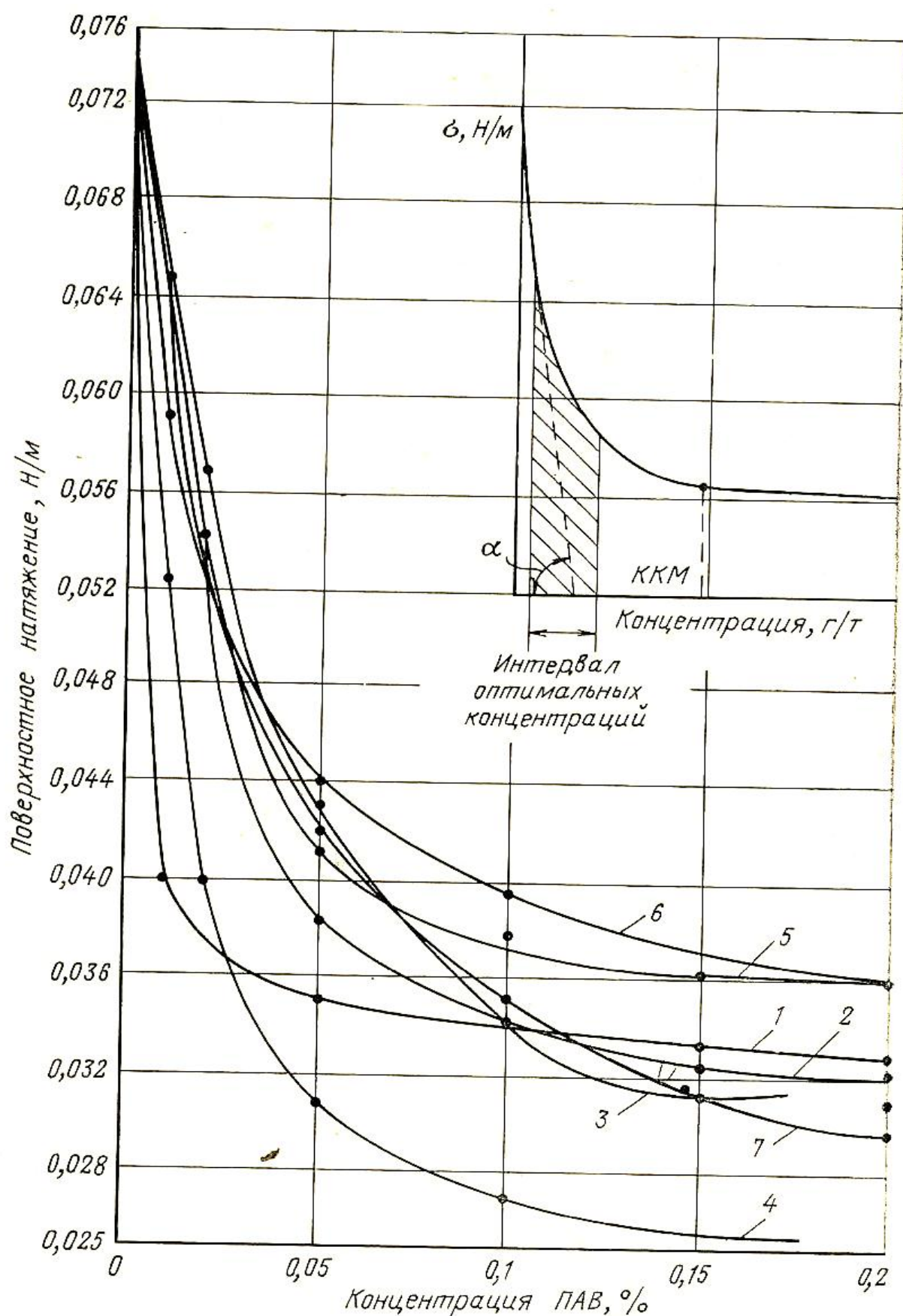


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения различных ПАВ, растворенных в оборотной воде ЦОФ «Донецкая» (при 20 °С):

1-оксанол ДЛ-12; 2-синтаמיד 5; 3-НБ; 4-ДБ; 5-нафтенокс 16; 6-нафтенокс 20; 7-алкамон ДС.

для разветвленного первичного спирта — при 11—18 атомах, а для прямоцепочечного спирта — при 11—13 атомах. Оптимальное межфазное натяжение достигается соответственно при 8—12; 11—18 и 11—15 атомах углерода.

Минимумы поверхностного натяжения для оксиэтилированных вторичных жирных спиртов ( $29,4 \cdot 10^{-3}$  Н/м) и для оксиэтилированных оксоспиртов ( $29 \cdot 10^{-3}$  Н/м) весьма близки.

Способность к понижению поверхностного натяжения у смеси НПАВ уменьшается с увеличением отношения гидрофильной части к гидрофобной.

Поверхностное натяжение растворов неионогенных продуктов, приготовленных на основе нафтовых кислот, повышается с увеличением количества присоединенных молей окиси этилена и понижается с повышением концентрации [14].

АмПАВ обладают хорошей поверхностной активностью; поверхностное натяжение проходит через минимум при рН, соответствующем изоэлектрической точке.

Введение в цепь алкилсульфатов (АПАВ) атома серы или кислорода повышает ККМ растворов этих соединений. Исследования, проведенные в нашей стране и за рубежом, показали, что электролиты оказывают положительное влияние на снижение поверхностного натяжения растворов первичных алкилсульфатов в области концентрации ниже ККМ. В области ККМ и выше влияние электролитов незначительно.

ККМ растворов вторичных гексадецилсульфатов натрия (АПАВ) повышается по мере перемещения полярной группы к центру молекулы, а у растворов алкилдодецилсульфатов ККМ в этом случае понижается.

ККМ алкилсульфатов (АПАВ), определенная по минимуму поверхностного натяжения, понижается по мере увеличения числа углеродных атомов в цепи.

Мицеллообразование НПАВ отличается от мицеллообразования анион- и катионоактивных веществ тем, что гидрофильная часть молекулы у НПАВ больше гидрофобной и отсутствуют электрические заряды, что способствует мицеллообразованию. Критическая концентрация мицеллообразования у НПАВ ниже, чем у ионогенных ПАВ.

ККМ повышается с увеличением длины полиоксиэтиленовой цепи, что является результатом возрастания гидрофильных свойств молекулы.

Мицеллы НПАВ имеют сферическую форму и отдельные углеводородные цепи плотно свернуты в виде спирали внутри мицеллы.

Установленные зависимости позволяют определить взаимосвязь между поверхностными и объемными свойствами угольных суспензий, содержащих ПАВ. Эта связь определяется поверхностной активностью и критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)—важной константой в характеристике свойств ПАВ. Переход из молекулярного состояния в мицеллярное, т. е. достижение ККМ, как показано далее, резко сказывается на результатах обезвоживания и обезыливания с добавлением ПАВ. Установлено, что для большинства веществ увеличение концентрации ПАВ сверх ККМ не приносит существенного улучшения в интенсификации процессов обезвоживания и обезыливания [18].

Вероятно, происходит перенасыщение адсорбционного молекулярного слоя ПАВ на твердых частицах и образование полимолекулярного слоя и мицеллярных структур не только в объеме суспензий, но и в адсорбционных слоях. Образование мицелл в растворах ионных ПАВ связано с балансом электрических сил ионизированных групп и сил когезии (сцепления) углеводородной цепи, а в растворах неионогенных ПАВ оно обусловлено сродством гидрофильных групп к молекулам воды, а также силами когезии между олеофильными группами.

По-видимому, после ККМ образуются мицеллоподобные сетчатые структуры в адсорбционных слоях твердых частиц, а в объеме суспензии — коллоидные агрегаты-мицеллы, мешающие прохождению фильтрующейся жидкости и отмывке глинистых частиц.

Таким образом, ККМ является предельной концентрацией ПАВ при интенсификации процессов обезвоживания.

Из исследованных нами изотерм поверхностного натяжения может быть определена и другая очень важная величина — поверхностная активность, которая характеризуется максимальным значением производной поверхностного натяжения по концентрации:

$$L_m = - \left( \frac{d\sigma}{dC} \right)_{C \rightarrow 0}, \quad (1)$$

где  $L_m$  — поверхностная активность;  $C$  — концентрация ПАВ.

В процессе проведения экспериментов было замечено, что поверхностная активность для одних и тех же ПАВ зависит от многих факторов (состава воды на фабрике, условий применения ПАВ, гранулометрического состава углей, руды и т. д.) и поэтому может колебаться в определенных пределах.

Многие синтетические ПАВ отличаются высокой поверхностной активностью. Величина  $L_m$  достигает значения порядка 1-10 Дж\*см\*моль<sup>-1</sup>. Практически это означает, что уже в очень разбавленных растворах поверхностный слой целиком состоит из чистого ПАВ.

Поверхностная активность может быть оценена также отношением наибольшего понижения поверхностного натяжения (от  $\sigma_0$  до  $\sigma_{min}$ ) к наименьшей концентрации ( $C_{min}$ ), при которой достигается это понижение:

$$L_m = \frac{\sigma_0 - \sigma_{min}}{C_{min}}.$$

Для большинства активных ПАВ  $\sigma_0 - \sigma_{min}$  примерно одинаково и равно  $40 \cdot 10^{-3} — 45 \cdot 10^{-3}$  Н/м.

Все исследованные нами реагенты (независимо от их принадлежности к определенному классу ПАВ) по величине наименьшего поверхностного натяжения  $\sigma_{ж-г}$  (табл. 3) их водных растворов 0,1 %-ной концентрации могут быть разделены на 3 группы:

I —  $\sigma_{ж-г}$  от  $70 \cdot 10^{-3}$  до  $50 \cdot 10^{-3}$  Н/м (сульфонол, алкамон ОС-2 и др);

II —  $\sigma_{ж-г}$  от  $50 \cdot 10^{-3}$  до  $36 \cdot 10^{-3}$  Н/м (ДНС А10-16, препарат 21, нафтенокс 16, некоторые синтанолы и др.);  
 III —  $\sigma_{ж-г} < 36 \cdot 10^{-3}$  Н/м (алкамон ДС, ДБ, НБ, синтанол ДТ-7 и др.).

Таблица 3

Характеристика исследованных ПАВ по величине  $\sigma_{ж-г}$  их водных растворов

Группа	Класс ПАВ	Наименование ПАВ	$\sigma_{ж-г}$ при 0,1 %-ной концентрации ПАВ и 20 °С, $\cdot 10^{-3}$ Н/м	Максимальное снижение влажности осадка вакуум-фильтра
I	A	Диспергатор НФ	72,66	0,0
	A	Сульфоолеин СК	72,57	3,5
	A	Сульфонол	68,98	1,8
	A	Белковый гидролизат	66,84	2,9
	A	Сульфопон	58,01	4,4
	K	Алкамон ОС-2	54,06	5,3
II	A	ДНС А10-16	49,42	3,8
	H	Синтанокс 920	47,07	3,6
	H	Синтанол ЦС-20	45,11	0,0
	H	Препарат ОС-20	43,67	0,0
	K	Препарат 21	40,86	4,3
	A	Паста первичных алкил-сульфатов	40,06	2,5
	H	Нафтенокс 20	39,50	2,7
	H	Синтанол ДС-10	37,82	6,4
	H	Нафтенокс 16	37,74	4,0
	A	Технический сульфурейд	37,20	3,3
	H	Синтанол МЦ-10	36,44	4,8
III	A	Сульфонат	35,26	2,2
	H	Синтамид 5	34,12	3,8
	H	Оксанол ДЛ-12	34,03	1,8
	A	НБ	33,6	2,9
	K	Алкамон ДС	33,39	5,4
	K	Препарат ДМ-2	32,16	5,2
	A	Вторичные алкилсульфаты	31,54	1,6
	H	Синтанол ДТ-7	27,56	4,5
	H	ДБ	26,58	4,7

Анализ табл. 3 показал, что между поверхностным натяжением водных растворов ПАВ, влажностью и зольностью обезвоживаемых концентратов не существует прямой зависимости.

Очевидно, на эффективность применения ПАВ в качестве ин-тенсификаторов наряду с другими факторами влияет не столько и не только снижение поверхностного натяжения на границе жидкость—газ, обусловленного самопроизвольной концентрацией растворенного вещества в поверхностном слое, сколько поверхностное натяжение на границе раздела твердое—жидкость. Величина  $\sigma_{ж-г}$  не может быть измерена непосредственно, она зависит от степени адсорбции реагента на поверхности твердой фазы. Образование же адсорбционного слоя связано при прочих равных условиях с химическим составом и свойствами ПАВ, а также другими факторами, которые рассматриваются далее.

Однако эти же ПАВ, адсорбируясь на поверхности угольных частиц, суспендированных в воде, к которой добавлен реагент, существенно изменяют и поверхностное натяжение на границе раздела твердое—вода. При этом соответственно изменяется и краевой угол смачивания [19]. Величина и направление этих изменений зависят как от свойств примененного реагента, так и от состояния поверхности твердой фазы. При использовании поверхностно-активных реагентов, снижающих поверхностное натяжение на границе раздела вода—воздух (обычно ниже  $40 \cdot 10^{-3}$  Н/м), минеральные поверхности могут полностью смачиваться жидкой фазой пульпы, вообще не образуя конечных краевых углов. Естественно, что при этом обезвоживание не только не интенсифицируется, но в ряде случаев влажность осадка на фильтре повышается. В то же время добавка реагентов, снижающих  $\sigma_{ж-г}$  в меньшей степени, неизменно вызывает устойчивую гидрофобизацию угля.

Были проведены опыты по установлению зависимости между влажностью осадка кварца и поверхностным натяжением  $\sigma_{ж-г}$  водного раствора бутанола, который добавляли в различных концентрациях при обезвоживании [20]. Дисперсной фазой суспензии служили частицы кварца размером  $0,4+0,25$  мм. К навеске кварца, равной 26,1 г, добавляли 100 мл раствора бутилового спирта (воды в первых опытах) и после пятиминутного контакта твердой фазы с раствором суспензия при перемешивании сливалась в стеклянную воронку Бюхнера с двумя бумажными фильтрами на дне.

Результаты опытов (табл. 4) показывают, что для системы водный раствор бутилового спирта—кварц снижение поверхностного натяжения  $\sigma_{ж-г}$  (ниже  $50 \cdot 10^{-3}$  Н/м) уменьшает гидрофобизацию поверхности.

Т а б л и ц а 4

**Зависимость между поверхностным натяжением водных растворов с различной концентрацией бутанола и влажностью осадка кварца**

Концентрация бутанола, моль/л	Поверхностное натяжение $\sigma_{ж-г}$ , $\cdot 10^{-3}$ Н/м	Влажность осадка кварца, %	Концентрация бутанола, моль/л	Поверхностное натяжение $\sigma_{ж-г}$ , $\cdot 10^{-3}$ Н/м	Влажность осадка кварца, %
0,0	73,19	6,7	0,1	54,7	6,0
0,025	65,1	6,1	0,125	52,5	6,1
0,05	60,5	5,7	0,15	50,9	6,7
0,075	57,1	5,4			

П р и м е ч а н и е. Время фильтрования во всех опытах составляло 10 мин.

Выбор ПАВ по изотермам поверхностного натяжения водных растворов для использования их на обогатительных фабриках не является достаточно надежным. Однако установленные зависимости между поверхностным натяжением и концентрацией ПАВ могут быть использованы для определения хода накопления остаточных количеств их в замкнутых водно-шламовых системах обогатительных фабрик.

### **3. ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПАВ НА ПРОЦЕССЫ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ И ОБЕЗЫЛИВАНИЯ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ**

Основой действия ПАВ при обезвоживании и обезыливания является их адсорбция на поверхности твердых частиц продуктов обогащения. Если в некоторых случаях флотация начинается при покрытии собирателем только одного процента всей поверхности, то при обезвоживании должна быть покрыта реагентом вся или значительная часть поверхности угольных зерен.

Изучение адсорбции ПАВ определяется необходимостью расчета потребности их для интенсификации процессов обезвоживания и обезыливания в различных процессах обогащения, выбора точек подачи ПАВ в технологическую цепь и времени перемешивания их с суспензией или продуктами обогащения, а также с необходимостью выяснения ряда теоретических положений — влияния метаморфизма углей на адсорбцию ПАВ, особенностей адсорбции ПАВ на различных продуктах обогащения и др.

При изучении адсорбции ПАВ на различных продуктах обогащения угля использовались радиоизотопный и физико-химический методы [21].

В качестве изотопа был выбран иод-131 с периодом полураспада 8,14 дня. Выбор этого изотопа обусловлен полным его растворением в воде, образованием химических соединений с исследованными ПАВ, а также простотой измерения жесткого  $\beta$ -излучения. Измерительной аппаратурой служила декаднопересчетная установка ДП-100 с торцовым счетчиком МСТ-17.

Опыты проводились путем смешивания с технической водой навески угля ( $T : Ж = 1 : 3$ ) и введения определенного количества ПАВ с изотопом иод-131. Затем суспензия встряхивалась в течение 60 с и отфильтровывалась на бумажном фильтре, после чего замерялась активность твердого остатка и фильтрата.

Адсорбция ПАВ определялась по разности его концентрации в исходном растворе и в фильтрате после контактирования с углем. Относительная погрешность измерения не превышала 3%.

Физико-химический метод определения адсорбции ПАВ основан на изменении величины поверхностного натяжения его водного раствора после контакта с углем.

#### **Адсорбция ПАВ на углях различной стадии метаморфизма**

Характеристика исследованных углей приведена далее при описании процесса обезвоживания (см. табл. 7). Удельная поверхность их составляла примерно 2500—2800 см<sup>2</sup>/г.

Для снижения влияния окисленности углей под действием кислорода воздуха концентраты измельчались непосредственно перед проведением опытов. Суспензия приготавливалась на технической воде ОФ Коммунарского КХЗ с рН = 7,1 при температуре 20 °С.

Так как радиометрический метод позволяет производить опыты с малыми объемами продукта, время контакта ПАВ с углями в этом случае составляло около 1 мин, а для физико-химического метода — 25 мин (из них 8 мин — перемешивание ПАВ с углем на встряхивателе, а остальное время — отделение жидкой фазы от твердой).

Для исследования адсорбции ПАВ использовались реагенты различных классов — НБ (АПАВ), алкамон ДС (КПАВ) в количестве 0,05 % по отношению к жидкой фазе суспензии и ДБ (НПАВ) в количестве 0,1 %.

В результате опытов выявлено (рис. 4 и 5), что адсорбция исследованных ПАВ всех классов, так же как и флотореагентов, происходит наиболее интенсивно на углях низкой и высокой стадий метаморфизма. Угли средней стадии метаморфизма по степени адсорбции ПАВ различаются незначительно, но наиболее низкая адсорбция наблюдается у углей марки ОС.

По величине взаимодействия с поверхностью угольных частиц исследованные вещества располагаются в следующем порядке: алкамон ДС (КПАВ), ДБ (НПАВ) и НБ (АПАВ).

Естественно, что катионактивные ПАВ легче, чем другие реагенты, адсорбируются на противоположно (отрицательно) заряженных частицах углей.

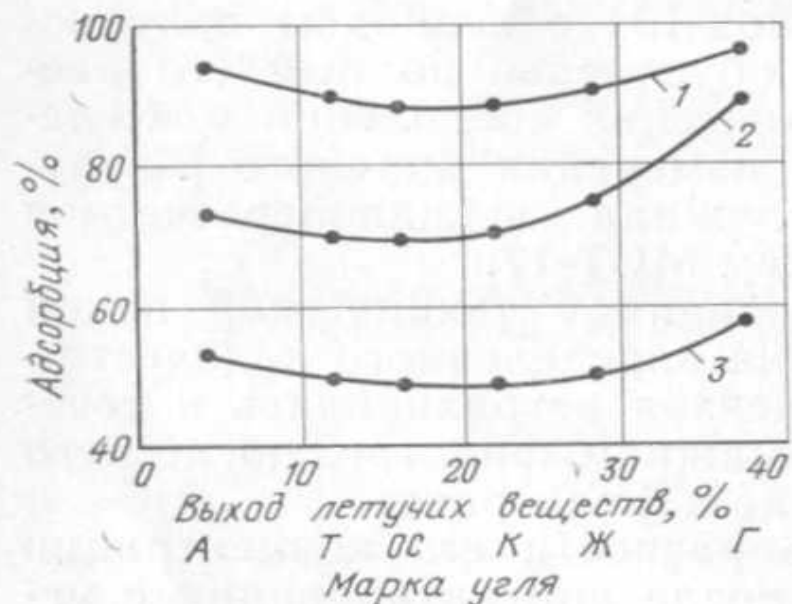


Рис. 4. Адсорбция ПАВ на углях разной степени метаморфизма (физико-химический метод) при 20 °С:  
1 — алкамон ДС; 2 — ДБ; 3 — НБ



Рис. 5. Адсорбция ПАВ на углях разной степени метаморфизма (метод радиоактивных индикаторов):  
1 — ДБ (0,1 %-ной концентрации); 2 — алкамон ДС; 3 — ДБ; 4 — НБ

Взаимодействие ПАВ анионактивного и катионактивного классов с поверхностью угля происходит, очевидно, как физическим, так и химическим путем, а взаимодействие неионогенных — преимущественно физическим.

Высокая адсорбция катионактивных ПАВ по сравнению с адсорбцией реагентов других классов отмечается также на различных минералах (песках, глинах, известняках, сланцах и др.) и при изучении процессов добычи нефти. КПАВ широко применяются в этих процессах для гидрофобизации породы, изоляции пластовых вод и т. д. Анионактивные ПАВ, благодаря особенностям своего строения, полностью или частично теряют активные свойства при контакте с жесткими пластовыми водами, вступая в реакцию с солями и давая нерастворимый осадок. Как было показано выше, воды многих углеобогащательных фабрик являются жесткими и даже сверхжесткими. Неионогенные ПАВ занимают по адсорбируемости промежуточное положение и в некоторых случаях могут даже иметь преимущество перед катионактивными веществами.

Увеличение концентрации ПАВ в растворе благоприятствует адсорбции, так как вероятность контакта между частицами угля и молекулами реагента в этом случае больше. Например, для угля марки Г адсорбция ДБ при концентрации раствора 0,05 % составляет 12,8%, а в прочих равных условиях при концентрации 0,1 % — 26,4%.

Различие в величине адсорбции ПАВ углями разной степени метаморфизма подтверждает влияние этого фактора на обезвоживание углей с добавками ПАВ и без них, а также предполагает и различный расход этих реагентов в процессе их использования. Угли марок А и Г требуют при всех прочих равных условиях более повышенного расхода ПАВ, чем угли других марок. Последнее подтверждается рядом лабораторных и промышленных исследований [22]. Таким образом, адсорбция ПАВ пропорциональна концентрации их в водном растворе и различна для углей различной стадии метаморфизма.

#### Кинетика адсорбции ПАВ на углях

Одним из факторов, оказывающих влияние на адсорбцию ПАВ, является время проникновения (диффузия) молекул реагента через слой жидкости, прилегающей к поверхности минералов. Ускорение адсорбции ПАВ, достигаемое энергичным перемешиванием, улучшает их действие в промышленных условиях.

При интенсификации процесса обезвоживания углей с добавками ПАВ определено, что максимальный технологический эффект достигается при оптимальном времени контакта всех исследованных ПАВ в пределах 30—40 с для флотоконцентрата ( $d_{cp} = 0,27$  мм) и 5—7 с для мелкого концентрата ( $d_{cp} = 2,5$  мм). Дальнейшее увеличение времени контакта не сопровождалось существенным улучшением обезвоживания. Поэтому необходимо было определить количество ПАВ, адсорбируемого за этот промежуток времени, и проследить дальнейший ход адсорбции.

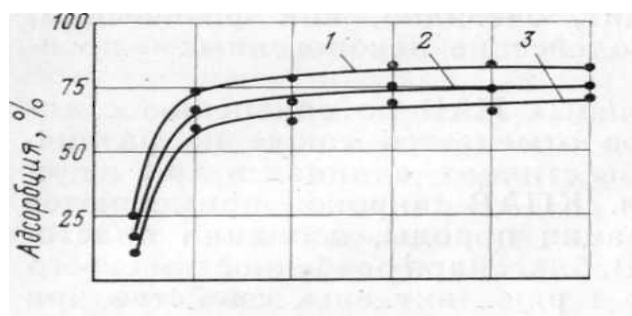


Рис. 6. Кинетика адсорбции ПАВ на угольном концентрате (при 20 °С):

1 — алкамон ДС; 2 — ДБ; 3 — НБ

С помощью физико-химического метода изучалась кинетика адсорбции 0,05%-ных водных растворов НБ, алкамона ДС и ДБ. Чтобы выявить влияние только ПАВ и исключить действие ранее адсорбированных флотореагентов, исследования проводились на измельченном до 1 мм угольном концентрате отсадки.

Так, мелкий концентрат ЦОФ «Суходольская» марки Ж с  $A^c = 6\%$  непосредственно перед опытом измельчался до класса 0-1 мм (удельная поверхность  $2485\text{ см}^2/\text{г}$ ) и замачивался в свежей воде ОФ Коммунарского КХЗ при соотношении Т:Ж=1:3. Адсорбция определялась через 2, 5, 10, 15, 20 и 25 мин.

Для всех исследованных ПАВ адсорбционное равновесие (пологая часть кривой) наступает практически в течение первых 5 мин (рис. 6). Наиболее высокая скорость адсорбции наблюдается у катионактивного ПАВ — алкамона ДС и самая низкая — у анионактивного НБ. Скорость адсорбции для неионогенного ПАВ — ДБ занимает промежуточное положение между указанными выше веществами. Дальнейшее увеличение времени контакта ПАВ с углями дает незначительное увеличение адсорбции реагента.

Таким образом, при промышленном применении катионактивных ПАВ, ввиду их сильной адсорбции продуктами обогащения, в водооборотной системе фабрики будет накапливаться меньшее количество реагента, чем при применении веществ анионактивного и неионогенного классов.

При длительном контакте углей с ПАВ происходит практически полная адсорбция их продуктами обогащения. Было установлено, что ДБ (0,01 %-ный водный раствор) полностью адсорбируется углем после 5 сут контакта.

При интенсификации обезвоживания в промышленных условиях необходимо периодически определять содержание ПАВ в оборотной воде по заранее построенным изотермам поверхностного натяжения и на основании полученных данных регулировать расход реагентов.

#### Адсорбция ПАВ на различных продуктах обогащения

Попадая в водно-шламовую систему фабрики, ПАВ при их промышленном применении будут вступать в контакт со многими продуктами обогащения и, естественно, адсорбироваться ими.

Очевидно, в силу различного физического, химического и гранулометрического состава разных продуктов обогащения адсорбция на поверхности их частиц будет происходить неодинаково.

Исследования проводились на различных продуктах (рядовой уголь, концентрат отсадки, флотационный концентрат, промпродукт, отходы) ЦОФ «Суходольская», ОФ Коммунарского КХЗ и ЦОФ «Горезская».

Адсорбция изучалась физико-химическим способом по ранее указанной методике при добавке 0,05%-ных растворов различных ПАВ.

Эксперименты проводились в два этапа. Предварительно определялась адсорбция ПАВ на одинаково измельченных рядовом угле, концентрате отсадки и отходах. Оказалось, что максимальная адсорбция ПАВ наблюдается на породе, а затем уже на рядовом угле и концентрате.

Во втором этапе исследований продукты обогащения не подвергались дроблению и использовались с тем гранулометрическим составом, который они имели реально на обогатительных фабриках. Важно было определить адсорбцию ПАВ из оборотной воды в тех условиях, в каких они должны применяться в промышленности.

Анализируя результаты исследований (табл. 5), следует отметить, что адсорбция реагентов на продуктах обогащения зависит от природы ПАВ. Лучше адсорбируются на всех исследованных продуктах катионактивные (табл. 6) и хуже — анионактивные ПАВ, неионогенные вещества занимают промежуточное положение между ними. Максимальная адсорбция реагентов независимо от природы ПАВ наблюдается на рядовых углях и отходах обогащения. Большее количество ПАВ адсорбируется теми продуктами обогащения, которые содержат большее количество мелких частиц ( $-1\text{ мм}$ ) и имеют более развитую поверхность (флотоконцентрат). Адсорбция ПАВ зависит также от зольности продуктов обогащения.

Из полученных данных следует, что при интенсификации процессов обезвоживания с помощью добавок поверхностно-активных веществ следует учитывать минеральный состав продуктов обогащения, в частности наличие глинистых включений в угле. При большом содержании глинистых минералов в углях ожидается вследствие высокой сорбционной способности глин повышенный расход ПАВ и уменьшение остаточных концентраций реагентов в водно-шламовой системе фабрики. Уголь ЦОФ «Черкасская» содержит

значительное количество глинистых примесей и поэтому адсорбирует повышенное количество ПАВ (см. табл. 5 и 6).

Все молекулы ПАВ, как указывалось выше, состоят из гидрофобных и гидрофильных частей. Если первоначальная поверхность минералов была гидрофобной [23], то вследствие адсорбции ПАВ она становится гидрофильной. При этом, гидрофобная часть (углеводородный радикал) молекулы ПАВ повернута к поверхности минерала, а гидрофильная— наружу. Таким образом, под действием

Таблица 5

Результаты адсорбции ПАВ различными продуктами обогащения

Продукт	Зольность, %	Крупность, мм	Адсорбция ПАВ, %		
			НБ (АПАВ)	Алкамон ДС (КПАВ)	ДБ (НПАВ)
ЦОФ «Суходольская» (коксовая секция)					
Рядовой уголь	30,8	0—100	47,2	94,0	69,2
Концентрат отсадки	6,6	0—13	27,6	72,8	52,1
Флотоконцентрат	9,8	0—1	50,4	97,2	71,2
Промпродукт	42,7	0—13	30,0	86,0	50,4
Отходы	81,2	0—100	40,6	89,2	64,0
ЦОФ «Суходольская» (энергетическая секция)					
Рядовой уголь	31,4	0—100	50,4	98,0	74,6
Концентрат отсадки	10,5	0—13	29,4	83,1	57,0
Флотоконцентрат	13,6	0—1	51,2	98,8	74,8
Отходы	80,6	0—100	35,6	88,2	68,4
ОФ Коммунарского КХЗ (шихта)					
Рядовой уголь	24,9	0—80	51,8	95,3	74,0
Концентрат отсадки	5,6	0—13	32,7	74,6	58,3
Отходы	79,5	0—80	38,2	87,5	62,6
ЦОФ «Торезская» (антрацит)					
Рядовой антрацит	35,2	0—100	56,2	99,2	83,2
Концентрат отсадки	11,6	0—100	54,0	95,2	81,6
Отходы	81,4	0—100	61,4	96,4	93,6

Таблица 6

Результаты адсорбции катионактивных ПАВ мелким угольным концентратом и отходами ЦОФ «Черкасская» (класса 0—13 мм)\*

Наименование КПАВ	Адсорбция ПАВ, %		Наименование КПАВ	Адсорбция ПАВ, %	
	на концентрате	на отходах		на концентрате	на отходах
АБДМ из соевого масла	95,3	100,0	Препарат ДМ-2	87,6	98,2
Препарат 21	96,0	99,0	Препарат ДМ-4	84,6	98,0
Гидролизат	95,8	96,1	Н-окись	84,6	99,8
Препарат Э-1	92,0	92,0	Оксиэтилированные амины	82,0	90,0
Алкамон ДС	91,6	100,0			

\* Характеристику угля см. в табл. 7.

ПАВ происходит смачивание минеральных частиц и образование вокруг них гидратной оболочки.

Если же первоначальная поверхность минералов была гидрофильной, то под действием ПАВ она становится гидрофобной [23]. При этом возможны частичная или полная гидрофобизация поверхности частиц минералов, частичный или полный разрыв и удаление гидратной оболочки вокруг частиц, утончение двойного гидратного слоя и т. д.

Гидрофобная часть молекулы КПАВ и АПАВ значительно больше гидрофильной. Гидрофильная часть молекулы некоторых неионогенных ПАВ составляет до трех четвертей молекулы, однако для НПАВ с малым числом групп окиси этилена гидрофильная часть молекулы развита слабо.

Катионактивные и неионогенные ПАВ обладают более высоким гидрофобизирующим действием на продукты обогащения, чем анионактивные реагенты.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что поверхностно-активные вещества, наряду с воздействием на гидратную оболочку частиц, оказывают также влияние и на взаимодействие частиц различного минерального состава. Последнее выражается в отмывке продуктов обогащения от глинистых и илистых частиц, т. е. в обезылиивании или «моющем» действии ПАВ [24].

Физико-химические основы теории «моющего» действия органических соединений разработаны П. А. Ребиндером и его школой. Согласно этой теории моющее действие ПАВ представляется сложным физико-химическим процессом, зависящим от многих факторов, например адсорбции ПАВ на границах раздела фаз, диспергирующего действия адсорбированных слоев ПАВ, поверхностного натяжения на разделе различных фаз, электрокинетического потенциала заряда частиц, гидрофильно-липофильного баланса молекулы ПАВ и др.

При этом, необходимой первоначальной ступенью в «моющем» процессе является адсорбция ПАВ на обрабатываемой поверхности.

По теории П. А. Ребиндера, образовавшиеся пленки ПАВ на разделе фаз являются как бы твердыми вследствие полной ориентации полярных групп в насыщенных адсорбционных слоях и коагуляции поверхностно-активного вещества в адсорбционном слое.

Образующиеся вокруг частичек пленки ПАВ проникают в отдельные трещины частичек и ослабляют связывающие силы, которые удерживают отдельные минеральные зерна.

Для перевода в коллоидный раствор твердых загрязнений важную роль, как отмечает П. А. Ребиндер, играет диспергирующая способность ПАВ. При этом добавки ПАВ вызывают гидрофобизационную флокуляцию мелких угольных частиц, из которых состоит осадок, подвергающийся обезвоживанию. Однако глинистые минералы при обработке их поверхностно-активными веществами подвергаются, кроме эффекта флокуляции, противоположному

эффекту — расклинивающему действию молекул ПАВ, в результате которого происходит расщепление глинистых минералов до микрочастиц. Глинистые минералы легко подвергаются расклинивающему эффекту вплоть до образования коллоидных частиц, которые затем легко отмываются с поверхности угля в результате гидравлического и механического воздействия обогатительных аппаратов.

Как было отмечено выше, конечный результат обработки ПАВ угля или руды, загрязненных глиной, зависит от многих факторов.

Во всех случаях обезылиивания, кроме физико-химического действия ПАВ, для удаления глинистых минералов с поверхности частичек угля или руды необходимо приложить также механическое или гидравлическое воздействие. Роль механического или гидравлического воздействия при обезылиивании сводится не только к трению частичек друг о друга, но также и к обеспечению быстрого распределения ПАВ в суспензии и его адсорбции на твердых частичках.

#### **4. ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДА ЧАСТИЦ НА ДЕЙСТВИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПАВ ПРИ ОБЕЗВОЖИВАНИИ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ**

В предыдущих разделах отмечалось, что поверхностно-активные вещества оказывают разностороннее физико-химическое воздействие как на жидкую, так и на твердую фазы водных суспензий.

Многие из этих явлений тесно связаны с электрокинетическим потенциалом заряда частиц и довольно подробно изучены применительно к процессам флотационных и гравитационных методов обогащения углей и руд, а также к процессам осветления и осаждения [25, 26].

Был исследован вопрос о влиянии добавок ПАВ различных классов на состояние  $E$ -потенциала угольных и породных частиц в процессах обезвоживания. Кроме этого, выявлены закономерности, связывающие величину  $E$ -потенциала, стадию метаморфизма, окисленность и рН с показателями обезвоживания как при добавке ПАВ, так и без них [11].

Для измерения  $E$ -потенциала использовали методы электрофореза. Разность потенциалов на электродах брали во всех опытах одинаковой и равной 100 В. В качестве буферной жидкости использовали раствор после центрифугирования шлама. Отношение твердого к жидкому во всех опытах было равным 1 : 3.

Чтобы исключить действие флотореагентов на поверхность твердых частиц, изучению подвергались измельченные до 1 мм продукты отсадки и необогащенные шламы ЦОФ «Черкасская», «Суходольская» и ОФ Коммунарского КХЗ (табл. 7).

Вначале было определено влияние показателя рН среды на *E*-потенциал частиц. Исследованию, подвергали угольные и угольно-глинистые суспензии. В качестве угольной суспензии использовали концентрат отсадочных машин ОФ Коммунарского КХЗ,

Таблица 7

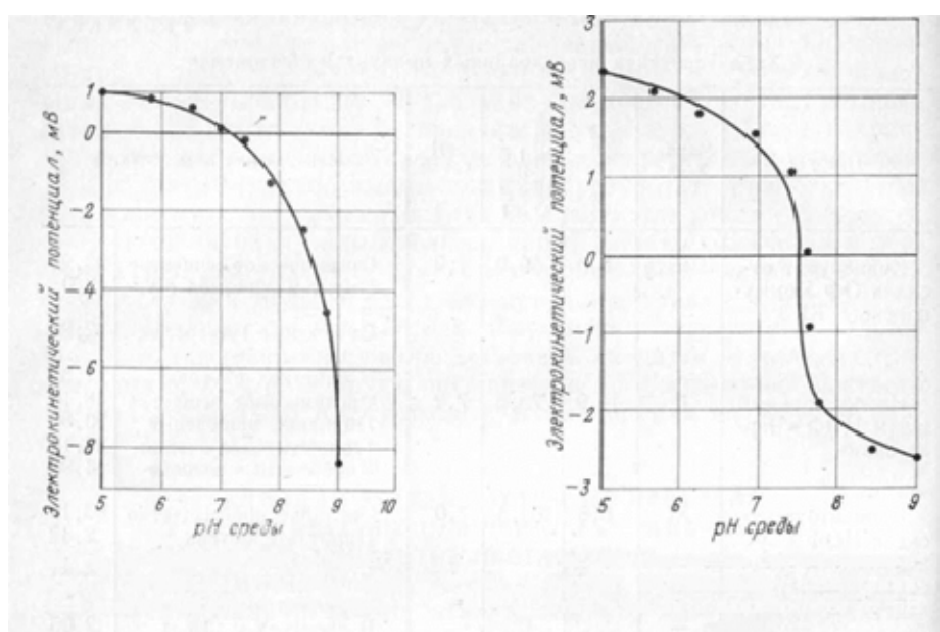
Характеристика исследованных продуктов обогащения

Продукт	Марка угля	Зольность, %	Содержание класса — 0,1 мм, %	рН среды	Минеральные включения, %
Концентрат отсадки ОФ Коммунарского КХЗ	Шихта	6,0	59,9	7,0	Органическое вещество 93,25 Пирит в сростках с углем 3,0 Свободные минеральные включения 2,20 В сростках с углем 1,55
Необогащенный шлам ЦОФ «Черкасская»	Г	44,9	73,6	7,2	Органическое вещество 48,16 Пиритные включения 20,80 Глинистые включения 26,14 Карбонатные включения 4,90
Концентрат отсадки ЦОФ «Суходольская» (коксовая секция)	Ж	6,6	60,4	7,0	Органическое вещество 93,19 Пирит в сростках с углем 2,42 Свободные минеральные включения 2,34 В сростках с углем 2,05
Отходы отсадки ЦОФ «Суходольская» (коксовая секция)	Ж	79,6	68,4	7,15	Органическое вещество 2,36 Пиритные включения 7,54 Глинистые включения 87,50 Карбонатные включения 2,50

который в основном был представлен органическим веществом с незначительным содержанием минеральных включений (см. табл. 7). Необогащенный шлам ЦОФ «Черкасская» рассматривался как пример угольноглинистой суспензии, так как он содержал свыше 50 % минеральных включений.

Показатель рН среды влияет на электрокинетический потенциал, изменяя не только его величину, но и знак (рис. 7 и 8). Наименьшее значение  $\zeta$ -потенциала частиц наблюдается при рН от 7 до 8. Примерно в этих пределах для угля отмечается и максимальное снижение влажности осадка при обезвоживании. В то же время отклонение показателя рН в большую или меньшую сторону от указанных пределов влечет за собой повышение электрокинетического потенциала частиц, а следовательно, увеличение влажности осадков.

В целом следует прийти к выводу, что всякое уменьшение электрокинетического потенциала ведет к утончению гидратной оболочки, связанной с двойным слоем ионов на поверхности частицы. Эти явления сопровождаются уменьшением влажности осадка. Увеличение же электрокинетического потенциала вызывает обратные явления и рост влажности осадка при обезвоживании.



**Рис. 7.** Изменение электрокинетического потенциала угольных взвесей в зависимости от рН среды

**Рис. 8.** Изменение электрокинетического потенциала угольноглинистых взвесей в зависимости от рН

Считается, что максимальная гидрофобность поверхности угля совпадает с положением изоэлектрической точки поверхности, т. е. точки нулевого заряда. Однако, как показали экспериментальные исследования, обезвоживание проходит наиболее эффективно при незначительном, но отличном от нуля заряде. Это по-видимому, объясняется сложной взаимосвязью различных физико-химических факторов при обезвоживании и неоднородностью исследуемых частиц.

Поверхность всех исследованных продуктов обогащения угля неоднородна не только по минеральным включениям (см. табл. 7), но и по величине электрокинетического потенциала. На поверхности частицы имеются участки с аномальными свойствами, т. е. участки, имеющие  $E$ -потенциалы, не только разные по величине, но и противоположного знака по отношению ко всей поверхности.

Влияние добавок поверхностно-активных веществ различных классов на состояние  $E$ -потенциала угольных и породных частиц в процессах обезвоживания изучали на следующих ПАВ: анионоактивных — НБ и сульфопон, катионоактивных — алкамон ДС и неионогенных — ДБ.

Из угольных и породных частиц продуктов отсадки ЦОФ «Суходольская», предварительно измельченных до класса 0—1 мм и содержащих примерно одинаковое количество зерен менее 0,1 мм (см табл. 7), приготавлилась суспензия (Т : Ж = 1 : 3), в которую добавляли различные количества ПАВ — 20, 50, 100, 500 и 1000 г/т твердого. Затем определяли электрокинетический потенциал частиц (рис. 9 и 10).

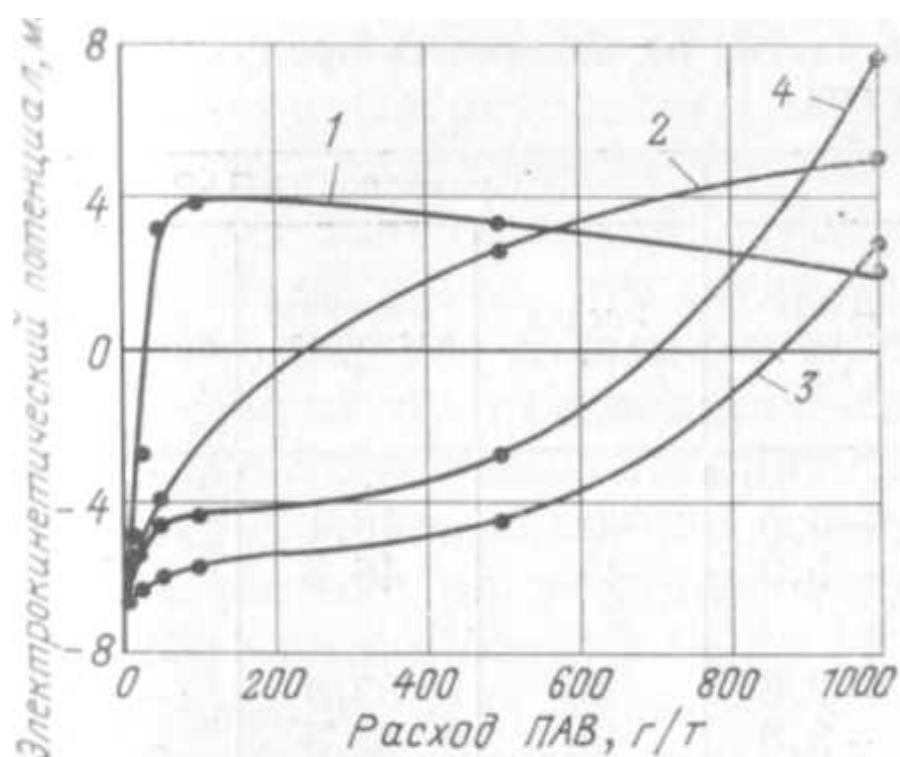


Рис. 9. Влияние добавок ПАВ на электрокинетический потенциал угольного концентрата:

1 — алкамон ДС; 2 — ДБ; 3 — НБ; 4 — сульфопон

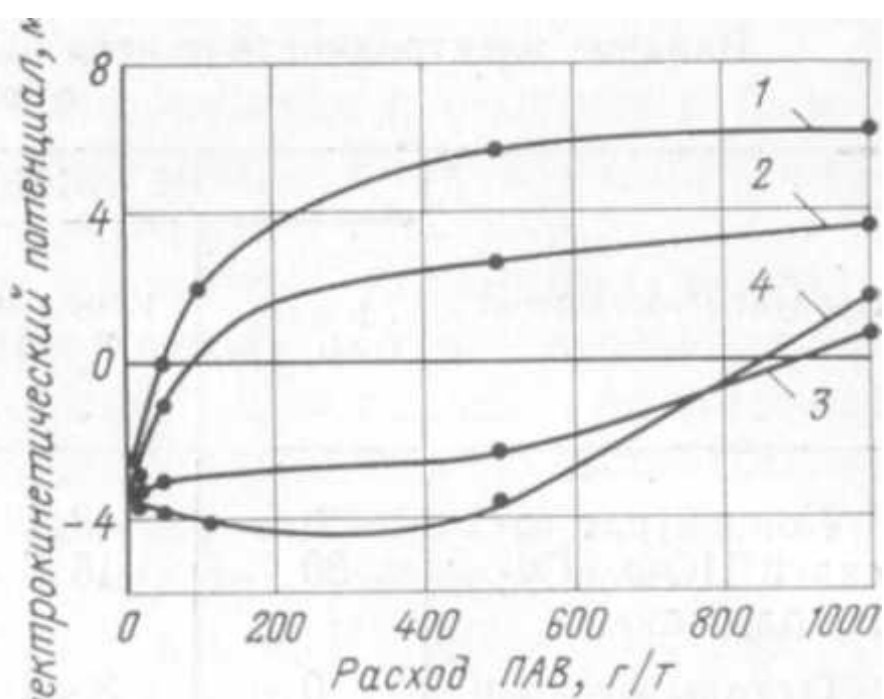


Рис. 10. Влияние добавок ПАВ на электрокинетический потенциал породы:

1 — алкамон ДС; 2 — ДБ; 3 — сульфопон; 4 — НБ

Анализируя полученные графические зависимости, следует отметить, что как на угольных, так и на породных частицах идет быстрое снижение  $E$ -потенциала вплоть до нулевого заряда и последующей перемены его знака. При этом ведущее положение занимают вещества, принадлежащие к катионактивному и неионогенным классам ПАВ. Для них наступление изоэлектрической точки, примерно соответствующей максимальной гидрофобности, происходит при незначительных концентрациях ПАВ. Для анионактивных ПАВ изоэлектрическая точка наступает при довольно значительных концентрациях реагентов, приближающихся к критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Угольные частицы с отрицательным зарядом легко адсорбируют противоположные по знаку положительные ионы (катионы) КПАВ и функциональные группы НПАВ, но в то же время слабо взаимодействуют с отрицательно заряженными ионами анионактивных ПАВ. Это во многом объясняет интенсифицирующее действие НПАВ и КПАВ в процессах обезвоживания (табл. 8).

Несколько по-иному ведут себя породные частицы (рис. 10) по отношению к ПАВ. Добавка сульфопона и НБ в небольших количествах увеличивает или незначительно уменьшает  $E$ -потенциал породных частиц и только при концентрациях выше ККМ наступает его снижение и перезарядка. Последнее, по-видимому, объясняется большой неоднородностью минеральных включений в породных частицах и их аномальными электрокинетическими свойствами.

Различное действие, оказываемое при добавке ПАВ разных классов на угольные и породные частицы, отражается на влажности продуктов обогащения, имеющих различные зольности (см. табл. 8).

Таким образом, эффективными являются катионактивные и не ионогенные реагенты.

Таблица 8

Влияние электрокинетического заряда частиц на влажность продуктов обогащения

Продукты обогащения	НБ (АПВ)			Сульфопон (АПВ)		
	Расход ПАВ, г/т	Конечная влажность, %	Дзета-потенциал, мВ	Расход ПАВ, г/т	Конечная влажность, %	Дзета-потенциал, мВ
Концентрат отсадки ЦОФ «Суходольская»	0	18,1	-6,5	0	18,1	-6,5
	80	16,8	-5,0	45	16,3	-2,4
Отходы отсадки ЦОФ «Суходольская»	0	33,3	-3,6	0	33,3	-3,6
	80	45,8	-3,8	45	32,8	-3,0
Флотоконцентрат ОФ Коммунарского КХЗ	0	27,0	-5,7	0	27,0	-5,7
	80	25,6	-5,4	45	24,8	-5,0
	450	25,8	-5,1	450	25,1	-4,7

Продукты обогащения	Алкамон ДС (КПАВ)			ДБ (НПАВ)		
	Расход ПАВ, г/т	Конечная влажность, %	Дзета-потенциал, мВ	Расход ПАВ, г/т	Конечная влажность, %	Дзета-потенциал, мВ
Концентрат отсадки ЦОФ «Суходольская»	0	18,1	-6,5	0	18,1	-6,5
	45	14,8	+3,4	90	16,8	-1,8
Отходы отсадки ЦОФ «Суходольская»	0	33,3	-3,6	0	33,3	-3,6
	45	26,0	-0,2	90	27,8	-0,3
Флотоконцентрат ОФ Коммунарского КХЗ	0	27,0	-5,7	0	27,0	-5,7
	45	23,3	-1,2	90	22,0	-2,4
	450	21,1	+2,0	350	24,0	-0,8

Поверхностно-активные вещества оказывают многостороннее воздействие на свойства твердой и жидкой фаз суспензии. Однако доминирующим фактором воздействия, характерным для катионактивных ПАВ, по-видимому, следует считать их действие на дзета-потенциал твердых частиц. Последнее особенно заметно при обезвоживании высокозольных частиц породы.

Некоторые неионогенные ПАВ, в частности оксиэтилированные вещества (ДБ и др.), в водных растворах ведут себя как катионактивные (полиоксониевые) соединения, а следовательно, также способствуют изменению величины  $E$ -потенциала частиц и улучшению обезвоживаемости осадков.

При обезвоживании флотационного концентрата увеличение расхода ПАВ до 450 г/т способствует менее значительному снижению влажности осадков, чем при добавке веществ в оптимальных концентрациях (НБ — 80 г/т, сульфопона — 45 г/т, алкамона ДС — 15 г/т и ДБ — 90 г/т).

Полученные результаты хорошо согласуются с выводами о зависимости электрокинетического потенциала частиц от добавок различных количеств ПАВ (см. рис. 9 и 10).

Катионактивные вещества, резко изменяя  $E$ -потенциал частиц, вызывают гидрофобизационную флокуляцию и тем самым улучшают структуру обезвоживаемого осадка. Последнее подтверждается результатами лабораторных экспериментов по фильтрованию. При обезвоживании одного и того же количества угля получались разные по толщине осадки. Так, при добавке АПАВ и НПАВ толщина осадка была 14—15 мм, а при КПАВ — 17—18 мм. На основании этих данных рассчитывалась пористость осадка как отношение объема пор к объему осадка [1].

Пористость флотационного концентрата (класс—1 мм) без добавок ПАВ, а также с добавками анионактивных и неионогенных ПАВ практически не изменялась и находилась в пределах 0,49—0,52; в то же время при добавках катионактивных ПАВ она увеличивалась до 0,56—0,61, т. е. на 17—18 %.

Регулируя электрокинетический потенциал частиц путем добавок различных ПАВ и главным образом катионактивного и неионогенного классов, можно управлять процессом и повышать эффективность обезвоживания.

Критерием пригодности ПАВ как реагента-интенсификатора можно использовать величину и характер изменения под его влиянием электрокинетического потенциала поверхности частиц, который при адсорбции ПАВ изменяется в направлении приближения к изоэлектрической точке.

Влияние концентрации водородных ионов на процессы флотации и сгущения руд и углей подвергалось длительному изучению [25—27], в то же время мало известно влияние этого важного фактора на процессы обезвоживания.

Исследования, проведенные (табл. 9) на угольном флотоконцентрате ОФ Коммунарского КХЗ и тонкоизмельченном железном концентрате СевГОКа при различных значениях водородного показателя среды, но без добавки ПАВ, позволяют сделать вывод о том, что наиболее эффективно обезвоживание происходит для угля при значениях рН в интервале 6,7—7,4. На обезвоживание железных концентратов рН среды оказывает меньшее влияние.

Математическая обработка полученных экспериментальных данных методом наименьших квадратов показала, что зависимость между показателем среды рН и влажностью угольного флотоконцентрата описывается уравнением

$$W = 50,4 - 7,61 \text{ рН} + 0,537 (\text{рН})^2$$

(корреляционное отношение равно 0,97, надежность связи — 58,2).

При добавке ПАВ рН их раствора оказывает незначительное влияние на рН среды (табл. 10), эффективность действия наименьшая у АПАВ.

Таблица 9

Влияние рН жидкой фазы на обезвоживание различных продуктов обогащения

Угольный флотоконцентрат		Угольный флотоконцентрат		Железный концентрат	
рН среды	Конечная влажность, %	рН среды	Конечная влажность, %	рН среды	Конечная влажность, %
5,3	25,2	7,4	23,5	5,0	11,1
5,5	24,6	7,9	23,7	5,8	10,95
5,8	24,4	8,2	24,2	7,2	10,75
6,4	23,9	8,5	24,5	7,4	10,5
6,7	23,5	8,9	25,4	8,0	10,8
7,0	23,3			8,9	11,0

Таблица 10

Влияние рН водных растворов ПАВ на влажность и зольность обезвоживаемых продуктов обогащения угля

Класс ПАВ	Наименование ПАВ	рН водного раствора ПАВ	рН жидкой фазы обезвоживаемой суспензии	Максимальное снижение влажности флотоконцентрата (абсолютное) на вакуум-фильтре, %	Снижение влажности и зольности угольного концентрата после грохота	
					влажность, %	зольность, %
АПАВ	НБ Паста вторичных алкилсульфатов	9,7 (5 0/0-ный)	7,18—7,24	2,9	2,5	1,8
		7,5 (1 0/0-ный)	7,04—7,15	1,6	—	—
КПАВ	Алкамон ДС	7,2—8 (1 0/0-ный)	7,08—7,12	5,4	5,5	3,6
НПАВ	Препарат 21 ДБ Синтанол ДС-10	—	7,0—7,08	4,3	—	—
		6—8 (0,5 0/0-ный)	6,9—7,05	4,7	4,5	3,2
		—	7,06—7,1	6,4	—	—

## 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАВ, НЕФТЯНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

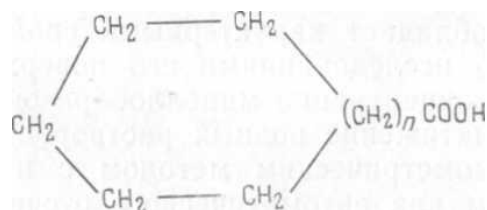
Для снижения стоимости интенсификации обезвоживания мелких продуктов обогащения путем добавки синтетических ПАВ был проведен ряд работ по замене их продуктами, получаемыми при переработке нефти и обладающими поверхностной активностью. При этом использовались две основные группы продуктов: щелочные нафтеновые отходы, образующиеся при очистке нефтяных дистиллятов, и кубовые кислоты производства синтетических жирных кислот (СЖК) из жидких парафинов. Эти остатки не находят промышленного применения.

### Нафтеновые продукты

При щелочной очистке нефтяных дистиллятов на нефтеперерабатывающих заводах в первую очередь вымываются нафтеновые кислоты, а также образовавшиеся в процессе предварительной кислотной очистки небольшие количества серной кислоты, связанной в виде средних эфиров, эфиросерных кислот, сульфокислотароматического ряда и сульфонафтенных кислот, а иногда и остатки свободной серной кислоты. Очистка нефтепродуктов производится обычно с помощью едкого натра, поэтому все эти кислоты представлены в щелочных отходах в виде натриевых солей. В таких отходах всегда содержатся также нейтральные нефтяные углеводороды, могут присутствовать в некотором количестве и соли жирных кислот  $C_nH_{2n}O_2$ , однако основной частью отходов являются хорошо растворимые в воде натриевые соли нафтенных кислот [28].

При использовании щелочных отходов наилучшие результаты по интенсификации фильтрования были достигнуты ранее с помощью добавки мылонафта, содержащего 47 % нафтенных кислот и 10% неомыляемых. Снижение влажности угля при этом составило около 8 % в лабораторных условиях и около 4 % — в промышленных условиях на ЦОФ «Кальмиусская». Изучались также близкие к мылонафту по составу другие щелочные отходы, получаемые, например, при выщелачивании машинного масла и дизельного топлива из бакинской и дрогобычской нефтей, а также из нефти Грозненского месторождения [19, 29].

Нафтенные кислоты имеют общую формулу  $C_nH_{2n-2}O_2$  и  $C_nH_{2n-4}O_2$ . Карбоксильная группа, имеющаяся в молекуле нафтенной кислоты, примыкает к полиметиленовому циклу посредством метиленовых групп, образующих мост между  $COOH$ -группой и ядром по типу:



При омылении нафтенные кислоты переходят в растворимые в воде мыла. Нафтенные кислоты и их соли являются гетерополярными ПАВ анионного типа, функциональной группой которых служит карбоксильная группа.

В связи с непостоянством состава щелочных отходов нефтепереработки ГрозНИИ был разработан способ получения продуктов аналогичного состава путем окисления нефтей и дешевых продуктов переработки нефти, содержащих значительное количество нефтяных углеводородов. Поскольку в ранее проведенных работах наибольший эффект по интенсификации обезвоживания был достигнут в случае применения нафтенных щелочных отходов, полученных из грозненских нефтей, объектами окисления также явились грозненские нефтепродукты. При этом были использованы тяжелые фракции нефти Анастасьевского месторождения, содержащие 55—85 % нафтенных и «рафинат» — отход так называемого «дуосол-процесса», получаемый при переработке мазута прямой гонки на соляровую фракцию и битум. Рафинат, освобожденный от смолистых веществ, содержит около 90 % нафтенных углеводородов. Его окисляют кислородом воздуха при 135 °С, а затем омыляют 25 %-ной щелочью в течение 1 ч при 95 °С.

В табл. 11 приведена характеристика омыленных нафтенных продуктов, а также некоторых кубовых остатков СЖК, использованных для интенсификации фильтрования.

Окислению подвергались три продукта, различавшиеся по кислотному числу водонерастворимых (нафтенных) кислот. Как известно, уменьшение кислотного числа смеси органических кислот свидетельствует о повышении их молекулярной массы. Поэтому по кислотному числу конечного продукта можно было судить о молекулярной массе его активной части.

Исходные продукты подвергались различной глубине окисления, что характеризовалось содержанием в полученном техническом реагенте большего или меньшего количества неомыляемых веществ, т. е. аполярных углеводородов.

После предварительного испытания полученных продуктов была выпущена промышленная партия реагента ПАВ-15-1 (Р-204), который был подвергнут детальному исследованию.

### Определение изотермы поверхностного натяжения водных растворов Р-204

Хотя в органическую часть Р-204 входит только 55 % нафтеновых кислот, он обладает характерными свойствами ПАВ, что было подтверждено исследованиями его поверхностной активности и критической концентрации мицеллообразования.

Поверхностное натяжение водных растворов Р-204 ( $\sigma_{ж-г}$ ) определялось сталагмометрическим методом с помощью прибора, снабженного блоком для автоматического отсчета капель, разработанного в Институте физической химии АН СССР. При измерениях  $\sigma$  поддерживалась постоянная температура с колебаниями  $\pm 0,5$  °С.

Поскольку более длительное время каплеобразования позволяет достигнуть в коллоидных растворах адсорбционного равновесия, измерялось статическое  $\sigma$ . На рис. 11 (кривая 1) показана изотерма поверхностного натяжения растворов Р-204, имеющая

### Характеристика ПАВ нефтяного происхождения, исследованных в качестве реагентов-интенсификаторов

Продукт	Массовая доля на безводный продукт, %				Водонерастворимые кислоты		Поверхностное натяжение $\sigma_{ж-г}, \cdot 10^{-3}$ Н/м
	неомыляемых веществ	водонерастворимых кислот	водорастворимых кислот	воды	Кислотное число, мг КОН/г	Эфирное число, мг КОН/г	
Нафтеновые продукты							
ПАВ-15-1	26/42	34/54,9	1,9/3,1		145	93	54,0
Окисленные фракции анастасьевской нефти	7,4/29,6	16,0/64	1,6/6,4	75	202	85	—
ПАВ-15-4	8,8/17,2	36,0/70,6	6,1/12	49,1	221	59	44,5
ПАВ-15-2	5/12,8	21,9/56	12,2/31,2	60,9	242	88	42,0
Продукты на базе СЖК							
ПАВ-15-3	25,8/32,9	50/63,8	2,6/3,3	21,6	122	31	56,5
ПАВ-15-13	33,5/52,5	38/46	1,2/1,5	17,3	119	30	50,8

Примечание: Приведенные ПАВ предложены для промышленного использования.

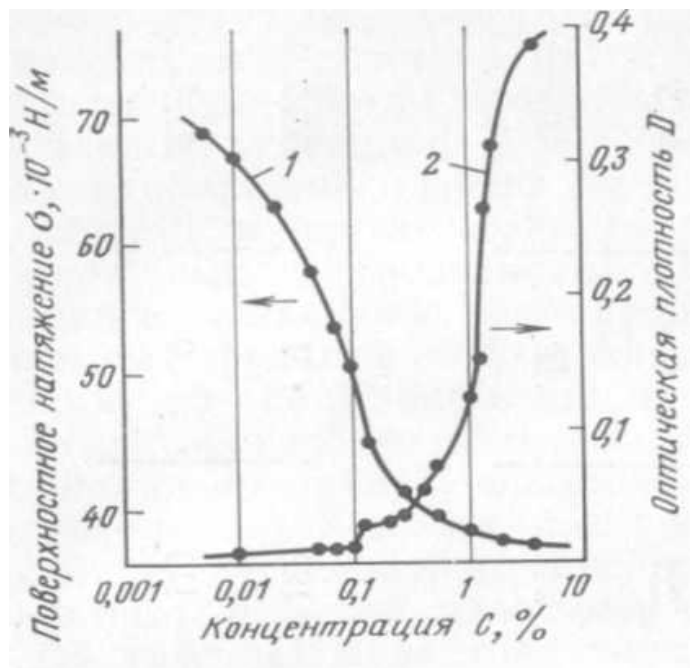


Рис. 11. Зависимость поверхностного натяжения (1) и оптической плотности (2) раствора реагента Р-204 от его концентрации

перегиб в пределах 0,1—1 %-ной концентрации. С ростом концентрации изотерма располагается параллельно оси, что свидетельствует о наступлении насыщения поверхности молекулами Р-204.

Значение поверхностного натяжения Р-204 при концентрации 0,4 г/л в растворе, являющейся оптимальной в случае интенсификации фильтрования угольного флотоконцентрата, равно  $53,8 \cdot 10^{-3}$  Н/м, что соответствует опубликованным ранее материалам о том, что эффективными интенсификаторами обезвоживания могут быть ПАВ, снижающие при оптимальных дозировках поверхностное натяжение в водных растворах до  $4,7 \cdot 10^{-3}$  Н/м.

#### Определение ККМ водных растворов Р-204

Определение ККМ основано на изменении его некоторых свойств при достижении этой концентрации. Однако в том случае, когда исследуемое вещество является техническим продуктом, представляющим собой смесь различных индивидуальных веществ, как Р-204, на кривой, характеризующей изменение свойств раствора (например, поверхностного натяжения) в зависимости от его концентрации, резкий перегиб отсутствует, т. е. строго определенная ККМ не наблюдается.

Некоторые исследователи считают, что образование мицелл вообще происходит не в узком интервале концентрации, изображаемом на кривой в виде точки, а в определенной критической области.

Следует отметить, что из-за разнообразия структур мицелл (сферические, пластинчатые) в объеме раствора при разной концентрации ПАВ значения ККМ, определенные различными методами, часто не совпадают. Поэтому для выявления области, в которой протекает мицеллообразование исследуемого технического вещества, целесообразно параллельное использование нескольких способов.

Определение ККМ реагента Р-204 осуществлялось путем измерения поверхностного натяжения, удельной электропроводности и оптической плотности растворов реагента, а также с помощью титрования раствором катионактивного красителя.

На кривой 1 зависимости поверхностного натяжения от концентрации реагента (см. рис. 11) резкая точка перегиба не была обнаружена. Наблюдалась область критической концентрации в пределах 0,1—1,0 %. При концентрации выше 1 % поверхностное натяжение оставалось постоянным.

Измерение удельной электропроводности растворов Р-204 показало, что при концентрации 0,1 % происходит заметное изменение этого параметра, который с повышением концентрации увеличивается за счет противоионов, образующихся при диссоциации молекул.

Измерение оптической плотности растворов проводилось нефелометрически (нефелометр ФЭК-Н57). На кривой 2 (см. рис. 11) зависимости оптической плотности растворов ( $D$ ) от их концентрации наблюдаются переломы при концентрации 0,1—0,8 %. Особенно резкое увеличение оптической плотности происходит при концентрации Р-204, равной 0,8 %, так как, вероятно, эта концентрация является конечной, при которой в основном завершается мицеллообразование.

Для определения ККМ ионогенных ПАВ методом титрования часто применяют красители ряда галогенопроизводных пинацианола, которые вследствие изменения своего спектра поглощения должны вызывать ярко-голубую окраску растворов при достижении ККМ [14]. При использовании этого красителя растворы реагента Р-204 с концентрацией ниже ККМ имели фиолетовую окраску, с достижением концентрации 0,1 % окраска изменялась на бледно-голубую, затем приобретала более яркий голубой цвет, переходя в голубовато-зеленый при 0,8 %-ной концентрации.

Таким образом, область ККМ для раствора реагента Р-204, определенная различными методами, расположена между концентрациями 0,1 и 0,8%. При концентрации 0,1% еще не наблюдается резкого изменения свойств раствора, что, по-видимому, объясняется переходом в мицеллярное состояние лишь небольшого количества вещества. Основная часть молекул соединений, входящих в состав Р-204, переходит в мицеллы при концентрации раствора, равной 0,8 % [30].

Найденная область ККМ реагента Р-204 в водных растворах позволяет уточнить его предельную концентрацию при технологическом использовании. Очевидно, для интенсификации фильтрования целесообразно применять растворы Р-204, концентрация которых заведомо ниже зоны мицеллообразования.

### Определение адсорбции на границе раздела фаз раствор—твердое

Адсорбция Р-204 на угольной поверхности определялась по разности концентрации растворов до и после контакта с углем. В воде Р-204 образует растворы коллоидного типа, причем сильно разбавленные растворы бесцветны, концентрированные растворы имеют светло-коричневую окраску. Наиболее удобным для определения концентрации растворов Р-204 оказался сталагмометрический метод.

Найдено, что равновесное состояние достигается после часового контакта угольной поверхности с раствором Р-204. Полученные данные согласуются с известными в литературе для других ПАВ.

На основании результатов измерения  $b$  исходного равновесного раствора Р-204 была определена величина его адсорбции на угольной поверхности и построена изотерма адсорбции (рис. 12). Она имеет перегибы и максимумы. Такие изотермы были обнаружены многими исследователями при измерении адсорбции анионных и катионных ПАВ на угле, металлах и волокнах [183].

Перегиб изотермы адсорбции соответствует начальной концентрации области ККМ; при более высокой концентрации появляется максимум, после чего адсорбция приближается к пределу. Ход изотермы свидетельствует о возможности двухслойной адсорбции в области концентрации выше 0,8—1 г/л. Нельзя исключить и многослойную адсорбцию на минеральных участках угольной поверхности. Наблюдаемый после области ККМ максимум, по-видимому, является результатом адсорбции уже образовавшихся в объеме раствора мицелл.

Установлено [30], что на поверхности угля при концентрации Р-204 в жидкой фазе, равной 0,04%, соответствующей оптимальному снижению влажности осадка при фильтровании флотоконцентрата, а следовательно, и, вероятно, максимальной гидрофобизации поверхности угольных частиц, адсорбируется около 50—60 %

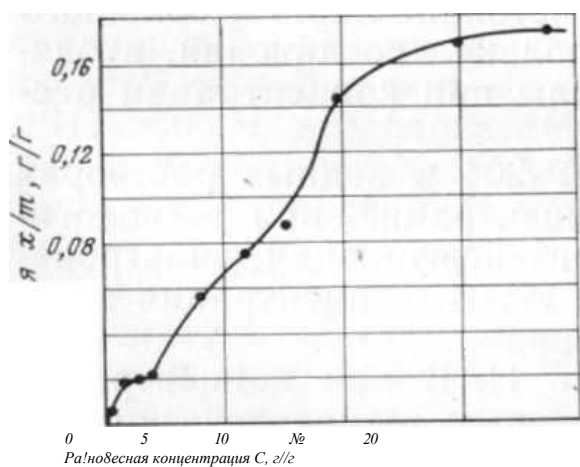


Рис. 12. Изотерма адсорбции реагента Р-204 поверхностью угля

реагента. Это, очевидно, можно объяснить, исходя из известного положения о неравномерности закрепления реагентов на минеральной поверхности. Кроме того, флотоконцентрат реагирует с интенсифицирующей добавкой после контакта с флотационными реагентами, в связи с чем определенное количество адсорбционных мест на поверхности угольных частиц уже занято.

Наиболее полная гидрофобизация угольной поверхности обеспечивается при равномерном распределении на ней ПАВ, что может быть достигнуто, например, совместным применением гетерополярных и полярных соединений. Использование керосина совместно с ПАВ не только обеспечивает лучшее диспергирование последнего, но и в результате солубилизации происходит надстраивание гидрофобных радикалов аполярными молекулами.

Применение смеси аполярного реагента АФ-2 и Р-204 (1:1 по массе) позволяет сократить расход ПАВ в 2 раза при достижении аналогичных результатов.

Полученные при адсорбции Р-204 данные позволяют также рассчитать остаточную концентрацию Р-204 в фильтрате.

Таким образом, исследования физико-химических свойств реагента Р-204 позволили установить, что этот реагент, обладая способностью адсорбироваться на границе раздела фаз, снижать поверхностное натяжение и иметь область ККМ, является типичным поверхностно-активным веществом и, следовательно, действие этого реагента при фильтровании обусловлено гидрофобизационной флокуляцией.

### Продукты на базе СЖК

Кубовые остатки производства СЖК обычно содержат 45—65 % смеси жирных кислот С<sub>40</sub> и С<sub>50</sub> переменного состава, оксикислоты и оставшиеся неокисленными парафиновые углеводороды (неомыляемые). Ранее был успешно испытан продукт, полученный из кубовых остатков СЖК, Новокуйбышевского НПЗ, нейтрализованных 40%-ным раствором едкого натра. Кислотное число СЖК составило 102 мг КОН на 1 г.

ГрозНИИ было приготовлено несколько партий ПАВ из кубовых остатков Грозненского НПЗ. Эти остатки отличались друг от друга кислотным числом, содержанием неомыляемых веществ и жирных, кислот. Омыление кубовых кислот производили раствором каустической соды при 95 °С в течение 1 ч. Исследовалось влияние концентрации щелочи на консистенцию и поверхностную активность ПАВ.

Было выявлено, что из числа полученных ПАВ активным ин-тенсификатором обезвоживания являются только те, которые обладали  $\bar{b}_{ж-г}$  в интервале  $(51-56,5) \cdot 10^{-3}$  Н/м. Омыление производилось при этом 16 %-ной щелочью. Реагенты имели подвижную консистенцию.

Образцы ПАВ с  $\bar{b}_{ж-г}$   $(42-46,5) \cdot 10^{-3}$  Н/м оказались менее эффективными.

### 6. ВЛИЯНИЕ ПАВ НА ТЕЧЕНИЕ ЖИДКОСТИ ПО КАПИЛЛЯРАМ

Вопросы влияния смачиваемости твердых поверхностей на протекание и возможность скольжения по ним жидкостей являются дискуссионными и в настоящее время [31]. Изменить смачиваемость твердой поверхности, как отмечалось выше, можно

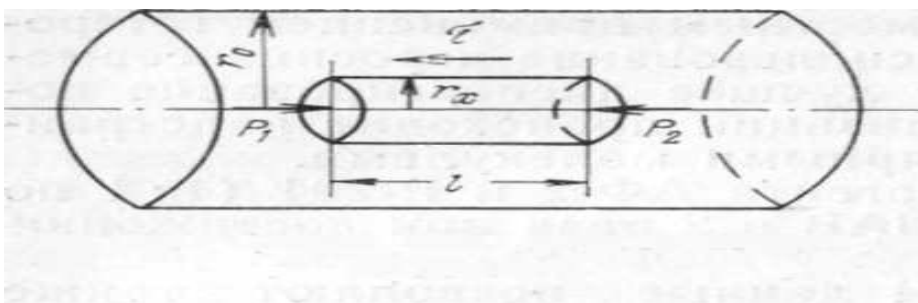


Рис. 13. Схема сил, действующих на жидкость

При этом наблюдается, что в продукт твердых частиц, гидрофобизированных ПАВ, при встрече с пузырьками воздуха они скользят по его гидратной оболочке.

Эффект увеличения скорости истечения воды через стеклянные капилляры и через поры керамического и угольного фильтров при добавке ПАВ объясняется скольжением воды по гидрофобной поверхности [85]. Количественные зависимости, учитывающие скольжение воды по слою нормально ориентированных к твердой поверхности полярных молекул пока неизвестны; в качественной форме высказано предположение о повышении градиента скорости жидкости в пристенной «зоне появления маслянистости».

В случае турбулентного режима течения жидкости пристенный слой, состоящий из гидрофобизирующего вещества и закрепленный неподвижно на поверхности канала, по-видимому, выполняет роль пограничного ламинарно-текущего слоя, понижающего адгезию жидкости к твердой поверхности. При этом сопротивление трению первого концентрического слоя жидкости о гидрофобизирующий слой вещества значительно уменьшается по сравнению с трением протекающей по твердой поверхности жидкости. Этот первый слой жидкости может перемещаться в направлении ее общего движения со скоростью, зависящей от степени гидрофобизации поверхности, способствуя изменению турбулизации всего потока жидкости.

Скорость ламинарного течения подчиняется закону Гагена— Пуазейля. В последнем принимается, что слой жидкости, непосредственно соприкасающийся с твердой поверхностью, полностью неподвижен и течение происходит лишь как скольжение слоев внутри жидкости.

При гидрофобной поверхности капилляров сопротивление трению пристенного слоя о стенку резко уменьшается [32], жидкость начинает «скользить» по поверхности [33, 34]. Следующий, расположенный ближе к оси канала слой жидкости будет испытывать трение уже не о неподвижный, а о движущийся, скользящий первый слой жидкости: Поэтому он будет двигаться быстрее первого, третий — быстрее второго

и т. д. вплоть до оси канала, где скорость будет максимальной. Это движение внутри потока аналогично обычному ламинарному течению.

Найдем закон распределения скоростей по поперечному сечению канала радиусом  $r_0$  при гидрофобной поверхности. Рассмотрим условно выделенный из жидкости, содержащейся в канале (рис. 13), цилиндр длиной  $l$ , радиусом  $r_x$ .

На боковую поверхность цилиндра действует сила совпадающей с осью канала. На боковую поверхность цилиндра действует сила внутреннего трения  $\tau$ , зависящая от вязкости  $\mu$  и направленная в сторону, противоположную движению жидкости:

$$\tau = -2\pi r_x l \mu \frac{d\omega}{dr_x}, \quad (3)$$

где  $d\omega/dr_x$  — градиент скорости. На преодоление трения понадобится сила, действующая в направлении оси

условно выделенного цилиндра и равная

$$\pi r_x^2 \Delta P,$$

где  $P$  — перепад давления на длине  $l$ .

Приравнявая обе силы (при установившемся движении), получаем

$$\pi r_x^2 \Delta P = -2\pi r_x l \mu \frac{d\omega}{dr_x}. \quad (4)$$

Разделив переменные, проинтегрируем выражение (4) от скорости скольжения ( $w_{ck}$  по стенке капилляра на радиусе  $r_0$  до  $w_x$  на переменном радиусе  $r_x$ , т. е.

$$\int_{\omega_{ck}}^{\omega_x} d\omega = -\frac{\Delta P}{2\mu l} \int_{r_0}^{r_x} r_x dr_x. \quad (5)$$

После интегрирования получим выражение

$$\omega_x - \omega_{ck} = \frac{\Delta P}{4\mu l} (r_0^2 - r_x^2). \quad (6)$$

Выражение (6) показывает, что при ламинарном режиме распределение скоростей по сечению потока подчиняется (считая от  $w_{ck}$ ) параболическому закону (в пространстве — параболоид вращения). Наибольшее значение скорость имеет на оси канала ( $r_x=0$ )

$$\omega_{max} = \frac{\Delta P}{4\mu l} r_0^2 + \omega_{ck}. \quad (7)$$

Как следует из уравнения (7), максимальная скорость течения жидкости при гидрофобной поверхности канала увеличивается по сравнению со скоростью, вычисленной по уравнению Гагена— Пуазейля, на величину скорости скольжения по стенке капилляра.

В случае скольжения по стенке объемный расход жидкости, протекающей через поперечное сечение канала, определяется как сумма объемов (рис. 14) цилиндрической части, равной произведению площади сечения  $\pi r_0^2$ , на  $w_{ck}$  и параболоида вращения, равного половине произведения площади основания  $\pi r_0^2 / 2$  на высоту

Увеличение скорости скольжения изменяет объемный расход жидкости. В этом случае, с одной стороны, расход жидкости, протекающей в цилиндрическом объеме канала, увеличивается, а с другой, одновременно уменьшается расход жидкости, протекающей в параболическом объеме из-за все меньшего относительного смещения ее концентрических слоев.

Заменяя  $W_{\max}$  в уравнении (8) на ее значение из выражения (7), получим

$$V = \pi r_0^2 \omega_{\text{ск}} + \frac{\pi r_0^4}{8\mu l} \Delta P. \quad (9)$$

Пользуясь уравнением (9), можно выразить перепад давления  $P$  (потеря напора на внутреннее трение):

$$\Delta P = \frac{V}{\pi r_0^4} 8\mu l - \frac{\omega_{\text{ск}}}{r_0^2} 8\mu l. \quad (10)$$

Как следует из уравнения (10), потеря напора на внутреннее трение в случае гидрофобной поверхности канала должна уменьшаться при наличии скольжения.

Общая потеря напора  $P$  будет складываться в основном из потери напора на внутреннее трение между концентрическими слоями жидкости и из потери напора на преодоление внешнего трения скольжения пристенного слоя жидкости о гидрофобную поверхность канала, т. е.

$$\Delta P_{\Sigma} = \frac{V}{\pi r_0^4} 8\mu l - \frac{\omega_{\text{ск}}}{r_0^2} 8\mu l + 2\pi r_0 l f_{\text{тр. ск}} \omega_{\text{ск}}, \quad (11)$$

где  $f_{\text{тр. ск}}$  — коэффициент трения скольжения по поверхности канала.

Величина средней по сечению скорости трения  $W_{\text{ск}}$  связана с объемным расходом жидкости  $V$  и с площадью поперечного сечения канала  $\pi r_0^2$  зависимостью

$$\omega_{\text{ск}} = V / \pi r_0^2. \quad (12)$$

Тогда равенство (11) можно переписать в виде:

$$\Delta P_{\Sigma} = \frac{V}{\pi r_0^4} 8\mu l - \frac{\omega_{\text{ск}}}{r_0^2} 8\mu l + 2\pi r_0 l f_{\text{тр. ск}} \omega_{\text{ск}}, \quad (13)$$

Разделив все члены уравнения (13) на плотность получим:

$$\Delta h_{\Sigma} = \frac{32\mu l}{d_0^2 \gamma} (\omega_{\text{ск}} - \omega_{\text{ск}}) + \frac{\pi d_0 l}{\gamma} f_{\text{тр. ск}} \omega_{\text{ск}}. \quad (14)$$

Из уравнения (14) следует, что потеря напора на трение по длине гидрофобной поверхности канала складывается из потери

напора на внутреннее сопротивление вязкости, которое уменьшается при наличии соск (меньшее относительное смещение концентрических слоев жидкости). В этом случае добавляется сопротивление

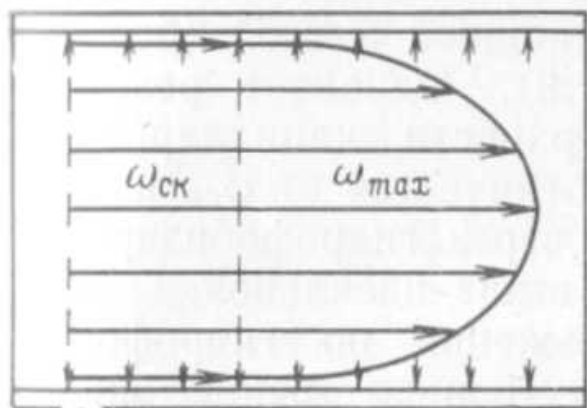


Рис. 14. Схема распределения скоростей при неполной гидрофобизации поверхности канала

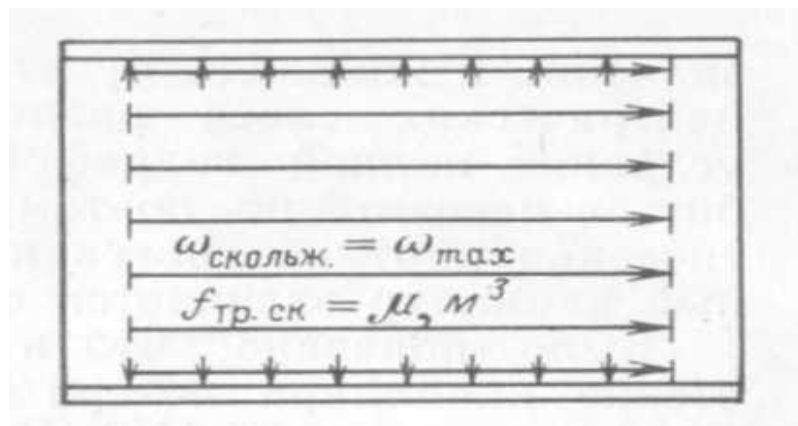


Рис. 15. Схема распределения скоростей при полной гидрофобизации поверхностного канала

трения скольжения первого концентрического слоя жидкости о гидрофобную поверхность канала. Оно не должно вносить существенных изменений в общую потерю напора на трение по длине канала, так как жидкость соприкасается с гидрофобизирующим покрытием, которое выполняет роль смазки, уменьшающей трение скольжения между неподвижной стенкой канала и движущейся жидкостью.

В результате сложения указанных сопротивлений общая потеря напора на трение по длине канала для той же объемной скорости уменьшается. Это уменьшение будет тем больше, чем больше линейная скорость скольжения, которая зависит от степени (полноты) гидрофобизации поверхности канала.

При  $f_{\text{тр.ск}} = \infty$  и  $\omega_{\text{ск}} = 0$ , т. е. при отсутствии гидрофобизации,

$$\Delta h_{\Sigma} = \frac{32\mu l}{d_0^2 \gamma} \omega_{\text{ср}}, \quad (15)$$

т. е. получаем уравнение Гагена—Пуазейля.

При  $f_{\text{тр.ск}} = 0$  и  $\omega_{\text{ск}} = \omega_{\text{ср}}$ , т. е. при полной гидрофобизации поверхности,

$$\Delta h_{\Sigma} = 0, \quad (16)$$

т. е. линейная скорость скольжения по полностью гидрофобизированной поверхности канала может быть приравнена средней линейной скорости по всему его сечению (рис. 15). Это подтверждается также уравнением (6), из которого следует, что при  $r_x = r_0$

$$\omega_x = \omega_{\text{ск}}. \quad (17)$$

В этом случае, если  $f_{\text{тр.ск}}$  эквивалентен  $m$  (что следует из анализа размерностей коэффициентов), жидкость будет двигаться «цилиндром», т. е. все линейные скорости (и в центре и на гидрофобной поверхности канала) будут иметь одинаковое численное

значение и жидкость будет двигаться сплошной массой (без концентрических слоев различной скорости). Однако в реальных условиях полной гидрофобизации поверхности капилляров добиться невозможно, поэтому от  $W_{ск}$  всегда отличается от  $W_{ср}$  и практическая картина протекания жидкости через гидрофобизированный капилляр отличается от описанной выше идеальной.

Было показано, что в случае скольжения по гидрофобной стенке капилляра потеря напора на внутреннее трение определяется уравнением (10). Заменим в уравнении (10)  $P$  и определим скорость скольжения:

$$\omega_{ск} = \frac{V}{\pi r_0^2} - \frac{\Delta h \gamma r_0^2}{8 \mu l}, \quad (18)$$

где  $h$  — потеря напора по длине капилляра,  $\gamma$  — плотность жидкости.

Выразим из уравнения (14) среднюю линейную скорость для гидрофобного капиллярного канала:

$$\omega_{ср} = \frac{d_0^2 \gamma}{32 \mu l} \Delta h_{\Sigma} + \omega_{ск} - \frac{\pi d_0^3}{32 \mu} f_{тр. ск} \omega_{ск}. \quad (19)$$

Как следует из уравнения (19), на среднюю линейную скорость помимо потери напора на трение оказывает большое влияние скорость скольжения. С одной стороны, скорость скольжения увеличивает среднюю скорость (второе слагаемое), с другой стороны, она способствует повышению трения непосредственно соприкасающегося первого концентрического слоя жидкости о гидрофобизирующий слой вещества (третье слагаемое).

Для гидрофильной поверхности канала при той же затрате напора  $h$  по уравнению Гагена—Пуазейля (15) получим:

$$\omega'_{ср} = \frac{d_0^2 \gamma}{32 \mu l} \Delta h_{\Sigma}. \quad (20)$$

Сравнивая уравнения (19) и (20), видим, что средняя скорость при гидрофобной поверхности канала отличается от скорости при гидрофильной поверхности на величину  $W_{ср}$

$$\Delta \omega_{ср} = \omega_{ск} - \frac{\pi d_0^3}{32 \mu} f_{тр. ск} \omega_{ск}, \quad (21)$$

где  $W_{ср}$  — будет иметь положительную величину в том случае, если  $W_{ск}$  будет больше величины второго члена правой части уравнения.

Размерность удельного коэффициента трения скольжения

$$[f_{тр. ск}] = \left[ \frac{1}{\text{м}^2 \cdot \text{м}^3} \right],$$

т. е. удельный коэффициент трения скольжения представляет собой коэффициент трения по гидрофобизированной поверхности стенок, отнесенный к единице объема движущейся жидкости.

При течении жидкости через капилляры полная потеря напора  $h_{пол}$  будет складываться из суммы потерь напора на входе  $h_{вх}$ , потерь напора по длине на трение (основные потери)  $h_{тр}$ , потерь напора на создание скорости  $h_{ск}$ , потерь напора на выходе  $h_{вых}$ , т. е.

$$\Delta h_{\text{пол}} = \Delta h_{\text{вх}} + \Delta h_{\text{тр}} + \Delta h_{\text{ск}} + \Delta h_{\text{вых}}. \quad (23)$$

В соответствии с законом сохранения энергии движущий напор  $H_{\text{дв}}$  должен быть равен полной потере напора при течении жидкости через капиллярный канал, т. е.

$$H_{\text{дв}} = \Delta h_{\text{пол}}. \quad (24)$$

При вытекании жидкости в атмосферу кинетическая энергия входит в положительную часть баланса энергии, полная потеря напора

$$\Delta h_{\text{пол}} = \Delta h_{\text{вх}} + \Delta h_{\text{тр}} + \Delta h_{\text{ск}}. \quad (25)$$

Величина  $h_{\text{вых}}$  не учитывается из-за ее малого значения. Потеря напора на входе

$$\Delta h_{\text{вх}} = \varphi \frac{w_{\text{ср}}^2}{2g}, \quad (26)$$

где  $w_{\text{ср}}$  — средняя скорость течения;  $g$  — ускорение;  $\varphi$  — коэффициент сопротивления.

В справочной литературе по гидравлическому сопротивлению указывается, что, если заделать входную кромку узкого канала заподлицо с торцевой стенкой канала более широкого сечения, то коэффициент сопротивления может изменяться от 0 до 0,5. В нашем случае мы принимали  $\varphi=0,1$ . Потеря напора на создание скорости

$$\Delta h_{\text{ск}} = \frac{w_{\text{ср}}^2}{2g}. \quad (27)$$

Зная движущий напор, потерю напора на входе и потерю напора на создание скорости, можно из уравнения (25) определить потерю напора по длине на трение, связанную с диссипацией:

$$\Delta h_{\text{тр}} = \Delta h_{\text{пол}} - (\Delta h_{\text{вх}} + \Delta h_{\text{ск}}). \quad (28)$$

После гидрофобизации поверхности каналов скорость истечения жидкости через капилляры будет увеличиваться вследствие

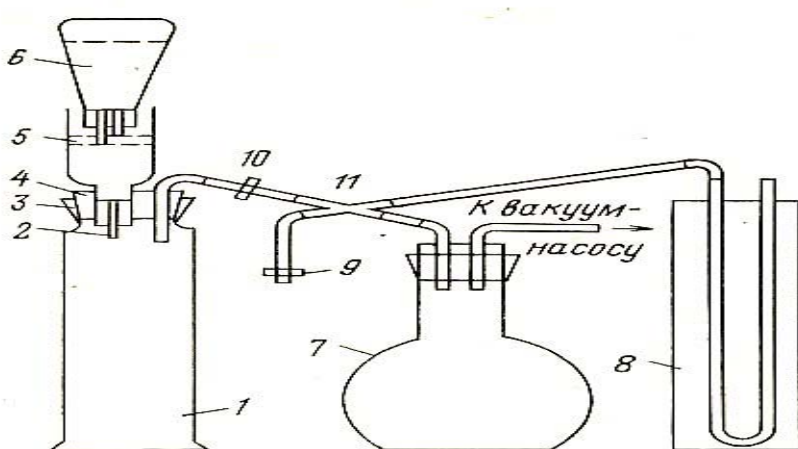


Рис. 16. Схема лабораторной установки:

1 — мерный цилиндр; 2 — капилляр; 3—4 — резиновые пробки; 5 — стеклянная воронка; 6 — колба; 7 — воздушный буфер; 8 — манометр; 9, 10 — зажимы; 11 — крестовина

уменьшения потери напора на трение. Эти потери можно определить по следующей формуле:

$$\Delta h'_{\text{тр}} = [\Delta h_{\text{пол}} - (\Delta h_{\text{вх}} + \Delta h_{\text{ск}})] \Gamma_{\text{ф}}, \quad (29)$$

где  $\Gamma_{\text{ф}}$  — фактор гидрофобизации.

Фактор гидрофобизации представляет собой отличительный признак, связанный с уменьшением смачиваемости поверхности канала протекающей жидкостью, вследствие чего понижается значение коэффициента трения жидкости о поверхность стенок. Его значение можно определить как отношение средних скоростей движения жидкости до и после гидрофобизации капилляра

$$\Gamma_{\text{ф}} = w'_{\text{ср}} : w_{\text{ф}}. \quad (30)$$

Из выражения (30) следует, что фактор гидрофобизации показывает, во сколько раз уменьшилось время прохождения одного и того же объема жидкости через капилляр или потеря напора на трение после гидрофобизации поверхности каналов. Следует подчеркнуть, что, чем меньше  $\Gamma_{\text{ф}}$ , тем больше эффект гидрофобизации.

Влияние гидрофобизации стенок капилляра на увеличение скорости протекания через него воды в экспериментальных условиях было изучено с помощью прибора, изображенного на рис. 16. Изменение движущего напора осуществлялось путем регулирования вакуума. Постоянный уровень дистиллированной воды в воронке, питавшей капилляр, поддерживался с помощью простого приспособления. Во всех опытах определялось время прохождения через капилляр 20 мл дистиллированной воды.

После окончания опытов на капиллярах одной длины при различных значениях движущего напора\* проводили опыты в тех же

условиях на капиллярах того же диаметра, но другой длины, а затем на капиллярах других длин и диаметров, вначале при отсутствии ПАВ, а затем после гидрофобизации поверхности. В качестве гидрофобизатора применяли пинен, контакт которого с поверхностью канала осуществляли перед опытом в течение 24 ч. Температура в каждой серии опытов была постоянной. Все опыты дублировали. Расхождение между ними составляло менее 1 %.

Исследования были проведены с учетом необходимой длины, обеспечивающей стабилизацию потока. По объему воды, прошедшей за единицу времени, для каждого капилляра в условиях опыта определяли линейную скорость протекания дистиллированной воды, по которой вычисляли число Рейнольдса. Задача о режиме течения (ламинарный или турбулентный) решалась графически (по изгибу прямой, построенной в координатах движущий напор—линейная скорость) (рис. 17).

После гидрофобизации поверхности канала наблюдается увеличение линейной скорости течения воды, что подтверждает наличие скольжения по гидрофобной стенке капилляра.

Линейные скорости течения воды через капилляры определяли делением объемного расхода на площадь. По формулам (26) и (27) находили потери напора на входе и создание скорости. В соответствии с выражением (24) по уравнению (28) вычисляли потери напора на трение по длине до гидрофобизации поверхности каналов. С учетом фактора гидрофобизации [выражение (30)] рассчитывали потери напора на трение после обработки поверхности каналов ПАВ по уравнению (29).

Скорость скольжения определяли по уравнению (18), а удельный коэффициент трения скольжения — по уравнению (22). В качестве примера в табл. 12 приведены расчетные данные, полученные для капилляров диаметром 0,3 мм.

Линейные скорости течения воды по капиллярам диаметром 0,3 мм (см. рис. 17), при которых происходит переход ламинарного режима течения в турбулентный в отсутствие гидрофобизации, при длине капилляра 12,5; 26; 36 мм соответственно равны 6,62; 6,17 и 5,56 м/с. После гидрофобизации поверхности они составляют 7,92; 7,5; 7,3 м/с, т. е. гидрофобизация поверхности капиллярных каналов способствует продлению ламинарного режима течения воды по капиллярам, до больших значений линейных скоростей течения.

Для капилляров диаметром 0,2 мм наблюдается прямолинейная зависимость линейной скорости течения воды от перепада давления как до гидрофобизации поверхности капиллярных каналов, так и после их гидрофобизации, т. е. ламинарный режим течения.

С увеличением перепада давления (движущего напора), абсолютная величина потери напора на трение после гидрофобизации (как и до гидрофобизации) имеет тенденцию к увеличению (см. табл. 12). Однако при этом доля потери напора от общей величины его снижается от 3(4) до 1,5(2) %. Во всех случаях потеря

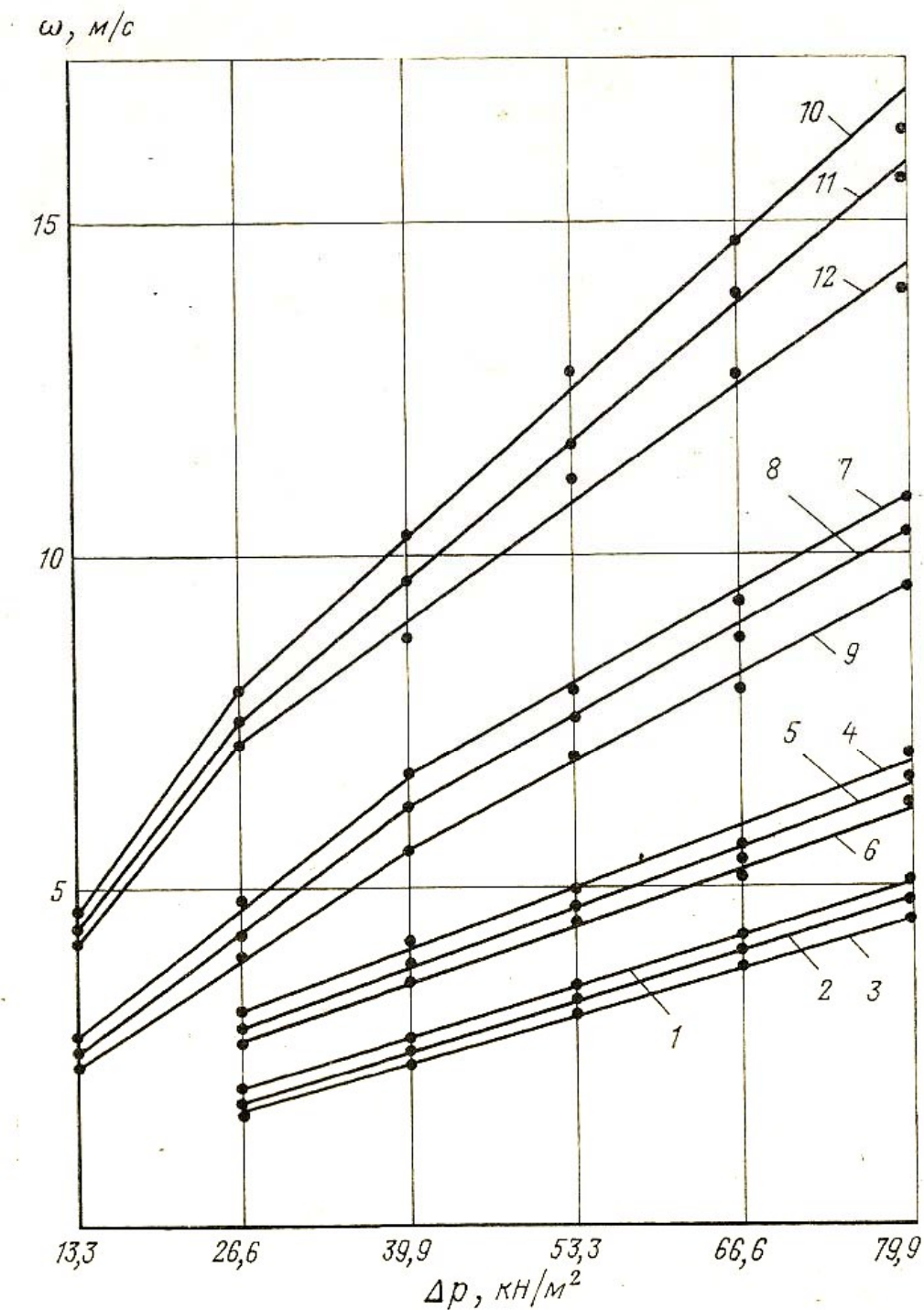


Рис. 17. Влияние движущего напора на линейную скорость течения воды для капилляров диаметром 0,2 (1—6) и 0,3 мм (7—12):

1—3, 7—9 — без гидрофобизации; 4—6, 10—12 — после гидрофобизации; длины капилляров: 1, 4 — 13,5 мм; 2, 5 — 21,5 мм; 3, 6 — 25 мм; 7, 10 — 12,5 мм; 8, 11 — 26 мм; 9, 12 — 36 мм

напора после гидрофобизации поверхности на 35(45) % ниже, чем до гидрофобизации.

Увеличение движущего напора, особенно при переходе от ламинарного режима к турбулентному, в большинстве опытов несколько повышает фактор гидрофобизации и удельный коэффициент трения скольжения, т. е. незначительно снижает эффект гидрофобизации.

Характерно, что во всех случаях скорость скольжения жидкости по гидрофобизированной стенке капилляра составляет 97—99 % от средней линейной скорости протекания жидкости. Это

Расчетные значения потерь напора, скоростей и коэффициентов трения скольжения для капилляров диаметром 0,3 мм

Движущий напор, кН/м <sup>2</sup>	Средняя скорость течения до гидрофобиза- ции, м/с	После гидрофобизации				
		Средняя скорость течения, м/с	Фактор гидрофо- бизации	Потеря напора на трение, м	Скорость скольжения, м/с	Удельный коэффициент тре- ния скольжения, $\times 10^8 \text{ Н} \cdot \text{с} / (\text{м}^2 \cdot \text{м}^3)$
Длина капилляра 12,5 мм						
Ламинарный режим						
13,3	2,64	4,62	0,57	0,55	4,48	1,87
26,6	4,78	7,92	0,60	0,87	7,70	1,98
Турбулентный режим						
53,3	7,92	12,63	0,63	1,21	12,32	2,07
66,6	9,25	14,60	0,63	1,26	14,28	2,10
79,9	10,70	16,32	0,65	1,15	16,03	2,19
Длина капилляра 26 мм						
Ламинарный режим						
13,3	2,51	4,48	0,56	0,57	4,41	1,87
26,6	4,27	7,50	0,57	0,96	7,38	1,99
Турбулентный режим						
53,3	7,50	11,57	0,65	1,43	11,39	2,16
66,6	8,67	13,90	0,63	1,61	13,70	2,08
79,9	10,30	15,45	0,67	1,47	15,27	2,22
Длина капилляра 36 мм						
Ламинарный режим						
13,3	2,41	4,27	0,56	0,58	4,22	1,88
26,6	4,02	7,30	0,57	0,99	7,21	1,84
Турбулентный режим						
53,3	6,98	11,10	0,63	1,71	10,95	2,12
66,6	7,93	12,63	0,63	2,06	12,45	2,09
79,9	9,44	13,90	0,69	2,15	13,71	2,27

свидетельствует о достаточно полном покрытии стенок капилляра ПАВ.

В ряде опытов при различных скоростях движения жидкости по капиллярам производилось измерение поверхностного натяжения воды, прошедшей через капилляр, до и после гидрофобизации его стенок. Измерение осуществлялось с помощью прибора Ребиндера методом максимального давления газового пузырька. Заметного изменения поверхностного натяжения воды не наблюдалось, что говорит об отсутствии значительной десорбции ПАВ со стенок капилляра в результате протекания через него воды.

При уменьшении диаметра капилляров до 0,2 мм, значение удельного коэффициента трения скольжения увеличивается.

## 7. ВЛИЯНИЕ ПАВ НА ОТДЕЛЕНИЕ ВЛАГИ ПРИ ФИЛЬТРОВАНИИ

Жидкая фаза в осадке подразделяется на пленочную, капиллярную, поровую связанную и поровую несвязанную [35].

Пленочная влага, удерживаемая на поверхности частиц молекулярными силами, и капиллярная влага, расположенная в мелких капиллярах осадка, не удаляются при продувке его воздухом. Создаваемая на фильтре разность давлений способствует удалению из осадка лишь несвязанной и части связанной поровой влаги. В связи с этим при вытеснении жидкой фазы из пор осадка воздухом в процессе обезвоживания количество влаги в осадке может быть снижено только до определенного значения, называемого остаточной влажностью.

Некоторые закономерности обезвоживания осадка на вакуум-фильтрах, нашедших преимущественное использование при обезвоживании мелких продуктов обогащения, приведены в монографии В. А. Жужикова [1].

При моделировании процессов обезвоживания обычно принимается, как отмечалось выше, что через поры осадка (при условии полного смачивания поверхности его частиц водой) влага, как и воздух, движутся только по средней части пор, не соприкасаясь с поверхностью частиц. Такое движение относительно простое, однако при этом следует учитывать, что капиллярная влага из осадка не удаляется.

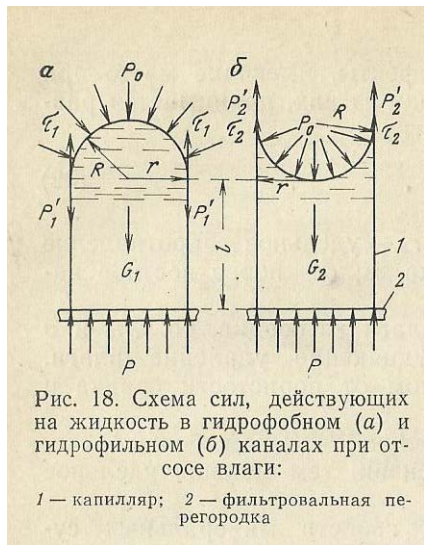


Рис. 18. Схема сил, действующих на жидкость в гидрофобном (а) и гидрофильном (б) каналах при отсосе влаги:

1 — капилляр; 2 — фильтровальная перегородка

В процессе фильтрования, основной фазой которого является обезвоживание осадка на фильтровальной перегородке, весьма существенную роль играют такие факторы, как размер твердых частиц (степень их агрегирования), пористость осадка, поверхностное натяжение воды, молекулярные силы связывания влаги на поверхности твердой фазы.

Остаточное насыщение осадка влагой  $m_0$  в каждом отдельном случае можно определять или экспериментально, или расчетным путем, используя эмпирическое уравнение

$$m_0 = aK_p^{-0,284}, \quad (31)$$

где  $a$  — постоянная, учитывающая эффекты, имеющие место при входе жидкости в поры осадка и выходе из них, принимается равной 0,025;  $K_p$  — критерий капиллярности;

$$K_p = \frac{\Delta P}{r_0 h_0 \sigma}, \quad (32)$$

где  $\Delta P$  — разность давлений,  $\text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$ ;  $r_0$  — удельное сопротивление осадка,  $\text{м}^{-2}$ ;  $h_0$  — толщина слоя осадка, м;  $\sigma$  — поверхностное натяжение воды,  $\text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Если  $\Delta P$  способствует удалению влаги из осадка, то  $r_0 h_0$  и  $\sigma$  представляют собой факторы, затрудняющие удаление влаги. В свою очередь  $r_0$  зависит в основном от пористости осадка и размеров частиц в нем.

Экспериментальным путем установлено, что чем больше степень агрегации твердых частиц суспензии, тем меньше удельное сопротивление осадка [36].

Показателем влагоудерживающих свойств минеральных суспензий при обезвоживании их механическими способами, как было показано в [37], может служить так называемая максимальная молекулярная влагоемкость (ММВ). Величина ММВ соответствует количеству влаги, которая не может быть удалена механическими способами обезвоживания и является пределом содержания влаги, удаляемой только с помощью термической сушки или физико-химических методов интенсификации обезвоживания. ММВ количественно показывает влагоемкость осадка, определяемую силовыми полями, присущими данному материалу, и охватывающую ряд известных видов влаги.

Остаточная влажность осадка, достигаемая в результате работы того или иного обезвоживающего аппарата в определенных условиях, обычно превышает ММВ, которая определяется в строго регламентированных лабораторных условиях глубокого механического обезвоживания. Чем меньше разность между остаточной влажностью и ММВ, тем эффективнее работает обезвоживающий аппарат.

Физико-химическая интенсификация процесса обезвоживания способствует снижению остаточной влажности осадка, а в некоторых случаях позволяет достичь влажности даже меньшей, чем ММВ.

Исследование влияния гидрофобизации на увеличение скорости течения жидкости по капиллярам различных длин и диаметров (см. выше) показало, что процесс фильтрования можно интенсифицировать путем добавления в суспензию ПАВ.

Как отмечалось выше, в случае гидрофобизации поверхности частиц наступает скользящее движение фильтрата по межфазной поверхности соприкосновения жидкости с зернами осадка. Подобного рода явления описываются в современной технике смазки. Это «межфазное» скольжение значительно уменьшает трение жидкости о гидрофобные стенки капиллярных каналов осадка, в результате чего увеличивается скорость фильтрования.

Молекулы ПАВ сорбируются на поверхности зерен осадка, образуя слой, предохраняющий ее от непосредственного контакта с жидкостью. В результате такого покрытия снижаются силы молекулярного взаимодействия между жидкостью и поверхностью твердых частиц и обеспечивается легкое скольжение жидкости.

Снижение конечной влажности осадков также зависит от степени гидрофобизации поверхности. При отсосе влаги из осадка в устьях капилляров образуются мениски. В гидрофильных капиллярах мениски будут вогнутыми. Они создают дополнительное, статического характера сопротивление отсосу влаги из осадка. Часто оно превышает тот предел, при котором имеющийся движущий напор может преодолеть менисковые силы. При наличии гидрофобной поверхности мениски будут выпуклыми. Поэтому при гидрофобизации поверхности частиц осадка менисковые силы принимают обратное направление, т. е. менисковые силы будут активно помогать удалению влаги из осадка. При этом большое значение имеет степень гидрофобизации поверхности частиц, т.е. полнота покрытия ее ПАВ. При недостаточном покрытии поверхности частиц осадка гидрофобизатором значительная часть поверхности будет гидрофильной. В этом случае работа адгезии жидкости к твердой поверхности будет больше работы когезии, а суммарные менисковые силы будут направлены в сторону, обратную движению жидкости. При наиболее полном покрытии поверхности частиц осадка гидрофобизатором меньшая часть поверхности будет гидрофильной, поэтому работа когезии будет больше работы адгезии. Результирующая менисковая сила будет направлена в сторону движения жидкости под действием движущего напора. Полное покрытие поверхности частиц осадка гидрофобизатором способствует значительному снижению адгезии и совпадению действия менисковых сил с движущим напором. При этом будет происходить максимальное удаление влаги из осадка.

Рассмотрим действие сил на жидкость, движущуюся в полностью гидрофобном и гидрофильном каналах осадка при отсосе из них влаги. Допустим, что канал представляет собой вертикальный цилиндр радиусом  $r$  и длиной  $l$ , находящийся на плоской фильтровальной перегородке. На рис. 18 показана схема сил, действующих на жидкость, находящуюся в капиллярном канале осадка при отсосе влаги с помощью вакуума. На жидкость оказывают действие следующие силы: на верхнее основание мениска (нормально к поверхности) — внешнее давление  $P_0$  (атмосферное); по образующей мениска — менисковое давление  $P'_{1,2}$ , связанное с искривлением поверхности; на объем жидкости, находящейся в капиллярном канале, — сила тяжести  $G_{1,2}$ , вертикально направленная и приложенная в центре тяжести; на нижнее основание (нормально к нему) — остаточное давление  $P$ ; вдоль боковой поверхности цилиндра в сторону, обратную движению жидкости под действием движущего напора, — сила трения  $\tau_{1,2}$ .\*

Определим суммарные силы для случая, когда радиус мениска  $R$  равен радиусу капилляра  $r$  при полном несмачивании (см. рис. 18, а) и полном смачивании (см. рис. 18, б) внутренней поверхности последнего.

Суммарное внешнее давление:

$$P_0 = p_0 \pi r^2, \quad (33)$$

где  $\pi r^2$  — площадь проекции сферы.

Менисковое давление, возникающее вследствие искривления, поверхности жидкости:

$$\left. \begin{array}{l} \text{в присутствии ПАВ } p'_1 = 2\sigma_1/r; \\ \text{в отсутствии ПАВ } p'_2 = 2\sigma_2/r; \end{array} \right\} \quad (34)$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — коэффициенты поверхностного натяжения соответственно в присутствии и в отсутствии ПАВ.

Менисковая сила давления для гидрофобной и гидрофильной поверхности:

$$\left. \begin{array}{l} p'_1 = 4\pi r \sigma_1; \\ p'_2 = 4\pi r \sigma_2. \end{array} \right\} \quad (35)$$

Сила тяжести

для жидкости, находящейся в гидрофобном капилляре:

$$G_1 = \pi r^2 l \gamma + \frac{2}{3} \pi r^3 \gamma; \quad (36)$$

для жидкости, находящейся в гидрофильном капилляре:

$$G_2 = \pi r^2 l \gamma + \frac{1}{3} \pi r^3 \gamma, \quad (37)$$

где  $\pi r^2 l \gamma$  — сила тяжести жидкости, находящейся в цилиндрическом объеме капилляра;  $\frac{2}{3} \pi r^3 \gamma$  — сила тяжести жидкости, находящейся в выпуклой части мениска;  $\frac{1}{3} \pi r^3 \gamma$  — сила тяжести жидкости, находящейся в вогнутой части мениска.

Следовательно, сила тяжести жидкости, находящейся в канале с гидрофобной поверхностью, больше силы тяжести жидкости, находящейся в канале с гидрофильной поверхностью, т. е.

$$\Delta G = G_1 - G_2 = \frac{1}{3} \pi r^3 \gamma. \quad (38)$$

Суммарное остаточное давление

$$P = p \pi r^2, \quad (39)$$

где  $\pi r^2$  — площадь круга.

Сила трения  $\tau_1$  при прохождении жидкости по гидрофобизированной поверхности капилляра ниже силы трения  $\tau_2$  при прохождении ее по гидрофильной поверхности, так как в первом случае жидкость свободно скользит по слою гидрофобных звеньев молекул ПАВ.

Если сверху на основание цилиндра действует давление  $P_0$ , а снизу — остаточное давление  $P$ , являющееся долей от  $P_0$ , то результирующее давление  $P_{\Sigma}$ , действующее в направлении движения жидкости,

$$P_{\Sigma} = P_0 - P = \pi r^2 (p_0 - p). \quad (40)$$

В случае полного вакуума (при абсолютном его значении), когда остаточное давление равно нулю,

$$P_{\Sigma} = \pi r^2 p_0. \quad (41)$$

Движущая сила при отсосе влаги из осадка (в случае фильтрования через горизонтальный элемент) характеризуется неравенствами:

для гидрофобного осадка

$$P_{\Sigma} + G_1 > \tau_1 - p_1; \quad (42)$$

для гидрофильного осадка

$$P_{\Sigma} + G_2 > \tau_2 + p_2. \quad (43)$$

Следовательно, при гидрофобизации поверхности частиц осадка будет происходить более полное удаление из него влаги вследствие того, что  $\tau_1 < \tau_2$  и  $G_1 > G_2$ , а менисковая сила направлена в сторону движения жидкости, т. е. она способствует удалению влаги.

Если

$$P_{\Sigma} + G_2 < \tau_2 + p_2, \quad (44)$$

то удаление влаги из осадка полностью прекращается.

На гидрофильной поверхности частиц осадка при фильтровании будет оставаться пленка воды, прочно связанная с поверхностью твердого тела. Толщина этой пленки может уменьшаться в зависимости от степени гидрофобности поверхности. Движущий напор в процессе фильтрования расходуется как на преодоление сил трения при отсосе влаги, так и на преодоление менисковых сил.

При отсосе влаги из осадка в периодическом процессе фильтрования сила тяжести жидкости изменяется от максимального значения при полном заполнении капилляров в начале отсоса до минимального — в конце. Для одного капилляра сила тяжести — незначительная величина, но, так как количество капилляров велико, суммарное влияние силы тяжести будет значительным. Это также является одной из причин более быстрого удаления влаги из осадка в начале отсоса.

В узких капиллярах объем влаги, приходящейся на единицу поверхности канала, будет меньше, чем в капиллярах, более широких. Поэтому сила трения, приходящаяся на единицу объема влаги, в узких капиллярах будет всегда больше, чем в широких. Как правило, в мельчайших капиллярах часть влаги будет оставаться всегда, что подтверждается практикой фильтрования.

Для одного и того же размера капилляра и объема жидкости, находящегося в нем, в случае выпуклого мениска (см. рис. 18, *а*) поверхность соприкосновения жидкости со стенками капилляра меньше, чем при вогнутом мениске на величину радиуса последнего (см. рис. 18, *б*). Следовательно, и трение жидкости о стенки в гидрофобном капилляре будет меньше, чем в гидрофильном. А так как количество капилляров в осадке велико, то суммарное трение от всех менисков даст значительную величину.

Возможность влияния менисковых сил с обратной стороны фильтровальной перегородки при отсосе влаги маловероятна.

В реальных осадках вследствие разнообразия конфигурации частиц капиллярные каналы не имеют цилиндрическую форму. По длине канала могут быть внезапные расширения, сужения, резкие и плавные повороты и т.п. Поэтому изучаемые явления на практике будут более сложными.

## Глава II

### ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ В ПРОЦЕССАХ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ МЕЛКИХ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ

#### 1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ДЕЙСТВИЯ

Широкое использование высокомолекулярных флокулянтов в различных отраслях народного хозяйства — в горнорудной, угольной, нефтяной, пищевой и других отраслях промышленности, в частности, для очистки сточных и оборотных вод, а также для улучшения фильтрационных свойств осадков, способствовало глубокому изучению физико-химических свойств этого класса соединений.

Особое внимание уделялось таким свойствам водорастворимых полимеров, как адсорбция их на разделе фаз, механизм их действия при стабилизации и дестабилизации различных дисперсных систем.

Следует отметить, что основная часть работ в этой области проводилась применительно к процессам осветления оборотных и сточных вод путем осаждения твердой фазы из суспензий. Механизм действия флокулянтов при фильтровании мелких продуктов обогащения изучен недостаточно.

Первичный акт взаимодействия полимеров с твердыми частицами (адсорбция на поверхности частиц) протекает в обоих процессах одинаково: и в том, и в другом случае объединение отдельных частиц в агрегаты под влиянием полиэлектролитов протекает по одному механизму. Однако явления, наблюдаемые на последующих стадиях обоих процессов, существенно отличаются друг от друга. При осветлении суспензий происходит свободное падение в жидкости образованных под действием реагентов флокул. В этом случае важно получить достаточно чистый слив сгустителя (осветлителя), влажность осадка практически не учитывается.

В процессе фильтрования происходит просасывание воды, а затем и воздуха через образованный на фильтровальной перегородке осадок из агрегированных частиц, причем существенную роль играют скорость прохождения жидкости через осадок, определяющая производительность фильтровальных участков, и конечная влажность обезвоженного продукта.

Для раскрытия механизма действия высокомолекулярных соединений при фильтровании необходимо рассмотрение таких свойств полимеров, как их поверхностная активность в водных растворах, адсорбционная способность и особенности строения адсорбционного слоя на поверхности твердых частиц, влияние полимеров на степень гидратации поверхности, структурообразующая способность.

Молекулы полимеров представляют собой серии повторяющихся групп атомов, связанных с помощью ковалентных связей. Если повторяющиеся части соединения имеют одинаковую структуру, то вещество носит название гомополимера. Полимерная макромолекула может иметь либо линейную, либо разветвленную структуру.

Важнейшей характеристикой полимера является его относительная молекулярная масса (ММ).

Обычно после синтеза полимеров определение их ММ производят по характеристической вязкости в бензоле  $[\eta]$ . Однако следует учитывать, что макромолекулы синтетических флокулянтов, используемых в качестве физико-химических интенсификаторов фильтрования, при растворении в воде подвергаются деструкции, о чем свидетельствует меньшее значение ММ по сравнению с ММ, рассчитанной по  $[\eta]$  в бензоле (табл. 13).

Т а б л и ц а 13

Молекулярная масса полиоксиэтилена, рассчитанная по  $[\eta]$ ,  
определенной в бензоле и воде

Образец	Бензол		Вода		Образец	Бензол		Вода	
	$[\eta]$	ММ	$[\eta]$	ММ		$[\eta]$	ММ	$[\eta]$	ММ
	1	13,4	$4 \cdot 10^6$	12,4		$2,8 \cdot 10^6$	3	15,4	$4,9 \cdot 10^6$
2	13,4	$4 \cdot 10^6$	14,2	$3,3 \cdot 10^6$	4	21,0	$7,7 \cdot 10^6$	13,8	$3,2 \cdot 10^6$

Чем выше значение ММ образца, тем большей деструкции подвергаются его макромолекулы в воде (см. табл. 13). Таким образом, для высокомолекулярных флокулянтов целесообразно определение их ММ по  $[\eta]$ , полученной для водных растворов.

Синтетические полимеры всегда полидисперсны, причем число составляющих их гомологов достаточно велико. Следовательно, ММ полимеров, как и вязкость их растворов  $[\eta]$ , по существу представляет собой лишь средневесовую величину.

Для удобства их использования синтетические водорастворимые полимеры стремятся получить в виде мелкодисперсных порошков или гранул, хорошо растворяющихся в воде.

В зависимости от природы функциональных групп, чередующихся в цепи макромолекулы, и характера их ионизации в растворах полимеры,\* как и низкомолекулярные ПАВ, подразделяют на анион-, катионоактивные и неионогенные. Кроме того, имеется класс полиамфолитов, в цепи которых сочетаются кислотные и основные группы.

При определенной температуре конфигурация полимерной молекулы в растворе зависит от потенциала заряда активных центров цепочки, степени их ионизации и ионной характеристики раствора. Увеличение степени ионизации макромолекул увеличивает растяжение цепи и она принимает фибриллярную структуру.

При отсутствии ионизации активные группы взаимодействуют между собой под действием сил Ван-дер-Ваальса и макромолекула сворачивается в клубок, приобретая глобулярную форму.

Растворитель, в котором молекула полимера имеет вид полностью свернутого клубка (глобулы), называется 0-растворителем.

Форму беспорядочно изогнутой макромолекулы в растворе может характеризовать среднее квадратичное расстояние  $R_0$  между ее концами, выражаемое формулой

$$(R_0^2)^{1/2} = \frac{[\eta] M}{\Phi_0}, \quad (45)$$

где  $\Phi_0$  — коэффициент, отражающий отклонение гидродинамического объема от сферического;  $M$  — молекулярная масса.

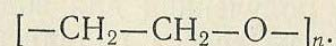
Практическое использование в качестве интенсификаторов фильтрования в СССР в первую очередь могут найти полиоксиэтилен, полиакриламид, метас, комета и полиэтиленимин.

*Полиоксиэтилен* представляет собой простой полиэфир, синтезированный на основе окиси этилена. Синтез ПОЭ осуществляется в среде бензина под избыточным давлением  $(2-3) \cdot 10^5$  Па в присутствии определенных

катализаторов: триизобутилалюминий— диметилглиоксим, амид кальция, амидалкоголят кальция и др. [38]. Относительная молекулярная масса ПОЭ может колебаться в широких пределах — от нескольких сотен до нескольких миллионов. Полимер представляет собой белый мелкодисперсный порошок.

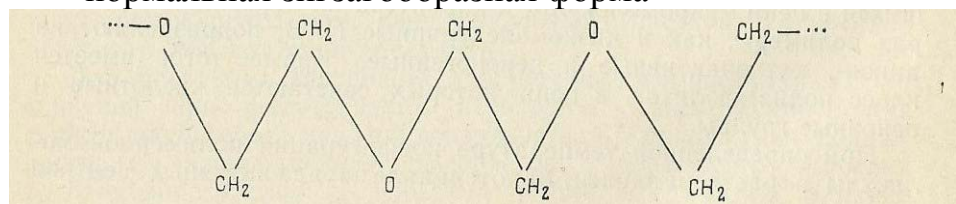
ПОЭ обычно считают неионогенным полимером, однако установлено, что он проявляет в некоторой степени и катионактивные свойства. Этот вопрос будет рассмотрен более подробно ниже.

Строение полимера окиси этилена обычно выражается следующей упрощенной формулой:

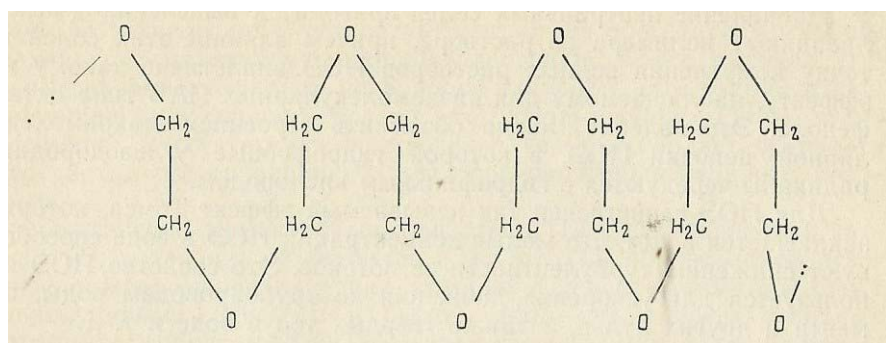


Однако эта формула не отражает особенностей структуры молекулы ПОЭ. Цепь ПОЭ является извилистой, ломаной, сохраняющей валентные углы атома кислорода, близкие по величине к его углу в молекуле окиси этилена. Вискозиметрическими и рентгеноструктурными исследованиями установлено, что макромолекулы ПОЭ существуют в двух модификациях:

нормальная зигзагообразная форма



и извилистая или меандрическая форма при увеличении, степени полимеризации



Таким образом, при образовании полимерных молекул из окиси этилена соседние атомы кислорода находятся по отношению друг к другу в *p*-положении, приобретая повышенную химическую активность и склонность к реакциям присоединения. Этим объясняется растворимость ПОЭ в воде при комнатной температуре, несмотря на высокую молекулярную массу, в отличие от других соединений подобного типа (полиметиленоксида, полипропиленоксида и др.) [39, 40]. Растворение ПОЭ в воде происходит вследствие ассоциации двух молекул воды у атома кислорода с помощью водородной связи [39].

Длинные цепочки макромолекул ПОЭ прочны и гибки; благодаря поворотным колебаниям сегментов вокруг эфирной связи молекулы способны сворачиваться в спираль. Предполагается, что при растворении в воде свободное вращение сегментов несколько затруднено гидратацией, которую претерпевает, макромолекулу [39]. Установлено также, что не все атомы эфирного кислорода макромолекулы ПОЭ вступают во взаимодействие с молекулами воды: вследствие образования спиралевидных и сферических форм в водных растворах часть эфирных кислородов экранирована и доступ молекул воды к ним затруднен [41].

В последнее время в теории межмолекулярных взаимодействий получает развитие новое направление, которое посвящено так называемому «гидрофобному взаимодействию» — квазипротяжению, возникающему между неполярными молекулами или неполярными группами сложных молекул, находящихся в водной среде [42]. Причиной гидрофобного взаимодействия считается изменение структуры воды в сторону ее упорядочения, возникающее при растворении в ней веществ с неполярными молекулами (группами).

Повышение температуры вызывает разрушение водородных связей как в воде, так и в водных растворах углеводородных соединений, что эквивалентно усилению гидрофобных взаимодействий.

В свете указанной теории представляется, что растворению ПОЭ в воде будет способствовать также гидрофобное взаимодействие между неполярными  $\text{CH}_2$ -группами и молекулами воды.

Кроме того, ПОЭ свойственна обратная зависимость его растворимости в воде от температуры [39].

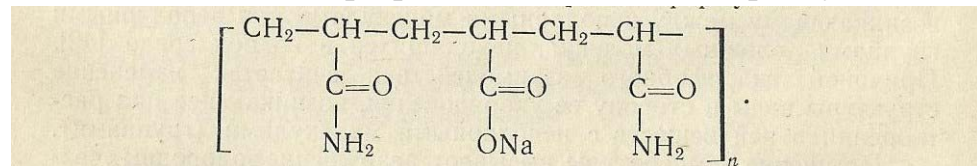
Добавление нейтральных солей приводит к выделению («высаливанию») полимера из раствора, причем влияние этих солей на точку помутнения водных растворов ПОЭ аналогично такому же эффекту, наблюдаемому для низкомолекулярных ПАВ типа октилфенола. Это явление можно объяснить строением макромолекулярной цепочки ПОЭ, в которой гидрофобные углеводородные радикалы чередуются с гидрофильным кислородом.

Для ПОЭ свойственен так называемый эффект Томса, который заключается в том, что малые концентрации ПОЭ в воде способствуют снижению турбулентности ее потоков. Это свойство ПОЭ используется для ускорения движения по трубопроводам воды, цемента и других пульп, а также твердых тел в воде и т. д.

Как было показано в [43], эффективность высокомолекулярного ПОЭ при снижении сопротивления трению обусловлено, вероятно, способностью его молекул образовывать спиральную конформацию в кристаллическом состоянии и сохранять ее при растворении. Микрофотографирование ПОЭ с ММ =  $4 \cdot 10^6$  показало, что более десятка спиральных молекул скручивалось между собой, образуя агрегат спиралевидной формы, имеющий сниженную гибкость. Как известно, спиральная структура макромолекул относительно стабильна лишь в концентрированных растворах: в данном случае под электронным микроскопом исследовали методом реплик растворы ПОЭ с концентрацией 0,01 %'. При разбавлении раствора спиральные образования вытягиваются. Чтобы сохранить такую конформацию, энергия взаимодействия между молекулами растворителя и гидрофильными группами макроцепи не должна превышать энергию внутримолекулярных связей.

*Полиакриламид*, отвечающий формуле  $\text{CH}_2\text{—CH—CO—NH}_2$ , является неионогенным флокулянт. При гидролизе он приобретает анионактивные свойства.

В СССР производится анионактивный ПАА в виде геля 6—10 %-ной концентрации или в виде гранул с содержанием 50—60 % основного вещества. Относительная молекулярная масса такого полимера равна  $1, \cdot 10^6$ . Технический полимер представляет собой натриевую соль акриловой кислоты. Его состав можно выразить формулой



Такое соединение называют гидролизированным полиакрил амидом (ГПАА).

Степень гидролиза технического ПАА, выпускаемого химической промышленностью, различна. Она может колебаться от 3 % (такой полимер можно отнести к практически негидролизованному) до 13%. Поскольку известно, что большую флокулирующую способность при осаждении отходов флотации проявляет ПАА, гидролизовавший до глубины 14—37% [25], а иногда 47% [44], то технический полимер подвергают на обогатительных фабриках дополнительному гидролизу щелочью. Более высокая степень гидролиза придает излишнюю жесткость его выпрямленной молекуле, что снижает эффект его использования. ГПАА в отстойниках и сгустителях во многих случаях позволяет сократить его расход по сравнению с расходом негидролизованного полимера.

Повышение эффективности действия ПАА с увеличением степени его гидролиза объясняется в работе [45] образованием ассоциатов макромолекул, длина которых больше длины отдельных молекулярных цепей, а в работе [46]—гидролизом амидных групп до групп  $\text{R—COONa}$ , что способствует разворачиванию клубкообразных молекул полимера.

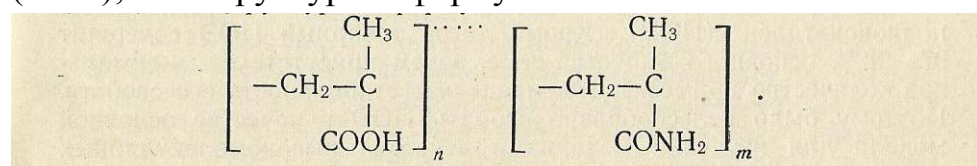
Зависимость действия ПАА от степени его гидролиза при фильтровании изучена слабо. В гл. II приведены некоторые результаты исследований в этой области.

Показано [47], что существует зависимость между значением рН среды и степенью гидролиза ПАА. Для полимера определенной степени гидролиза присуща своя оптимальная величина рН его раствора, при которой наблюдается максимальная вязкость  $[\eta]$  или, иными словами, максимальная степень развернутости макромолекул. В связи с этим можно для полимера с известной степенью гидролиза подбирать показатель рН, обеспечивающий наиболее вытянутую форму молекулярной цепи, и наоборот, при имеющемся рН раствора использовать флокулянт с оптимальной для этих условий степенью гидролиза.

Имеются данные, что при фибриллярной форме размер молекулы ПАА с молекулярной массой  $1 \cdot 10^6$  составляет  $10^{-4}$  мм (1000 А) [48]. В результате других исследований было показано, что среднестатистическое расстояние макромолекулярной цепочки ПАА при концентрации полимера в водной фазе 10 % равнялось  $(2\text{—}3,5) \cdot 10^{-4}$  мм, в разбавленных растворах оно уменьшалось до  $1,3 \cdot 10^{-4}$  мм, при этом ширина молекулы была порядка  $(200\text{—}500) \cdot 10^{-4}$  мм [49].

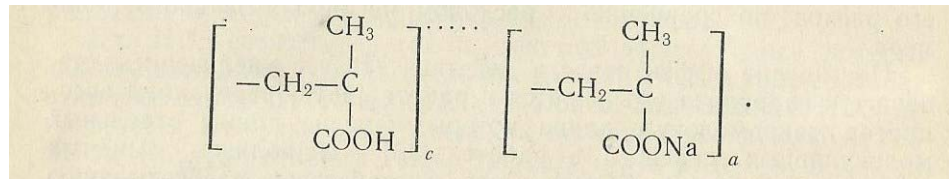
Электронно-микроскопическое исследование конформационных особенностей ПАА методом реплик выявило фибриллярную форму молекул полимера при концентрации 0,05—0,15%, которая являлась оптимальной при определении адсорбционной активности полимера на рутиле.

«Метас» — сополимер метакриловой кислоты (54 %) и ее амида (46 %); его структурная формула:



Полимер относится к анионактивным соединениям. Выпускается в виде гранул с 35—65 %-ной концентрацией основного вещества, относительная молекулярная масса составляет  $3 \cdot 10^5$ . Для его перевода в растворимое состояние используется щелочь в эквивалентных количествах [50].

«Комета» — натриевая соль полиметакриловой кислоты, полученная полимеризацией ацетонциангидрина с частичной нейтрализацией едким натром.

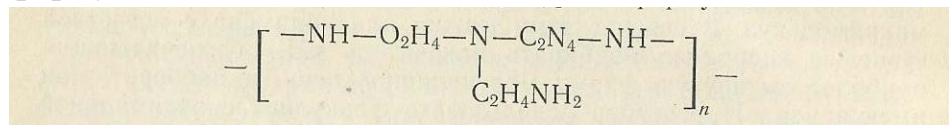


Число звеньев, нейтрализованных едким натрием, составляет около 60%.

При растворении «Кометы» не требуется дополнительный гидролиз щелочью, так как необходимое количество ее вводится в состав полимера на заводе-изготовителе.

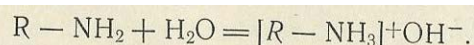
Полимер анионактивен. Производится в виде гранул с 30 %-ным содержанием товарного продукта. ММ его  $5 \cdot 10^5$ .

Полиэтиленимин — продукт реакции полиэтиленполиамида и этилхлоргидрина, отвечающий структурной формуле:



ПЭИ представляет собой вязкую массу с содержанием 25 % основного вещества, хорошо растворим в воде.

Относительная молекулярная масса этого полимера составляет до  $1 \cdot 10^5$ . ПЭИ относится к катионактивным соединениям. Катионактивность его связана с наличием в молекулярной цепочке первичных и вторичных аминогрупп, протенирование азота в которых происходит по схеме



При растворении ПЭИ в воде взаимодействие его полярных групп с молекулами воды, как и всякого ионогенного полимера, обусловлено дипольным притяжением, водородной связью, а также и ион-дипольным взаимодействием [50].

Среди рассмотренных флокулянтов особый интерес как наиболее эффективный интенсификатор фильтрования представляет полиоксиэтилен (ПОЭ). Кроме того, товарный ПОЭ содержит 97—98 % основного вещества, т. е. в нем присутствует минимальное количество примесей, что определяет стабильность его свойств. Поэтому было целесообразно избрать ПОЭ в качестве основной модели для изучения механизма действия высокомолекулярных соединений при фильтровании. С этих позиций большой интерес для дальнейшего развития интенсификации процессов обезвоживания представляло также выяснение вопроса о том, какие свойства ПОЭ обуславливают более высокую эффективность действия этого полимера по сравнению с эффективностью других флокулянтов.

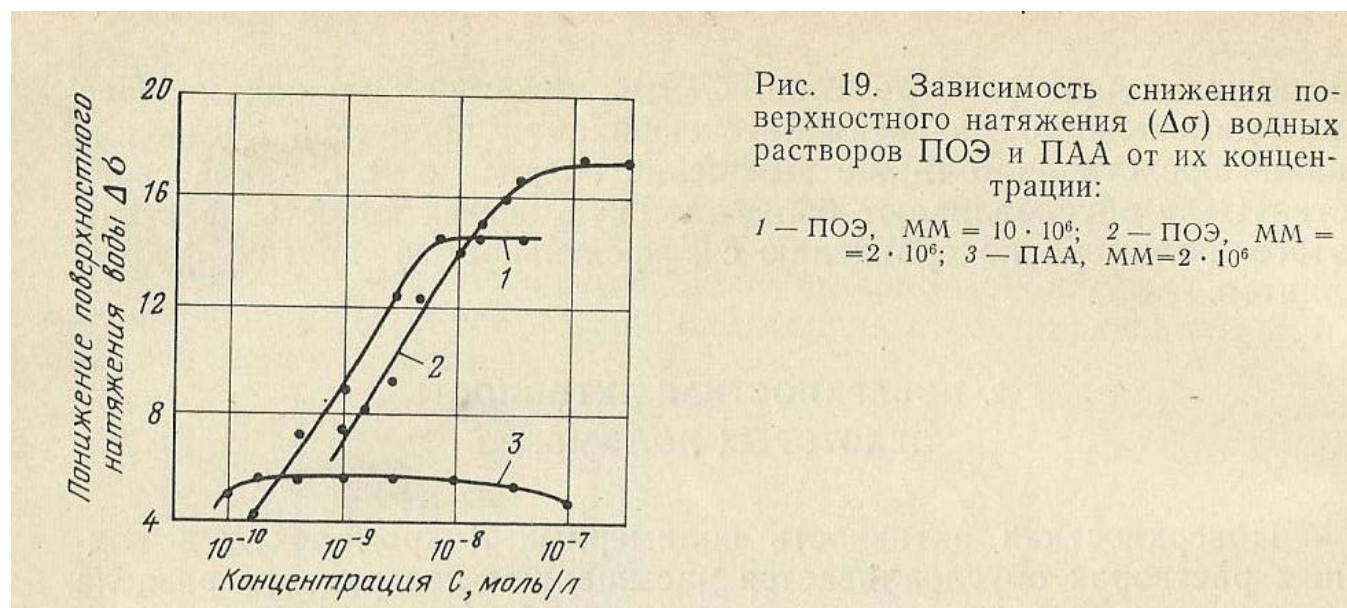
## 2. ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ

Поверхностная активность полимерных макромолекул в водных растворах обуславливается насыщением поверхности раздела фаз гидрофобными группами (сегментами) в процессе произвольной физической адсорбции, происходящей в соответствии с правилом уравнивания полярностей. При этом гидрофильные группы (сегменты), ковалентно связанные с гидрофобными группами, направлены в объем раствора. Степень насыщения поверхности зависит в основном от гибкости макромолекул, энергии контактирования и числа активных групп в макромолекулярной цепи, распределения последних и др. [51]. Используя теорию гидрофобного взаимодействия, о которой упоминалось выше, можно также сказать, что адсорбция полимеров на разделе фаз вода—воздух будет происходить в результате выталкивания неполярных радикалов (групп) из объема на поверхность раствора, что является реакцией системы на понижение энтропии в результате растворения углеводородных групп в воде. Чем больше длина неполярной части цепочки, тем с большей энергией она будет выталкиваться на границу раздела фаз и тем выше будет поверхностная активность полимера.

Каждый полимер обладает определенной поверхностной активностью, которая обусловлена степенью насыщения поверхности раздела функциональными группами (сегментами) макромолекул. Увеличение размеров неполярных частей молекул, а также увеличение симметрии их структуры, способствует сохранению горизонтальной ориентации молекул на поверхности.

В случае адсорбции полимерных молекул, процесс снижения поверхностного натяжения  $\sigma$  осложняется их конформационными изменениями, тем не менее с помощью определения  $\sigma$  можно получить качественные данные о структуре адсорбционного слоя, а также о гибкости молекулярных цепочек. Зависимость адсорбции макромолекул на границе раздела фаз от их гибкости была установлена, например, для полиэфиракрилатов, полиэтилена, полипропилена и полибутена.

Известны данные по снижению поверхностного натяжения под действием некоторых образцов ПОЭ, различающихся по степени полимеризации, и ПАА. Образцы ПАА одинаковой молекулярной массы, но разной степени гидролиза  $\Gamma$ , подбирались таким образом, чтобы был представлен практически неионогенный полимер ( $\Gamma = 2,5\%$ ) со средней ( $\Gamma = 15\%$ ) и близкой к максимальной ( $\Gamma = 57\%$ ) степенью гидролиза.



При определении поверхностного натяжения водных растворов полимеров различной концентрации сталагмометрическим методом использовались образцы ПОЭ с относительной молекулярной массой  $2 \cdot 10^6$  и  $10 \cdot 10^6$  и образец ПАА с ММ =  $2 \cdot 10^6$ , степень гидролиза которого составляла 15 %.

Полученные зависимости снижения поверхностного натяжения  $\sigma$  от концентрации полимеров  $C$  (рис. 19) показывают, что с повышением концентрации растворов ПОЭ  $\sigma$  снижается до определенного предела, после чего наступает насыщение поверхности адсорбированными макромолекулами. Образец ПОЭ с меньшей относительной молекулярной массой снижает  $\sigma$  в большей степени, чем высокомолекулярный образец (до  $52 \cdot 10^3$  Н/м), но при более высокой концентрации ПОЭ в растворе.

Под действием ПАА происходит лишь незначительное изменение поверхностного натяжения (до  $66 \cdot 10^{-3}$  Н/м), насыщение поверхности раздела фаз достигается при очень низкой концентрации этого полимера.

Учитывая, что поверхностная активность реагентов пропорциональна изменению поверхностного натяжения раствора на разделе фаз жидкость—газ в результате их действия, можно по величине снижения  $\sigma$  ( $\Delta\sigma$ ) судить о поверхностной активности исследуемых веществ. При определении поверхностного натяжения водных растворов четырех образцов ПОЭ с относительной ММ, равной 300;  $1,3 \cdot 10^6$ ;  $2,7 \cdot 10^6$  и  $5 \cdot 10^6$  была также установлена высокая поверхностная активность этого полимера;  $\sigma_{\square}$  равно соответственно 58; 59,5; 60 и  $63 \cdot 10^{-3}$  Н/м. Показано, что значение  $\sigma_{\square}$  тем выше, чем ниже ММ [53].

Следует отметить, что значения  $\sigma_m$  [53] отличаются от значений, показанных на рис. 19. Однако, если сравнить указанные значения  $\sigma_{\square}$  значением  $\sigma_{\square}$  для окиси этилена, равное  $(43-45) \cdot 10^{-3}$  Н/м<sup>3</sup> [121], то можно считать первые несколько завышенными. Ясно, что образец ПОЭ с ММ = 300 не может столь существенно отличаться по значению  $\sigma_{\square}$  от  $\sigma_{\square}$  для окиси этилена и столь незначительно от  $\sigma_{\square}$  образца ПОЭ с ММ =  $1,3 \cdot 10^6$ .

Снижение поверхностной активности ПОЭ с ростом степени полимеризации можно объяснить с точки зрения теории гидрофобной гидратации и интрамолекулярных связей. С увеличением ММ в адсорбционном слое при насыщении последнего растет взаимодействие макроцепей между собой и, чем длиннее такие цепочки, тем сильнее это взаимодействие. Кроме того, весьма активную роль с увеличением ММ играет конформация.

Для исследования поверхностной активности, полимеров был использован метод электрокапиллярных кривых (ЭКК [52]), определяющий зависимость периода каплеобразования ртутного капельного электрода от потенциала поляризации.

Так как время каплеобразования прямо пропорционально поверхностному натяжению ртути, можно считать, что ЭКК показывает зависимость поверхностного натяжения ртути от потенциала. При значениях потенциала, соответствующих восходящей ветви ЭКК, поверхность ртути заряжена положительно, нисходящей ветви — отрицательно. Максимум соответствует нулевому заряду ртути. Присутствие в растворе ПАВ или органических молекул приводит к снижению поверхностного натяжения ртути, одновременно максимум ЭКК сдвигается в сторону либо положительного, либо отрицательного значения потенциалов в зависимости от заряда адсорбирующихся на поверхности молекул.

Ход ЭКК (рис. 20 и 21) полученных для образцов ПОЭ с ММ =  $20 \cdot 10^6$  и ММ =  $10 \cdot 10^6$  в нейтральной среде, показывает, что ПОЭ адсорбируется в широкой области как положительного, так и отрицательного потенциала ртути, и наиболее интенсивно — в области потенциалов нулевого и слабоотрицательного. Адсорбция ПОЭ на поверхности ртути, вероятнее всего, происходит по механизму хемосорбции, так как известно, что этот полимер образует комплексные соединения с рядом неорганических ионов (Hg, Ag и др.) [55]. Сдвиг максимума ЭКК при адсорбции ПОЭ в сторону катодной поляризации указывает на возможное, наличие электростатического притяжения макромолекул ПОЭ в этой области, что служит доказательством некоторой его катионактивности.

Такие же выводы были получены для полимера со значительно более низкой молекулярной массой ( $MM = 300 - 400$ ).

Катионактивность полиоксиэтилена объясняется его способностью переходить в богатых протонами средах в новое валентное состояние — ион оксония. Этот переход придает молекулам сильные основные свойства.

В результате других исследований было выявлено, что лишь небольшая часть атомов кислорода оксиэтилированных соединений переходит в нейтральной среде в оксониевое состояние, однако число ионов оксония увеличивается в щелочных и особенно в сильноокислых средах [56].

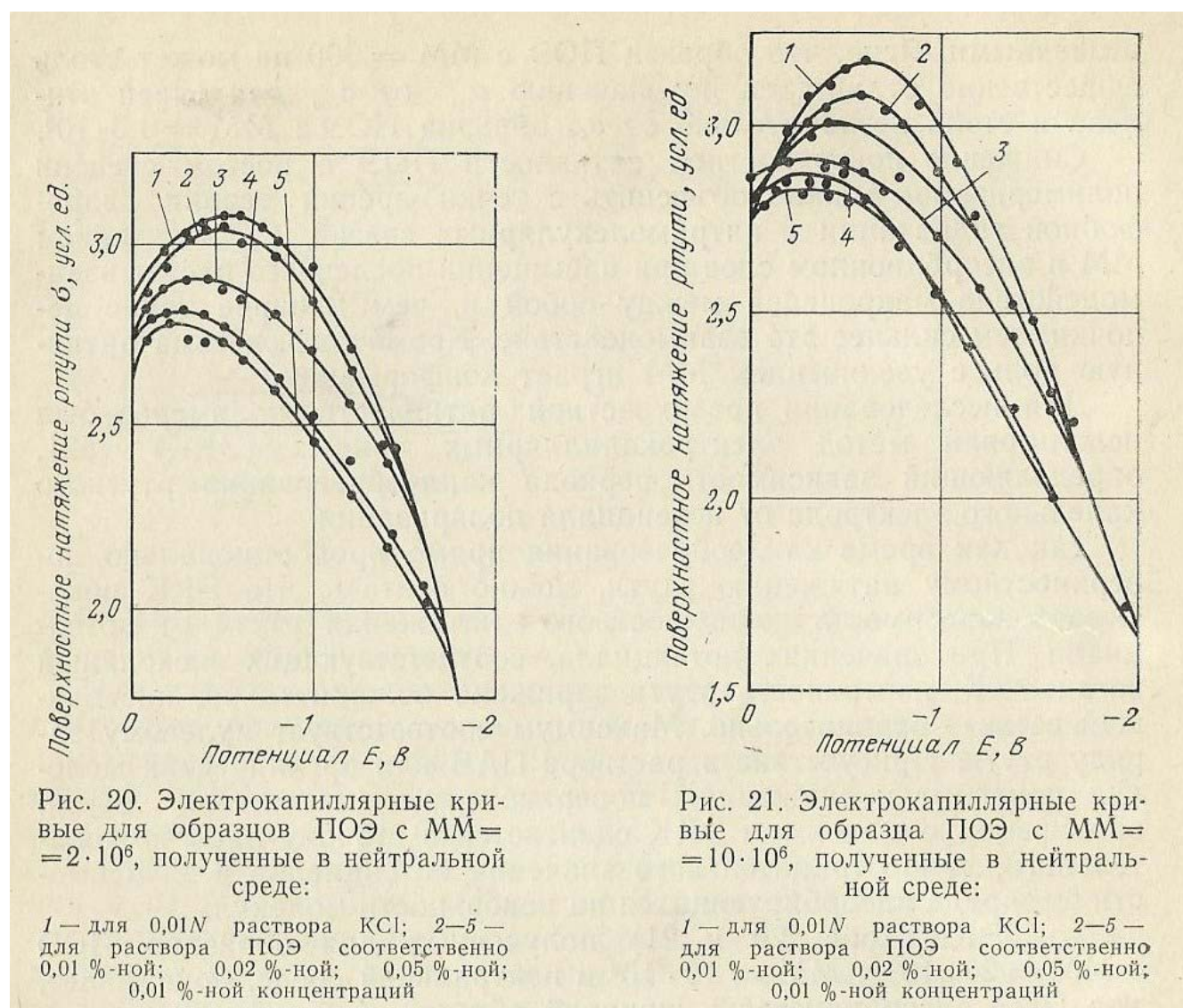


Рис. 20. Электрокапиллярные кривые для образцов ПОЭ с  $MM = 2 \cdot 10^6$ , полученные в нейтральной среде:

1 — для 0,01N раствора KCl; 2—5 — для раствора ПОЭ соответственно 0,01 %-ной; 0,02 %-ной; 0,05 %-ной; 0,01 %-ной концентраций

Рис. 21. Электрокапиллярные кривые для образца ПОЭ с  $MM = 10 \cdot 10^6$ , полученные в нейтральной среде:

1 — для 0,01N раствора KCl; 2—5 — для раствора ПОЭ соответственно 0,01 %-ной; 0,02 %-ной; 0,05 %-ной; 0,01 %-ной концентраций

ЭКК, полученные для образца ПОЭ с относительной молекулярной массой  $2 \cdot 10^6$ , снятые в щелочной и кислой средах (рис.22 и 23), свидетельствуют о большем, чем в нейтральной среде, сдвиге максимума в сторону восходящей ветви кривой, что может рассматриваться как подтверждение увеличивающейся в этих условиях катионактивности полимера.

К выводу о возможной катионактивности ПОЭ пришли также японские ученые, обнаружив при измерении дифференциальной емкости двойного электрического слоя ртути в присутствии высокомолекулярного ПОЭ (молекулярная масса  $4,5 \cdot 10^6$ ), что наряду с обычным типом адсорбции вблизи электрокапиллярного максимума в, катодной области имеет место и другой адсорбционный процесс, вызванный, возможно, образованием некоторого количества катионных веществ [57].

Анионактивный ПАА, гидролизированный на 15 %, адсорбируется преимущественно при положительном заряде поверхности ртути, что приводит к сдвигу электрокапиллярного максимума в сторону более отрицательных потенциалов. По-видимому, адсорбции ПАА способствует электростатическое взаимодействие между отрицательно заряженными карбоксильными группами полимера и положительно заряженной поверхностью ртути. Десорбция макромолекул ПАА происходит при отрицательном потенциале  $E = 1,1$  В (рис. 24).

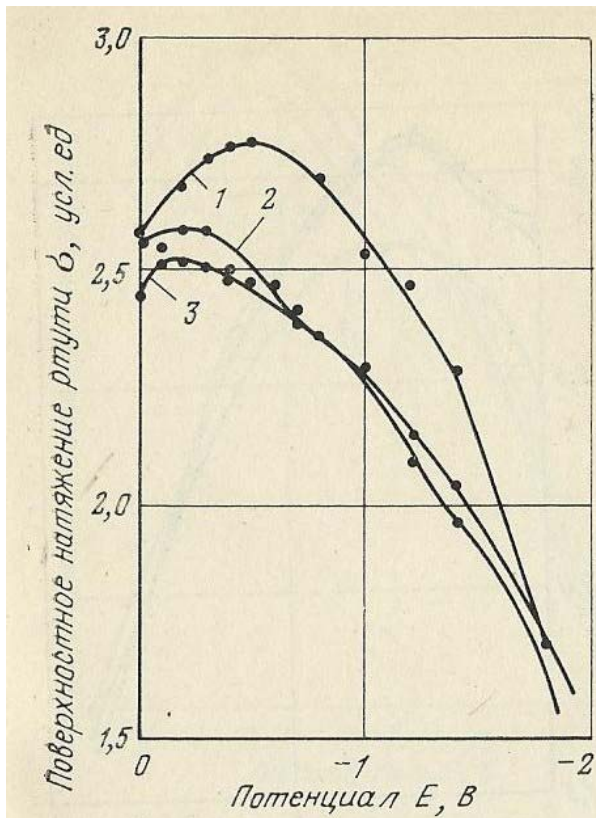


Рис. 22. Электрокапиллярные кривые для образца ПОЭ с  $MM=2 \cdot 10^6$ , полученные в щелочной среде:  
1 — для 0,1N раствора NaOH; 2—3 — для раствора ПОЭ соответственно 0,05 %-ной и 0,1 %-ной концентраций

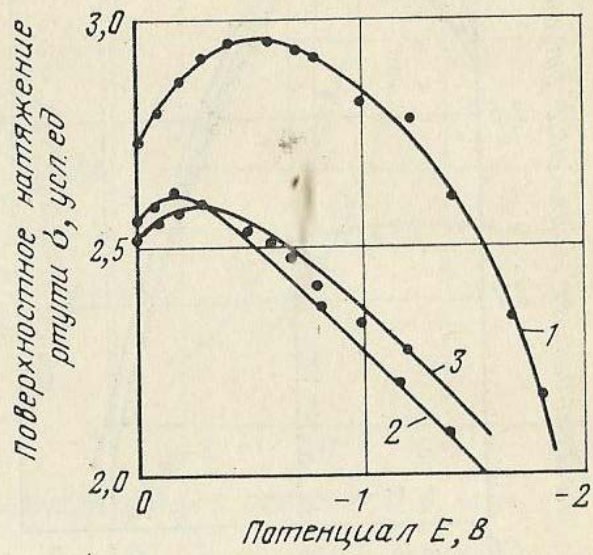


Рис. 23. Электрокапиллярные кривые для образца ПОЭ с  $MM=2 \cdot 10^6$ , полученные в кислой среде:  
1 — для 0,1N раствора HCl; 2—3 — для раствора ПОЭ соответственно 0,05 %-ной и 0,1 %-ной концентраций

На рис. 25 и 26 показаны ЭКК для ПАА со степенью гидролиза  $\Gamma$ , равной 2,5 и 57%. Для ПАА с  $\Gamma = 2,5\%$  наблюдается большее снижение поверхностного натяжения, чем для образцов ПАА с  $\Gamma$ , равной 15 и 57%. Его адсорбция на ртутной поверхности в значительной степени протекает при нулевом заряде в области анодной поляризации, десорбция наступает при отрицательном потенциале, равном  $-1,4$  В, т. е. такой полимер обладает большей поверхностной активностью, чем другие исследованные образцы ПАА, и может адсорбироваться при более широком диапазоне зарядов поверхности.

Для образца ПАА с  $\Gamma = 57\%$  характерна малая поверхностная активность. Последнее можно объяснить уменьшением степени диссоциации гидролизованной части ПАА при глубине его гидролиза выше 50% [46].

Для сравнения поверхностной активности полимеров на рис. 27 показаны зависимости снижения поверхностного натяжения ртути  $\Delta\sigma$  в точке электрокапиллярного максимума от концентрации ПОЭ (образцы с относительной молекулярной массой  $2 \cdot 10^6$  и  $10 \cdot 10^6$ ) и частично гидролизованного ПАА ( $\Gamma = 15\%$ ) в нейтральной среде.

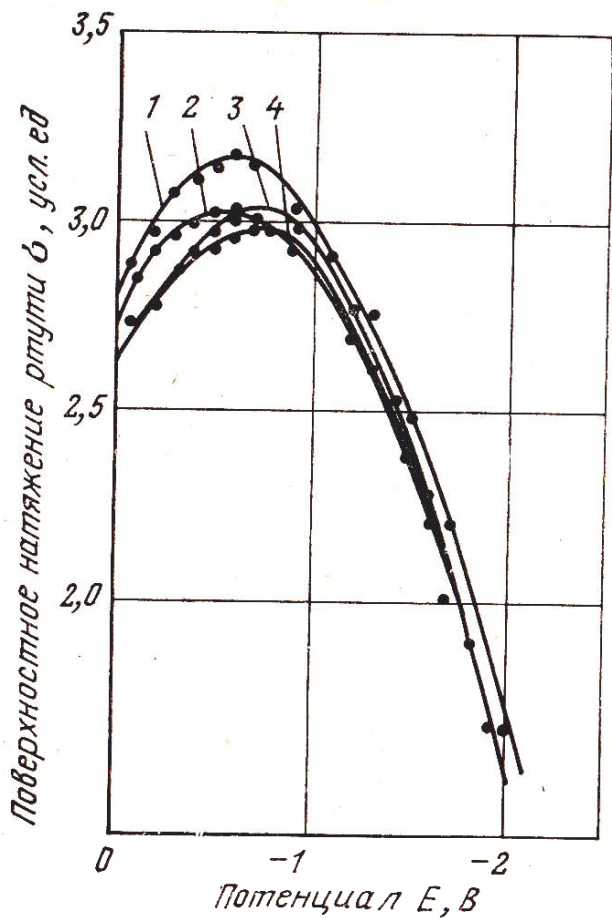


Рис. 24. Электрокапиллярные кривые для ПАА со степенью гидролиза  $\Gamma = 15\%$ , полученные в нейтральной среде:

1 — для 0,01N раствора KCl; 2 — для раствора ПАА 0,01 %-ной и 0,02 %-ной концентраций; 3—4 — для раствора ПАА соответственно 0,05 %-ной и 0,01 %-ной концентраций

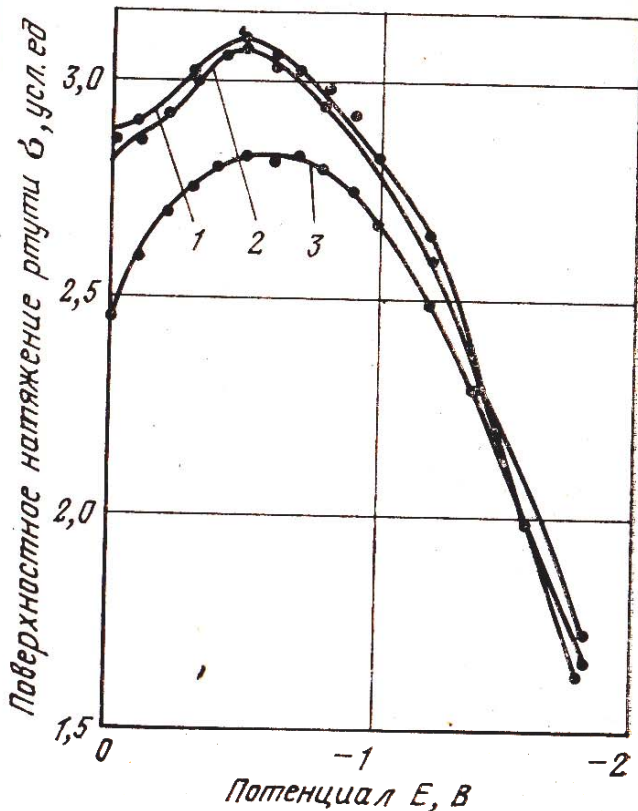


Рис. 25. Электрокапиллярные кривые для образца ПАА со степенью гидролиза  $\Gamma = 2,5\%$ , полученные в нейтральной среде:

1 — для 0,01N раствора KCl; 2—3 — для раствора ПАА соответственно 0,05 %-ной и 0,1 %-ной концентраций

Эти зависимости свидетельствуют о том, что, также как и для водных растворов, ПОЭ с молекулярной массой  $2 \cdot 10^6$  снижает  $\sigma$  ртути больше, чем образец с молекулярной массой  $10 \cdot 10^6$ , но при более высокой концентрации Да, полученное под действием ПАА, значительно меньше, чем в случае адсорбции ПОЭ.

По эффективности снижения силы тока в области кислородного максимума также было установлено в диапазоне относительной молекулярной массы ПОЭ, равной  $10^5$ — $10^7$  [58], что чем меньше ММ, тем при большей концентрации достигается максимальное снижение кислородного максимума и тем оно больше.

Таким образом, определение поверхностного натяжения водных растворов ПОЭ и ГПАА и сравнение поведения этих полимеров при адсорбции на ртутной поверхности показали, что. ПОЭ, обладая большей поверхностной активностью, интенсивно адсорбируется на границе раздела фаз жидкость—воздух и жидкость—ртуть и понижает межфазное натяжение. По поверхностной активности наиболее приближается к ПОЭ только неионогенный ПАА.

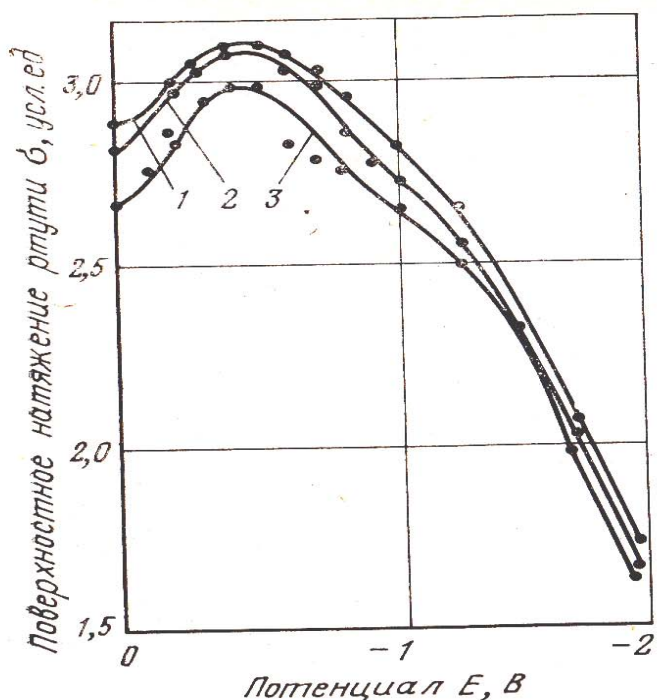


Рис. 26. Электрокапиллярные кривые для образца ПАА со степенью гидролиза  $\Gamma = 57\%$ , полученные в нейтральной среде:

1 — для 0,01N раствора KCl; 2—3 — для раствора ПАА соответственно 0,05 %-ной и 0,1 %-ной концентраций

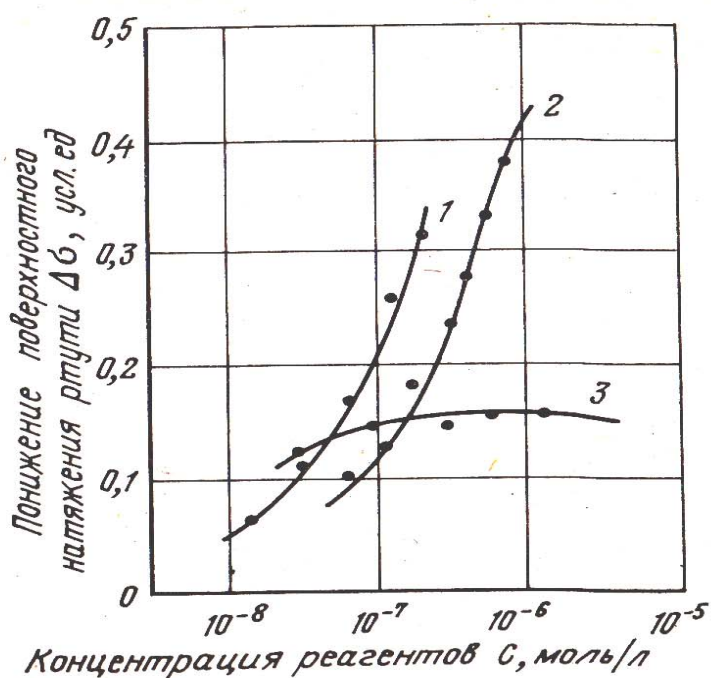


Рис. 27. Зависимость снижения поверхностного натяжения ртути ( $\Delta\sigma$ ) в области электрокапиллярного максимума от концентрации полимеров:

1, 2 — для образца ПОЭ с ММ =  $10 \cdot 10^6$ ; 2 — для образца ПОЭ с ММ =  $2 \cdot 10^6$ ; 3 — для образца ПАА с ММ =  $20 \cdot 10^6$  и степенью гидролиза  $\Gamma = 15\%$

Высокая адсорбционная способность ПОЭ, по-видимому, связана в основном с его конформационными особенностями, дающими возможность макромолекулам полимера располагаться на границе раздела фаз таким образом, что большинство гидрофильных групп направлено в одну сторону, а гидрофобных — в другую.

Небольшую поверхностную активность макромолекул ГПАА при адсорбции на поверхности раздела можно интерпретировать, исходя из представлений Адама, который считает, что ответственными за конфигурацию адсорбционных слоев ПАВ являются полярные части молекул [42].

Считывая, что при гидратации макромолекулы гидролизованного ПАА имеются противоположно заряженные группы  $\text{COO}^-$  и  $\text{CONH}^+$  у можно предположить наличие электростатического взаимодействия полярных групп как внутри молекулы, так и усиление интрамолекулярных связей. Таким же образом можно интерпретировать и различие в конформациях макромолекул ПОЭ и ПАА.

Естественно, что снижение степени гидролиза ПАА приводит к росту его поверхностной активности.

### 3. АДСОРБЦИЯ ПОЛИМЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ

В связи с большим интересом, проявляемым к водорастворимым, полимерам, значительное внимание уделяется вопросу адсорбции их макромолекул на поверхности " минеральных частиц, так как этот процесс является первичным актом флокуляции .

Механизм закрепления полимерных молекул на поверхности твердых частиц объясняется различными видами взаимодействия непосредственной связью между функциональными группами полимера и активными центрами на поверхности или в двойном электрическом слое, ионным обменом, водородной связью, образованием комплексных соединений и электростатическим притяжением.

Непосредственная связь полимерных молекул с поверхностью» предполагает, что взаимодействие макромолекулярных цепочек с адсорбентом сильнее, чем взаимодействие последнего с молекулами воды, поэтому гидратная оболочка твердой поверхности в местах контакта с макромолекулами прорывается.

Ионный обмен и электростатическое протяжение имеют место в основном при системе катионный полиэлектролит-глинистая суспензия.

Было установлено [60] непосредственное взаимодействие поликатионов с кристаллической решеткой монтмориллонита и протекание катионного обмена. Взаимодействие анионных полиэлектролитов с отрицательно заряженной поверхностью минералов происходит путем их закрепления или на катионах наружной обкладки, или в диффузной части двойного электрического слоя. При этом отмечается возникновение водородных связей либо образование комплексных соединений. Работы Холмса и др. [61] по адсорбции полианионов на каолините, монтмориллоните и лигните свидетельствовали об образовании вседородной связи. Дополнительные исследования, проведенные Михаэльсом и Моррилосом подтвердили образование водородных связей между недиссоциированными  $\text{COOH}$ - и  $\text{C}_2\text{H}_5$ -группами полимерной цепи и атомами кислорода на поверхности глины.

Фундаментальные исследования адсорбции полимерных молекул провели Симх, Фриш, Эйрих [63—66]. Они изучали зависимость адсорбции от силы взаимодействия функциональных групп макромолекул с активными центрами на поверхности, величины молекулярной массы полимера, его концентрации в растворах. На основании статистического анализа многосегментного связывания ими была построена теоретическая модель адсорбции полимера на твердой поверхности. Изотерма адсорбции полимеров Симха—Фриша—Эйриха (СФЭ) без учета взаимодействия полимер-полимер имеет вид.

$$\frac{\theta}{\beta (1 - \theta)^\beta} = KP,$$

де  $\theta$  — доля поверхности адсорбента, покрытая сегментами полимера;  $p$  — число сегментов на молекулу полимера, закрепившихся т твердой, поверхности;  $P$  — активность полимера в растворе;  $K$  — константа.

Если число адсорбированных сегментов равно 1, то изотерма СФЭ переходит в изотерму Лангмюра:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = bP,$$

где  $b$  — константа равновесия реакций адсорбции и десорбции.

Изотерма СФЭ отличается от Лангмюровской изотермы тем, то не приводит к линейной зависимости между  $\theta^{-1}$  и  $C^{-1}$  (где  $C$  — равновесная концентрация). Однако, как установлено рядом исследователей, адсорбция короткоцепочечных

молекул полимера обнаруживает поведение, описываемое изотермой Лангмюра. Это объясняется тем, что, как показано Фришем и другими, расположение макромолекул полимеров на поверхности адсорбента зависит от многих факторов — молекулярной массы полимера, конформационных особенностей, плотности заряда и энергии взаимодействия с поверхностью адсорбента.

Расчеты, проведенные Фришем и др. [65—67] свидетельствуют о том, что если взаимодействие макромолекулярной цепочки с поверхностью слабое (изменение потенциальной энергии) то количество сегментов, закрепившихся на поверхности, пропорционально.

В этом случае макромолекула присоединяется к твердой поверхности лишь в ряде точек, а остальная ее часть образует петли, простирающиеся в жидкую фазу. При сильном взаимодействии, когда, число закрепившихся на поверхности сегментов полимерной молекулы прямо пропорционально ММ, т. е. оно значительно больше и условия адсорбции совершенно иные — цепь полимера может полностью притянуться к поверхности и расположиться вдоль нее.

Следует отметить, что область использованных Фришем взаимодействий, энергия которых лежит между граничными значениями, была уточнена [67]. Установлено, что, если закрепление сегмента макромолекулы сопровождается изменением энергии, вытекающим из взаимодействия неспецифического типа, то вся молекулярная цепь закрепляется на поверхности. В диапазоне изменения количества притянувшихся к поверхности сегментов могут сильно колебаться.

Необходимо иметь в виду, что условия закрепления макромолекул на твердой поверхности существенно зависят от концентрации полимеров в жидкой фазе суспензии.

Эти теоретические положения были подтверждены многочисленными экспериментальными исследованиями.

Количество адсорбированного полимера, как правило, определяют по разности концентрации его в растворе до и после взаимодействия макромолекул с дисперсной системой при достижении равновесного состояния.

Осуществление определения концентрации полимеров в водных растворах представляет собой сложную аналитическую задачу. Методика измерения низких концентраций высокомолекулярного ПОЭ ( $M=10^6$ ) разработана Бекнером и Эдзволдом [68]. Указанная методика основана на взаимодействии ПОЭ с фосфорно-вольфрамовой кислотой и последующей экстракции образующегося комплекса в метилэтиленкетон. Однако этот метод длителен, включает много дополнительных операций и позволяет получать результаты только на вторые сутки с начала его проведения.

Бейл и Колене предложили более простой метод, связанный с определением нерастворимого комплексного соединения, образованного ПОЭ с полиакриловой кислотой, причем для предотвращения осаждения полученных хлопьев в раствор добавляется ПАВ (тергитол) и гуммиарабик. Диапазон измеряемых по этому методу концентраций ПОЭ составляет 0,1—100 г в 1 л [69].

Для определения более низких концентраций ПОЭ был предложен полярографический метод. В работе [70] приведена методика изучения адсорбционной способности ПОЭ с использованием указанного метода, на основании которой были осуществлены описанные далее исследования.

Как известно, низкомолекулярные ПАВ обладают ингибирующим действием по отношению к полярографическим максимумам. Исследования влияния ПОЭ на подавление максимумов I и II рода в полярографии показало, что этот полимер является хорошим ингибитором при значительно меньшей концентрации по сравнению с ингибирующим действием низкомолекулярных соединений.

Был использован кислородный максимум на волне восстановления кислорода в 0,01N растворе КС1. Между высотой максимума и концентрацией полимера в растворе в диапазоне низких концентраций существует линейная зависимость.

Однако при взаимодействии угольных частиц с водой выделяется некоторое количество веществ, которые в свою очередь оказывают ингибирующее действие на кислородный максимум, затрудняя определение концентрации ПОЭ при адсорбции его угольной поверхностью. В связи с этим предварительно изготовляли путем замачивания угля водой вытяжку, которую использовали затем для приготовления стандартных растворов ПОЭ для построения графика зависимости высоты максимума восстановления кислорода от концентрации растворов ПОЭ.

При установлении кинетики адсорбции ПОЭ путем измерения концентрации полимера для различного времени контакта его с угольной поверхностью (от 2 мин до 96 ч) оказалось, что основная доля вещества (>80 %) адсорбируется в первые 2 мин; и по истечении 96 ч на поверхности твердой фазы концентрируется 95 % полимера. Такое длительное время адсорбции объясняется тем, что для очень больших макромолекул наблюдается быстрая начальная адсорбция на доступной поверхности, затем следует постепенная диффузия полимерных молекул к поверхности твердых частиц [71].

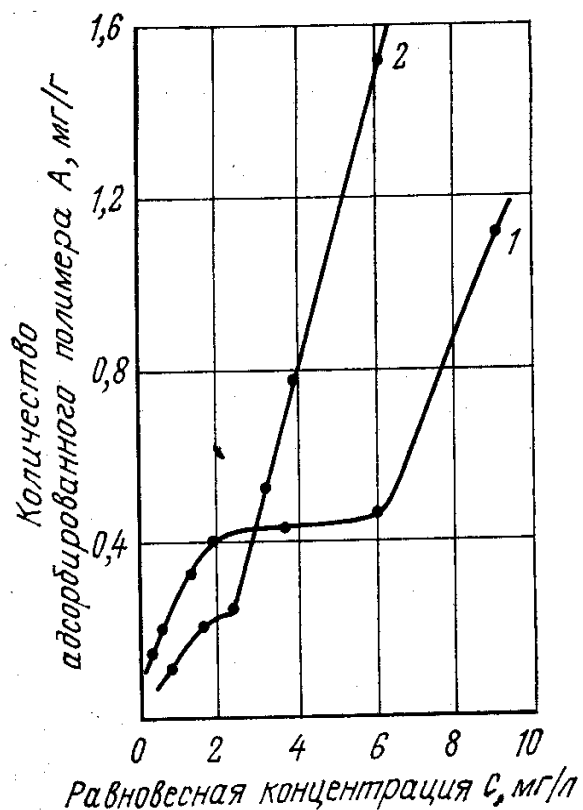


Рис. 28. Изотермы адсорбции поверхностью угля ПОЭ с различной молекулярной массой:  
1 —  $2 \cdot 10^6$ ; 2 —  $10 \cdot 10^6$

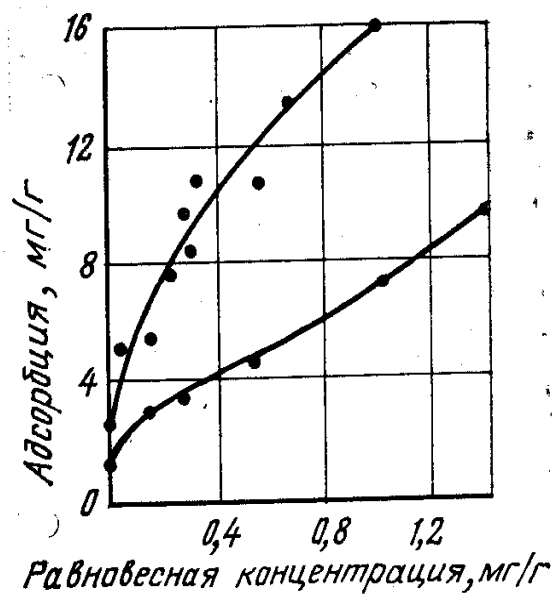


Рис. 29. Адсорбция полиэтиленоксида на каолините из равновесных растворов (рН=8,3, концентрация глинистых частиц 60 мг/л)

Медленно протекает и десорбция макромолекул, так как прикрепленные к поверхности большим числом точек молекулярные цепочки не могут быстро перейти в объем раствора.

Полное равновесие адсорбция—десорбция для полимерных молекул достигается только через значительный промежуток времени. Поэтому в последующих опытах за равновесную условно принимали концентрацию раствора при контакте с углем, достигаемую в течение 24 ч.

На рис. 28 показаны изотермы адсорбции двух образцов ПОЭ с молекулярной массой  $2 \cdot 10^6$  (кривая 1) и  $10 \cdot 10^6$  (кривая 2). Результаты исследований адсорбции ПОЭ на угольной поверхности свидетельствуют о том, что зависимость количества адсорбированного полимера от его концентрации в равновесном растворе выражается 5-образной кривой [70].

Подобие первого участка полученных изотерм ПОЭ изотерме Лангмюра может свидетельствовать об образовании монослойного покрытия твердой поверхности при низкой концентрации полимера. Участок кривых, параллельный оси абсцисс (особенно четко выражен на кривой 1), соответствует достижению максимума в монослое, а резкий подъем изотерм — возможному переходу к полислоистой адсорбции.

Расчет части поверхности адсорбента, покрытой адсорбированными макромолекулами при монослойном покрытии, показал, что она составляет «0,7».

Судя по изотерме, можно считать, что для образца ПОЭ с  $MM=10 \cdot 10^6$  является характерным насыщение монослоя при более низкой концентрации и меньшая величина адсорбции в этой области, чем для образца ПОЭ с  $MM = 2 \cdot 10^6$ .

Полученные результаты соответствуют результатам, приведенным выше при описании влияния двух образцов ПОЭ с такой же ММ на поверхностное натяжение воды и ртути: образец полимера с большей ММ снижает  $\sigma$  в меньшей степени, однако максимальное снижение  $\sigma$  наблюдается при более низкой концентрации этого образца.

Быстрое достижение насыщения монослоя полимером с большей ММ можно объяснить, если принять, согласно модели Симха-Фриша-Эйриха, что закрепление макромолекул происходит путем многосегментного связывания, и их расположение на поверхности близко к горизонтальному.

Дальнейший ход изотерм адсорбции ПОЭ при увеличении концентрации полимера в исследуемом интервале не свидетельствует об образовании насыщенного адсорбционного слоя в области полислоистой адсорбции. Это, вероятно, связано с наличием в объеме раствора крупных надмолекулярных ассоциатов и адсорбции их на угольной поверхности.

Если учесть также, что при концентрации 0,01 % и выше молекулам ПОЭ присуща в растворе спиральная конформация, то нельзя исключать возможность закрепления полимера на поверхности раздела в виде единой спирали, образованной в результате переплетения нескольких макромолекул [43].

Следует отметить, что показанные на рис. 28 изотермы адсорбции ПОЭ поверхностью угольных частиц отличаются от изотерм, полученных Бекнером и Эдзволдом при адсорбции ПОЭ ( $MM = 5 \cdot 10^6$ ) на каолините и представляющих собой изотермы Лангмюра (рис. 29) [68]. Очевидно, это объясняется тем, что указанные авторы, использовали малый диапазон исходных концентраций ПОЭ (до 1,4 мг/л, т. е. 0,00014 %). Поэтому они не достигли такой концентрации, при которой

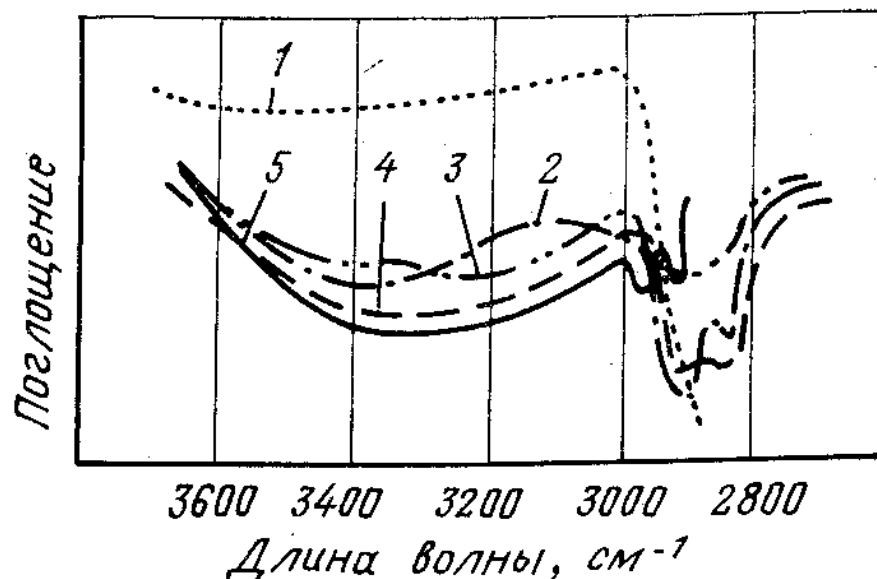
наблюдается переход к образованию полислоного покрытия на твердой поверхности.

В работе [70] указано, что насыщение в монослое начинается при концентрации ПОЭ 2 и 6 мг/л для образцов с ММ, равной  $2 \cdot 10^6$  и  $10 \cdot 10^6$  соответственно.

Данные [72] по адсорбции ПОЭ на частицах сернистой сурьмы в водных растворах показали, что изотерма адсорбции для образца полимера с  $ММ = 1 \cdot 10^3$  описывается уравнением Лангмюра. Для более высокомолекулярных образцов в области низких концентраций ПОЭ наблюдается почти полное извлечение макромолекул из раствора и изотермы свидетельствуют о насыщении полимером поверхности. Изотерма адсорбции высокомолекулярного образца с  $ММ = 2,8 \cdot 10^6$  проходит значительно ниже изотерм более низкомолекулярных образцов, кроме того, на ней появляется 5-образный перегиб и изотерма весьма похожа на изотермы, полученные при адсорбции на угле [74].

Рис. 30. ИК-спектры поглощения ПОЭ и угля с адсорбированным полимером:

1 — пленки ПОЭ; 2 — уголь марки Г; 3 — уголь с адсорбированным полимером; 4 — уголь с компенсацией угля; 5 — уголь с компенсацией ПОЭ



Появление перегиба на изотерме также объясняется авторами статьи переходом на поверхность надмолекулярных ассоциатов.

При определении характера взаимодействия полиоксиэтилена с поверхностью угольных частиц были выдвинуты следующие предпосылки.

На поверхности углей различных марок преобладают ОН-группы. К соединениям, содержащим эти группы, присутствие которых возможно в угольном веществе, относятся: алифатические и ароматические карбоновые кислоты, алифатические и ароматические спирты, гидроперекиси, фенолы и халаты.

Известно, что ПОЭ способен образовывать водородные связи благодаря наличию в его цепочке эфирного кислорода, обладающего двумя неспаренными электронами. Работами Пименталя и Мак-Клеллана [73] было показано, а исследованиями Фонтана [74] подтверждено, что кислород простых эфиров является мощным донором электронов, он более активен в образовании водородных связей, чем кислород сложных эфиров.

Таким образом, можно предположить, что закрепление ПОЭ на угольной поверхности будет происходить путем образования водородных связей между эфирным кислородом полимера и ОН- группами.

Эта гипотеза была проверена методом ИКС, который является наиболее удобным и достаточно чувствительным для определения водородной связи.

Спектр угля снимали в области поглощения ОН- групп, т. е.  $3600 \text{ см}^{-1}$ . В этой области снимали также спектр полимера, приготовленного в виде пленки толщиной 1—2 мкм, и спектр полимера после его взаимодействия с углем [70].

На рис. 30, где показаны ИК- спектры поглощения, полоса ОН- групп характерная для угля, при взаимодействии его с полимером (спектр которого в этой области не имеет поглощения) расширяется, а максимум поглощения сдвигается в сторону меньших волновых чисел, свидетельствуя об образовании водородных связей между ОН- группами на поверхности угля и эфирным кислородом ПОЭ.

Закрепление анионноактивного ПАА на минеральных частицах] может происходить путем химического взаимодействия с катионными центрами поверхности с образованием поверхностных, а воз! можно, и комплексных соединений [62].

Ройтер и Симонис исследовали механизм флокуляции суспензии сульфата бария анионным и неионогенным полиакрилами и показали, что флокуляция происходит путем образования мостиковых связей между активными центрами поверхности и функциональными группами.

Эти же авторы считают также возможным образование активными группами полимера водородных мостиков с гидратной оболочкой минералов [75].

В ряде случаев отмечается, что адсорбция анионных полиме-1 ров на поверхности глин увеличивается с уменьшением рН суспензии, увеличением концентрации хлористого натрия и ионов  $\text{Ca}^{2+}$  [76]. Так, Блэк с сотрудниками установили, что адсорбция гидролизованного ПАА на отрицательно заряженной поверхности каолинита в значительной степени

зависит от концентрации ионов Са в растворе [77]. Этот факт, как они полагают, можно объяснить двумя причинами: ионы Са снижают силы отталкивания одинаково заряженных частиц суспензии и вызывают уменьшение размера клубка полимера, способствуя тем самым увеличению числа адсорбирующихся макромолекул.

Бинфорд и Жесстер [78], определяя адсорбцию бутилкаучука и полиизобутилена на саже, пришли к заключению, что как высокомолекулярные полимеры, так и полимеры с пониженной относительной молекулярной массой (кроме образца с  $MM = 5 \cdot 10^3$ ) размещаются на поверхности сажи «плашмя».

При адсорбции полистирола на аэросиле Ю. С. Липатов и другие установили, что толщина адсорбционного слоя полимера составляла  $10^{-7}$  мм, соответствуя полностью вытянутой вдоль поверхности молекуле. Эти же авторы отметили существенное различие в адсорбции полимеров из разбавленных и концентрированных растворов.

В. П. Закордонский и Т. М. Полонский при адсорбции полимера р хлорэтилового эфира метакриловой кислоты обнаружили, что в начальной стадии при малой концентрации растворов образуется адсорбционный слой из достаточно вытянутых макромолекул. Увеличение концентрации приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия и сокращению числа закрепившихся на поверхности сегментов, приходящихся на одну макромолекулу [79].

По адсорбции неионогенных полимеров также опубликован ряд работ [80—83]. Часть этих исследований касается взаимодействия различных сополимеров окиси этилена с минеральными суспензиями.

Лоу и Куна [80] показали, что энергия адсорбции фенольного сополимера окиси этилена больше, чем молекул воды, так как при образовании водородной связи между атомами кислорода «того полимера и гидроксильными группами с поверхности монт-мориллонитовой глины вытесняются молекулы воды.

Фонтана [81], исследуя адсорбцию полигликоль метакрилата на силикагеле, определил, что часть полимерных сегментов закрепляется на поверхности путем образования водородной связи между атомами эфирного кислорода в макромолекулярной цепочке и гидроксильными группами на силикатной поверхности.

Механизм водородной связи был также использован Говардом и Мак-Коннелом для объяснения взаимодействия полиоксиэтилена на силикагеле из различных растворителей. Авторы определили, что адсорбция полимера может быть уменьшена при вытеснении с поверхности адсорбента гидроксильных групп, которые служат адсорбционными центрами для макромолекул [82].

При изучении адсорбции полиэтиленгликолей на монтмориллонитовой глине было установлено взаимодействие типа водородной связи между метиленовыми группами и атомами кислорода на поверхности глины [83]. К тому же выводу пришли Бекрер и Эдзволд, посвятившие свои исследования адсорбции высокомолекулярного ПОЭ ( $MM=5 \cdot 10^6$ ) на каолините.

#### **4. ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ НА ЗАРЯД И ГИДРАТАЦИЮ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ**

Как известно, на поверхности минеральных частиц, погруженных в воду, образуется двойной электрический слой.

Согласно современным представлениям его строение может быть показано схематически (рис. 31).

На обладающей высокой энергией поверхности раздела адсорбируется внутренний слой противоположно заряженных ионов (слой Гюи). Вследствие электростатического притяжения происходит упорядочение ионов следующего слоя — слоя Штерна, к которому примыкает диффузный двойной электрический слой. По Штерну одна часть противоионов сгруппирована в слое Штерна, а другая — в диффузном слое. Толщина двойного электрического слоя практически не зависит от размера частиц, она обусловлена концентрацией ионов в растворе.

С помощью электрокинетических методов (электроосмоса, электрофореза, установления потенциала осаждения частиц и потенциала протекания) можно определить потенциал, действующий на поверхности сдвига, образующейся под действием внешнего электрического поля с постоянным напряжением вследствие взаимодействия сдвига слоев. Это так называемый электрокинетический потенциал

Потенциал позволяет судить о знаке заряда и значении потенциала, действующего на поверхности частицы.

Ионы одноименного знака, связанные поверхностными силами в слое Штерна и в двойном электрическом слое приводят к взаимному отталкиванию частиц и способствуют стабилизации твердых частиц в суспензии. При адсорбции высокомолекулярных соединений знак и значение потенциала решают немаловажную роль. Однако с определенной зависимостью адсорбционной способности различных полимеров от потенциала поверхности установить не удалось.

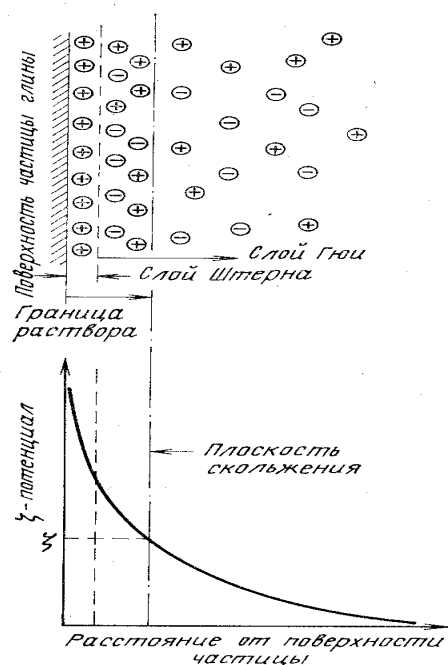


Рис. 31. Строение двойного электрического слоя и величина  $\zeta$ -потенциала

Известно, что изменение потенциала при адсорбции полимерных молекул может быть связано с возникновением адсорбционного скачка потенциала и (или) с движением плоскости скольжения в глубь жидкой фазы [72]л

Изменение потенциала поверхности твердых частиц при добавке водорастворимых полимеров зависит от многих параметров и в первую очередь 1 от знака и величины заряда полимерных звеньев, ориентации активных групп при адсорбции, конформационных особенностей макроцепей и от конфигурации адсорбционного слоя. Последняя, в свою очередь, за- ] висит от концентрации полимера в жидкой фазе суспензий Такая сложная зависимость нередко приводит различных исследователей даже к противоположным выводам, что будет проиллюстрировано ниже рядом примеров. |

В литературе, посвященной взаимодействию полиэлектролитов с дисперсными системами, большое внимание ; -уделяется электрокинетическим явлениям. С помощью измерений электрокинетического потенциала объясняют стабилизацию или флокуляцию различных суспензий при росте или снижении потенциала вследствие адсорбции макромолекул на поверхности твердых частиц. Однако как уже указывалось, полученные различными исследователями результаты неоднозначны.

Так, В. П. Небера утверждает, что адсорбция полимеров и флокуляция суспензий полностью подчинены изменениям электрокинетических свойств поверхности твердых частиц- [59].

Изучение влияния гидролизованного полиакриламида (ГПАА) на электрокинетические свойства монтмориллонита [84] показало, что адсорбция ГПАА при низких концентрациях вызывала увеличение потенциала. Это неожиданное явление объясняется блокировкой двойных электрических слоев глинистых частиц адсорбированными макромолекулами, которые формируют собственный диффузный слой, менее концентрированный по сравнению с исходным, но более подвижный. Рост концентрации ГПАА приводит

К ассоциации макроцепей, образованию надмолекулярных структур. Это сопровождается увеличением средней концентрации противоионов в диффузном слое, уменьшением значения потенциала и снижением устойчивости дисперсной системы.

При исследовании влияния анионных ГПАА, полиакрилата И катионного полиэтиленimina на величину  $\zeta$ -потенциала каолина, барита и галенита было установлено, что флокулянты или совсем не изменяют  $\zeta$ -потенциал, или изменяют его весьма незначительно [85].

Вместе с тем сравнение влияния полиэтиленimina (ПЭИ) на потенциал породных и антрацитовых шламов [86, 87] показало, что для поверхности антрацита характерен резкий скачок электрокинетического потенциала от отрицательного значения к положительному, после чего он снижается до 0, а  $\zeta$ -потенциал породных частиц изменяется плавно, понижаясь от отрицательного значения до 0. Характер изменения  $\zeta$ -потенциала объясняется различием механизма взаимодействия ПЭИ с частицами: с поверхностью антрацитовых частиц — электростатическое взаимодействие, а с поверхностью породных частиц — образование водородных связей. Предполагается, что флокуляция породных шламов происходит не только путем образования мостиковых связей между частицами, но и путем предварительно наступающей частичной дегидратации поверхности макромолекулами ПЭИ, располагающимися при адсорбции горизонтально поверхности.

Немаловажным преимуществом ПОЭ перед ГПАА является его способность адсорбироваться при- положительном и отрицательном зарядах поверхности и особенно эффективно при нулевом и слабоотрицательном зарядах. Это способствует его взаимодействию с различными суспензиями как к отрицательным, так и с положительным  $\zeta$ -потенциалом поверхности частиц. Хорошо-должен адсорбироваться ПОЭ угольными частицами, имеющими, как правило, суммарный отрицательный заряд.

Было определено, что  $\zeta$ -потенциал каолинита при взаимодействии с ПОЭ уменьшается до близких к 0 значений [63].

Несколько работ посвящено изучению адсорбции и флокуляции ПОЭ на частицах сернистой сурьмы и золях красного золота и йодистого серебра [72, 88, 89].

Отмечается [72], что изотермы адсорбции на  $S_2S_3$  описываются уравнением Лангмюра. Для более высокомолекулярных: образцов наблюдается быстрый выход изотермы в область насыщения. В области концентраций, соответствующих полному извлечению ПОЭ из раствора, отмечается уменьшение отрицательного\* Значения потенциала почти до 0, однако с ростом ММ изменение потенциала снижается. Интерпретация полученных результатов позволила сделать вывод, что причиной уменьшения потенциала является возникновение скачка потенциала, обусловленного ориентированной адсорбцией дипольных звеньев цепи ПОЭ отрицательной частью диполя (т. е. атомом кислорода) на поверхности. Вычисленная доля звеньев макромолекулы ПОЭ, притянутая поверхностью, значительна (30—35%), а толщина адсорбционного слоя < невелика. Рассчитанные толщины адсорбционных слоев [72] намного меньше параметров статистического клубка макромолекулы. Таким образом, можно прийти к выводу, что переход макромолекул ПОЭ на поверхность твердых частиц при адсорбции сопровождается их значительной деформацией, т. е. разворачиванием клубков. Установлено также [72], что при одинаковых величинах! •адсорбции на  $Sb_2S_3$  толщина адсорбционного слоя ПОЭ и доля звеньев полимерной цепи, контактирующих с твердой поверхностью, не зависят от ММ. В связи с этим можно предположить, что длина петель макромолекулы увеличивается с повышением адсорбции и определяется степенью заполнения поверхности.

Следовательно, как уже упоминалось, число сегментов макро- ' молекул, притянутых поверхностью, обусловлено концентрацией полимера в растворе. Установлена [72] определенная зависимости ^-потенциала от толщины адсорбционного слоя ПОЭ при увеличении его адсорбции.

Для постановки опытов по стабилизации суспензий ПОЭ на ^ модельных коллоидных растворах с применением прямых методов исследований были использованы гидрофобные и химически,; инертные золи благородных металлов, содержащие в минимальном количестве ионы, присутствие которых, будучи связано с методом получения гидрозоль, обеспечивает его устойчивость [88, 89].

Добавка в суспензию трех образцов полимера различной степени полимеризации (ММ равна  $6 \cdot 10^3$ ;  $2,3 \cdot 10^5$  и  $1,3 \cdot 10^6$ ) приводит сначала к флокуляции золя, а затем к его стабилизации вследствие образования толстых адсорбционных оболочек полимера (эквивалентных по количеству десяткам монослоев). При определении влияния добавок ПОЭ на положительно и отрицательно заряженные золи йодистого серебра отчетливо прослеживается влияние относительной молекулярной массы полимера на стабильность зольей [89].

Между содержанием зольей Ад1 и минимальным количеством ПОЭ, необходимым для достижения предельной устойчивости, существует пропорциональная зависимость. Это является косвенным доказательством практически полной адсорбции макромолекул коллоидными частицами в исследованной области концентраций полимера. Небольшие добавки ПОЭ приводят к снижению стабильности отрицательного золя А§1 и к перезарядке положительного коллоидного раствора. Для положительного золя по мере ^ увеличения содержания ПОЭ в системе после широкой зоны коагуляции наступает область стабилизации, При этом частицы заряжены отрицательно. Механизм действия ПОЭ объясняется ориентацией его макромолекул на границе раздела фаз. В этом случае возможно появление значительных скачков потенциала в ориентированном слое полярных звеньев  $CH_2-CH_2-O$ , сопровождающееся уменьшением ионного скачка потенциала двойного электрического слоя или даже изменением его знака.

Таким образом, приведенные данные, относящиеся к механизму взаимодействия полимеров с дисперсными системами, свидетельствуют о весьма существенной роли, которую играет при коагуляции и стабилизации ориентация макромолекул на поверхности раздела. Конфигурация адсорбционного слоя влияет, как правило, на изменение потенциала.

Закрепление ПОЭ на угольных частицах, при котором макромолекулы расположены горизонтально и активные группы полимера направлены к поверхности, а гидрофобные — в водную фазу может привести к некоторой дегидратации поверхности.

Следует отметить, что существуют весьма разноречивые мнения о влиянии адсорбции полимеров на гидратированность флокулируемых частиц.

Некоторые исследователи считают, что адсорбция макромолекул, происходящая путем закрепления лишь небольшого числа функциональных групп (сегментов) на твердой поверхности, должна вызывать ее гидрофилизацию за счет значительной гидратной оболочки, которой обладает остальная часть молекулы, направленная в раствор [25].

Снижение степени гидратации поверхности под действием полимеров отмечено в ряде работ других авторов, которые объясняют это явление ориентацией макромолекул, подобной низкомолекулярным ПАВ, в результате чего в раствор обращены гидрофобные группы (сегменты) [90,91].

Очевидно, процессы, проходящие при адсорбции полимерных молекул на поверхности раздела фаз настолько сложны, что о влиянии полимеров на степень гидратации поверхности частиц нельзя говорить однозначно, так как в зависимости от химического состава полимера, его молекулярной массы, конформационных особенностей и концентрации в растворе, свойств адсорбента, ориентации в адсорбционном слое макромолекул и других факторов действие макромолекул на смачиваемость поверхности может быть различным.

Большое значение, как будет показано ниже, имеет также порядок проведения эксперимента по определению

смачиваемости поверхности минеральных частиц. Весьма существенно происходит взаимодействие молекул полимера с поверхностью твердых, частиц до или после контакта ее с водой.

Если обратиться к влиянию адсорбции полимеров на гидратированность угольных частиц, следует иметь в виду следующее. Неокисленные угли, характеризуемые сравнительно\* большими краевыми углами смачивания, теоретически относятся к естественно-гидрофобным минералам. Практически степень гидратированности угольной поверхности зависит от многих факторов и в мерную очередь — от химического состава и строения поверхности. Ряд участков на поверхности угольных частиц гидрофильные.

Наиболее гидрофильными являются те места, где расположены функциональные кислородсодержащие группы и вкрапления глины, кальцита и других гидрофильных минералов. На смачиваемость поверхности угля оказывают влияние степень его углефикации, петрографический состав, окисленность, а также адсорбция газов.

Сложность химического состава углей, их неоднородность и содержание различных минеральных примесей приводят к чередованию (мозаике) гидрофобных и гидрофильных участков. Поэтому способность поверхности таких частиц к гидратации будет зависеть от соотношения этих участков в мозаичной структуре. Как показано В. И. Классеном, определяемая тем или иным способом степень гидратированности угольных частиц, является средней величиной, суммирующей гидратированность отдельных микроучастков поверхности и позволяющей судить о состоянии гидратной оболочки лишь в целом.

Взаимодействие минеральной поверхности с водой можно трактовать как гидратацию и как смачивание водой поверхности [92]. Воздействие реагентов (в частности ПАВ) можно истолковывать с позиции действия адсорбционных слоев того или иного вещества на состояние и устойчивость гидратных слоев, образованных водой на твердой поверхности. Другими словами, адсорбция различных реагентов на поверхности может приводить к изменению ее смачиваемости водой.

С этой точки зрения, низкомолекулярные ПАВ, как известно, при добавке их в угольную суспензию, снижая степень гидратации смоченной угольной поверхности, приводят к нарушению имеющейся на частицах гидратной оболочки и вызывают гидрофобную флокуляцию.

Если низкомолекулярные ПАВ контактируют с поверхностью сухого угля, то это приводит к гидрофилизации его частично гидрофобной поверхности, поскольку установлено, что, осуществляя адсорбцию ПАВ на гидрофобных частицах, можно частично или полностью их поверхность превратить в гидрофильную. И обратно, адсорбция ПАВ на гидрофильных частицах должна привести к их гидрофобизации [42].

Именно этим можно объяснить, что смачиваемость поверхности сухой угольной пластины растворами ПОЭ и ПАА приводит к ее гидрофилизации, которая возрастает по мере увеличения концентрации полимеров [93]. При этом необходимо напомнить, что ПОЭ и ПАА, как было показано выше, обладают определенной поверхностной активностью, поэтому их действие при адсорбции на поверхности угля, не вступившей предварительно в контакт с водой, можно считать аналогичным действию низкомолекулярных ПАВ. Труднее объяснить обнаруженную [93] гидрофилизацию породных пластин под действием растворов ПОЭ и ПАА. Исходя из приведенных выше теоретических предпосылок, можно считать, что влияние адсорбции ПАВ на смачиваемость относительно более гидрофобных (угля) и более гидрофильных (породы) поверхностей должно быть различным.

С этих позиций представляют интерес данные по определению теплоты смачивания водой глинистых минералов (монтмориллонита и палыгорскита), предварительно обработанных растворами ПОЭ с ММ, равной  $6 \cdot 10^5$ ;  $1,5 \cdot 10^6$ ;  $4 \cdot 10^6$  [94]. Они свидетельствуют о том, что лишь при очень низкой концентрации ПОЭ в растворе ( $8 \cdot 10^{-5}$  г/л) наблюдается незначительное повышение гидрофильных свойств глин; с увеличением концентрации полимера происходит снижение степени гидратации поверхности водой.

При измерении теплоты смачивания Ф. Д. Овчаренко также установил уменьшение гидрофильности глинистых частиц под действием ПАА.

В другом случае, когда частицу угля после контакта ее с раствором ПОЭ и ПАА вынимали и снова вносили в раствор, наблюдалось снижение степени гидратированности при концентрации полимеров  $0,7—1$  г/м<sup>3</sup>. Такое явление понятно, если учесть, что частица угля, гидрофилизированная раствором полимеров, попадая снова в раствор, должна под действием высокомолекулярных ПАВ определенным образом гидрофобизироваться.

Были проведены опыты с предварительно замоченными в воде и вакуумированными для удаления воздуха частицами угля, к которым затем добавляли водные растворы реагентов. Использовались образцы ПОЭ с ММ, равной  $2 \cdot 10^6$  и  $10 \cdot 10^6$ , и ГПАА, гидролизованый на 15 %, с ММ =  $2 \cdot 10^6$ . Для сравнения было использовано также низкомолекулярное ПАВ нафтенового типа — омыленный оксидат рафината (Р-204), представляющий собой эффективный реагент для интенсификации фильтрования. Изменение степени гидратации угольной поверхности было проверено путем определения на контактном приборе В. А. Глембоцкого числа прилипания мелких угольных частиц (класс  $0,5—1$  мм) к пузырьку воздуха. Общее число контактов в , каждом опыте принималось за 100 %.

Результаты исследований (табл. 14), проведенных по методике [92], свидетельствуют о том, что при добавлении к угольной суспензии растворов ПОЭ и Р-204 возрастает число прилипания твердых частиц к воздушному пузырьку (правда, до определенной" концентрации этих реагентов), а при контакте с растворами ГПАА оно или не изменяется, или уменьшается, указывая на соответственное снижение степени гидратации поверхности в первом случае и некоторое

повышение ее во втором.

Для сравнения действия ПОЭ, ГПАА и Р-204 на гидратируемость угольной поверхности измерялись углы прилипания пузырька воздуха к поверхности угля путем подведения к угольным шлифам (уголь марки ОС) пузырька воздуха сначала в воде, а затем с добавлением в воду реагентов при постепенном повышении их концентрации. Статистическая обработка многочисленных результатов измерения краевых углов была проведена при доверительной вероятности  $\alpha = 0,95$  с использованием функции распределения Стьюдента (табл. 15).

Полученные данные свидетельствовали о том, что под действием растворов ПОЭ с ростом их концентрации смачивание, угольных шлифов водой уменьшилось (такая же картина наблюдалась для растворов Р-204), а при адсорбции ГПАА — увеличивалось.

Для определения степени влияния молекулярной массы были исследованы образцы ПОЭ с ММ, равной  $6,5 \cdot 10^4$ ,  $1 \cdot 10^6$  и  $2 \cdot 10^8$ . Установлено, что с увеличением молекулярной массы ПОЭ действие его на снижение степени гидратации угольной поверхности становится все более заметным.

Измерение смачиваемости угля другими марками растворами ПОЭ показало, что адсорбция молекул полимера углями марок Г и Д приводит к большему уменьшению их смачиваемости, чем адсорбция углями марок А и Ж, значение Э для которых выше. Взаимодействие ПОЭ с наиболее гидрофобным углем марки Ж практически не вызывает изменения его гидратированности. Следовательно, дегидратирующее действие полимеров при адсорбции их угольной поверхностью зависит также от стадии метаморфизма угля.

Исследовалось [37] изменение ММВ угольных шламов под действием некоторых реагентов. В результате было установлено, что, наибольшее снижение ММВ происходит при добавке ПОЭ и флокулянта «Комета»./.,

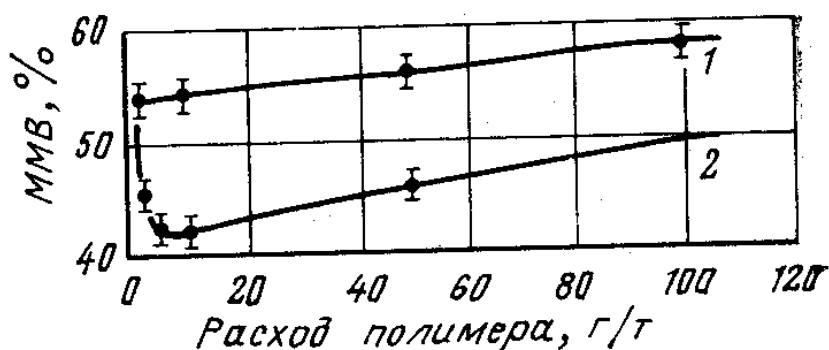
Показано [91], что флокуляция с помощью ПОЭ водных суспензий галургических производств сопровождалась образованием гидрофобных флокул, легко отжимаемых до содержания влаги: в осадке 10—20 %, в отличие от флокул, полученных с помощью ПАА.

Ройтер отмечает, что катионактивные полимеры вызывают сильную дегидратацию поверхности угольных частиц, связывая на границе фаз отрицательно заряженные ионы. Этим достигается: отделение водной оболочки от поверхности частиц, что в свою очередь приводит к получению более компактного и обезвоженного осадка [95].

Дегидратирующее действие катионактивного полиэлектролита полиэтиленimina по отношению к антрацитовому шламу было подтверждено путем определения ММВ, которое осуществлялось методом центрифугирования. Оно показало, что в зависимости от концентрации ПЭИ ММВ уменьшается на 5—12,5 %, причем максимальное снижение ММВ наблюдается при расходе полимера 5—19 г/т шлама [86]. В противоположность этому, ПАА, в случае его адсорбции на антрацитовом шламе, вызывает повышение степени гидратации поверхности, приводя к увеличению ММВ на 3—5 % (рис. 32).

Рис. 32. Изменение максимальной молекулярной влагоемкости в зависимости от расхода полимеров:

1 — ПАА; 2 — ПОЭ



91

Л. Д. Александрова, наблюдая уменьшение гидратированности поверхности антрацитовых частиц (имеющих отрицательный заряд) под действием катионактивного ПЭИ, пришла к выводу, что необходимым условием дегидратирующего действия полимеров является противоположность знаков зарядов поверхности адсорбента и функциональных групп полимера.

Таблица 14

## Влияние действия различных реагентов на степень гидратации поверхности угольных частиц

Время контакта пузырька воздуха с поверхностью, мс	Вода	Раствор ПОЭ с ММ=2·10 <sup>6</sup>			Раствор ПОЭ с ММ=10·10 <sup>6</sup>		
	Число прилипа-ний, %	Концент-рация, моль/л	Расход, г/т	Число прилипа-ний, %	Концент-рация, моль/л	Расход, г/т	Число прилипа-ний, %
5	0			0			50
50	10	2·10 <sup>-10</sup>	1,0	10	4·10 <sup>-11</sup>	1	60
500	20			20			60
5	0			10			60
50	10	1·10 <sup>-9</sup>	5,0	20	4·10 <sup>-10</sup>	10	60
500	15			30			80
5	0			10			60
50	10	2·10 <sup>-9</sup>	10,0	20	6·10 <sup>-10</sup>	15	60
500	10			50			80
5	0			10			40
50	10	3·10 <sup>-9</sup>	15,0	30	8·10 <sup>-10</sup>	20	60
500	20			40			80

Время контакта пузырька воздуха с поверхностью, мс	Вода	Раствор ГПАА с ММ=2·10 <sup>6</sup>			Раствор Р-204 с ММ=460		
	Число прилипа-ний, %	Концент-рация, моль/л	Расход, г/т	Число прилипа-ний, %	Концент-рация, моль/л	Расход, г/т	Число прилипа-ний, %
5	0			0			0
50	10	2·10 <sup>-10</sup>	1	0	1,8·10 <sup>-4</sup>	250	30
500	20			0			30
5	0			0			0
50	10	2·10 <sup>-9</sup>	10	0	3,6·10 <sup>-4</sup>	500	30
500	15			10			30
5	0			0			10
50	10	3·10 <sup>-8</sup>	150	10	7,2·10 <sup>-4</sup>	1000	40
500	10			10			60
5	0			0			10
50	10	6·10 <sup>-8</sup>	300	10	10,8·10 <sup>-4</sup>	1500	40
500	20			10			40

Таблица 15

## Углы прилипания пузырька воздуха на поверхности угля, градусы

Концентрация раствора, %	Реагент				
	ПОЭ ММ=6,5·10 <sup>4</sup>	ПОЭ ММ=1·10 <sup>6</sup>	ПОЭ ММ=2·10 <sup>6</sup>	ГПАА ММ=2·10 <sup>6</sup>	Р-204 ММ=395
0	46 ± 3	46 ± 3	46 ± 3	48 ± 2	48 ± 2
5·10 <sup>-5</sup>	38 ± 3	39 ± 2	44 ± 2	46 ± 2	41 ± 2
5·10 <sup>-4</sup>	44 ± 2	45 ± 2	48 ± 3	37 ± 3	47 ± 1
5·10 <sup>-3</sup>	48 ± 3	50 ± 3	50 ± 2	33 ± 3	50 ± 2
5·10 <sup>-2</sup>	48 ± 3	52 ± 2,5	53 ± 3	28 ± 2	53 ± 2,5

## 5. ДЕЙСТВИЕ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ОБЕЗВОЖИВАНИЯ

Структурообразующая способность полимеров является важнейшим фактором при интенсификации процессов как фильтрования, так и осаждения.

В. П. Небера исследовал действие синтетических ионогенных и неионогенных полимеров на суспензиях шеелита, флюорита, молибденита и кварца. Он показал, что в зависимости от  $\zeta$ -потенциала поверхности твердых частиц в суспензии существуют по крайней мере четыре стадии структурообразования: электрокинетическая коагуляция, электрокинетическая стабилизация, мостико-вая флокуляция и коллоидно-защитная стабилизация избытком полимера [59].

Коагуляционное действие полимеров (вследствие снижения потенциала) установлено им для анионных флокулянтов и положительно заряженных частиц минералов, катионных флокулянтов и отрицательно заряженных частиц, ПОЭ и для частиц, заряженных как положительно, так и отрицательно.

Электрокинетическая коагуляция происходит за счет сжатия двойного диффузионного слоя, который окружает твердые частицы в суспензии и препятствует их сближению. В результате действия обладающих поверхностной активностью полимеров расстояние между частицами может уменьшиться, что будет способствовать возникновению сил Ван-дер-Вальса и объединению отдельных частиц в агрегаты. Как правило, коагуляцию вызывают полимеры, заряд активных групп которых противоположен заряду твердой поверхности, или неионогенные полимеры.

Мостиковая флокуляция характеризуется образованием молекулярных связей в результате адсорбции макромолекулы на нескольких частицах и наблюдается при взаимодействии полимеров даже одноименного с твердой поверхностью заряда. Например, при системе анионный полиэлектролит—глинистая суспензия агрегирование последней, как уже упоминалось, происходит только вследствие образования молекулярных мостиков [95, 97].

Впервые термин «мостиковая связь» появился, когда было установлено, что на поверхности твердых частиц адсорбируется значительно большее число молекул полимера, чем это может быть при монослойном покрытии [98]. В результате была предложена теория, согласно которой молекул полимера присоединяются к поверхности только частью активных групп (сегментов), остальные же, незакрепившиеся сегменты, направляются в раствор, образуя молекулярный мостик между твердыми частицами.

Как показано выше, анионактивные полимеры могут закрепляться в двойном электрическом слое или в гидратной оболочке. Это дало основание предположить, что в последнем случае длина макромолекулы может быть относительно небольшой, так как цепи полиэлектролитов для адсорбции на двух твердых частицах с образованием молекулярного мостика между ними нет необходимости преодолевать расстояние, равное толщине двух гидратных слоев [66].

Кроме того, исходя из теории Симха—Фриша—Эйриха и ряда экспериментальных наблюдений [78], следует учесть, что полимеры со сравнительно низкой молекулярной массой, ведут себя при адсорбции как единая жесткая цепь и прикрепляются к поверхности одним концом. Этим объясняется, что анионные полимеры акрилатного типа («Метас», «Комета») с  $M_n = (300-5-500) \cdot 10^3$  достаточно эффективны при осаждении глинистых суспензий [25] или суспензий частиц с включением глинистых минералов.

Особенно эффективным при осаждении отрицательно заряженных суспензий являются катионактивные флокулянты.

Их высокая активность объясняется двойным действием: во-первых, они, являясь коагулянтами, вызывают снижение  $\zeta$ -потенциала вследствие сжатия двойного диффузионного слоя, во-вторых, флокулируют частицы путем образования молекулярных мостиков.

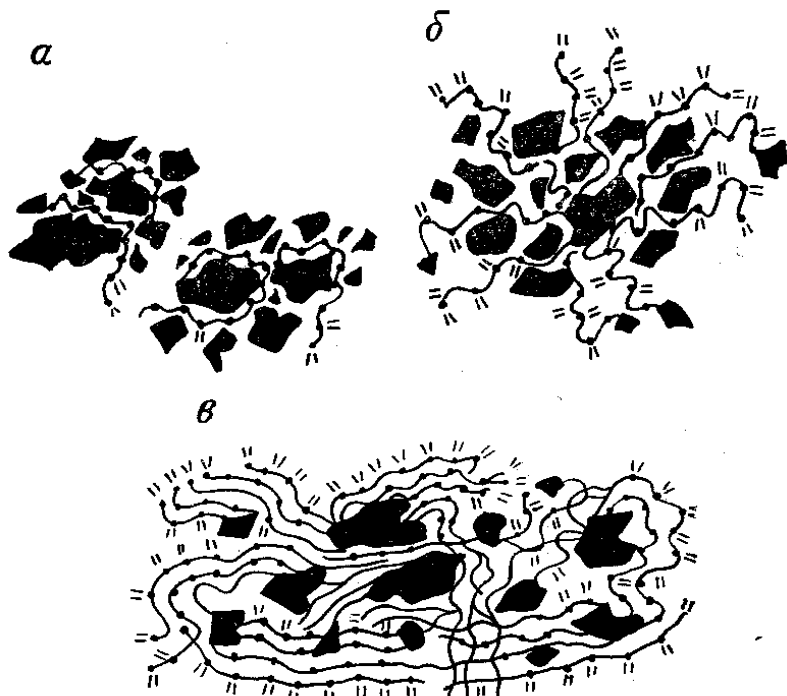


Рис. 33. Схема закрепления ПОЭ на поверхности твердых частиц:

*a* — коагуляция частиц при низкой концентрации ПОЭ; *б* — мостиковая флокуляция при увеличении концентрации ПОЭ; *в* — стабилизация избытком полимера

Было дано объяснение переходу от стадии коагуляции твердых частиц в суспензии к стадии мостиковой флокуляции, а затем — стабилизации, с точки зрения строения адсорбционного слоя полимера на твердой поверхности [99].

Таким образом, можно интерпретировать взаимодействие суспензий с гомополимерами как с относительно высокой молекулярной массой, обеспечивающей достаточную длину молекулы, так и с зарядом функциональных групп, противоположным знаком заряда твердых частиц.

На примере ПОЭ можно рассмотреть механизм закрепления макромолекул на твердой поверхности и стадии структурирования частиц угольной суспензии.

Обладая в нейтральной среде некоторым катионным зарядом, ПОЭ должен при низкой концентрации вызывать коагуляцию частиц в водоугольной суспензии. Этому будет способствовать также понижение потенциала угольных частиц под действием ПОЭ почти до нуля [100].

Как уже было сказано, закрепление ПОЭ на угольной поверхности происходит путем образования водородных связей между эфирным кислородом макромолекул и ОН-группами поверхности. Такое взаимодействие относится к разряду сильных взаимодействий, так как при водородной связи  $e = 5 \sim 8$  кГ. В этом случае молекула полимера теоретически должна полностью закрепиться на поверхности, расположившись на ней «плашмя» (рис. 33, а). Практически такому закреплению будет препятствовать ряд факторов, в том числе, неравномерное расположение адсорбционных центров на поверхности, межмолекулярное взаимодействие, стерические влияния и пр. Однако адсорбция макромолекул ПОЭ, имеющих большую поверхностную активность и гибкость, по-видимому, может приближаться к теоретической модели Симха—Фриша—Эйриха. О мономолекулярном покрытии поверхности угольных частиц при очень низкой концентрации полимера свидетельствует соответствие изотермы адсорбции лангмюровскому типу. Предполагаемая плоская ориентация макромолекул ПОЭ при адсорбции на угольных частицах, когда большинство гидрофобных групп направлено в раствор, должна способствовать снижению степени гидратированности угольной поверхности, что было подтверждено описанными выше исследованиями.

Следует отметить, что наблюдаемая при такой конфигурации адсорбционного слоя некоторая дегидратация поверхности позволяет считать действие полимеров в определенной степени аналогичным действию низкомолекулярных ПАВ, молекулы которых, как было показано выше, адсорбируясь на поверхности, вызывают эффект гидрофобизационной флокуляции. Агрегаты твердых частиц при гидрофобизационной флокуляции компактны и мало гидратированы, в том числе и коагулированные под действием ПОЭ (при низкой его концентрации) агрегаты угольных частиц.

С ростом концентрации макромолекул в жидкой фазе изменяется характер их взаимодействия с поверхностью и структура адсорбционного слоя. В этом случае усиливается межмолекулярное взаимодействие, приводящее к уменьшению количества закрепившихся на твердой поверхности сегментов, вследствие чего большая часть макромолекулы простирается в жидкую фазу и становится возможным переход к образованию мостиковых связей (мостиковая флокуляция) (см. рис. 33, б).

По-видимому, такое строение адсорбционного слоя соответствует области насыщения поверхности

молекулами полимера.

Переход к стабилизации суспензии связан с образованием в объеме раствора крупных надмолекулярных ассоциатов макромолекул (область полиадсорбции), которые, адсорбируясь на твердых частицах, а также оставаясь в жидкой фазе, препятствуют агрегированию и осаждению последних (см. рис. 33, в).

Постепенный переход от одной стадии структурообразования частиц в суспензии к другой можно проследить, совмещая на одном графике результаты осаждения и фильтрования угольной суспензии в присутствии ПОЭ (рис. 34). Процессы осаждения и фильтрования являются интегральным выражением комплекса сложных физико-химических реакций, проходящих при взаимодействии  $\blacklozenge$  полимеров с твердыми частицами, вследствие чего их сопоставление представляет большой интерес.

Осаждение флотоконцентрата ЦОФ «Чумаковская» и его фильтрование проводились с образцом ПОЭ ( $MM = 2 \cdot 10^6$ ) [99]. На графиках зависимости удельного сопротивления осадка и его влажности после фильтрования, а также зависимости скорости осаждения угольных частиц от концентрации ПОЭ можно выделить указанные выше области:

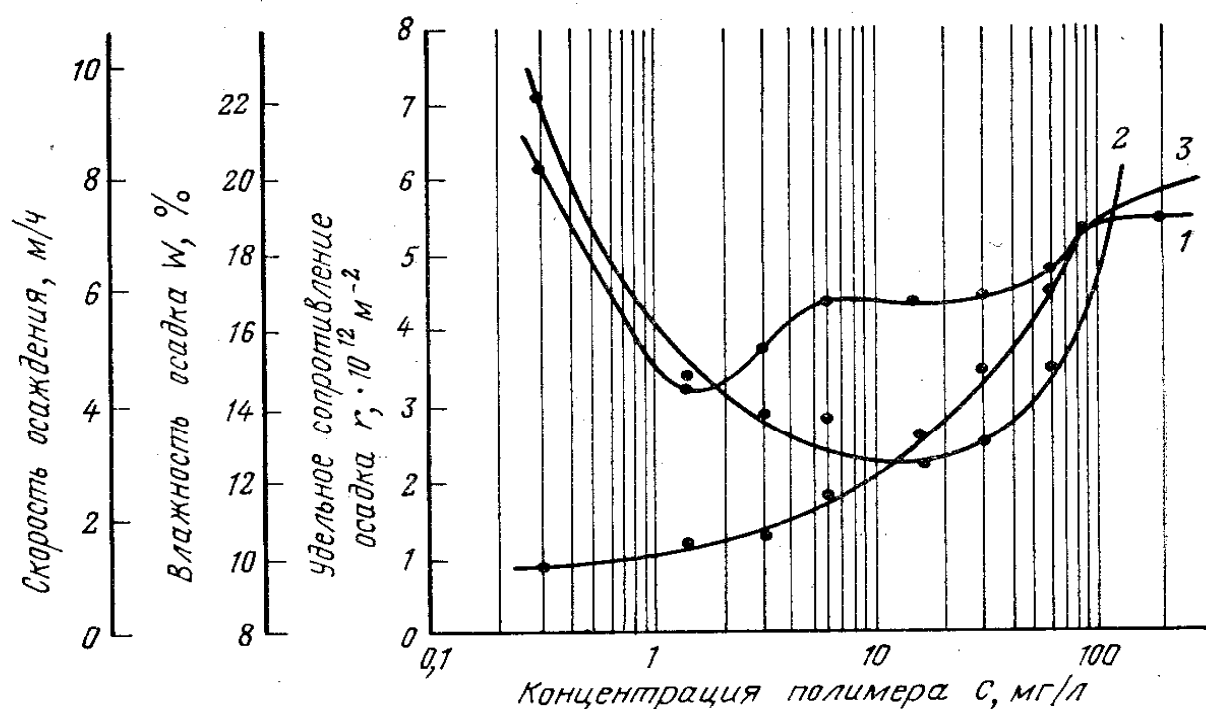


Рис. 34. Влияние концентрации ПОЭ в жидкой фазе суспензии на скорость осаждения угольных частиц (1), удельное сопротивление осадка при фильтровании (2) и влажность осадка при фильтровании (3)

1. Коагуляция частиц (при концентрации ПОЭ  $< 6$  мг/л, соответствующей расходу  $< 20$  г/т).

Для этой стадии структурирования характерны небольшая скорость осаждения коагулированных агрегатов, уменьшение удельного сопротивления осадка и наибольшее снижение его влажности.

2. Мостиковая флокуляция (при концентрации ПОЭ  $> 6$  мг/л)» Наступление этой стадии вызывает заметное повышение скорости осаждения, дальнейшее снижение удельного сопротивления осадка и возрастание его влажности по сравнению с минимальным значением. Однако влажность осадка и в этой стадии может остаться ниже, чем в опыте без применения полимера.

Повышение влажности в стадии мостиковой флокуляции объясняется тем, что, как было показано на схеме (см. рис. 33, б), при переходе к этой стадии структурообразования большая часть макромолекулы простирается в жидкую фазу, активные группы молекулярной цепи взаимодействуют с молекулами воды, что вызывает в конечном счете некоторое повышение степени гидратированности осадка по сравнению с гидратированностью в первой стадии. В этом случае действуют два эффекта. [25]: с одной стороны — укрупнение структуры осадка, способствующее снижению его влажности, с другой — гидрофилизация полимерных цепей реагента, приводящая к увеличению влажности осадка. Суммарное действие зависит от многих факторов: крупности частиц, физико-химических свойств их поверхности, вида взаимодействия с полимером, активности его функциональных групп и др.

3. Стабилизация суспензии, наступление которой сопровождается прекращением возрастания скорости осаждения, резким повышением удельного сопротивления осадка и его влажности.

Из графика изменения скорости осаждения видно, что область стабилизации наступает при концентрации ПОЭ  $> 90$  мг/л, соответствующей его расходу  $> 300$  г/т. По удельному сопротивлению осадка и его влажности видно, что стабилизация происходит уже при концентрации ПОЭ  $> 30$  мг/л (расход  $> 100$  г/т). Наблюдаемая разница концентрации ПОЭ при переходе к стабилизации по различным показателям, вероятно, объясняется тем, что в условиях свободного падения замедление скорости седиментации требует накопления полимера во всей жидкой фазе с образованием крупных

ассоциатов. В то же время при фильтровании препятствие прохождению жидкой фазы через плотный, осадок, полученный под действием перепада давлений, проявляется уже при образовании на угольных частицах, после насыщения поверхности макромолекулами, утолщенных пленок полимера год.

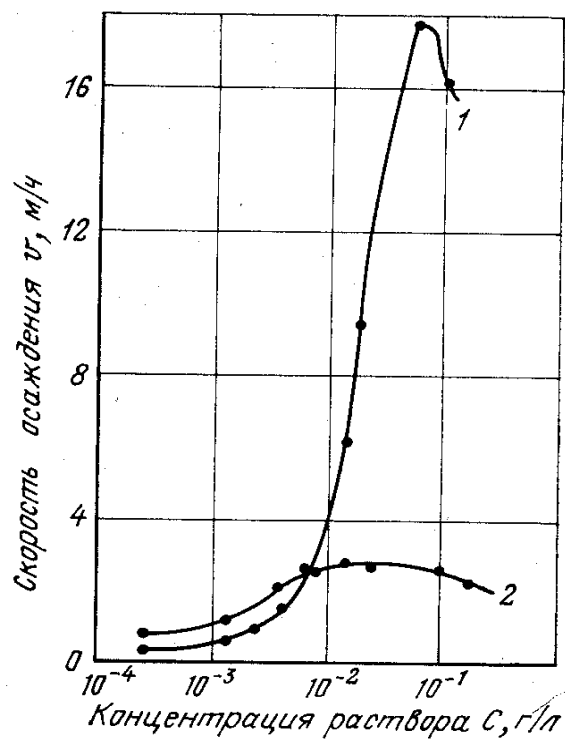


Рис. 35. Зависимость скорости осаждения угольных частиц от концентрации полимеров:  
1 — ПОЭ; 2 — ПАА

Сравнение структурообразующей способности 1 ПАЛ ( $\Gamma = 15\%$ ) одинаковой молекулярной массы ( $MM = 2 \cdot 10^6$ ) по результатам осаждения угольной суспензии, показанным на рис. 35, свидетельствует о том, что при низкой концентрации по этому показателю ГПАА несколько эффективнее ПОЭ. Однако с ростом концентрации полимеров наблюдается резкое повышение скорости седиментации угольных частиц под действием ПОЭ и лишь незначительное увеличение ее под действием ПАА. Это подтверждает приведенный выше вывод о том, что ПОЭ, обладая некоторым катионактивным зарядом и снижая  $\zeta$ -потенциал угольной поверхности почти до нуля, должен при низкой концентрации вызывать эффективную коагуляцию угольной суспензии. Мостиковая флокуляция начинается при более высокой концентрации полимера после завершения электрокинетической стадии процесса. Как известно [101], ГПАА тоже снижает  $\zeta$ -потенциал поверхности угольных частиц/однако, в меньшей степени, чем ПОЭ; электрокинетическая стадия очень коротка и уже при малой концентрации ГПАА в растворе основным воздействием его является эффективная мостиковая флокуляция осаждения флокул, образованных ГПАА в области низкой концентрации полимера.

С повышением концентрации ПОЭ также происходит переход к мостиковой флокуляции. Следствием этого является объединение мелких агрегатов в крупные флокулы, имеющие большую скорость осаждения. Следует иметь в виду, что такое флокулирование должно проходить наиболее интенсивно, так как частота столкновений между частицами, как известно, по теории Смолуховского, пропорциональна не только их числу в системе, но и эффективным радиусам.

М. А. Борцем [25] отмечалось, что при использовании полимерных флокулянтов для интенсификации фильтрования имеется принципиальное различие между их действием на фильтруемость сфлокулированных осадков и на способность удерживать влагу. Под действием полимеров, в результате структурирования осадка производительность фильтров увеличивается в 1,5—2 раза, но влажность осадка или повышается в результате гидрофилизации поверхности флокул и увеличения толщины кека на фильтровальной перегородке, или остается неизменной, если повышенная гидрофильность компенсируется улучшенной структурой фильтруемого материала. Возможен случай, когда наряду с улучшением структуры осадка происходит также его гидрофобизация. Однако, как было показано выше, нельзя относить этот вывод ко всем флокулянтам. Например, различающиеся по своему химическому строению и конформационным свойствам ПОЭ и ГПАА неодинаково взаимодействуют с угольной поверхностью, приводя к неоднозначным результатам по снижению степени гидратированности поверхности и по влиянию на влажность отфильтрованного осадка.

Абсолютное снижение влажности осадка под действием ПОЭ в процессе лабораторных исследований составляло 4—5 % и более. Так, например, при фильтровании концентрата ЦОФ «Березовская» с использованием ПОЭ достигнуто снижение ТГ на 7% (табл. 16).

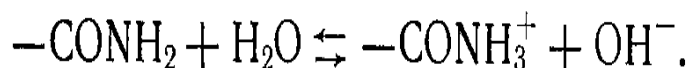
Максимальное снижение влажности осадка под действием ПОЭ при фильтровании, наблюдаемое в стадии коагуляции, обусловлено не только образованием агрегатов угольных частиц, но и, как было показано выше, снижением

степени гидратированности поверхности.

Следует подчеркнуть, что в стадии мостиковой флокуляции, когда удельное сопротивление осадка имеет минимальное значение благодаря энергичному образованию флокул (например при расходе ПОЭ 50 г/т), можно было бы ожидать и наибольшего снижения влажности, если считать это снижение зависящим только от укрупнения структуры осадка. Однако, как уже отмечалось, рост количества мостиковых связей при большой концентрации полимера приводит к некоторой гидрофилизации осадка и возрастанию его влажности с 18,5 до 22,5 %.

Увеличение удельного сопротивления осадка при дальнейшем повышении расхода ПОЭ (см. табл. 16) объясняется, очевидно, как отмечалось выше, образованием толстых адсорбционных оболочек полимера на поверхности частиц осадка. Эти слои частично перекрывают в нем поры и препятствуют прохождению фильтрата.

При сравнении обезвоживающего действия ПОЭ и ПАА необходимо учесть, что ПАА и ГПАА по существу представляют собой два различных флокулянта. В водном растворе полиакриламида амидные группы —  $\text{CONH}_2$  частично переходят в слабокатионную группу амидиния:



Таким образом, негидролизированный ПАА фактически представляет собой слабокатионный флокулянт. Положительно заряженные группы амидиния проникают в двойной электрический слой, покрывающий твердые частицы, снижают их потенциал от 18 (26) до 5,5 (9) мВ (для угольных частиц) и степень гидратированности. Происходит электрокинетическая коагуляция.

При гидролизе ПАА едким натром часть амидных групп полимера переходит в группы . Таким образом, гидролизированный ПАА представляет собой сополимер ПАА и акриловой кислоты.

В водном растворе этого сополимера группы , отдавая ион , образуют сильные анионные группы . При малой степени гидролиза (примерно до 7 %) преобладающую роль в сополимере продолжают играть ионы амидиния. В процессе дальнейшего гидролиза реагент становится анионоактивным, что было показано многими работами [5, 97].

Одновременно изменяется и форма молекулы полимера. Гибкая молекула ПАА обладает формой компактного или диффузного клубка случайной конфигурации, она мало пригодна для мостиковой флокуляции. При введении в цепочку ПАА катионов увеличиваются внутримолекулярные электростатические силы отталкивания, молекулярные цепочки выпрямляются, приобретая форму вытянутой жесткой палочки. Полимер становится способным вызывать мостиковую флокуляцию.

Т а б л и ц а 16

Эффективность действия ПОЭ при фильтровании флотоконцентрата ЦОФ «Березовская»

Расход, г/т	Удельное сопротивление осадка, $\times 10^{12} \text{ м}^{-2}$	Влажность, осадка, %	Индекс эффективности Z	Расход, г/т	Удельное сопротивление осадка, $\times 10^{12} \text{ м}^{-2}$	Влажность, осадка, %	Индекс эффективности Z
—	37,2	25,5	0	20	4,8	20,0	0,57
1	30,0	22,0	0,2	50	3,0	22,5	0,47
5	15,0	20,0	0,44	100	15,0	23,4	0,11
10	9,0	18,5	0,56	200	21,0	25,4	—0,4

Негидролизированный ПАА по своим электрокинетическим свойствам приближается к ПОЭ, он вызывает некоторое снижение гидратации твердых частиц.

Для ГПАА в области низкой концентрации полимера наблюдается повышение смачиваемости твердой поверхности, что можно объяснить исходя из следующих соображений. Исследования, проведенные Фонтана [74], показали, что искусственное замещение | 17 % функциональных групп в молекулярной цепочке полилаурил-метакрилата на более полярные, вызвало при его адсорбции на твердой поверхности увеличение толщины полимерной пленки на порядок: с  $(20-40) \cdot 10^{-7} \text{ мм}$  до  $200 \cdot 10^{-7} \text{ мм}$ . Это свидетельствовало о преимущественной адсорбции более активных групп, в то время как менее активные группы были направлены в раствор. Вероятно, таким же образом адсорбируется на поверхности и ГПАА, имеющий в макромолекулярной цепи неравноценные по своей полярности группы, т. е. на твердой поверхности будет происходить преимущественная адсорбция более активных  $\text{COOH}$ -групп, в то время, как менее активные  $\text{CONH}_2$ -группы будут в виде петель простираются в раствор, образуя на поверхности утолщенную пленку полимера, взаимодействующего с молекулами воды.

Учитывая также, что ГПАА, как полагают некоторые исследователи, может закрепляться на гидратной оболочке флокулируемых частиц, можно считать, что слой упорядоченных молекул воды вокруг этих частиц должен значительно увеличиваться. В связи с отмеченным выше образованные под действием ГПАА агрегаты даже при низкой концентрации полимера должны иметь повышенную гидратированность.

Это подтверждается результатами исследований по фильтрованию и осаждению водоугольной суспензии с добавкой ПАА разной степени гидролиза (2, 5, 8, 29, 41 и 57 %) и ПОЭ. Работы проводились на флотационном концентрате ЦОФ «Краснолиман-ская» (рис. 36).

Наибольшее снижение влажности осадка получено при использовании ПОЭ: кривая 1 (см. рис. 36) почти полностью расположена ниже линии А—Л, которой отмечен уровень влажности осадка без добавки полимера. По степени влияния на влажность осадка к ПОЭ приближаются ПАА с  $\Gamma$ , равной 8 и 2,5 % (кривые 2 и 3).

При малых концентрациях полимеров снижение влажности осадка под действием ПОЭ и ПАА мало отличается. С повышением концентрации этих реагентов влажность осадка, обработанного раствором ПАА, выше, чем влажность осадка при добавке раствора ПОЭ (она оставалась ниже, чем для ГПАА). Одной из причин этого, вероятно, является большее воздействие ПОЭ на структуру осадка в результате мостиковой флокуляции, чем воздействие клубкообразного ПАА, частично структурирующего осадок в основном в результате электрокинетической коагуляции.

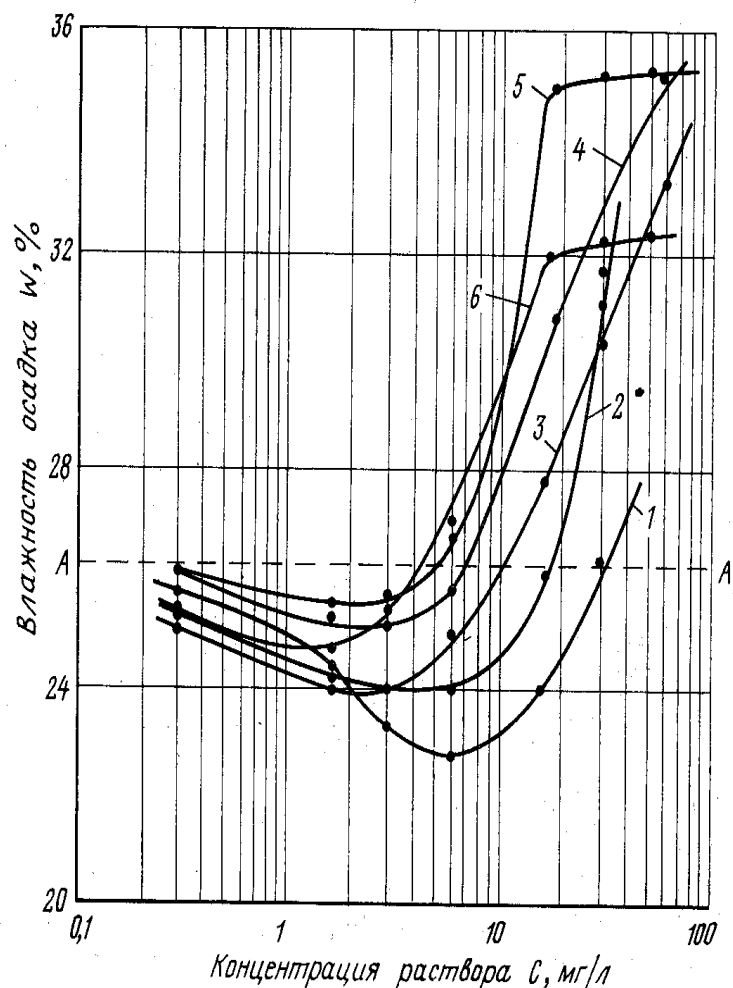


Рис. 36. Зависимость влажности осадка при фильтровании флотационного концентрата от концентрации ПОЭ и ПАА (разной степени гидролиза) в жидкой фазе суспензии:

1 — ПОЭ; 2 — ПАА,  $\Gamma=2,5\%$ ; 3 — ПАА,  $\Gamma=8\%$ ; 4 — ПАА,  $\Gamma=29\%$ ; 5 — ПАА,  $\Gamma=41\%$ ; 6 — ПАА,  $\Gamma=57\%$

Образец ГПАА со степенью гидролиза 41 % при оптимальных расходах резко повышает влажность осадка (кривая 5), хотя, судя по результатам фильтрования, он является лучшим структурообразователем из всех образцов ПАА, так как приводит к максимальному снижению удельного сопротивления осадка. Однако сравнение действия ГПАА с  $\Gamma=41\%$  и ПОЭ показывает, что последний в большей степени увеличивает и скорость процесса.

Зависимость скорости осаждения водоугольной суспензии от добавки ПАА разной степени гидролиза в количестве 50 г/т (оптимальный расход при фильтровании), показанная на рис. \*III) хорошо коррелирует с результатами опытов по фильтрованию. Действительно, образцы ПАА с  $\Gamma$ , равной 2,5 и 8 %, являющиеся худшими структурообразователями, вызывают меньшую скорость седиментации. Наибольшая скорость осаждения получена с образцом ПАА при  $\Gamma=41\%$ , так как в этом случае, вероятно, образуются наиболее крупные флокулы. ПАА с  $\Gamma=57\%$  менее активен, чем ПАА с  $\Gamma=41\%$  как при фильтровании, так и при осаждении угольной суспензии.

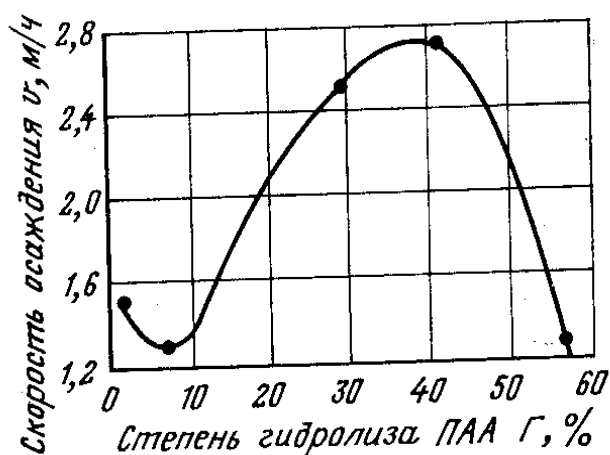


Рис. 37. Влияние ПАА в зависимости от степени его гидролиза на скорость осаждения угольных частиц в суспензии

Следовательно, ПАА в зависимости от степени гидролиза оказывает различное действие на -осаждение не только глинистых [25], но и угольных суспензий, а также на фильтрование угольной мелочи. Этим, очевидно, можно объяснить разноречивые результаты, полученные, как указывалось ранее, при испытаниях ПАА на вакуум-фильтрах в промышленных условиях. Известно [25] что гидролизованный с добавкой щелочи ПАА содержится на фабриках до использования неопределенное время, в результате чего степень его гидролиза, изменяющаяся в процессе хранения является величиной непостоянной.

ГПАА, независимо от степени гидролиза, уступает ПОЭ по эффективности действия при интенсификации процесса фильтрования, что объясняется различным характером взаимодействия этих полимеров с частицами в суспензии.

Если ПАА используется при фильтровании, то предпочтительнее применять негидролизованный полимер.

Испытания по обезвоживанию угольного флотоконцентрата на вакуум-фильтрах показали, что применение негидролизованного и гидролизованного ПАА приводит к повышению производительности фильтра соответственно в 1,4 и 2,3 раза, однако влажность осадка в первом случае остается неизменной, а во втором — повышается на 1 %.

Сравнительные испытания ПАА и ГПАА при обезвоживании отходов флотации на фильтр-прессе подтвердили, что и в этом случае целесообразнее применение негидролизованного ПАА. Этот реагент рекомендуется также для центробежной флокуляции, однако и для этой цели более эффективен ПОЭ [25].

О различном характере взаимодействия ПОЭ и ПАА с поверхностью угольных частиц свидетельствуют результаты опытов, приведенные в табл. 17. Эти опыты проводились следующим образом\* чезеэ заранее образованный на фильтре без применения флоку-лянтов осадок (при обезвоживании класса 0,15—0,2 мм флотоконцентрата ЦОФ «Чумаковская») пропускались одинаковые количества воды и растворов ПОЭ и ГПАА разной концентрации. В каждом опыте использовался свежий, вновь образованный осадок Цель исследований заключалась в определении влияния адсорбции макромолекул полимеров поверхностью угольных частиц на скорость фильтрования и влажность заранее сформированного.

Фильтрование воды и растворов ПОЭ и ПАА через осадок, образованный без применения полимерных флокулянтов.

Т а б л и ц а 17

Фильтрование воды и растворов ПОЭ и ПАА через осадок, образованный без применения полимерных флокулянтов

Расход полимера, г/г	Концентрация в растворе, г/л	ПОЭ ММ = 3 · 10 <sup>6</sup>		ГПАА ММ = 2 · 10 <sup>6</sup>	
		Время фильтрования 100 мл, с	Влажность осадка, %	Время фильтрования 100 мл, с	Влажность осадка, %
—	0	7	13,8	7	13,8
1	3 · 10 <sup>-4</sup>	7	13,5	10	13,6
5	1,5 · 10 <sup>-3</sup>	10	12,7	14	14,2
10	3 · 10 <sup>-3</sup>	10	12,7	15	14,2
20	6 · 10 <sup>-3</sup>	20	13,0	15	14,1
50	1,5 · 10 <sup>-2</sup>	25	13,0	15	15,2
100	3 · 10 <sup>-2</sup>	30	13,7	18	14,9

Осадка, т. е. в отсутствие предварительного структурообразующего действия полимеров. Полученные результаты показывают, что влажность осадка при низкой концентрации ПОЭ уменьшается на 1,1 %, свидетельствуя о том, что при его расходах 5 и 10 г/т твердого, являющихся оптимальными для исследованного флотоконцентрата в случае фильтрования с добавлением ПОЭ, имеет место снижение степени гидратированности поверхности угольных частиц. При повышении концентрации ПОЭ влажность осадка увеличивается вследствие образования молекулярных мостиков, тем не менее она остается ниже влажности, полученной в опытах с водой. При использовании ГПАА влажности осадка возрастает практически во всех случаях, что говорит о гидратации поверхности.;

С увеличением концентрации растворов ПОЭ возрастает сопротивление осадка фильтрованию, особенно резко это наблюдается при переходе к концентрации  $6 \cdot 10^{-3}$  г/л, что соответствует расходу 20 г/т. Примерно при этом расходе, как было отмечено выше, наблюдается переход к мостиковой флокуляции.

Предположение о том, что под действием эффекта Томса можно получить сокращение времени прохождения раствора ПОЭ через пористый осадок, не подтвердилось (см. табл. 17). По-видимому, отсутствие этого эффекта в данном случае объясняется незначительным диаметром капилляров в предварительно спрессованном под действием перепада давления материале. По литературным данным ускорение движения растворов ПОЭ наблюдается при их прохождении по трубопроводам большого диаметра.

При фильтровании через осадок растворов ПАА время фильтрования также увеличивается, однако при более низкой концентрации ( $1,5 - 10^{-3}$  г/л), и возрастает только вдвое [102].

Снижение скорости фильтрования при адсорбции полимеров поверхностью капилляров связано с уменьшением диаметров последних. Кроме того, известно, что макромолекулы полимеров, адсорбируясь на стенка капилляров вызывают дополнительное сопротивление трению между ними и макромолекулами, находящимися в растворе. При увеличении концентрации образуются ассоциаты макромолекул, размер которых, например для ПОЭ, может достигать до 0,7 мкм, что соизмеримо с диаметрами капилляров в осадке [103]. Ассоциаты молекул ПАА имеют меньший размер. Однако в данном случае важно было установить, что влияние ПОЭ и ГПАА на степень гидратации поверхности твердых частиц противоположно: первый снижает ее, а второй повышает.

Таким образом, использование ПОЭ при фильтровании угольной суспензии приводит к образованию в области коагуляции компактных малогидратированных агрегатов, влажность которых несколько повышается при переходе к образованию флокул под действием молекулярных мостиков; более резкий скачок влажности осадка наблюдается при стабилизации избытком полимера. [Знание механизма действия ПОЭ и ПАА помогает правильно использовать полимеры в процессе интенсификации фильтрования. Для последнего не требуется большая скорость осаждения твердых частиц в суспензии, которая имеет место, например, при больших концентрациях ПОЭ или при замене ПАА на ГПАА. В этом случае может произойти расслоение материала в ванне вакуум-фильтра, и процесс нарушится. Поэтому целесообразно подбирать оптимальную концентрацию ПОЭ таким образом, чтобы она соответствовала начальному периоду перехода к мостиковой флокуляции, при котором уже наблюдается достаточно низкое удельное сопротивление осадка\* а его влажность остается меньшей, чем в случае фильтрования без добавки полимера.

## Глава III

### ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ УГОЛЬНОЙ МЕЛОЧИ

#### 1. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПАВ ПРИ ОБЕЗВОЖИВАНИИ

Технологические свойства ПАВ, в частности, их интенсифицирующее действие в процессах обезвоживания и обогащения, определяются комплексом физико-химических свойств ПАВ, проявляющихся как при контакте с различными поверхностями, так и в объеме их водных растворов. Теоретическое обоснование положительного влияния ПАВ на указанные технологические процессы усложняется тем, что добавку их рекомендуется производить к продуктам, поступающим на различные аппараты (грохоты, центрифуги, вакуум-фильтры и фильтр-прессы, гидроциклоны, концентрационные столы, мокрые пылеуловители и т. д.). Действие этих аппаратов принципиально различно.

Эффективность  $E$  процессов обезвоживания и обезыливания с добавками ПАВ является сложной функцией многих переменных физико-химических факторов:

$$E = f(B, C, D, M), \quad (48)$$

где  $B$  — группа показателей, характеризующих реагент-интенсификатор (класс ПАВ, положение и состав гидрофильных и гидрофобных групп в молекуле, взаимодействие с поверхностью обезвоживаемых частиц и др.);  $C$  — группа показателей, характеризующих материал, подвергаемый обезвоживанию и обезыливанию (минеральный и гранулометрический составы, электрокинетический потенциал поверхности частиц, для угля — стадия метаморфизма и его окисленность, зольность и др.);  $D$  — группа показателей, характеризующих свойства жидкой фазы (рН, вязкость, по-

верхностное натяжение на разделе фаз и др.); М — группа показателей, характеризующих метод обезвоживания и обезыливания и условия работы обезвоживающих аппаратов.

С уменьшением размера твердых частиц усиливается влияние физико-химических факторов на протекание процессов, а с увеличением размера зерен — относительное влияние гидродинамических факторов. Исследование этого влияния на процессы обезвоживания и обезыливания позволяет успешно управлять ими, повышать их эффективность, улучшать качество продуктов обогащения и способствовать охране окружающей среды.

Для сравнительной оценки действия ПАВ были проведены исследования на продуктах обогащения углей и антрацитов, обладающих разным гранулометрическим составом и физико-химическими свойствами поверхностей. Угли испытывались как с малым,

так и с большим содержанием в них глинистых минеральных включений (табл. 18). В качестве примера в табл. 18 показан состав исследованного флотоконцентрата ОФ Коммунарского КХЗ. Концентрат отсадки той же обогатительной фабрики класса 0—13 мм зольностью 7,6 % содержал 92,5 % органического вещества и 3,2 % пирита в сростках с углем и 4,3 % прочих минеральных включений.

Т а б л и ц а 18

**Гранулометрический состав и минеральные включения флотационного концентрата ОФ Коммунарского КХЗ**

Класс, мм	Выход, %	Зольность, %	Минеральные включения в свободном виде, %	Пирит в сростках с углем, %	Прочие минералы в сростках с углем, %	Органическое вещество, %	Всего
+1	1,5	4,0	0,25	1,0	0,25	98,5	100
0,5—1	16,9	4,6	—	1,5	—	98,5	100
0,25—0,5	9,6	5,4	0,50	2,0	1,0	96,5	100
0,09—0,25	42,4	7,3	0,75	2,75	1,25	95,25	100
0,045—0,09	10,5	9,7	2,25	2,00	1,25	95,75	100
—0,045	19,1	16,2	14,0	—	—	86,00	100
Всего	100,0	8,6	—	—	—	—	—

В концентрате суспензионных гидроциклонов ЦОФ «Черкасская» класса 0—13 мм и зольностью 14,9 % содержалось 72,3 % органического вещества, 5,4 % пиритных включений, 20,5 % глинистых и 1,8 % карбонатных.

Было опробовано и исследовано свыше 150 ПАВ отечественного и зарубежного производства различных классов (анионоамфотерных, катионоактивных, амфолитных и неионогенных) с молекулярной массой от 200 до 700. Так как действие ПАВ может быть прямо противоположным в зависимости от их концентрации и дрзш гих условий применения, исследования были проведены в очень широком диапазоне добавок ПАВ (от 10 до 1700 г/т твердого)! при постоянстве других факторов процессов обезвоживания.

Предварительными исследованиями было установлено необходимое время контакта исходных материалов с реагентами (например, для угольного флотоконцентрата с  $d_{ср} = 0,27$  мм,  $I = 30—40$  с), а также их расход и точки подачи ПАВ в технологическую цепочку обезвоживающих аппаратов (например, оптимальный! расход алкамона ДС составил 45 г/т для этого же флотоконцентрата; точка подачи— 1,5—2 м до ванны вакуум-фильтра).

Исследованиями, проведенными на вакуум-фильтрах, грохотах и центрифугах, установлено, что в соответствии с вышесказанным, как правило, наиболее эффективными для обезвоживания и обезыливания являются реагенты катионоактивного (КПАВ) и не-1 ионогенного (НПАВ) классов. Наименьший эффект дают анион активные реагенты (АПАВ) (табл. 19, 20).

Амфолитное вещество по степени интенсифицирующего действия относится к малоэффективным.

Диализ данных показывает, что все реагенты в той или иной Мере влияют на процессы обезвоживания и обезыливания. Для большинства ПАВ различных классов характерным является максимальное интенсифицирующее действие при относительно Небольших оптимальных расходах. На величину оптимального расхода влияют, главным образом, класс ПАВ, гранулометрический состав продуктов обогащения и минеральных включений [104].

Особенно высокое интенсифицирующее действие оказывают соли четвертичных аммониевых соединений (алкамон ДС, препарат ДМ-2 и др.)» имеющие в своей молекуле относительно большой органический катион  $(K4I)^+$ , который легко адсорбируется на отрицательно заряженных частицах и резко изменяет свойства Поверхности этих частиц.

Гидрофобные части молекул этих соединений представлены алифатическими радикалами с довольно длинной

углеводородной (С<sub>ю</sub>—С<sub>20</sub>) цепью. Наличие в молекуле КПАВ гидрофильных групп окиси этилена (алкамон ОС-2) несколько снижает высокое интенсифицирующее действие КПАВ. Для получения тех же результатов по уменьшению влажности осадка на фильтре, которые были достигнуты при добавке алкамона ДС (45 г/т), надо затратить алкамона ОС-2 примерно в 2 раза больше (92 г/т твердого).

Наименее эффективны третичных аминов. В зависимости от рН в водных растворах проявляются неионогенные или катионактивные свойства окисей аминов.

При рН больше 7 (ил«. рН<7) окись алкилдиметиламина практически полностью находится в неионной форме в кислой зоне, При " рН = 3 — в катионной. Хотя окиси аминов при рН выше 7 имеют неионный характер, но они более полярны и гидрофильны По сравнению с неионогенными ПАВ с аналогичной длиной углеводородной цепи. Этим и объясняется более низкое интенсифицирующее действие 14-окиси по сравнению с рядом других НПАВ.

Соли аминов, содержащие гетероциклический атом азота , принадлежат к группе КПАВ и обладают хорошими интенсифицирующими свойствами.

Определенную роль в интенсифицирующем действии ПАВ оказывает расположение гидрофильных групп в молекуле вещества. Более эффективны реагенты, у которых гидрофильные группы расположены на конце молекулы (алкамон ДС, препараты ДМ-2, Э-1 и др.), и менее эффективны ПАВ, у которых эти группы расположены в середине молекулы (например, группы окиси этилена и алкамона ОС-2).

Таким образом, все катионактивные ПАВ являются эффективными, а некоторые даже высокоэффективными реагентами. Предпочтение при выборе КПАВ следует отдать четвертичным аммониевым соединениям, имеющим алифатический радикал с длинной Допью (С<sub>ю</sub>—С<sub>20</sub>) типа алкамон ДС.

Классификация низкомолекулярных ПАВ по эффективности воздействия на процессы обезвоживания углей.

Классификация низкомолекулярных ПАВ по эффективности воздействия на процессы обезвоживания углей

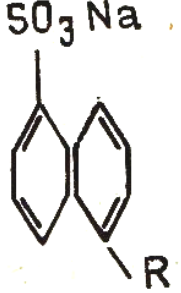
Группа	Подгруппа	Класс ПАВ	Химическая природа соединений	Техническое (торговое) название	Технологические характеристики			Изменение $\zeta$ -потенциала
					Оптимальный расход ПАВ, г/т	Снижение		
						влажности (на вакуум-фильтрах) $W$ , %	зольности $A^c$ , %	
Высоко-эффективные	1	К	Соли четвертичных аммониевых соединений типа $\left[ R-N \begin{array}{l} \diagup R' \\ \diagdown R'' \\ \diagdown R''' \end{array} \right]^+ x^-$ <p>где <math>x</math> — анион (Cl, Br и др.);  <math>R = C_{10} - C_{20}</math>; <math>R'</math>, <math>R''</math> и <math>R'''</math> — алкилы, арилы и др.</p>	Алкамон ДС, препараты ДМ-2, ДМ-4 и № 21	40—90	3,7—7,1	3,5 (г) 3,3 (г)	Уменьшение заряда в 2,5—13 раз вплоть до изменения его знака
	2	К	Оксиэтилированные четвертичные аммониевые соединения	Алкамон ОС-2	80—100	3,7—7,1		
	3	К	Соли аминов с гетероциклическим атомом азота $\left[ R-R' CH_2 - N' - \text{бензольное кольцо} \right]^+ Cl^-$	Препараты Э-1 и 3—4, бетаналь П	60—90	4,5—5,7		
	4	Н	Оксиэтилированные жирные спирты $RO (C_2H_4O)_n$ , где $n \leq 10$ и $R \geq C_{10} - C_{20}$	Синтанолы марок ДС-10, МЦ-10 и ДТ-7	110—150	4,7—6,7		

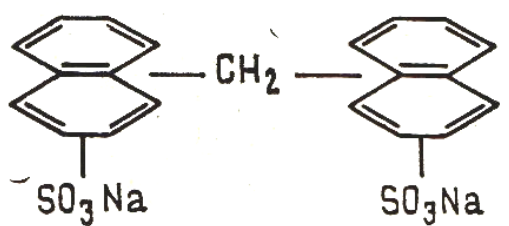
Классификация низкомолекулярных ПАВ по эффективности воздействия на процессы обезвоживания углей

Группа	Подгруппа	Класс ПАВ	Химическая природа соединений	Техническое (торговое) название	Технологические характеристики			Изменение ζ-потенциала
					Оптимальный расход ПАВ, г/т	Снижение		
						влажности (на вакуум-фильтрах) W, %	зольности А <sup>с</sup> , %	
Высокоэффективные	1	К	Соли четвертичных аммониевых соединений типа $\left[ R-N \begin{array}{l} \diagup R' \\ \diagdown R'' \\ \diagdown R''' \end{array} \right]^+ x^-$ <p>где x — анион (Cl, Br и др.); R = C<sub>10</sub> — C<sub>20</sub>; R', R'' и R''' — алкилы, арилы и др.</p>	Алкамон ДС, препараты ДМ-2, ДМ-4 и № 21	40—90	3,7—7,1	3,5 (г) 3,3 (г)	Уменьшение заряда в 2,5—13 раз вплоть до изменения его знака
	2	К	Оксиэтилированные четвертичные аммониевые соединения	Алкамон ОС-2	80—100	3,7—7,1		
	3	К	Соли аминов с гетероциклическим атомом азота $\left[ R-R' CH_2 - N' - \text{бенз.} \right]^+ Cl^-$	Препараты Э-1 и 3—4, бетаналь П	60—90	4,5—5,7		
	4	Н	Оксиэтилированные жирные спирты $RO (C_2H_4O)_n$ , где n ≤ 10 и R ≥ C <sub>10</sub> —C <sub>20</sub>	Синтанола марки ДС-10, МЦ-10 и ДТ-7	110—150	4,7—6,7		

Эффек-  
тивные

5	Н	<p>Оксиэтилированные алкил-фенолы  <math>R \text{ ArO} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n \text{ H}</math>, где <math>n \leq 10</math>;  <math>R = \text{C}_7 - \text{C}_{10}</math></p>	ДБ	40—90 *	2,5—5,5	2,9 (г) 3,4 (ц)
1	К	$R - \text{N} \begin{cases} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n \text{ H} \\ (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m \text{ H} \end{cases}$ <p>где <math>m + n = 3</math>,  <math>R = \text{C}_{11} - \text{C}_{13}</math></p>	Оксиэтилированные амины	30—45	3,5	Уменьшение заряда в 2—3 раза
2	К	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ R - \text{N} - \text{H} - \text{O} - \text{C} \begin{array}{l} // \text{O} \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \\   \\ \text{H} \end{array},$ <p>где <math>R = \text{C}_{18} - \text{C}_{23}</math></p>	Ацетат амина фракции $\text{C}_{18} - \text{C}_{23}$	80—90	3,5	
3	Н	<p>Оксиэтилированные амиды</p> $R - \text{CON} \begin{cases} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n \text{ H} \\ (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m \text{ H} \end{cases}$ <p>где <math>n + m = 5</math> и <math>R</math> от <math>\text{C}_{15}</math> до <math>\text{C}_{31}</math></p>	Синтаמיד 5	30—45	4	
4	Н	<p>Оксиэтилированные жирные кислоты</p> $R \text{ COO} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n \text{ H}$ <p>где <math>n \leq 16</math> и <math>R \geq \text{C}_{10} - \text{C}_{20}</math></p>	Нафтенокс 16	30—45	4	

Группа	Подгруппа	Класс ПАВ	Химическая природа соединений	Техническое (торговое) название	Технологические характеристики			Изменение $\zeta$ -потенциала
					Оптимальный расход ПАВ, г/т	Снижение		
						влажности, (на вакуум-фильтрах) $W$ , %	зольности $A^c$ , %	
Эффективные	5	A	Соли эфиров сульфоянтарной кислоты типа $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COONa} \\   \\ \text{CH}_2-\text{COOR} \\   \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$	ДНС А 10-16	45	4	2,5 (г) 2,8 (ц)	
	6	A	$\text{RSO}_2\text{HNR}'(\text{CONHR}'')_n \times \text{COONa}$ , где $n = 2 \div 5$	Сульфопон	45-70	4		
	1	A	$\text{SO}_3\text{Na}$  где $R = \text{C}_4\text{H}_9$	НБ	70-100	От -1,4 до +3,7	1,8 (г) 2,5 (ц)	Уменьшение заряда в 1,05-2 раза
Малоэффективные	2	A	Алкилсульфаты: первичные $\text{ROSO}_3\text{Na}$ , $R = \text{C}_{10} - \text{C}_{12}$ вторичные $\begin{array}{l} R' \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{OSO}_3\text{Na} \\ \diagup \\ R'' \end{array}$	Сульфонат	120-230	1,5-2,3		
				СМС «Прогресс», паста вторичных алкилсульфатов	45	1,5		

Неэффektivные	3	A	Соли пептидов типа $NH_2R'(CONHR'')_nCOONa$	Белковый гидролизат	500—700	2,7	
	4	A	Соли эфиров фосфорной кислоты: $RPOOMe$	Алкилфосфат	45	1,5	
	5	A	Сульфомочевина $RSO_2NHCONH_2$ , где $R=C_{10}—C_{18}$	Технический сульфoureид	700—900	2,5	
	6	H	Третичные амины $\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ R-N \rightarrow O, \quad R=C_{11} \div C_{13} \\   \\ CH_3 \end{array}$	N-окись (окись алкилдиметил-аминa)	400—500	1,4	1,7 (г) 1,3 (ц)
	7	H	Оксиэтилированные жирные спирты $RO(C_2H_4O)_nH$ , где $n=12$ и $R=C_{10} \div C_{12}$	Оксанол ДЛ-12	90—140	2,0	
	8	Амфолитные	Алкилдиметилкарбоксиветан	Препарат АДКБ	200—300	1,5—2	
	1	A		Диспергатор НФ	10—90	Увеличение на 0,5—1,6	Увеличение заряда в 1,1—3 раза
	2	H	Оксиэтилированные жирные спирты $RO(C_2H_4O)_nOR=C_{16} \div C_{18}$ , где $n=20$ , $R=C_{14} \div C_{20}$	Препарат ОС-20 Синтанол ЦС-20	10—20	Увеличение на 2,3	

Примечание: (г) — на грохотах; (ц) — на центрифугах.

\* При обезвоживании необогащенного антрацитового шлама — до 90 г/т.

**Влияние ПАВ на обезвоживание продуктов обогащения с различным гранулометрическим, минеральным и марочным составом углей**

Краткая характеристика продуктов обогащения			Конечная влажность, %			
Фабрика, продукт, марка угля	Класс 0—0,25 мм		без реагента	с добавкой алкамона ДС (КПАВ)	с добавкой ДБ (НПАВ)	с добавкой НБ (АПАВ)
	Выход, %	Зольность, %				
ОФ Коммунарского КХЗ, флотационный концентрат, шихта	72,0	9,5	27,0	$\frac{23,3}{45}$	$\frac{22}{90}$	$\frac{25,6}{80}$
	72,4	15,2		$\frac{23,4}{72}$	$\frac{26,3}{72}$	$\frac{27,9}{72}$
ЦОФ «Суходольская», флотационный концентрат, марка Ж	74,6	13,2	28,0	$\frac{23,7}{50}$	—	—
ЦОФ «Дуванская», флотационный концентрат, шихта из марок Ж и К	56,2	49,4	28,2	$\frac{23,4}{40}$	$\frac{24}{40}$	$\frac{25,5}{90}$
ЦОФ «Черкасская», необогащенные шламы, марка Г	50,9	39,4	30,7	$\frac{23,6}{70}$	$\frac{28,3}{380}$	$\frac{34,4}{70,4}$
ЦОФ «Торезская», необогащенные шламы, марка А						

Примечание. В числителе — конечная влажность продукта, в знаменателе — расход ПАВ, г/т.

На результатах обезвоживания и обезыливания неионогенных ПАВ в большой степени сказывается число гидрофильных оксиэтилированных групп, входящих в молекулу вещества.

Наилучшие показатели обезвоживания и обезыливания дают оксиэтилированные спирты и фенолы при наличии групп окиси этилена от 7 до 10 (синтанолы марок ДТ-7, ДС-10, МЦ-10, ДБ и др.)- При числе этих групп порядка 20 и более наблюдается резкое ухудшение обезвоживания и даже увеличение влажности продуктов обогащения (препарат ОС-20, синтанол ЦС-20) вследствие снижения поверхностной активности реагентов по мере увеличения числа оксиэтиленовых групп. Изменение числа групп окиси этилена в молекуле НПАВ тесно связано с вязкостью его водных растворов, которое, в свою очередь, как известно, оказывает значительное воздействие на процесс фильтрования. Вязкость в растворе НПАВ уменьшается с увеличением числа присоединенных молекул окиси этилена до 10. Дальнейшее увеличение числа молекул окиси этилена приводит к повышению вязкости.

Существенное влияние на результаты обезвоживания оказывает увеличение гидрофобной части молекулы неионогенных ПАВ. Так, изменение числа атомов углерода в углеводородном радикале оксиэтиленованных спиртов с 10—13 (синтанол ДТ-7) до 2 (синтанол ДС-10) позволило увеличить снижение влаги осадка с 4,7 до 6,7 % при одновременном снижении расхода ПАВ.

Присутствие в молекуле НПАВ остатка жирных кислот: ( $—К—COO—$ ) даже при наличии числа оксиэтилированных групп около 20 (нафтенокс 20), способствует все же улучшению обезвоживания, но в меньшей степени, чем оксиэтилированные спирт и фенолы.

По степени воздействия на процессы обезвоживания принципиальной разницы между алифатическими (синтанолы и др.) V циклическими соединениями (ДБ) неионогенного класса не наблюдается. Однако при выборе реагентов-интенсификаторов неионогенного класса ПАВ, предпочтение следует отдать алифатическим соединениям, имеющим более высокую биологическую разлагаемость.

Для интенсификации процессов обезвоживания из НПАВ рекомендуются алифатические соединения типа оксиэтилированных спиртов и жирных кислот, содержащих не более 10 оксиэтилированных групп и имеющих достаточно развитый углеводородный радикал с 10—20 и более атомами углерода.

Для практического использования на обогатительных фабриках могут быть рекомендованы ПАВ, относящиеся к группам высокоэффективных и эффективных реагентов.

При исследовании влияния перечисленных выше ПАВ на процесс обезвоживания тонкоизмельченного железорудного концентрата были получены такие же результаты, как при обогащении угля. Поэтому предлагаемая классификация ПАВ может быть использована и в практике обогащения руд.

Следует отметить, что в табл. 19 исследованные ПАВ подразделены на высокоэффективные и эффективные с точки зрения максимально возможного снижения влажности концентрата. Однако при определении экономической целесообразности применения того или иного реагента необходимо учитывать не только конечную влажность осадка, но и количество применяемого при этом реагента.

## 2. ОБЕЗВОЖИВАНИЕ УГОЛЬНОЙ МЕЛОЧИ С ДОБАВКОЙ ПАВ

Исследования показали, что конечная влажность мелких продуктов обогащения угля после их обезвоживания при постоянном гранулометрическом составе в значительной степени определяется их зольностью (рис. 38). Однако при добавках ПАВ, особенно катионактивных реагентов, возможно снижение влажности даже высокозольных продуктов обогащения.

Выше указывалось, что обезвоживание — процесс, зависящий от физико-химических явлений, протекающих на поверхности угольных частиц. В свою очередь эти физико-химические явления тесно связаны с химическим строением твердых частиц, и прежде всего со стадией метаморфизма и окисленностью углей, подвергаемых обезвоживанию. Указанный вопрос довольно подробно изучен различными исследователями при флотации углей; при обезвоживании он мало учитывался. В то же время для изучения механизма обезвоживания углей без добавок и с добавками ПАВ большое значение имеет степень гидрофильности поверхности различных марок углей и ее изменение при адсорбции ПАВ.

Изучение обезвоживания углей одинакового гранулометрического состава (класса 0—1 мм) и зольности, но разной стадии метаморфизма, показало (рис. 39), что минимальная влажность соответствует углям средней стадии метаморфизма (марки К, Ж и ОС). Для углей низкой и высокой стадии метаморфизма отмечается повышенное содержание влаги (марки А и Г). Такая закономерность наблюдается у необогащенных и обогащенных углей как с добавками ПАВ, так и без них. Более высокая влажность углей низкой и высокой стадии метаморфизма объясняется их большей гидрофильностью. При этом гидрофильность низкомета-морфизованных углей обусловлена повышенным содержанием на их поверхности частиц кислорода в реактивной форме (гидро-кисильные, карбоксильные и другие группы), с которыми непосредственно взаимодействуют вода и ПАВ. Кроме того, молекулы воды могут связываться водородной связью с функциональными группами угольной поверхности.

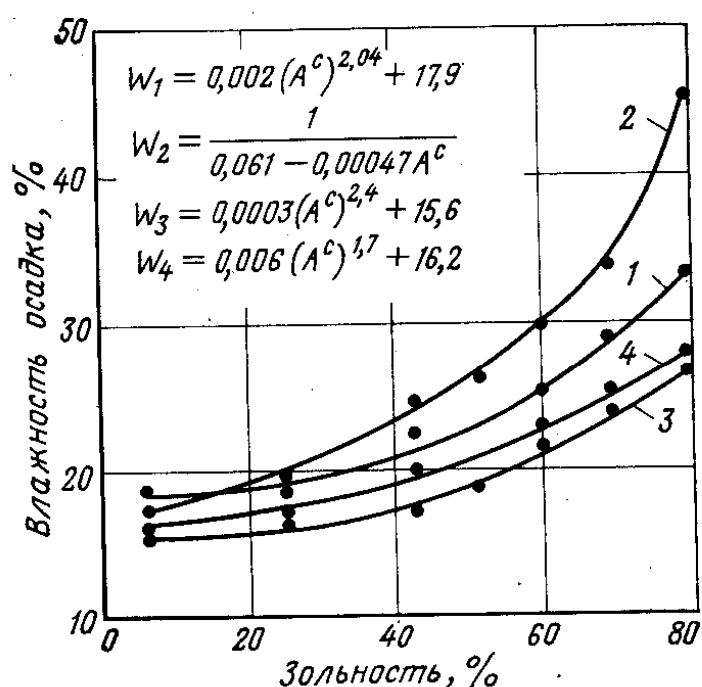


Рис. 38. Зависимость влажности осадка от зольности продуктов обогащения ( $d_{cp}=0,28$  мм):

1 — без ПАВ; 2—4 — с добавкой соответственно НБ, алкамона ДС и ДБ

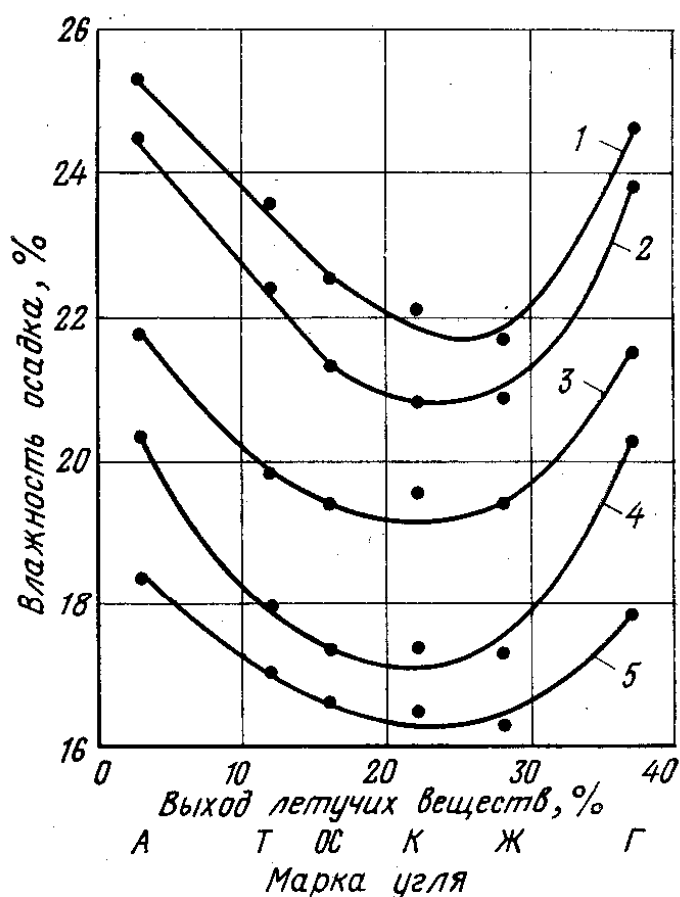


Рис. 39. Результаты обезвоживания углей разной стадии метаморфизма (класса 0—1 мм):

1 — необогащенные; 2 — обогащенные;  
3—5 — концентраты с добавками соответственно НБ, ДБ и алкамона ДС

Повышенная гидрофильность высокометаморфизованных углей (марки Т) и антрацитов, у которых активные группы почти отсутствуют, обусловлена характером и числом пор.

Таким образом, по аналогии с флотацией, максимальной способностью к обезвоживанию обладают угли средней стадии метаморфизма.

Окисление углей в процессе открытого хранения приводит к изменению физико-химических свойств органического вещества, что, естественно, сказывается на эффективности дальнейшего использования твердого топлива. Процесс окисления углей связан главным образом с поверхностными явлениями. Окисление углей при температурах до +40°C протекает сравнительно медленно. Поверхность свежедобытого угля поглощает кислород воздуха и на ней образуется тонкий окисленный слой (оксиуголь). Этот слой вначале быстро увеличивается, затем скорость, диффузии кислорода замедляется и образуются карбоксильные, гидроксильные и другие активные кислородсодержащие функциональные группы.

Исследовалось окисление мелочи класса 0—1 мм, отсеянной от углей различных марок при хранении их на складе, в течение 60 дней. Через каждые 20 дней отбиралась проба, из которой приготавливалась суспензия, подвергавшаяся обезвоживанию методом фильтрования.

Оценка окисленности углей производилась оптическим методом, разработанным УкрНИИУглеобогащением.

Установлено, что к концу исследуемого периода наиболее окисленными оказались угли марки Г и наименее окисленными — угли марки А; другие марки углей заняли промежуточное положение между ними.

Результаты обезвоживания окисленных углей представлены в табл. 21.

Обнаружено повышение влажности обезвоженных концентратов с увеличением степени окисленности углей всех марок без добавок ПАВ. Особенно это характерно для малометаморфизованных углей. Так, влажность обезвоженных углей марки Г повысилась с 23,8 % (перед окислением) до 28,4 % (при 60-дневном окислении). Очевидно, образующиеся в процессе окисления функциональные группы связывают значительное количество воды и образуют устойчивые гидратные оболочки, трудноотделяемые в процессе обезвоживания.

Добавка ПАВ способствует улучшению обезвоживаемости окисленных углей. При этом, снижение влажности углей с добавками ПАВ происходит более интенсивно у мало- и среднеметаморфизованных углей и менее интенсивно — у высокометаморфизованных.

Последнее может быть объяснено следующим образом. У мало- и среднеметаморфизованных углей вследствие значительного увеличения в процессе окисления функциональных (активных) групп на поверхности интенсивно образуются гидрофобные слои ПАВ. Этот процесс способствует активной отдаче воды при

обезвоживании. За такой период окисления для сильнометаморфизованных углей (антрацитов) характерно относительно незначительное протекание этого процесса с образованием меньшего количества функциональных групп, чем для углей марок Г, Ж, К и ОС.

Для оценки эффективности действия реагентов в промышленных условиях были применены только наиболее эффективные из них.

На ЦОФ «Торезская» исследования проводились с применением алкамона ДС (КПАВ), а на других фабриках — с применением наиболее распространенного реагента ДБ (НПАВ).

Применение ПАВ производилось на обогатительных фабриках с целью изучения влияния реагентов на работу обезвоживающих (грохоты, центрифуги, ленточные и дисковые вакуум-фильтры и фильтрующие машины МПФ-10) и некоторых обогатительных аппаратов (тяжелосредные гидроциклоны, концентрационные столы) при индивидуальной подаче на них ПАВ и при комплексной подаче реагентов во все операции.

Установлено положительное влияние добавок ПАВ на качественные показатели работы фабрик, обогащающих коксующиеся угли (ОФ Коммунарского КХЗ, ЦОФ «Суходольская», «Дуван-ская»), энергетические угли (ЦОФ «Горская», «Углегорская», «Черкасская» и «Славяносербская») и антрациты (ЦОФ «Торезская» и «Донецкая»).

Подача ПАВ на обезвоживающие и обогатительные аппараты обогатительных фабрик производилась из специальной емкости, обычно установленной на самой высокой отметке фабрики. Водные растворы ПАВ поступали на грохоты через форсунки, расположенные на расстоянии 1—1,5 м от места подачи исходного угля, в центрифуги — через форсунки, расположенные над загрузочным желобом на расстоянии 1,5—2 м от корпуса машины, и на вакуум-фильтры — в питающий трубопровод за 2—3 м до ванны фильтра.

Расходы ПАВ определялись предварительными исследованиями на лабораторных стендовых установках и в промышленных условиях.

На ОФ Коммунарского КХЗ изучалось действие ДБ при подаче его на грохоты шламового и мелкого концентратов, а также на центрифуги и вакуум-фильтры.

На шламовые грохоты типа БКГОМ-2 с шириной щели 0,3 мм поступал сгущенный шлам пирамидальных и радиальных сгустителей (Т : Ж = 1 : 2) с зольностью 19,6 % и с содержанием класса 0—0,15 мм, равным 29%. В результате подачи ДБ (70—80 г/т твердого) зольность и влажность шлама соответственно снизилась с 11,8 до 9,6 % и с 26,2 до 22,9 %.

На грохотах мелкого концентрата при подаче ДБ примерно в указанном количестве влажность конечного продукта была снижена с 16,9 % до 11,9 % и зольность — с 6,9 до 5,9 %.

В период работ на эти грохоты поступал продукт с зольностью 6,9% и с содержанием частиц класса 0—0,15 мм, равным 4—5% при его зольности 19,3—21,7 %.

Таблица 21

## Изменение влажности (%) углей после обезвоживания, окисленных в разной степени

Марка углей	Без ПАВ				С добавкой НБ (АПВ) 80 г/т твердого				С добавкой алкамона ДС (КПАВ) 45 г/т твердого				С добавкой ДБ (КПАВ) 90 г/т твердого			
	Длительность окисления, дни															
	0	20	40	60	0	20	40	60	0	20	40	60	0	20	40	60
А	24,5	24,9	25,3	25,9	21,8	21,9	22,4	22,6	18,4	18,6	19,2	19,8	20,4	20,8	21,3	21,6
Т	22,3	22,8	23,6	23,8	19,8	20,0	21,0	21,3	17,0	17,8	18,1	19,8	17,9	18,3	19,1	19,9
ОС	21,3	21,5	23,7	24,2	19,4	19,6	21,9	22,0	16,6	16,9	17,2	17,7	17,3	17,9	18,3	18,9
К	20,8	21,3	23,0	24,1	19,5	19,6	20,1	20,7	16,4	16,6	16,7	17,2	17,7	18,0	18,4	18,7
Ж	21,0	21,4	23,4	24,4	19,3	19,3	20,2	20,4	16,3	16,4	16,5	16,8	17,3	17,7	18,2	18,7
Г	23,8	24,5	27,8	28,4	21,5	21,5	22,2	22,5	17,8	17,9	18,2	18,8	20,2	20,3	21,0	21,7

На ОФ Коммунарского КХЗ изучалась работа центрифуг «Наэль-2», на которые поступали одновременно мелкий концентрат и обезвоженный шлам грохотов. Содержание класса —0,5 мм в исходном материале равнялось 15,3—22,8 %, с помощью добавки ДБ влажность обезвоженного продукта была снижена с 7,9 до 5,51 (6,1) %, т. е. примерно на 30 %.

При использовании ДБ для интенсификации обезвоживания флотоконцентрата на вакуум-фильтрах предварительно были изучены возможные колебания влажности флотоконцентрата и его гранулометрического состава, температуры суспензии и величины вакуума. Влажность флотоконцентрата после вакуум-фильтров составляла от 25,2 до 26,8 %, а ситовый состав "изменялся в широких пределах: содержание класса —0,25 мм колебалось от 50 до 85,4 %. Температура суспензии изменялась от 6 до 12 °С, вакуум — от 598- Ж до 638-10<sup>2</sup> Па (450—480 мм рт. ст.).

При содержании класса —0,25 мм 51,2 % и концентрации ДБ 70 г/т влажность осадка составила 20,9%, а при содержании того же класса 85,4 %, влажность была 23,1 %. Увеличение подачи ДБ с 70 до 90 г/т снизило влажность осадка до 19,7 %.

Для контроля все пробы исследованных продуктов как на ОФ Коммунарского КХЗ, так и на других фабриках отбирались через каждые 1—1,5 ч, а производительность обезвоживающих аппаратов по возможности поддерживалась постоянной.

На ЦОФ «Суходольская» проверялась работа вакуум-фильтра «Украина-80» и центрифуги НВВ-1000 с добавкой ДБ.

В период работы фабрики с ДБ на вакуум-фильтр поступал ф л ото концентрат с содержанием 48 % класса 0—0,1 мм (зольностью 19,8 %).

В результате добавки ДБ (при расходе 75 г/т) влажность осадка снизилась до 17,8—19,3 % против 22,2—25,3 % без добавки ПАВ.

Производительность фильтра повысилась с 34,7 до 36,2 т/ч. Ввиду значительных колебаний зольности поступающего на фильтр питания влияние действия ПАВ на снижение зольности флотоконцентрата не было обнаружено достаточно четко и составило в среднем 0,35 %.

Подача ДБ на центрифугу НВВ-1000, на которую поступал мелкий концентрат отсадки в количестве 50—60 т/ч., показала, что при добавке ПАВ в количестве 75 г/т твердого зольность концентрата снижалась с 7,2 до 6,8% и влажность — с 8 до 6,6%. При этом на центрифугу поступал материал с содержанием класса —0,5 мм, равными—3 %. Подача ДБ на центрифуги позволила также улучшить условия труда вследствие уменьшения пылеобразования в отделении центрифуг.

На ряде ЦОФ («Углегорская», «Горская», «Черкасская» и «Славяносербская») было проверено влияние комплексной подачи реагента во все обезвоживающие аппараты фабрики на ее основной показатель — качество отгружаемой товарной продукции.

На ЦОФ «Углегорская», обогащающей угли марки Т, при подаче ДБ (общий расход 60—70 г/т твердого) на все обезвоживающие аппараты отмечено снижение зольности и влажности всех продуктов обогащения. При этом зольность отгружаемого товарного концентрата снизилась с 12,5 до 12,1 %, а влажность — с 7 до 6,3 %.. Улучшились также условия труда в результате уменьшения пылеобразования обезвоженного концентрата.

На ЦОФ «Горская», обогащающей угли марки Г, при комплексной подаче водного раствора ДБ на все обезвоживающие аппараты зольность отгружаемой продукции снизилась с 9 до 8,3 %, а влажность — с 8,9 до 7,4 %.

На этой фабрике проводились также работы по определению оптимальных точек подачи водных растворов ПАВ на грохоты и центрифуги. Были опробованы различные способы подачи ПАВ: непосредственно с исходными продуктами; через форсунки, расположенные на различных участках желобов подачи исходного материала; через форсунки, находящиеся над грохотами и центрифугами и т. д. Установлено, что водные растворы ПАВ добавлять лучше по всей ширине потока и в точках, где наблюдается его местная турбулентность. Оптимальным местом подачи реагента на фильтры является питающая труба. Добавку ПАВ на центрифуги следует производить в линию загрузки через форсунки. Подача реагента в желоб в нескольких точках более эффективна, чем разовая подача в одной точке.

Комплексное применение ДБ на ЦОФ «Славяносербская» позволило снизить влажность готовой продукции с 8,8 до 7,6 %. На этой ЦОФ впервые был применен ДБ на центрифуге УЦМ-2А. При этом зольность обезвоженного шлама снизилась с 25(29) до 18,6(25,9) % и влажность — с 20(23) до 28,6(19,7) %.

Добавка ДБ на обезвоживающие аппараты ЦОФ «Черкасская» также способствовала снижению влажности и зольности продуктов обогащения. Минералогический анализ продуктов обезвоживания центрифуги ВШП-92 (табл. 22) на этой фабрике показал, что в фугат с добавкой ДБ переходит значительное количество глинистых частиц. Одновременно снижается зольность концентрата с 12,1 до 10,3 % и увеличивается извлечение горючей массы в обезвоженный осадок на 3,5 %'.

## Результаты (%) минералогического анализа продуктов (центрифуга ВШП-92)

Минеральные зерна	Концентрат		Твердая фаза фугата	
	Без ПАВ	С добавкой ДБ	Без ПАВ	С добавкой ДБ
Сростки угля с пиритом	20,5	19,4	20,6	23,3
Глинистые	12,4	7,1	26,0	38,1
Карбонатные	0,6	0,3	4,9	9,1
Угольные	66,5	73,2	48,5	29,5
Итого	100	100	100	100

119

Поверхностно-активные вещества оказывают влияние на взаимодействие между угольными и глинистыми частицами. Поэтому представляло практический интерес изучение взаимодействия угольных и породных частиц в различных обогатительных аппаратах в присутствии добавок ПАВ.

Исследовалось влияние добавок ДБ на работу концентрационного стола, тяжелосредного гидроциклона, а также пневматической фильтрующей машины МПФ-10 на ЦОФ «Черкасская» и концентрационного стола на ЦОФ «Горская». Добавка ДБ на обогатительные аппараты благоприятно сказывается на их работе, улучшая качество продуктов обогащения (табл. 23). Это происходит в основном вследствие отмывки глинистых и илистых частиц.

На столе СКМ-1 была сопоставлена подача ПАВ вместе с материалом, поступающим, на обогащение, и вместе с технической водой.

Более эффективной оказалась подача ДБ совместно с исходным материалом.

Таким образом, ПАВ оказывают интенсифицирующее действие: время работы изученных обогатительных аппаратов. Применение ПАВ может быть рекомендовано в первую очередь для углей с большим содержанием глинистых частиц, что улучшает качество продуктов обогащения.

Экономическая эффективность применения ПАВ по всей технологической схеме применительно к ЦОФ «Черкасская» и «Славяносербская» производительностью по 1,5 млн. т углей в год составляет около 300 тыс. р. в год для каждой фабрики.

Большое значение имеет снижение влажности продуктов обогащения для антрацитовых фабрик, так как многие из них не имеют сушильных установок. Работы по применению ПАВ проведенные на ЦОФ «Торезская» и «Донецкая» производственного объединения «Торезантрацит», показали, что реагенты эффективны также и в этом случае. Добавка смеси ПМ-50 — смесь мылонафта (ЛПАВ) и поглотительного масла — была проведена на промышленных вакуум-фильтрах ОФ Коммунарского КХЗ

Фабрика	Аппарат	Исходный продукт		Концентрат				Отходы		Производительность аппарата, т/ч	Расход ДБ, г/ч
		Зольность, %	Содержание классы 0,1 мм, %	Без ПАВ		С добавкой ДБ		Без ПАВ			
				Зольность, %	Влажность, %	Зольность, %	Влажность, %	Зольность, %	Зольность, %		
ЦОФ «Черкасская»	Тяжело-средний гидро-циклон	34,9	52,3	19,7	-	17,7	-	65,5	67,0	20,0	0-70
	Концентрационный стол СКМ-1	40-44,0	63,5	15,4-16,2	-	11,2-10,4	-	76,5-77,8	84,1-85,2	13,0	60-70
	Фильтрующая машина МПФ-10	23,2	25,0	19,9	23,2	19,1	20,3	43,2	46,2	40,0	60-70
ЦОФ «Горская»	Концентрационный стол СКМ-1	40,0-44,0	59,6	16,6-17,1	-	10,8-11,2	-	73,4-74,7	80,5-81,2	12,0	80

Влажность флотационного концентрата снизилась на 3 %. Было выявлено, что микродобавки способствуют ускорению осаждения шлам, но повышают пенообразование на флотомашинах. Уменьшение количества добавляемых в суспензию ПАВ снизило отрицательное влияние их на процесс флотации.

На гидрошахте «Заречная» при добавке ДБ в количестве 75—90 г/т к шламу, обезвоживаемому на центрифуге НОГШ-1350, влажность обезвоженного материала снизилась на 4,6 % [105].

В США добавка неионогенных ПАВ типа тергитола БРХ и сурфоника N-95 (продукты обработки фенолов окисью этилена) в количестве 4 кг/т угля дали лучшие результаты, чем добавка флокулянта типа ПАА (сепаран AP-30 и аэрофлок 550) [106]. При проведении испытаний на вакуум-фильтрах в производственных условиях было достигнуто снижение влажности осадка с 33(35) до 26,7 %.

На углеобогатительных фабриках США в последнее время применяют орошение слоя осадка<sup>4</sup> обезвоживаемого угля на поверхности вакуум-фильтров нагретым до 70 °С водным раствором ПАВ [107]. Снижение влажности осадка на 5—7 % достигается при этом не только за счет действия реагента, но также вследствие изменения вязкостных характеристик подвергнутой фильтрации суспензии в результате повышения температуры. В этом случае используются недефицитные и дешевые ПАВ анионоактивного класса, которые при обычных температурах фильтрации в промышленных условиях не дают значительного эффекта.

Определенный интерес представляет использование ПАВ нефтяного происхождения.

Характеристики нефтяных ПАВ нефтяного происхождения, влияние которых на обезвоживание угольной мелочи описывается ниже, приведены в табл. 11 [28, 108].

Сравнение интенсифицирующего действия этих реагентов при фильтрации флотоконцентрата ЦОФ «Пролетарская» (табл. 24) показало, что наибольшей эффективностью обладает ПАВ-15-1 (P-204); его применение позволило снизить влажность осадка на 4,4—4,9 % и в 2 раза уменьшить его удельное сопротивление. P-204 отличается более высоким содержанием неомыляемых веществ и нефтяных кислот с относительно большой молекулярной массой.

Таблица 24

## Сравнение действия нафтеновых продуктов при фильтровании флотоконцентрата ЦОФ «Пролетарская»

Продукты	Расход реагента, кг/т	Удельное сопротивление осадка $r, \cdot 10^{-12} \text{ м}^{-2}$	Влажность осадка, %	Абсолютное снижение влажности осадка, %	Время фильтрования, %
Без реагента	—	21	24,6	—	100
ПАВ-15-1 (Р-204)	0,5	9	20,2	4,4	70,6
	1,0	9	19,7	4,9	63,2
Окисленные фракции анастасьевской нефти	0,5	18	23,8	0,8	—
	1,0	12	20,8	3,8	—
ПАВ-15-4	0,5	16,2	21,2	3,4	77
	1,0	16,2	21,1	3,5	77
ПАВ-15-2	0,5	24	24,9	+0,3	114
	1,0	21	25,1	+0,7	100

Добавка реагента ПАВ-15-2, содержащего наименьшее количество неомыляемых веществ и нафтеновые кислоты с более низкой молекулярной массой, чем у других продуктов, при указанных расходах приводит к отрицательным результатам.

Окисленные фракции анастасьевской нефти и реагент ПАВ-15-4 занимают промежуточное положение как по своему химическому составу, так и по результатам, полученным при их добавке в суспензию флотоконцентрата перед фильтром.

С целью исследования влияния отдельных составных частей Р-204 на результаты обезвоживания угольной мелочи из последнего были выделены омыляемые и неомыляемые вещества, нафтеновые кислоты, регенерированные из органической части, и мыла нафтеновых кислот. Добавка неразделенной органической части Р-204 при фильтровании в количестве 1 кг/т приводит к снижению влажности осадка в тех же пределах, что и Р-204, но удельное сопротивление осадка остается большим (табл. 25), т. е. отсутствие водной фазы реагента с растворенными в ней солями и микрокомпонентами снижает флокулирующую активность продукта.

Таблица 25

## Влияние основных компонентов Р-204 на результаты фильтрования флотоконцентрата ЦОФ «Пролетарская»

Продукты	Удельное сопротивление осадка $r, \cdot 10^{-12} \text{ м}^{-2}$	Влажность осадка, %
Без реагента Р-204	21	24,6
Неразделенная органическая часть (безводная)	9	19,7
	15	19,5
Нафтеновые кислоты	12	21,2
Нафтеновые мыла	13,2	22,7
Неомыляемые	18	24,8

Нафтеновые кислоты, хотя и эффективнее нафтеновых мыл, оказывают значительно худшее действие, чем неразделенная органическая часть. Использование неомыляемых веществ почти не вызывает изменения результатов фильтрования, но наличие их в техническом продукте, очевидно, обязательно, так как только благоприятное сочетание всех компонентов сложного состава Р-204 способствует его действию как реагента-интенсификатора.

Таким образом, наиболее эффективным реагентом при обезвоживании угольной мелочи из исследованных нафтеновых продуктов явился Р-204.

Промышленная проверка интенсифицирующего действия этого реагента проводилась на двух фабриках с различными водно-шламовыми схемами— ЦОФ «Пролетарская», где фильтрат вакуум-фильтров направляется в общую систему оборотной воды, разбавляется, проходит все обогатительные операции и подвергается адсорбции продуктами обогащения, и ЦОФ «Чумаковская», где фильтрат направляется непосредственно на флотацию.

Для подачи реагента на фабриках были смонтированы схемы, включающие баки с циркуляционными насосами для

приготовления раствора реагента и линии подачи его в фильтровальное отделение. С целью получения сравнительных результатов снимались технологические показатели работы фильтровальных отделений! в течение нескольких смен в условиях обычного эксплуатационного режима фабрик (без подачи реагента) и затем с подачей его.

Испытания Р-204, проведенные на одном из вакуум-фильтров ДУ-51 ЦОФ «Пролетарская», показали, что при повышении частоты вращения дисков от 30 до 36 об/ч и добавке в питание фильтра этого реагента в количестве 1 кг/т твердого, влажность осадка

снижается примерно на 2 %, производительность фильтра повышается на 60—100%. Меньшее, чем в предварительных опытах, снижение влажности осадка объясняется значительным увеличением его толщины на фильтрующей поверхности. Повышение частоты вращения дисков без добавки реагента увеличило производительность фильтра только на 9%, а влажность осадка — почти на 2%. Однако при подаче реагента (1 кг/т) на все вакуум-фильтры фабрики наблюдалось значительное пенообразование, особенно на флотации.

Промышленные испытания на ЦОФ «Чумаковская», где реагент добавляли на три вакуум-фильтра «Украина-80», привели к еще большему пенообразованию, наблюдавшемуся при флотации. Применение реагента АФ-2 совместно с Р-204 несколько снизило пенообразование, но процесс флотации все же был нарушен.

Таким образом, нефтяные ПАВ можно применять для интенсификации процесса обезвоживания только на обогатительных фабриках, работающих без флотационного отделения.

Применение ПАВ-15-3 и ЛАВ-15-13, изготовленных на базе кубовых кислот СЖК, позволило при добавке их в количестве 0,5—1 кг/т твердого снизить влажность осадка соответственно на 5,5 и 7%, а скорость фильтрования повысить на 54 и 33% [109]. Очевидно (см. табл. 11), преобладание гетерополярных компонентов в реагенте усиливает его флокулирующие свойства, а повышенное содержание неомыляемых веществ способствует гидрофобизационной активности реагента.

Весьма важным является тот факт, что применение ПАВ, изготовленных на базе отходов производства СЖК, в количествах, необходимых для интенсификации процессов обезвоживания угольной мелочи, ни в коей мере не препятствует протеканию флотационного процесса [19].

Следует также учесть, что производство ПАВ на базе СЖК может быть быстро организовано, на действующих нефтеперерабатывающих предприятиях из недефицитного и дешевого сырья.

## 2. ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ОБЕЗВОЖИВАНИИ

В результате физико-химического взаимодействия реагентов с отдельными компонентами суспензии, как было показано выше, происходят два основных процесса: объединение твердых частиц в агрегаты (флокулы) и изменение степени гидратированности их поверхности. Это вызывает в процессе фильтрования, с одной стороны, снижение удельного сопротивления  $\gamma$  осадка и уноса у твердой фазы с фильтратом, а с другой — уменьшение или рост влажности  $l^{\wedge}$  осадка.

К уменьшению влажности осадка приводят, во-первых, падение капиллярного давления при увеличении радиусов капилляров осадка вследствие укрупнения его структуры и, во-вторых, снижение смачиваемости поверхности обезвоживаемого материала. Так как некоторые реагенты увеличивают степень гидратированности поверхности, ориентируясь при адсорбции полярными группами в сторону жидкой фазы, влажность осадка может возрасти по сравнению с исходным значением (без реагента).

Оптимальное интенсифицирующее действие реагентов выразится неравенствами

$$r_p < r, \quad y_p < y, \quad W_p < W,$$

Удельное сопротивление осадка является наиболее полной характеристикой фильтруемости суспензии, от которой непосредственно зависит производительность фильтра; оно тесно связано с изменением структуры осадка. Поскольку от структурообразующего действия реагентов зависит также количество твердых частиц, остающихся в жидкой фазе суспензии, удельное сопротивление осадка может служить косвенным показателем их способности уменьшать потери мелких частиц обогащенного продукта с фильтратом. Поэтому удельное сопротивление осадка и его влажность принимаются за основные параметры фильтрационного обезвоживания.

Оценка эффективности применения физико-химического метода интенсификации фильтрования приведена в работах [ПО] и [111].

Использованы технологические показатели работы фильтра (производительность, влажность осадка, количество твердого в фильтрате), приведенные к стоимостному выражению [111]. Однако предложенное уравнение не учитывает одного из основных параметров фильтрационного обезвоживания — удельного сопротивления осадка. Кроме того, работа выполнена на ЦОФ «Березовская», в качестве примера приведено использование некоторых реагентов (например ПАА), которые из-за специфики угольных шламов этой фабрики вообще не дают заметного эффекта. Далее утверждается, что наблюдается повышение влажности осадка при добавках ПОЭ, что противоречит опубликованным в литературе обширным данным по этому вопросу.

Допущенные авторами статьи методические и экспериментальные неточности привели их к ошибочному выводу о том, что несмотря на лучшие технологические показатели, полученные при использовании ПОЭ, последний оказался экономически малоэффективным, а от добавок ПАА, который вообще нецелесообразно применять на фабриках, обогащающих уголь типа угля, поступающего на ЦОФ «Березовская», можно ожидать экономический эффект.

В работе [ПО] принята методика тестовых исследований, по данным которых рассчитано значение  $\gamma$  и определена  $\Gamma^7$ , фильтрационные опыты проведены на наливной воронке с применением реагентов. В этом случае на фильтровальной перегородке образуется осадок неизменной толщины, что отличается от промышленных условий. Тем не менее такая постановка опытов при исследовании эффективности реагентов позволяет раскрыть механизм их действия и влияние на влажность осадка. Отсутствие потерь флотоконцентрата с фильтратом в случае фильтрования через бумажный фильтр также способствует получению сопоставимых результатов по влажности осадка. Однако сравнение отдельных реагентов одновременно по двум названным параметрам является достаточно сложной задачей в виду того, что изменения под действием интенсифицирующей добавки неравнозначны. Для оценки действия реагентов более целесообразно иметь единой показатель (110)

В связи с этим изменения  $\gamma$  и  $W$  были выражены в виде ожидаемого экономического эффекта (обусловленного повышением производительности вакуум-фильтров и снижением затрат на обезвоживание и термическую сушку), что позволило объединить эти параметры в единый показатель.

Затраты  $U_{\phi}$  на фильтрование 1 т флотоконцентрата могут быть выражены следующим образом:

$$U_{\phi} = \frac{C_{\phi} T}{3600 Q_{\text{ц}}}, \quad \text{руб/т}, \quad (49)$$

где  $C_{\phi}$  — стоимость эксплуатации вакуум-фильтра в течение часа, руб/ч;  $T$  — продолжительность цикла фильтрования, с;  $Q_{\text{ц}}$  — количество сухого осадка, получаемого за один цикл фильтрования, т.

Затраты  $U_c$  на термическую сушку 1 т флотоконцентрата составляют

$$U_c = C_c (W - W_{\text{к}}), \quad \text{руб/т}, \quad (50)$$

где  $C_c$  — стоимость выпаривания 1 т воды из флотоконцентрата, руб/т;  $W$  — абсолютная влажность осадка после фильтрования, масс. доли;  $W_{\text{к}}$  — конечная абсолютная влажность осадка после сушки, масс. доли.

Абсолютная влажность осадка определяется по формуле

$$W = \frac{100\omega}{100 - \omega}, \quad (51)$$

где  $\omega$  — относительная влажность осадка, %.

Для оценки действия реагентов при фильтровании введено понятие «индекс эффективности реагентов» ( $Z$ ), который представляет собой отношение снижения общей стоимости обезвоживания (включая сушку) с использованием реагента ( $C - C_p$ ) к стоимости обезвоживания без его применения ( $C$ )

$$Z = \frac{C - C_p}{C}, \quad (52)$$

где  $C_p$  — стоимость обезвоживания с применением реагента.

Общая стоимость обезвоживания 1 т флотоконцентрата складывается из затрат на фильтрование и термическую сушку (если таковая используется):

$$C = U_{\phi} + U_c, \quad (53)$$

следовательно,

$$Z = \frac{(U_{\phi} - U_{\phi.p}) + (U_c - U_{c.p})}{U_{\phi} + U_c}, \quad (54)$$

где  $U_{\phi.p}$  и  $U_{c.p}$  — соответственно затраты на фильтрование и сушку с применением реагента.

Общая стоимость обезвоживания 1 т флотоконцентрата складывается из затрат на фильтрование и термическую сушку (если таковая используется):

следовательно,

Для перехода от условий фильтрования на лабораторной установке к работе в промышленных условиях продолжительность цикла фильтрования  $T$  выражается формулой

$$T = \frac{t}{\alpha} \quad \text{или} \quad T = \frac{m\tau}{\alpha}, \quad (55)$$

где  $t$  — продолжительность операции фильтрования, с;  $\alpha$  — отношение поверхности зоны фильтрования к общей поверхности фильтра, равное 0,33—0,37 для дискового вакуум-фильтра;  $m$  — поправочный коэффициент, введенный для перехода от лабораторных условий к промышленным (при сопоставлении экспериментальных данных по фильтрованию с результатами эксплуатации вакуум-фильтров для ряда фабрик получено, что коэффициент  $m$  в среднем составляет около 2);  $\tau$  — продолжительность фильтрования на лабораторной установке, с.

В общем случае  $\tau$ , согласно преобразованному уравнению фильтрования, при постоянном давлении определяется по формуле

$$\tau = \frac{\mu (rh^2 + 2Rh)}{2Px}, \quad (56)$$

где  $\mu$  — вязкость жидкой фазы, Па·с;  $r$  — удельное объемное сопротивление осадка, м<sup>-2</sup>;  $h$  — толщина осадка, м;  $R$  — сопротивление фильтровальной перегородки, м<sup>-1</sup>;  $P$  — разность давления, Па;  $x$  — отношение объема осадка к объему фильтрата.

При наблюдаемом в практике фильтрования мелких продуктов обогащения незначительном сопротивлении фильтровальной перегородки ( $R \approx 0$ ) уравнение (56) упрощается:

$$\tau = \frac{\mu rh^2}{2Px} \quad (57)$$

и продолжительность цикла фильтрования составляет

$$T = \frac{m\mu rh^2}{2Px\alpha}. \quad (58)$$

Подставив значение  $T$  в уравнение (49) и приняв постоянными величины

$$\frac{m\mu h^2}{7200Q_{ц}Px\alpha} = A, \quad (59)$$

получим

$$U_{ф} = AC_{ф}r, \quad \text{руб/т.} \quad (60)$$

Конечная формула для определения индекса эффективности реагента принимает вид

$$Z = \frac{A(C_{ф} - C_{ф.p}r_p) + C_c(W - W_p)}{AC_{ф}r + C_c(W - W_k)}, \quad (61)$$

где  $r_p$ ,  $C_{ф.p}$ ,  $W_p$  — соответственно удельное объемное сопротивление осадка, стоимость эксплуатации фильтра и абсолютная влажность осадка при добавке реагентов.

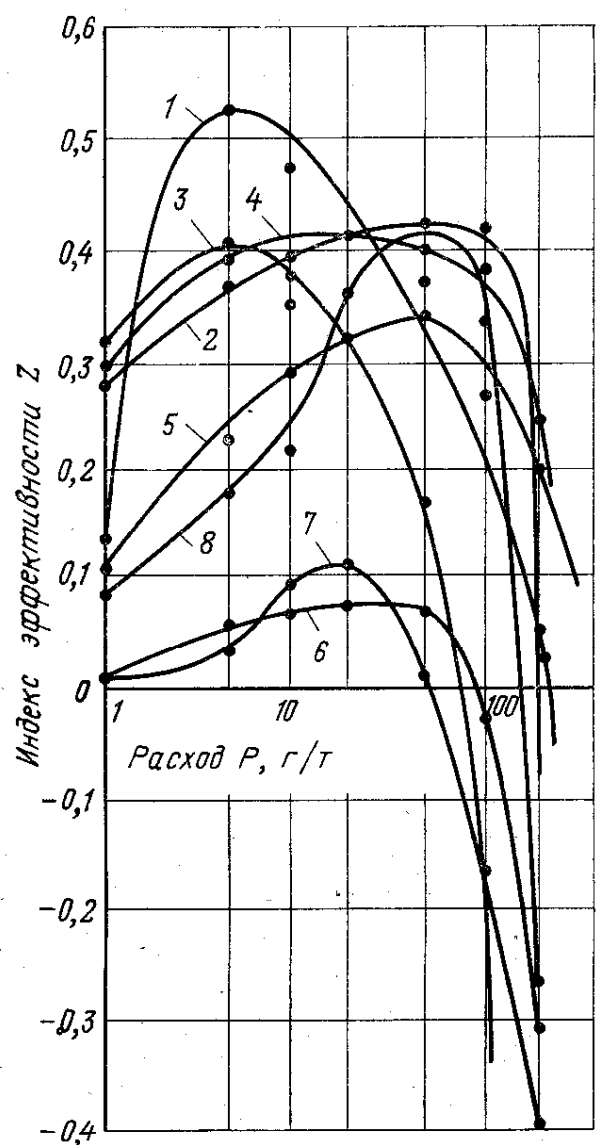


Рис. 40. Зависимость индекса эффективности реагентов от их расхода:

1 — ПОЭ; 2 — праестол 2850; 3 — седипур № 1; 4 — полиокс WSR; 5 — ПАА; 6 — «Метас»; 7 — «Комета»; 8 — базефлок

Следует отметить, что индекс 2 учитывает расход реагента. Стоимость часовой эксплуатации фильтра «Украина-80» (наиболее распространенного на углеобогатительных фабриках) была подсчитана по отдельным статьям (себестоимость процесса, затраты на электроэнергию, зарплату обслуживающего и ремонтного персонала, стоимость материалов и запчастей, амортизационные отчисления) и составила 3 руб. 90 коп., что близко к величине, приведенной в работе [204].

Количество сухого осадка, получаемого за один цикл  $<2_{ц}$ , было принято равным 0,6 т из расчета средней производительности вакуум-фильтра «Украина-80», составляющей 20 т/ч, а средняя частота вращения дисков — 30—32 об/ч. Конечная влажность осадка после термической сушки была принята равной 8 %. Все остальные величины, входящие в формулу (13), были получены и рассчитаны по результатам лабораторных исследований.

Аналогичная формула индекса эффективности может быть получена для мелких концентратов других отраслей промышленности с учетом особенностей их обезвоживания (стоимости эксплуатации фильтра, количества сухого осадка, среднего числа оборотов фильтра, конечной влажности осадка и др.).

Сравнительная оценка интенсифицирующего действия различных отечественных и зарубежных полимерных флокулянтов на примере фильтрования угольного флотационного концентрата приведена в табл. 26. В качестве критерия оценки использован индекс эффективности 2, соответствующий оптимальным расчетным режимам при фильтровании.

Зависимость 2 от расхода исследованных полимеров (рис. 40) имеет экстремальный характер: во всех случаях изменение количества подаваемых при фильтровании реагентов, выше или ниже оптимального значения приводит к ухудшению их действия и, следовательно, к уменьшению 2.

Проведенные исследования позволили установить, что наилучшие результаты могут быть получены при использовании полимеров типа полиоксиэтилена (ПОЭ, полиокс Ш5К, седипур № 1) и катионактивных полимеров — праестол 2850 и базефлора. Наиболее высокой эффективностью действия отличается отечественный ПОЭ ( $7=0,52$ ).

Сравнительная оценка действия различных реагентов-интенсификаторов фильтрования позволяет выбирать наиболее эффективные из них для дальнейшего изучения и промышленной проверки. Производство ПОЭ в СССР в ближайшие годы значительно расширяется. Однако наиболее распространенным полимером в СССР пока остается полиакриламид.

Подобного типа флокулянты выпускаются за рубежом: супер-флок, аэрофлоки 3000, 3171, 550, сепаран 2610 и др. Технический ПАА, как и сепаран 2610, является сополимером полиакриламида и акриловой кислоты, т. е. частично гидролизированным ПАА. В ГПАА число групп акрилата натрия обычно несколько меньше, чем в сепаране 2610.

Сравнение эффективности действия отечественных и зарубежных флокулянтов в процессе фильтрования

Флокулянт	Предприятие или фирма, выпускающая флокулянт	Относительная молекулярная масса, млн.	Оптимальный расход, г/т	Удельное сопротивление осадка $r$ , $10^{-12} \text{ м}^{-2}$	Влажность осадка, %	Индекс эффективности действия $Z$
Без реагента	—	—	—	9,0	20,0	0
Полиоксиэтилен	Пластполимер (СССР)	2	5,0	3,6	14,3	0,52
Полиокс WSR	Union Carbide (США)	4	5,0	3,0	16,4	0,39
Седипур № 1 (полиокс)	Badische Anilin und Soda Fabrik (ФРГ)	2—6	5,0	3,6	16,2	0,40
Гидролизированный ПАА	Ясиновский КХЗ (СССР)	2	5,0	4,2	16,0	0,32
Седипур TF-5 (гидролизированный ПАА)	Badische Anilin und Soda Fabrik (ФРГ)	2—6	50,0	4,8	19,2	0,12
Седипур TF (негидролизированный ПАА)	Badische Anilin und Soda Fabrik (ФРГ)	2—6	10,0	3,0	17,3	0,32
Праестол 2850 (катионактивный)	Chemische Fabrik Stokhausen (ФРГ)	2—6	100,0	2,4	14,8	0,42
Базефлок (катионактивный)	Nobel Hoeschst (Франция)	—	50,0	3,0	15,6	0,42
«Метас»	«Оргстекло» (СССР)	0,4	50,0	6,6	19,2	0,073
«Комета»	„	0,2	20,0	6,6	18,7	0,11

### 3. ОБЕЗВОЖИВАНИЕ УГОЛЬНОЙ МЕЛОЧИ С ДОБАВКОЙ ПАА И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ПОЛИМЕРОВ

Наибольшее распространение на обогатительных фабриках СССР в настоящее время получил ПАА. Его молекулярная масса колеблется от  $0,5 \cdot 10^6$  до  $5,3 \cdot 10^6$ . ПАА выпускается промышленностью в виде геля с 8 %-ной концентрацией полимера и в виде твердого гранулированного продукта. Применяется ПАА в виде раствора 0,05 %-ной концентрации, который приготавливается на специальных установках, оборудованных центробежными насосами для его растворения. Обычно ПАА подается в питающую трубу вакуум-фильтра на расстоянии не менее 1,5 м.

Ш ПАА, образуя флоккулы и агрегаты, обеспечивает условия для формирования осадка с равномерным сопротивлением.

Действие ПАА неодинаково для различных флотоконцентратов. Механизм взаимодействия ПАА с чистым углем и глинистыми частицами различен. Флоккулы, состоящие из глинистых частиц, более прочны, чем флоккулы из чистых угольных частиц; последние быстро разрушаются при механическом воздействии. Например, при содержании 29—35% тонких частиц ( $\sim 0,06$  мм) в питании вакуум-фильтров зольностью 13—14 % производительность фильтра повышается на 5—20% (ЦОФ «Горловская»); при содержании 28—32 % этих частиц зольностью 19—20 % производительность вакуум-фильтра повышается на 50—100 % (ЦОФ «Верхне-Дуванская»). Обезвоживание тонких высокозольных шламов ЦОФ «Михайловская», содержащих 50—58 % частиц  $\sim 0,06$  мм зольностью 50—60 % позволило с помощью ПАА (расход более 500 г/т) увеличить производительность вакуум-фильтра на 400% [2]. Следовательно, применение ПАА более целесообразно при обезвоживании высокозольной угольной мелочи. Однако сравнение действия ПОЭ и ГПАА при фильтровании, например флотоконцентрата ЦОФ «Добропольская», содержащего 37,7 % класса  $\sim 0,074$  мм зольностью 26,5 %, свидетельствует о более эффективном действии ПОЭ: оптимальный расход этих флокулянтов составлял 50 и 100 г/т, а 2 — 0,56 и 0,3 соответственно [102].

Применение ПАА показало, что его использование может привести в первое время к повышению производительности вакуум-фильтров в среднем примерно в 1,5 раза и снизить количество флотоконцентрата, уносимого с фильтратом. Однако добавка ПАА, особенно в количестве более 20 г/т, в большинстве случаев вызывает увеличение влажности осадка от 1 до 6 % [2, 4—6, 205—210] и снижение пропускной способности фильтрующих перегородок. Было обнаружено, что фильтрующая поверхность постепенно заиливается липким слоем тонкого шлама, который образует корку на внутренней поверхности отверстий сетки, что приводит к снижению производительности вакуум-фильтров. Обычная промывка ткани водой не дает положительных результатов, поэтому требуется частая остановка фильтров для смены фильтровальной ткани, что повышает ее расход. Существенное влияние на действие ПАА оказывает его гидролиз [25, 26]. Установлено [115], что в нейтральной и щелочной средах повышение степени гидролиза до 22,7—33,7 % способствует улучшению процесса флокуляции при дозировке ПАА до  $1,1 \text{ г/м}^3$ ; в кислой среде гидролиз ПАА ухудшает его флокулирующую способность.

Исследование образцов нового типа гранулированного ПАА [116], полученного методом радиационной полимеризации, с целью интенсификации фильтрования угольных шламов показало, что флокулирующая активность этих полимеров выше, чем гелеобразного ПАА, и влияние их на интенсификацию фильтрования также усиливается (повышается производительность и снижается влажность).

Использование ПАА для интенсификации фильтрования угольных шламов на ГОФ «Коксовая» путем подачи 0,05 %-ного раствора его в трубопровод, питающий вакуум-фильтры, в количестве 48 г/т позволило увеличить их производительность на 34 % (с 19,6 до 26,3 т/ч) и снизить содержание твердого в фильтрате с 28 до 15 г/л; однако влажность обезвоженного угля повысилась на 1,1 %, частично вследствие увеличения в нем на 9 % содержания частиц  $\sim 50$  мкм. Вместе с тем выпуск энергетического шлама сократился на 2,1 %, а реализация дополнительно уловленной на вакуум-фильтрах продукции позволила получить годовой экономический эффект в размере 319,2 тыс. р. [117].

Добавка ПАА в количестве 18,1—25,2 г/т флотоконцентрата при фильтровании его на ОФ Коммунарского КХЗ позволила увеличить производительность вакуум-фильтров на 43,3 и 73,5 % соответственно. Аналогичные результаты достигнуты при применении ПАА и на других обогатительных фабриках.

В большинстве случаев ПАА применяют на обогатительных фабриках для осаждения тонких илистых шламов, поэтому он почти всегда присутствует в оборотной воде, и, следовательно, в небольших количествах попадает на вакуум-фильтры.

Применяемые в промышленности отечественные анионоактивные полимеры «Комета» и «Метас» (в основном для осаждения шламов) представляют собой соединения, синтезированные на основе метакриловой кислоты, с молекулярной массой  $(3—7)10^6$ . «Комета» выпускается промышленностью в виде геля с концентрацией основного вещества 30—35%, а «Метас» — в гранулах. Эти флокулянты используются в технологическом процессе в виде 0,05%-ного раствора, для приготовления которого применяются имеющиеся на фабриках станции растворения полиакриламида.

Исследования [118] по фильтрованию флотоконцентрата ЦОФ «Чумаковская» с добавлением «Кометы» и «Метаса» не дали положительных результатов. Имеются данные [119] по исследованию применения «Метаса» для интенсификации фильтрования карагандинских углей. Указывается, что при расходе реагента в количестве 20 г/т флотоконцентрата может быть достигнуто повышение производительности в 4,6 раза.

Однако при использовании «Метаса» в промышленных условиях для интенсификации фильтрования тех же карагандинских углей на ЦОФ «Карагандинская» производительность вакуумфильтров увеличилась только на 25 % (расход «Метаса» составлял 40 г/т флотоконцентрата, концентрация раствора 0,05%).

Флокулянт «Комета» и «Метас» пока не получили широкого промышленного использования для интенсификации фильтрования угольных флотоконцентратов.

Интенсификация обезвоживания антрацитовых шламов с помощью анионных полимеров оказалась малоэффективной, так как поверхность антрацитовых частиц обладает слабым молекулярным взаимодействием с водой (угол смачивания антрацита равен  $73^\circ$ ) и не имеет плотной гидратной оболочки, необходимой для закрепления анионного полимера. Большой эффект достигается при использовании катионактивного полимера — полиэтиленimina (ПЭИ). Так, при обезвоживании сгущенных антрацитовых шламов ГОФ им. Артема производственного объединения «Ростов-уголь»-на грохоте БКГОМ-2А с применением ПЭИ 0,05 %-ной концентрации с молекулярной массой  $5 \cdot 10^4$  в количестве 10 г/т влажность надрешетного продукта уменьшилась на 4,7 %, а содержание твердого в подрешетном продукте снизилось на 40 % (табл. 27) [119—121].

Водорастворимые высокомолекулярные полимеры широко применяются для интенсификации обезвоживания за рубежом.

В ЧССР на УОФ «1 Мая» в качестве реагента-интенсификатора фильтрования применяется праестол 2850 (ФРГ), представляющий собой флокулянт с молекулярной массой в несколько миллионов. Добавка его в количестве 10 г/т позволила повысить производительность вакуум-фильтров на 25 %.

На одной из углеобогатительных фабрик в Венгрии применение полимерных флокулянтов при фильтровании флотационных концентратов и отходов флотации дало возможность сократить потери угля со шламами и повысить производительность вакуум-фильтров. Результаты применения ПЭИ для интенсификации обезвоживания антрацитовых шламов на грохоте БКГОМ-2А

Т а б л и ц а 27

**Результаты применения ПЭИ для интенсификации обезвоживания антрацитовых шламов на грохоте БКГОМ-2А**

Показатели	ПЭИ		Показатели	ПЭИ	
	Без приме- ния ПЭИ	Расход ПЭИ 10 г/т		Без приме- ния ПЭИ	Расход ПЭИ 10 г/т
Исходный продукт:			Подрешетный продукт:		
содержание твер- дого, кг/м <sup>3</sup>	653	660	содержание твер- дого, кг/м <sup>3</sup>	242,0	145,0
зольность, %	27,3	27,8	зольность, %	34,8	31,9
Надрешетный продукт:			Степень обезвоживания, %	45,5	61,9
зольность, %	22,1	26,6			
влажность, %	17,8	13,1			

фильтров на 15—20% [122]. И в этом случае лучшим флокулянтом зарекомендовал себя праестол 2850.

В ФРГ в качестве реагента-интенсификатора применяется, в частности, седипур. Обработка раствором этого полимера питания вакуум-фильтра повысила, удельную производительность последнего с 155 до 270 кг/(м<sup>2</sup>\*ч) [123]. Фирма выпускает седипур различных марок и типов (анионактивный, катионактивный, неионогенный), предназначенный как для осаждения, так и для фильтрования минеральных суспензий при различных значениях рН среды.

Оптимальные результаты, интенсификации фильтрования были достигнуты при использовании смеси флокулянтов, состоящей из Уз катионактивного и  $\frac{2}{3}$  анионактивного полимеров. Обезвоживание угольного шлама производилось на ленточном фильтр-прессе между сетчатыми лентами при возрастающем давлении. Ширина ленты 2500 мм, скорость перемещения от 0,5 до 3 м/мин. В схеме обезвоживания предусматривались установки с регулируемым насосом для дозировки шлама и флокулянта, перемешивания шлама с флокулянтом, а также реактор для получения стабильных флокул, содержащих 50 % шлама и 50 % воды. Материал поступал в зону предварительного прессования, а затем в зону вторичного прессования для окончательного обезвоживания. При расходе смеси флокулянтов около 300 г/т производительность фильтра составила 8 т/ч, влажность осадка — 30 % и содержание твердого в фильтрате — 5—10 г/л

[124].

Производимые в Англии флокулянты магнафлок также предназначены для ускорения седиментации и фильтрования в разных средах (нейтральной, щелочной и кислой). Эти реагенты применяются и очень небольших количествах, так как, имея высокое сродство к поверхности твердых частиц, они почти полностью адсорбируются ею.

В США исследованы флокулянты сепаран, крахмал, гуар. Наиболее эффективными из них при фильтровании оказался сепаран. Однако было отмечено, что его применение привело к повышению влажности осадка на 2%. В другой работе показано, что применение флокулянтов увеличило производительность фильтров в 6—7 раз [125].

На углеобогатительной фабрике «Асибецу» (Япония) для улучшения фильтрования тонкого угольного шлама (80—90% — 44 мкм) добавляют 30—60 г/т 0,2 %-ного раствора высокомолекулярных флокулянтов, что позволяет увеличить производительность вакуум-фильтров на 30 % и снизить влажность осадка с 27 до 24 %, т. е. на 3% [125].

Более трудной фильтруемостью по сравнению с фильтруемостью флотоконцентрата обладают отходы флотации в связи с тем, что они содержат большое количество тонких илистых частиц (67—90 % — 0,06 мм) и от 61 до 92 % глинистого вещества. Поэтому эффективность фильтрования<sup>1</sup> таких тонких шламов очень мала [2]. Для интенсификации этого процесса проведен ряд исследований как в СССР, так и за рубежом, которыми установлено, что определенный эффект достигается при использовании различных полимеров. Обезвоживание отходов флотации осуществляется обычно по следующей схеме: предварительное сгущение— последующее фильтрование под вакуумом, либо под давлением или центробежно-флокуляционным методом.

Наиболее перспективным является фильтрование отходов флотации под давлением на фильтр-прессах с применением флокулянтов. Исследованиями установлено, что наиболее эффективно обезвоживание сгущенных отходов (500 кг/м<sup>3</sup>) фильтрованием под давлением с применением ПАА в количестве 50—100 г/т [3].

В промышленных условиях ГОФ «Тайбинская» при обезвоживании на автоматическом фильтр-прессе ФПАКМ-25-45у отходов флотации, сгущенных до 320 (400) кг/м<sup>3</sup> и содержащих до 60 % частиц — 0,074 мм, с добавкой ПАА в количестве 400 г/т удельная производительность фильтра составляла 0,088 т/(м<sup>2</sup>·ч), т. е. в 1,5 раза больше, чем без применения ПАА. Влажность осадка понизилась на 2 %, значительно уменьшилось содержание твердых частиц в фильтрате — до 5 кг/м<sup>3</sup>.

Фильтрование отходов флотации, сгущенных до 120 г/л, при расходе ПАА более 500 г/т на вакуум-фильтре ОФ Донецкого КХЗ позволило получить осадок влажностью 30—35 % при удельной производительности 0,002 т/(м<sup>2</sup>·ч). На ОФ Запорожского КХЗ при фильтровании отходов, сгущенных с добавкой ПАА до 150 т/л твердого, удельная производительность вакуум-фильтра, в зависимости от крупности частиц, составляла 0,028 и 0,15 т/(м<sup>2</sup>·ч), влажность осадка — 27—32 %.

На ОФ № 2 Макеевского коксохимического завода испытывался новый метод обезвоживания отходов флотации (сгущенных до 150 г/л с помощью ПАА) путем их смешивания с отходами отсадочной машины мелкого угля, обработанных ПАА 0,1 %-ной концентрации. Соотношение отходов флотации и отсадки составляло 1:4, расход ПАА — около 300 г/т отходов флотации. Полученная смесь обезвоживалась на ленточном фильтре и в дренажном бункере в течение 20 мин. При этом влажность смеси составляла 18—20%, содержание твердого в фильтрате и дренированной воде — 5 г/л.

В данном случае ПАА является не только флокулянтом, но и адгезионным агентом, т. е. при обработке ПАА поверхности гравитационных отходов были созданы условия для последующей адгезии на ней более тонких частиц [126].

Использование ПАА на Криворожской, Дуванской и других фабриках для флокуляции отходов флотации, обезвоживаемых на ленточных вакуум-фильтрах типа ЛУ-42-0,5-81 с поверхностью фильтрования 4 м<sup>2</sup>, в количествах 40—60 г/т позволило увеличить производительность фильтров до 4,4(5,6) т/ч при влажности осадка 18—21 % [125].

Обезвоживание отходов флотации за рубежом характеризуется примерно следующими данными. В США (штат Пенсильвания) при фильтровании отходов флотации с применением полимера-аэро-флока 550 в количестве 420—450 г/т удельная производительность вакуум-фильтра составила 0,11—0,13 т/(м<sup>2</sup>·ч), влажность осадка — 35 %.

Во Франции на фабриках «Пижо» и «Курье» при обезвоживании отходов флотации, содержащих соответственно 56,3 и 79,9 % частиц — 0,05 мм, сгущенных до 320 и 250 г/л с применением флокулянта в количестве 650 и 800 г/т, удельная производительность вакуум-фильтров составляла 0,15 и 0,06 т/(м<sup>2</sup>·ч). Влажность осадка на фабрике «Курье» была на 3,7 % выше, чем на фабрике «Пижо».

Кроме дисковых вакуум-фильтров, для фильтрования отходов флотации во Франции используются барабанные вакуумные фильтры. В табл. 28 приведены результаты работы дисковых и барабанных вакуум-фильтров, однако они не являются сравнимыми, так как на барабанный фильтр поступали отходы лучшего гранулометрического состава (класс 0—0,075 мм составлял только 20,6 %, а класс +0,5 мм — 21,4 %) [127].

За рубежом полимеры (сепаран, седикур и праестол) применяются при обезвоживании отходов под давлением на фильтр-прессах. Весьма распространены ручные или полуавтоматические фильтр-прессы. При обезвоживании сгущенных отходов флотации до 300 (500) кг/м<sup>3</sup> и содержании в них тонких частиц (—0,06 мм) около 72,5—97,5% удельная производительность фильтр-пресса составляет 0,008 т/(м<sup>2</sup>·ч). Фильтрат практически не содержит твердых частиц.

Например, на французской фабрике «Вандель-3» отходы флотации, содержащие 99,2% частиц +0,1 мм и сгущенные до 448,1 г/л, обезвоживаются на фильтр-прессе. Удельная производительность его 0,135 т/(м<sup>2</sup>·ч), влажность осадка 27,3% при практически чистом фильтрате [127]. В последние годы в Советском Союзе результаты обезвоживания отходов флотации на вакуум-фильтрах с применением флокулянтов.

Т а б л и ц а 28

**Результаты обезвоживания отходов флотации на вакуум-фильтрах с применением флокулянтов**

Показатели	Типы фильтров		
	Дисковый „Ведаг“		Барабанный „Файнк“
Поверхность фильтрования, м <sup>2</sup>	325	60	55
Содержание твердого в питании, г/л	613	500—600	600
Гранулометрический состав питания, %:			
+0,5 мм	2,8	12,1	21,4
0,5—0,3 мм	3,1	16,4	17,8
0,3—0,1 мм	8,6	19,1	32,0
0,1—0,075 мм	4,0	5,0	8,2
—0,075 мм	81,5	47,4	20,6
Удельная производительность т/(м <sup>2</sup> ·ч)	0,034	0,117—0,133	0,273—0,282
Влажность осадка, %	30	28—29	18—20
Содержание твердого в фильтрате, г/л	85	30—35	1—3
Расход флокулянта, г/л	3 (сепаран)	1000 (крахмал) 750 (натронный щелок)	50 (сепаран) 6500 (известь)

Союзе и за рубежом применяется центробежно-флокуляционный метод обработки отходов флотации и илистых шламов. Этот метод основан на совместном использовании процессов флокуляции с применением флокулянтов и осаждения флокул в центробежном поле; его использование позволяет получать как транспортабельные осадки, так и практически чистую оборотную воду, что создает возможность замыкания водно-шламового цикла на обогатительных фабриках.

При обработке отходов флотации центробежно-флокуляционным методом требуется избыток полимеров, необходимый для восстановления флокул, разрушенных динамическими воздействиями в роторе центрифуги. Для этого метода обработки наиболее пригодны слабо диссоциирующие в растворе флокулянты с большой молекулярной массой (негидролизированный ПАА и особенно — полиоксиэтилен).

Обработка отходов флотации центробежно-флокуляционным методом проверена в промышленных условиях на ЦОФ «Дзержинская», «Октябрьская», «Добропольская» и др. Применение этого метода позволяет снизить содержание твердого в фугате центрифуг с 55(120) до 2(4) г/л при среднем расходе ПАА до 250 г/т. Осадки, получаемые в центрифугах, присоединяются к отходам и направляются в отвалы [25].

За рубежом обработка отходов флотации центробежно-флокуляционным методом осуществляется в ФРГ на углеобогатительных фабриках шахт «Вестенде», «Фридрих Тиссен 2/5» и «Лоберг». В качестве флокулянтов применяется праестол 2700 и 2850 в количестве 300—770 г/т твердых отходов в зависимости от их гранулометрического состава. С повышением количества тонко дисперсных частиц увеличивается расход флокулянта. Концентрация флокулянта колеблется в пределах 0,08—0,1%. Обезвоженные в центрифугах отходы флотации смешиваются с отходами отсадочных машин и затем эта смесь используется для пневмозакладки выработанного пространства в шахтах. Содержание твердых частиц в фугате центрифуг составляло от 2 до 10 г/л. Расход свежей воды на фабриках после применения центробежно-флокуляционного обезвоживания отходов флотации значительно уменьшился (на 65—70 %) за счет использования чистых фугатов центрифуг [127].

Применение флокулянта праестол 2700 на обогатительной фабрике при шахте «Надо» (ФРГ) при центробежном обезвоживании отходов флотации и небогатенных шламов позволило достигнуть хороших результатов как по снижению влажности осадка, так и по получению практически чистого слива [128].

В США метод Центробежно-флокуляционного обезвоживания отходов флотации применяется на фабриках Западной

Виргинии при шахтах «Статсберн» № 10 и «Коперстон». При обработке тонкодисперсных отходов флотации, содержащих около 90—95 % частиц —0,043 мм зольностью 85 % и 50—75 % частиц зольностью 70—75%, получались транспортабельные осадки и практически чистый фугат (1 г/л) [127].

### 3. ОБЕЗВОЖИВАНИЕ УГОЛЬНОЙ МЕЛОЧИ С ДОБАВКОЙ ПОЛИОКСИЭТИЛЕНА

Весьма эффективным для интенсификации, обезвоживания отходов флотации, по сравнению с ПАА, является ПОЭ как при фильтровании, так и при центробежно-флокуляционном методе обезвоживания [129].

В 1957—1960 гг. в США было организовано производство полиокса — синтетического неионогенного полимера, который используется для повышения эффективности фильтрования и осаждения мелких частиц в горной и химической промышленности.

Полиоксиэтилен в условиях СССР является новым полимером, технология получения которого может быть уточнена для различных предприятий в зависимости от вида катализатора, на котором этот полимер получен, и от использования в процессе его синтеза или растворения стабилизаторов. Образцы полимера, полученные при различных условиях, подвергались исследованию по определению эффективности их действия на фильтрование. Изучалось также влияние концентрации раствора полимера на процесс фильтрования.

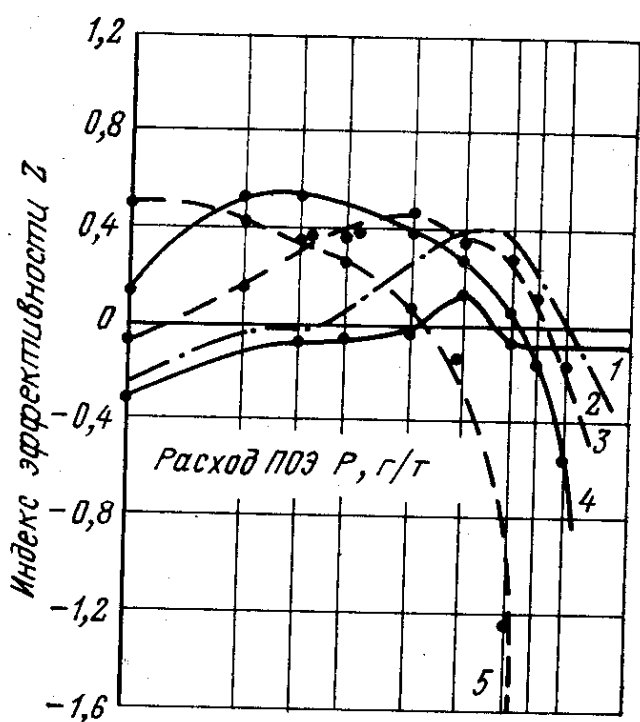


Рис. 41. Зависимость индекса эффективности при фильтровании от расхода ПОЭ разной степени полимеризации:

1—5 — ПОЭ с молекулярной массой соответственно  $6,5 \cdot 10^3$ ,  $2,9 \cdot 10^5$ ,  $6 \cdot 10^5$ ,  $2 \cdot 10^6$ ,  $10 \cdot 10^6$ .

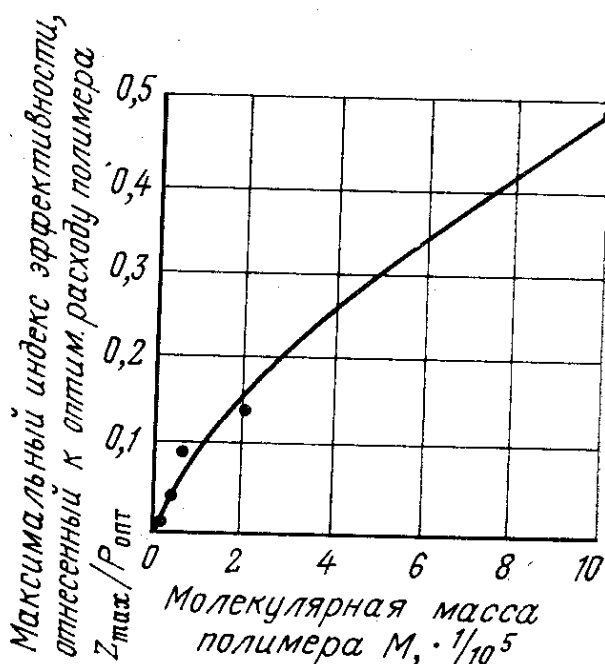


Рис. 42. Зависимость максимального индекса эффективности при фильтровании, отнесенного к оптимальному расходу полимера ПОЭ  $\left(\frac{Z_{\max}}{P_{\text{опт}}}\right)$ , от его молекулярной массы

Деструкция макромолекул ПОЭ, наблюдаемая в растворе, может быть вызвана солнечным светом, ультрафиолетовыми лучами, механическим воздействием (ультразвук, перемешивание), присутствием некоторых солей. Поэтому вопросы способа приготовления раствора, влияния солей и других факторов являлись предметом специального изучения [130—135].

Исследованию подвергались образцы ПОЭ, которые представляли полимер различной молекулярной массы, полученный на следующих катализаторах: каталитическом комплексе триизобутил-алюминий-диметилглиоксид (ТИБА-ДМГО), амид кальция (АК) и амидалкоголята кальция (АКК).

Результаты интенсификации фильтрования флотоконцентрата ЦОФ «Чумаковская» с использованием образцов ПОЭ различной степени полимеризации, синтезированных на каталитическом комплексе ТИБА-ДМГО (рис. 41), свидетельствуют о существенной роли степени полимеризации ПОЭ. Зависимость индекса эффективности различных образцов ПОЭ от их ММ показывает, что образцы более низкой ММ ( $6,5 \cdot 10^3$ ;  $2,9 \cdot 10^6$ ) интенсифицируют процесс обезвоживания только при высоких расходах (300—400 г/т). Снижение расхода реагента (менее 50 г/т) приводит к отрицательным значениям  $Z$ , что указывает на ухудшение результатов фильтрования по суммарным показателям.

Образцы. ПОЭ с большой ММ ( $2 \cdot 10^6$  и  $10 \cdot 10^6$ ) интенсифицируют процесс при небольших расходах реагента — соответственно 5 и 1 г/т; повышение расхода (300 и 50 г/т) приводит к резкому ухудшению результатов фильтрования.

Таким образом, для каждого из образцов ПОЭ, полученных на катализаторе ТИБА-ДМГО, имеется максимальное значение  $2$ , которое соответствует определенному оптимальному расходу  $\{P_{opt}\}$ . Чем выше молекулярная масса образца, тем- меньшее количество его требуется для получения  $2_{\text{тах}}$ .

На рис. 42 показана зависимость отнесенная к соответствующему ей значению  $P_{opt}$ , от молекулярной массы этих образцов ПОЭ, которая также свидетельствует о большой роли степени полимеризации ПОЭ при интенсификации фильтрования угольной мелочи.

Сравнение результатов фильтрования флотоконцентрата ЦОФ «Чумаковская» с применением образцов ПОЭ, синтезированных на АК и ААК, выявляет, что более эффективными являются образцы, полученные на катализаторе ТИБА-ДМГО. Однако эти образцы получались в виде крупных плотных кусков и обладали существенным недостатком — трудной растворимостью. Образцы ПОЭ, синтезированные на катализаторах АК и ААК, были получены в порошкообразном виде и потому являлись более удобными для применения в промышленности.

Исследования образцов ПОЭ, полученных на катализаторе АК, показали, что для них при фильтровании также прослеживается четкая зависимость  $P_{opt}$  от молекулярной массы полимера, однако эффективность этих образцов ПОЭ более низкая, чем эффективность образцов, полученных на катализаторе ААК-

Из образцов ПОЭ, синтезированных на катализаторе ААК, особенно активны образцы полимера с ММ  $\approx (3-4) \cdot 10^6$ . Использование более высокомолекулярного ПОЭ [ММ =  $(5-7) \cdot 10^6$ ] способствует большему снижению удельного сопротивления осадка (высокая структурообразующая способность), однако при этом несколько выше влажность осадка, чем при действии образцов ММ  $\approx (3-4) \cdot 10^6$  и поэтому значение  $2_{\text{тах}}$  ниже. Отмеченное увеличение влажности осадка, очевидно, связано с переходом от монослойной адсорбции к полислойной, вызывающей повышение степени гидратированности поверхности угольных частиц. Как указывалось выше, по-видимому, для макромолекул полимера высокой ММ такой переход осуществляется при более низкой концентрации и происходит не постепенно, а в очень узком интервале концентрации.

Таким образом, результаты исследований показывают, что наиболее целесообразным является применение ПОЭ, синтезированного на катализаторе ААК. Молекулярная масса полимера должна быть в пределах  $(3-4) \cdot 10^6$ .

Вязкость водных растворов ПОЭ, как правило, ниже вязкости, определенной для растворов ПОЭ в бензоле, что является свидетельством разрыва цепочек молекул в водной фазе. Считают, что деструкция макромолекул ПОЭ протекает по свободнорадикальному механизму, связана с присутствием в водном растворе ПОЭ небольших количеств гидроперекиси водорода или родственных ей соединений.

При распаде молекул по радикальноцепному механизму разрывается связь  $-C-C-$  и полученные свободные радикалы образуют формальдегид и этилен. Если происходит изомеризация радикалов, выделяются такие соединения, как этан, ацетальдегид, спирты, эфиры и ряд других более тяжелых продуктов.

Для предотвращения деструкции полимера в процессе его синтеза или растворения можно вводить различные соединения, являющиеся стабилизаторами макромолекулярной цепочки. При растворении ПОЭ в качестве стабилизаторов были испытаны четыре продукта: дитиоидиэтилкарбомат, изопропиловый спирт (ИС), меркаптобензотиазол (МБИ), уротропин и мочевины (У—Т).

Исследовались образцы ПОЭ с ММ, равной  $3,5 \cdot 10^6$ ;  $4,4 \cdot 10^6$ ;  $5,3 \cdot 10^6$ , синтезированные на катализаторе ААК. Вязкость водных растворов этих образцов была значительно ниже, чем в бензоле, что подтверждало деструкцию полимера при растворении в воде, причем более заметную для образцов ПОЭ с ММ  $\approx 4,4 \cdot 10^6$ . Стабилизаторы вводились в воду в количестве 2 % массы ПОЭ до растворения в ней полимера. Стабилизирующее действие этих продуктов определялось по сравнительным результатам фильтрования флотоконцентрата ЦОФ «Чумаковская» с добавкой различной концентрации стабилизированного и нестабилизированного полиоксиэтилена.

Результаты исследований свидетельствовали о том, что из испытанных стабилизаторов лучшими можно считать изопропиловый спирт и МБИ, введение которых привело к повышению эффективности действия всех образцов ПОЭ и особенно с большей ММ ( $4,4 \cdot 10^6$  и  $5,3 \cdot 10^6$ ).

Стабилизация МБИ непосредственно в процессе синтеза образца ПОЭ, полученного на катализаторе ААК с ММ =  $2,8 \cdot 10^6$ , показала, что в этом случае может быть несколько повышена эффективность реагента ( $2=0,48$ ) по сравнению с эффективностью нестабилизированных образцов ( $2=0,46$ ), близких по величине ММ.

Таким образом, стабилизацию ПОЭ можно считать целесообразной, особенно учитывая, что в промышленных условиях появляются дополнительные факторы (контакт с железным оборудованием и др.) отрицательно сказывающиеся на эффективности действия полимера.

Для сопоставления влияния механических и световых воздействий проводилось изучение деструкции ПОЭ, ПАА и некоторых других полимеров путем ультразвукового (частота 15 кГц и интенсивность 50 Вт/см<sup>2</sup>) и ультрафиолетового (ртутно-кварцевая лампа со световым потоком 4200 м) облучения 0,05 %-ных растворов. В результате максимальной продолжительности облучения (20 мин) степень деструкции ПОЭ и ПАА оказалась практически одинаковой (75—80%); более устойчивы при ультразвуковом облучении были флокулянты «Метас» и «Комета» (около 20 %),

а у полимеров седипур и праестол степень деструкции составляла всего лишь около 10 %, по-видимому, вследствие

присутствия в них стабилизирующих добавок. При облучении ультрафиолетовыми лучами сохраняется та же последовательность в поведении полимеров, за исключением «Кометы», которая разрушает почти полностью.

Флокулирующая активность полимеров ПОЭ и ПАА после их глубокой деструкции значительно снижается [135].

Значительное разрушение флокулянтов достигается применением радиационного способа. Вязкость растворов флокулянтов ПОЭ, ПАА после облучения снижалась до вязкости воды.

В результате хранения твердого полимера в течение года при комнатной температуре даже в отсутствие световых воздействий происходит разрыв цепей полимера, и, как следствие, снижение средней ММ (табл. 29). Причем, чем выше ММ, тем в большей степени происходит ее изменение в процессе старения [136].

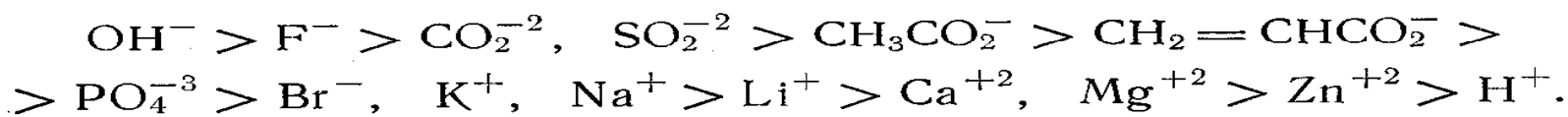
Т а б л и ц а 29

Изменение ММ образцов ПОЭ до и после старения

Молекулярная масса ММ		Изменение ММ, %
до хранения, $10^6$	после хранения, $10^6$	
1,2	0,9	25,0
2,3	1,7	26,1
3,5	2,4	31,4
5,1	3,2	37,2

Изменения ММ ПОЭ оказывают существенное влияние на эффективность его действия при фильтровании. Поэтому целесообразно предварительно перед использованием усреднить фракционный состав ПОЭ по молекулярным массам.

Известно, что присутствие солей в водных растворах ПОЭ вызывает уменьшение вязкости последних вследствие разрушения молекул полимера. По деструктирующему действию на молекулы ПОЭ в водном растворе анионы и катионы располагаются в следующем порядке:



И. А. Якубовичем и другими исследователями установлено, что процесс деструкции макромолекул ПОЭ в водных растворах ускоряют также  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , причем максимальное влияние оказывают  $\text{Fe}^{+2}$  и  $\text{Fe}^{+3}$ . Так, хранение 1 %-ного раствора ПОЭ в течение 24 ч в колбе с добавлением около 20 мг/л ионов железа  $\text{Fe}^{+2}$  привело к снижению ММ полимера почти в 2 раза [133].

141

### Влияние концентрации растворов ПОЭ на его эффективность при фильтровании

Концентрация растворов полимеров, применяемых в промышленных условиях, обычно не превышает 0,1 %. Чаще всего используют растворы 0,05% -ной концентрации, которые получают путем разбавления водой первоначально получаемых 1—2 %-ных растворов. Применение сильно разбавленных растворов флокулянтов связано со способностью полимерных молекул образовывать даже в области достаточно низкой концентрации молекулярные ассоциаты. Считается, что статистически более вероятен случай, когда связанные между собой вначале в двух или

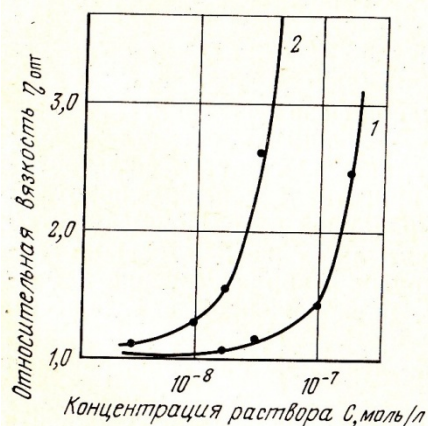


Рис. 43. Зависимость относительной вязкости водного раствора ПОЭ от его концентрации:

1 — для образца с  $\text{ММ} = 2 \cdot 10^6$ ; 2 — для образца с  $\text{ММ} = 10 \cdot 10^6$

трех точках две макромолекулы полимера будут образовывать новые связи, причем благодаря этому процессу молекулы должны оставаться неразобщенными в течение длительного времени. В результате последовательного повышения концентрации при некоторых ее значениях следует предвидеть наличие достаточно резкого перехода от состояния относительно равномерного распределения молекул полимера в растворе к системе распределения ассоциатов этих молекул. Указанный переход к ассоциатам макромолекул для ПОЭ можно наблюдать путем измерения вязкости водных растворов разной концентрации.

На рис. 43 показана зависимость относительной вязкости  $\eta_{\text{отн}}$  (измеряемой отношением скорости истечения раствора к скорости истечения растворителя) от концентраций водных растворов двух образцов ПОЭ с ММ, равной  $2 \cdot 10^6$  и  $10 \cdot 10^6$ .

Относительная вязкость первого образца ( $MM=2 \cdot 10^6$ ) резко увеличивается при концентрации более  $2,5 \cdot 10^{-7}$  моль/л (или 0,05 %), а второго ( $MM = 10 \cdot 10^6$ ) — при концентрации более  $5 \cdot 10^{-8}$  моль/л (или 0,02 %), что, по-видимому, приводит к образованию молекулярных ассоциатов. Наличие их в растворе будет снижать эффективность действия полимера даже при дальнейшем разбавлении с учетом длительного времени релаксации.

Проверка влияния концентрации растворов этих образцов ПОЭ на результаты действия полимера при фильтровании флотоконцентрата ЦОФ «Чумаковская» (расход полимера постоянный, равный 5 г/т) показала, что оптимальная эффективность действия образца ПОЭ с  $MM = 2 \cdot 10^6$  действительно соответствует первоначальной концентрации раствора 0,05 %, образца с  $MM = 10 \cdot 10^6$  — 0,02—0,03%, что подтверждает полученные выше зависимости.

Таким образом, для ПОЭ средней молекулярной массы  $(2—3) \cdot 10^6$  оптимальной можно считать «рабочую» концентрацию раствора, подаваемого в суспензию, т. е. 0,05 %. Более высокомолекулярный ПОЭ следует разбавлять до концентрации 0,02 (0,03%).

Весьма существенное значение при использовании полимеров для интенсификации процессов обезвоживания имеет способ приготовления водного раствора.

Доказано, что даже в процессе осторожного растворения ПОЭ в воде происходит его частичная химическая деструкция и соответственно снижение флокулирующей способности [139].

Применение центробежных насосов для приготовления раствора ПАА приводит к его сильной механической деструкции и резкому уменьшению флокулирующей способности [138].

Процесс растворения полимеров проходит через обязательную стадию набухания, которая заключается в односторонней диффузии молекул растворителя, в полимер и выражается изменением объема и массы полимера вследствие поглощения им растворителя. Затем начинается процесс взаимной диффузии макромолекул полимера в растворитель и молекул растворителя в полимер. В растворитель в первую очередь будут переходить наиболее короткие цепи полимера, а макромолекулы с большей молекулярной массой будут находиться еще в стадии набухания. Поэтому при механическом перемешивании в первую очередь происходит разрыв молекул поверхностного слоя, достигшего определенной концентрации.

Процесс приготовления 0,05%-ного раствора может быть произведен в один или два приема, т. е. приготовление его с концентрацией 1 % и дальнейшее разбавление этого концентрированного раствора.

Изучение эффективности действия ПОЭ при фильтровании флотоконцентрата ЦОФ «Чумаковская» в зависимости от интенсивности перемешивания в процессе приготовления растворов ПОЭ в один прием осуществлялось при следующих условиях:

- вручную путем медленного и осторожного перемешивания предварительно набухавшего в течение суток полимера;

- в механической мешалке путем перемешивания в течение 10, 20 и 30 мин при первоначальной частоте вращения импеллера 1000 об/мин, а затем при 300 и 200 об/мин (окружная скорость  $V_{окр}$  равна 0,5; 0,15 и 0,1 м/с соответственно) до полного растворения полимера (в этом случае использован метод рекомендованный фирмой «Union Carbide»);

- перемешиванием в механической мешалке с частотой вращения импеллера 100, 200 и 1000 об/мин до полного растворения полимера (окружная скорость соответственно 0,05; 0,1 и 0,5 м/с);

- в механической мешалке с частотой вращения импеллера 100 об/мин при добавке стабилизатора МВИ.

Растворению подвергались образцы ПОЭ с  $MM$ , равной  $2 \cdot 10^6$  и  $2,5 \cdot 10^6$ , полученные на катализаторах ТИБО-ДМГО (первый) и ААК (второй). Растворы ПОЭ, приготовленные путем ручного перемешивания при расходе 5 г/т флотоконцентрата, дают возможность уменьшить удельное сопротивление осадка в 3 раза и снизить влажность осадка на 4,8—5,3%. Механическое перемешивание во всех случаях значительно снижает эффективность действия полимера. Следует отметить, что порошкообразный образец ПОЭ растворяется гораздо быстрее кускового образца, например, при частоте вращения импеллера 200 об/мин первый образец растворялся за 1,5 ч, второй — за 45 мин. Приготовление раствора путем перемешивания при 100 и 200 об/мин ( $V_{окр}$  равна 0,05 и 0,1 м/с соответственно) дает возможность получить относительно лучшие результаты при фильтровании, чем в случае растворения полимера при перемешивании с переменным числом оборотов. Увеличение числа оборотов не влияет на общее время полного растворения ПОЭ. Введение стабилизатора улучшает эффективность действия ПОЭ.

Таким образом, из числа испытанных режимов механического перемешивания растворов ПОЭ приемлемым явился режим при окружной скорости не более 0,05—0,1 м/с. Целесообразна добавка стабилизатора, который увеличивает устойчивость макромолекул против механического воздействия.

Приготовление раствора ПОЭ в два приема также требует ограничения окружной скорости. Так, при получении 1 %-ного раствора с увеличением окружной скорости время растворения сокращается, но снижается  $MM$ , что влияет на активность действия ПОЭ.

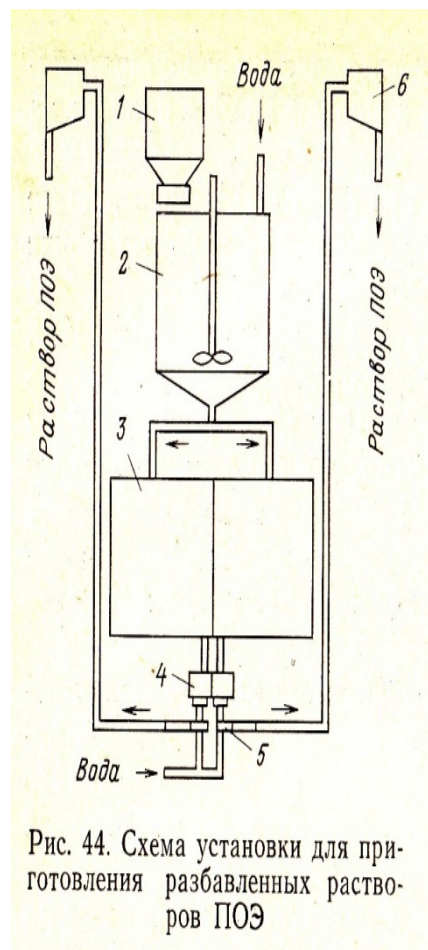


Рис. 44. Схема установки для приготовления разбавленных растворов ПОЭ

Применение пропеллерной мешалки для разбавления концентрированного раствора ПОЭ является не всегда эффективным, так как происходит наматывание сгустков и нитей на вал и лопасти мешалки, что снижает эффективность растворения.

Для дальнейшего улучшения растворения ПОЭ и получения разбавленного раствора 0,05%-ной концентрации был предложен гидроэлеватор, который позволял за счет энергии водной струи осуществлять непрерывный процесс вытягивания концентрированного раствора ПОЭ в струи и почти мгновенного перемешивания его в турбулентном потоке. Интенсивная диффузия молекул воды в полимер вследствие большой поверхности контакта и достаточно высокого градиента концентраций способствует равномерному разбавлению полимера.

В результате исследований были определены зависимости скорости струи и остаточного давления в приемной камере от давления воды при оптимальных геометрических параметрах гидроэлеватора. Заданное количество концентрированного раствора полимера ( $0,2 \text{ м}^3/\text{ч}$ ) полностью инжектируется при противодавлении перед диффузором до  $10^5 \text{ Па}$  избыточных. В этом случае расход рабочей воды составляет  $2\text{—}2,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ , что соответствует  $0,1\text{—}0,05\%$ -ной концентрации готового раствора ПОЭ.

Конструкция гидроэлеватора была положена в основу промышленной установки для приготовления и подачи ПОЭ в процесс на ЦОФ «Березовская» [236, 237].

Сравнительные испытания по растворению ПОЭ, проведенные на типовой установке с центробежными насосами и на установке с использованием гидроэлеватора, подтверждают преимущество последней. Так, при подаче на вакуум-фильтры раствора ПОЭ, полученного с применением гидроэлеватора, производительность вакуум-фильтра ДУ-102-2,5 составляла  $10,3 \text{ т/ч}$ , а концентрация твердого в фильтрате —  $32 \text{ г/л}$ , в то время, как при том же расходе ПОЭ ( $20 \text{ г/т}$  флотоконцентрата), но при подготовке раствора на установке с использованием центробежных насосов, производительность фильтра составляла только  $6,6 \text{ т/ч}$ , а концентрация твердого в фильтрате —  $90 \text{ г/л}$ .

Учитывая особенности ПОЭ и склонность этого полимера к деструкции, которая приводит к снижению его флокулирующей активности, необходимо принимать соответствующие меры перед его использованием с целью максимального сохранения активных свойств [246].

В то же время способность ПОЭ к деструкции является весьма благоприятным фактором при попадании его остаточных количеств в оборотную воду, используемую в технологических процессах обогатительных фабрик.

### Интенсификация обезвоживания в промышленных условиях

Промышленная проверка и внедрение физико-химического метода интенсификации обезвоживания мелкого угля с применением ПОЭ проводились на ряде обогатительных фабрик («Чумаковская», «Березовская» и др.) [214, 250—253]. Вначале промышленные испытания осуществлялись на одном вакуум-фильтре, в результате чего были разработаны технологические условия применения полимеров — оптимальный расход и место подачи полимера, число оборотов диска вакуум-фильтра. При этом были получены положительные результаты: производительность вакуум-фильтра «Украина-80» (ЦОФ «Чумаковская») увеличилась практически в 2 раза при использовании высокомолекулярного образца ПОЭ с  $\text{ММ}=10 \cdot 10^6$  в количестве  $10\text{—}15 \text{ г/т}$ . При этом количество твердого в фильтрате снизилось с  $66$  до  $32 \text{ г/л}$ . Достижение аналогичных показателей с применением полимера меньшей ММ ( $3,5 \cdot 10^6$ ) потребовало увеличения его расхода почти в 2 раза.

Для определения влияния частоты вращения дисков фильтра на эффективность действия ПОЭ частота вращения была увеличена с  $50$  до  $65 \text{ об/ч}$ . Производительность фильтра при этом без использования полимера возросла на  $9,5\%$ , а с подачей ПОЭ с  $\text{ММ} = 4,5 \cdot 10^6$  увеличилась практически вдвое, хотя расход полимера составил только  $25\text{—}30 \text{ г/т}$ . Влажность осадка при работе фильтра с увеличенным числом оборотов снизить не удалось, вероятно, в результате слишком небольшого изменения частоты вращения дисков и возрастания толщины осадка.

Перевод всех вакуум-фильтров «Украина-80» на работу с добавкой ПОЭ показал, что при расходе  $20 \text{ г/т}$  производительность фильтров увеличилась в среднем на  $46\%$ , количество твердого в фильтрате уменьшилось в 2 раза. Влажность осадка по приведенной выше причине практически не изменилась. За время работы фильтров с реагентом в процессе флотации, куда поступал весь фильтрат с остаточным количеством ПОЭ, не наблюдалось излишнего пенообразования и других видимых нарушений технологического процесса.

Работы с ПОЭ проводились также с целью интенсификации обезвоживания флотационного концентрата на вакуум-фильтрах. Обезвоживанию подвергался труднофильтруемый материал с содержанием  $40\text{—}55\%$  класса  $0\text{—}0,05 \text{ мм}$ . Кроме того, сильное размокание компонентов водоугольной суспензии способствовало образованию прочной пены, наличие которой затрудняло фильтрование и приводило к колебаниям твердого в питании вакуум-фильтров с  $190$  до  $240 \text{ г/л}$  в течение смены. На этой фабрике процесс фильтрования лимитировал производительность всей

технологической цепочки.

На ЦОФ «Березовская» была создана специальная промышленная установка (рис.44) для приготовления и подачи раствора ПОЭ в процесс, разработанная в Кузбасском политехническом институте [132].

Порошок ПОЭ с помощью вибропитателя из бункера 1 поступал в контактный чан 2 емкостью 3 м<sup>3</sup>, где перемешивался в течение 3 ч при окружной скорости 1 м/с. Затем концентрированный раствор подавался самотеком в аккумулярующие баки 5, откуда 1 %-ный раствор ПОЭ через дозатор 4 инжестировался в гидроэлеватор 5, разбавлялся свежей водой до необходимой концентрации и через распределитель 6 подавался в процесс. Непрерывная дозировка и подача раствора ПОЭ без использования центробежных насосов обеспечили высокую эффективность его действия при флокуляции угольных частиц и интенсификации процесса фильтрования флотационного концентрата [102].

Испытывался порошкообразный ПОЭ, синтезированный на ААК с ММ = 3,2\*10<sup>6</sup>. Установлено, что в условиях ЦОФ «Березовская» оптимальным является расход ПОЭ около 16 г/т флотационного концентрата. При длительной работе фабрики с подачей ПОЭ на вакуум-фильтры двух секций производительность фильтров повысилась в 1,5—2 раза, влажность осадка стабильно снизилась на 2—3% и количество твердого в фильтрате сокращалось с 70(90) до 23(29) г/л. (табл. 31)

Т а б л и ц а 31

**Технологические показатели работы вакуум-фильтров ДУ-102 и «Украина-80» без подачи ПОЭ и с его подачей**

Вакуум-фильтр	Частота вращения дисков, об/ч	Расход ПОЭ, г/т	Влажность осадка, %	Производительность			Количество твердого в фильтрате, г/л
				т/ч	т/(м <sup>2</sup> ·ч)	%	
ДУ-102							
„	16	0	27,7	5,5	0,05	100	70—90
„	16	29	25,1	10,1	0,1	183	27
„	32	0	29,6	6,4	0,06	116	70—90
Украина-80	32	19	27,5	15,2	0,15	276	28
„	45	0	32,8	11,3	0,14	100	80—90
„	45	15	30,2	24,5	0,13	217	23
„	45	0	26,6	10,7	0,13	100	68—75
„	45	16	24,5	22,0	0,275	196	25
„	45	0	28,5	9,93	0,124	100	92
„	45	17	25,4	20,8	0,295	210	27
„	45	0	33,4	7,5	0,09	100	75—90
„	45	26	30,2	11,4	0,14	152	29

На гидрошахте «Заречная» при обезвоживании шламов на центрифуге НОГШ-1350 добавлялся ПОЭ в количестве 30 г/т твердого. Влажность осадка снизилась на 2—2,6 %.

## Глава IV

### ОБЕЗВОЖИВАНИЕ МЕЛКИХ РУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И КВАРЦА

#### 1. ОБЕЗВОЖИВАНИЕ МЕЛКИХ ЖЕЛЕЗНЫХ И МАРГАНЦЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Известны исследования по влиянию различных низкомолекулярных ПАВ и их смесей с другими реагентами на обезвоживание тонкоизмельчённого железорудного концентрата. Работы проводились на магнетитовом концентрате СевГОКа с удельной поверхностью 1850—1880 см<sup>2</sup>/г при содержании 93—95% класса 0—0,074 мм. На капроновой фильтровальной ткани арт. 1565 проводилось обезвоживание суспензии, содержащей 50—55 % твёрдого.

Исследовались добавки следующих веществ: ПАВ различных классов; продукты коксохимического производства (поглотительное масло, полимеры, пиридин, «второй» бензол); продукты перегонки нефти (трансформаторное масло, уайт-спирт), смеси ПАВ с продуктами коксохимического производства и переработки нефти; другие продукты (тринатрийфосфат, сульфитный щелок, концентрат дрожжевой твёрдый КДТ).

Для того, чтобы реагенты могли адсорбироваться на твёрдых частицах концентрата, принималась длительность контакта, равная 30 с [144].

Вначале изучалось действие добавок индивидуальных продуктов, а затем — смесей этих веществ и ПАВ на влажность магнетитового концентрата.

При обезвоживании с добавками ПАВ мелких продуктов обогащения железа, имеющих поверхность с иными, физико-химическими свойствами, чем уголь, наблюдаются, примерно, те же зависимости (табл. 32). Различие проявляется лишь в степени действия отдельных ПАВ и их расходах.

При обезвоживании углей реагенты алкамон ОС-2 и нафтенокс 20 являются реагентами малоэффективными, но они все-таки оказывают, некоторое действие. При обезвоживании руд эти реагенты оказались неэффективными. В этом случае, по-видимому, значительная роль принадлежит гидрофильным группам окиси этилена, которая входит в состав молекул указанных ПАВ. При этом в нафтеноксе число групп окиси этилена более 20, а в алкамоне ОС-2 — две, но расположены они в середине молекулы ПАВ. Такое строение молекул ПАВ не способствует улучшению процесса обезвоживания продуктов обогащения. На углях это менее заметно, чем при обезвоживании магнетитового концентрата.

Сравнительный анализ приведенных выше данных по влажности угольного и железорудного концентратов с добавками ряда интенсифицирующих веществ показывает идентичность полученных результатов.

Влияние добавок различных химических веществ на влажность железных концентратов

Вид веществ	Наименование веществ	Оптимальный расход веществ, г/т	Конечная влажность, %	Изменение влажности, %	
Анионактивные ПАВ	Смачиватель НБ	40	10,96	-1,1	
	Препарат ТМС	120	11,2	-0,7	
	Диспергатор НФ (Ж)	80	11,3	-0,5	
	Диспергатор НФ (Т)	60	11,2	-0,6	
	Диталон ОТ	100	10,2	-1,6	
	Препарат ТМС-2	120	11,1	-0,7	
	Сульфопон	100	9,3	-1,2	
Катионактивные ПАВ	ДНС (порошок)	20	9,5	-1,0	
	Алкамон ДС	40	10,1	-1,9	
	Алкамон ОС-2	30	12,8	+0,8	
	Препарат ДМ-2	100	9,2	-1,4	
	Ацетат амина ДБ	180	9,5	-1,0	
Неионогенные	ДБ	100	9,4	-2,4	
	Нафтенокс 16	40	11,0	-1,0	
	Нафтенокс 20	40	12,6	+0,8	
	Препарат ОС-20	90	11,3	-0,5	
	Оксанол ДЛ-12	40	8,7	-3,1	
	Синтанол ЦС-20	90	10,3	-1,5	
	Синтанол ДС-10	90	9,9	-1,7	
	Синтанол МЦ-10	90	10,3	-1,3	
	Синтанол ДТ-7	90	10,9	-0,7	
	Синтанокс 920	100	11,6	-0,3	
	Синтамид 5	80	10,9	-0,9	
	Продукты коксохимического производства	Поглотительное масло	500	10,6	-0,6
		Полимеры	400	10,5	-0,7
Пиридин		540	10,6	-0,6	
«Второй» бензол		3000	10,3	-0,9	
Продукты перегонки нефти		Трансформаторное масло	500	10,8	-0,5
	Уайт-спирит	450	10,7	-0,3	
Прочие химические вещества	Тринатрий фосфат	900	11,3	-0,1	
	Сульфитный щелок КДТ	100	12,5	+0,7	
	КДТ	500	11,4	-0,5	

Примечания. 1. Полученные результаты — средние значения из пяти определений.  
2. Знак минус обозначает снижение, знак плюс — увеличение влажности концентрата по сравнению с влажностью обезвоживания без добавки ПАВ.

Таким образом, добавки ПАВ при обезвоживании магнетитовых концентратов СевГОКа позволяют достичь такой их влажности (8,7—9,5%), которая может быть получена без использования ПАВ только в случае подачи пара на вакуум-фильтры.

Исследовалось также влияние ПАВ в смеси с другими продуктами на обезвоживание магнетитового концентрата (табл. 33).

**Влажность тонкоизмельченного железорудного концентрата при добавках смесей ПАВ с другими химическими продуктами**

Продукты	Поверхностно-активные вещества			
	НБ (АПАВ)	Алкамон ДС (НПАВ)	ДБ (НПАВ)	Препарат МЛ-52 (композиция ПАВ и электролитов)
Поглотительное масло	$\frac{7,6}{-2,9}$	$\frac{9,8}{-0,9}$	$\frac{11,4}{-0,2}$	$\frac{12,7}{+1,9}$
«Полимеры» коксохимического производства	$\frac{10,1}{-0,4}$	$\frac{10,8}{+0,1}$	$\frac{11,2}{-0,4}$	$\frac{10,8}{0}$
Пиридин	$\frac{8,7}{-1,8}$	$\frac{9,2}{-1,5}$	$\frac{11,9}{+0,3}$	$\frac{8,7}{-2,1}$
«Второй» бензол	$\frac{9,7}{-0,8}$	$\frac{10,6}{-0,1}$	$\frac{11,4}{-0,2}$	$\frac{10,1}{-0,7}$
Трансформаторное масло	$\frac{10,4}{-0,1}$	$\frac{10,3}{-0,4}$	$\frac{10}{-1,4}$	$\frac{10,5}{-0,3}$
Уайт-спирит	$\frac{8,6}{1,9}$	$\frac{9,6}{-1,1}$	—	$\frac{12,2}{+1,4}$

Примечание. В числителе — конечная влажность кека, в знаменателе — изменение влажности по сравнению с исходной.

Концентрация ПАВ соответствовала их оптимальным расходам, определенным в предыдущих опытах, а соотношение ПАВ и других реагентов составляло 1(1,5) : 3(4).

Исследования показали, что возможен подбор весьма эффективной смеси. Например, добавка смеси НБ с поглотительным маслом в процессе обезвоживания дает снижение влажности концентрата на 2,9 %, в то время как добавка только НБ — на 1,1 %.

Таким образом, интенсификация обезвоживания тонкоизмельченного железорудного концентрата возможна с помощью добавок ПАВ или их смесей с другими продуктами. При этом, в случае применения индивидуальных ПАВ предпочтение следует отдать катионактивным и неионогенным реагентам.

Было также детально изучено влияние на процесс фильтрования железных концентратов катионного собирателя АНП, являющегося смесью первичных и вторичных аминов с преобладанием первичных, отвечающих формуле  $C_{14}H_{29}NH_2HCl$ . Содержание их в АНП составляет около 80 %.

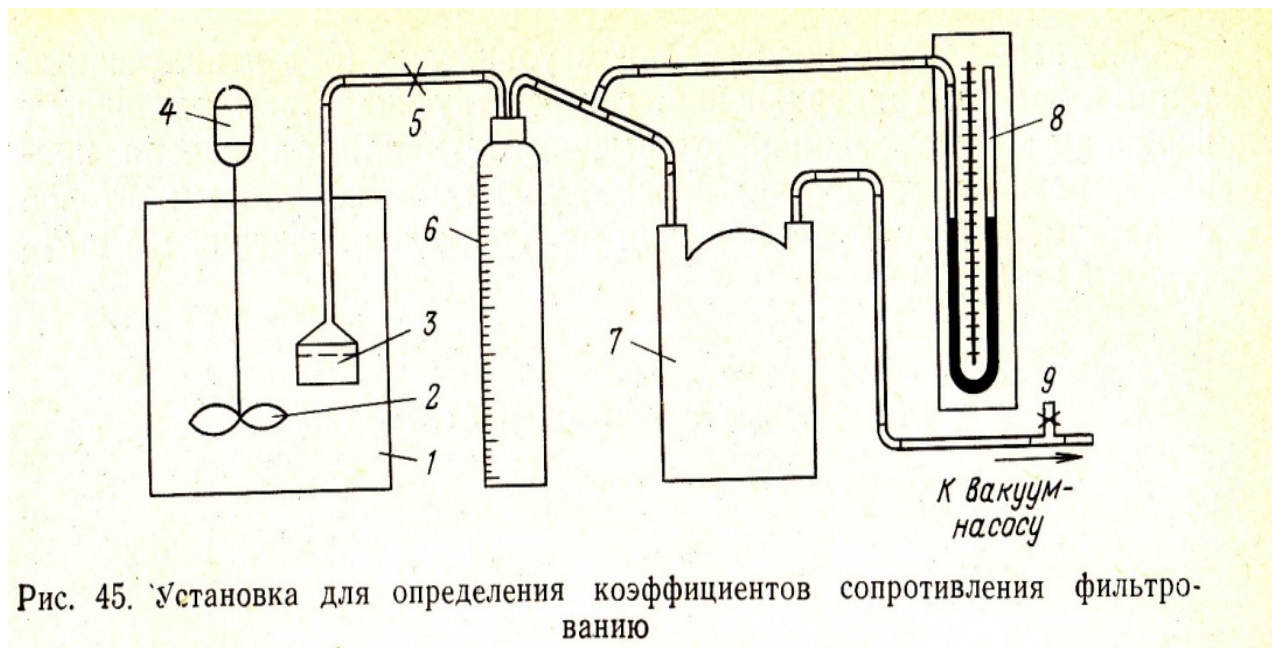


Рис. 45. Установка для определения коэффициентов сопротивления фильтрованию

АНП применяется для флотации железных руд. Изучалось использование его для интенсификации процесса фильтрования суспензий железных концентратов мокрой магнитной сепарации Качканарского горнообогатительного комбината [145].

Исследования по влиянию АНП на коэффициенты сопротивления фильтрованию проводились с помощью установки (рис 45) состоящей из сосуда 1, в который заливалась суспензия и во время фильтрования погружалась воронка 3 с фильтровальной тканью (фильтродиагональ). Воронка соединялась с мерным цилиндром 6 при помощи резиновой трубки с зажимом 5. Мерный цилиндр герметически закрывался пробкой и сообщался с буферной емкостью 7 создаваемая вакуум-насосом разность давлений измерялась манометром 8. Для регулирования давления использовался зажим 9. Однородность замкнутой суспензии в сосуде ; обеспечивалась мешалкой 2, приводимой в движение электродвигателем 4. После включения его при полностью открытом зажиме 9 включали вакуум-насос и устанавливали заданную разность давлений, которую и поддерживали во время опыта постоянной.

Коэффициенты сопротивления фильтрованию при различном отношении Г : Ж определялись по уравнению.

$$r_0 \frac{\delta}{2} \left( \frac{V}{S} \right)^2 + R_{\text{тк}} \left( \frac{V}{S} \right) - \Delta p \tau = 0, \quad (62)$$

где  $r_0$  — удельное сопротивление осадка,  $\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^4$ ;  $\delta$  — объем осадка на единицу фильтрата,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ ;  $V$  — объем фильтрата за время опыта,  $\text{м}^3$ ;  $S$  — поверхность фильтра,  $\text{м}^2$ ;  $R_{\text{тк}}$  — сопротивление ткани,  $\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^3$ ;  $\Delta p$  — разность давлений,  $\text{кПа}$ ;  $\tau$  — время фильтрования,  $\text{с}$ .

Приготавливалась суспензия из железного концентрата крупностью — 195 мкм и проводилось фильтрование при различных разностях давления, с добавкой и без добавки реагента. После добавки определенного количества АНП суспензию перемешивали в течение 3 мин, подключали вакуум-насос и, не прерывая процесса фильтрования, отмечали время от падения первой капли до получения 50, 100, 150 мл фильтрата.

Опытные данные подставляли в уравнение (62) и полученные таким образом три уравнения, соответствующие трем различным периодам фильтрования, которые отсчитывали от начала процесса, решали совместно: первое уравнение со вторым, второе с третьим. В результате решения находили два значения  $r_0 \delta$  и  $R_{\text{тк}}$  (табл. 34 и 35).

Таблица 34

Влияние добавки АНП и разности давлений на коэффициенты сопротивления фильтрованию суспензий при  $T:Ж=1:2$

Разность давлений, кПа	Среднее сопротивление		Разность давлений, кПа	Среднее сопротивление	
	осадка, $\times 10^8 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^4$	фильтровальной перегородки, $\times 10^8 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^3$		осадка, $\times 10^8 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^4$	фильтровальной перегородки, $\times 10^8 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^3$
Дистиллированная вода			Расход АНП 1 л/т		
79,9	10,21	1,66	79,9	3,68	0,96
66,6	9,61	1,55	66,6	3,33	0,90
53,3	7,90	1,66	53,3	3,68	0,79
Расход АНП 0,33 л/т			Расход АНП 1,33 л/т		
79,9	8,07	1,15	79,9	4,21	1,09
66,6	5,22	1,08	66,6	3,72	1,00
53,3	4,34	0,97	53,3	3,73	0,84
Расход АНП 0,66 л/т					
79,9	4,03	1,08			
66,6	3,82	0,99			
53,3	3,37	0,85			

Таблица 35

Влияние добавки АНП и разности давлений на коэффициенты сопротивления фильтрованию суспензий при  $T:Ж=1:3,5$

Разность давлений, кПа	Среднее сопротивление		Разность давлений, кПа	Среднее сопротивление	
	осадка, $\times 10^8 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^4$	фильтровальной перегородки, $\times 10^8 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^3$		осадка, $\times 10^8 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^4$	фильтровальной перегородки, $\times 10^8 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^3$
Дистиллированная вода			Расход АНП 1 л/т		
79,9	5,64	0,90	79,9	2,66	0,57
66,6	3,79	1,15	66,7	1,34	0,59
53,3	2,69	1,06	53,3	1,07	0,48
Расход АНП 0,5 л/т			Расход АНП 1,5 л/т		
79,9	2,66	0,60	79,9	2,66	0,55
66,6	1,55	0,62	66,6	1,39	0,57
53,3	1,07	0,59	53,3	1,06	0,47

Удельное сопротивление осадка несколько возрастало с увеличением длительности фильтрования, очевидно, из-за постепенного уплотнения его. Однако это увеличение удельного сопротивления, позволившее решать систему уравнений и определять отдельно сопротивление осадка и фильтровальной перегородки, было относительно невелико. Поэтому в табл. 34 и 35 для каждого режима приведены средние значения удельного сопротивления за весь процесс фильтрования.

Добавка ПАВ значительно уменьшает сопротивление фильтрованию как осадка, так и фильтровальной перегородки (табл. 34, 35). Относительное снижение этих величин (по сравнению с данными, полученными при фильтровании без добавки реагента) приведено в табл. 36 и 37. Из представленных данных явствует, что в исследованных условиях сопротивление фильтрованию применявшейся ткани играет весьма существенную роль в процессе. Одновременно было показано, что возможно понижение гидравлического сопротивления фильтровальных перегородок путем смачивания тканей гидрофобизирующим веществом.

Из практики работы фильтров известно, что в процессе длительной эксплуатации фильтровальных тканей по мере увеличения их гидравлического сопротивления повышается влажность осадков. Гидравлическое сопротивление фильтровальных перегородок оказывает большое влияние на производительность фильтров.

Т а б л и ц а 36.

**Уменьшение сопротивлений осадка и ткани в зависимости от расхода АНП при Т : Ж = 1 : 2**

Разность давлений, кПа	Расход катионного собирателя, л/т					
	0,66		1		1,33	
	Осадок	Ткань	Осадок	Ткань	Осадок	Ткань
79,9	2,53	1,54	2,78	1,73	2,43	1,52
66,6	2,51	1,56	2,88	1,72	2,58	1,53
53,3	2,34	1,96	2,14	2,10	2,12	1,97

Т а б л и ц а 37

**Уменьшение сопротивлений осадка и ткани в зависимости от расхода АНП при Т : Ж = 1 : 3,5**

Разность давлений, кПа	Расход катионного собирателя, л/т					
	0,5		1		1,5	
	Осадок	Ткань	Осадок	Ткань	Осадок	Ткань
79,9	2,12	1,50	2,12	1,58	2,12	1,63
66,6	2,45	1,85	2,83	1,95	2,73	2,02
53,3	2,52	1,80	2,52	2,17	2,52	2,26

В процессе фильтрования суспензий поры фильтровальных перегородок постепенно зарастают и закупориваются различными веществами в зависимости от физико-химических свойств фильтруемых суспензий. Так, при фильтровании щелочных цианистых суспензий происходит цементация отложений в порах фильтровальных перегородок. В результате цементации ткани становятся хрупкими и ломкими и быстро приходят в непригодное состояние. Цементирующие вещества прочно закрепляются на волокнах перегородок и не удаляются в процессе промывания тканей, проводимого с целью восстановления их проницаемости.

Практика работы промышленных фильтров показывает, что, если в начале применения фильтровальные перегородки обладают некоторой естественной гидрофобностью, то процесс фильтрования протекает хорошо. По мере увеличения продолжительности работы перегородок естественная гидрофобность их и процесс фильтрования ухудшаются. При гидрофилизации перегородки все волокна окружены гидратными слоями, поэтому «живое сечение» ткани уменьшается, а гидравлическое сопротивление ее увеличивается.

Было проведено исследование гидравлического сопротивления фильтровальной перегородки с чистой водой. Один образец фильтровальной перегородки (фильтродиагональ) вносили в раствор с ПАВ на 1 мин, а другой применяли без гидрофобизации (табл. 38).

Таблица 38

**Влияние гидрофобизации фильтровальной перегородки на время прохождения воды**

Разность давлений, кПа	Время фильтрования, с	
	до гидрофобизации	после гидрофобизации
66,6	62	16
13,3	8	4

Примечание. Через фильтровальную перегородку пропускали 100 мл дистиллированной воды.

Скорость прохождения дистиллированной воды через фильтровальную перегородку после ее гидрофобизации больше, чем до гидрофобизации (см. табл. 38), что свидетельствует об уменьшении гидравлического сопротивления ткани после пропитки ее ПАВ.

Снижение гидравлического сопротивления осадков и фильтровальных перегородок, естественно, повышает скорость фильтрования.

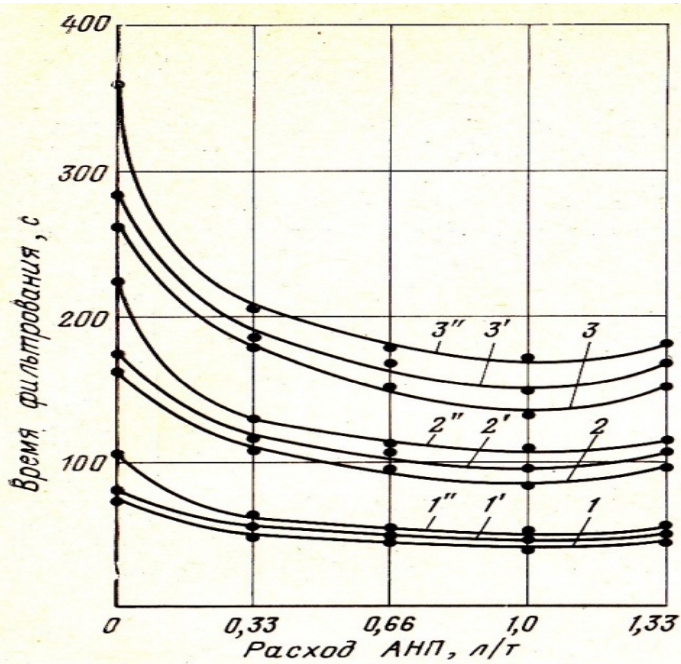


Рис. 46. Зависимость времени фильтрования суспензий от расхода катионного собирателя АНП в суспензии с Т:Ж=1:2 при различной разности давлений:

1—3 — разность давления 79,9 кПа, объем фильтрата соответственно 50, 100, 150 мл;  
1'—3' — разность давления 66,6 кПа, объем фильтрата соответственно 50, 100, 150 мл;  
1''—3'' — разность давления 53,3 кПа, объем фильтрата соответственно 50, 100, 150 мл

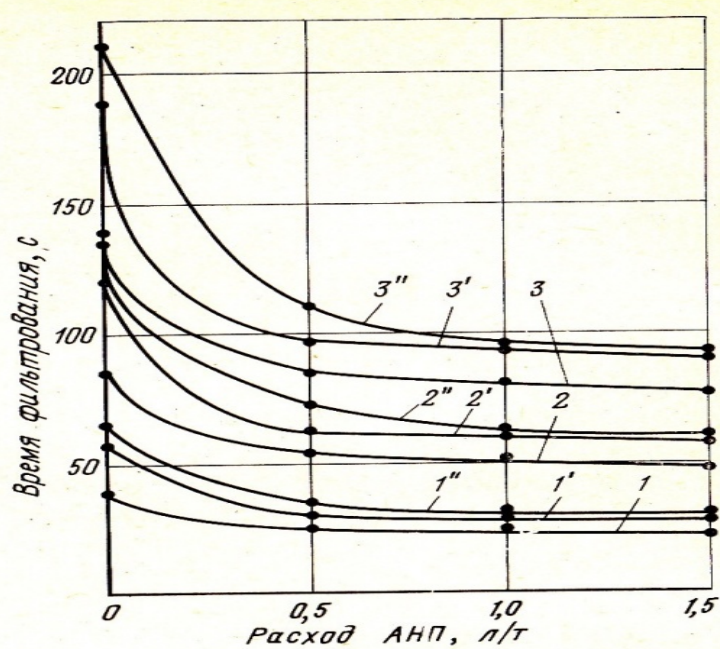


Рис. 47. Зависимость времени фильтрования от расхода катионного собирателя АНП в суспензии с Т:Ж=1:3,5 при различной разности давлений:

1—3 — разность давления 79,9 кПа, объем фильтрата соответственно 50, 100, 150 мл;  
1'—3' — разность давления 66,6 кПа, объем фильтрата соответственно 50, 100, 150 мл;  
1''—3'' — разность давления 53,3 кПа, объем фильтрата соответственно 50, 100, 150 мл

Зависимость времени фильтрования суспензий с Т:Ж=1:2 и Т:Ж=1:3,5 от расхода АНП и разности давлений показана на рис. 46 и 47, а в табл. 39 и 40 приведены данные по увеличению скорости фильтрования суспензий железного концентрата с добавкой ПАВ по сравнению со скоростью фильтрования без добавок.

Было исследовано влияние добавок омыленного дистиллированного таллового масла ОДТМ, а также смесей 80 %

ОДТМ и 20 % несурьфированного дистиллированного таллового масла НДТМ (смесь № 1), 50 % ОДТМ и 50 % автола (смесь № 2), 80 % ОДТМ и 20 % этилированного алкилфенила АФЭ (смесь № 3) на обезвоживание суспензии магнитного концентрата ЮГОКа, содержащей около 70% тонкой фракции ( $-0,05$  мм). ОДТМ был избран в качестве интенсификатора, так как он является наиболее эффективным собирателем при флотации железных окислов. Содержание твердого в суспензии составляло 34—39,6 %.

Т а б л и ц а 39

Увеличение скорости фильтрования суспензий железного концентрата при  $T : Ж = 1 : 2$

Движущий напор, кПа	Расход катионного собирателя, АНП, л/т								
	0,66			1,0			1,33		
	Объем фильтрата, мл								
	50	100	150	50	100	150	50	100	150
79,9	1,67	1,72	1,75	1,88	1,92	1,97	1,67	1,70	1,74
66,6	1,60	1,67	1,70	1,78	1,84	1,89	1,60	1,65	1,70
53,3	1,98	1,99	2,02	2,10	2,10	2,10	1,98	1,99	2,00

Т а б л и ц а 40

Увеличение скорости фильтрования суспензий железного концентрата ММС при отношении  $T : Ж = 1 : 3,5$

Движущий напор, кПа	Расход катионного собирателя, л/т								
	0,5			1,0			1,5		
	Объем фильтрата, мл								
	50	100	150	50	100	150	50	100	150
79,9	1,56	1,57	1,62	1,62	1,64	1,68	1,77	1,77	1,82
66,6	1,90	1,91	1,94	1,96	2,00	2,02	2,03	2,07	2,09
53,3	1,86	1,88	1,89	2,16	2,18	2,19	2,24	2,25	2,26

Определение влияния АНП на сопротивление фильтрованию осадка  $R_{ос.кон.}$  и ткани  $R_{тк}$  по уравнению (62); показано на рис. 48 и 49 в координатах  $V_1$  и  $\Delta p\tau/V_1$ . Тангенс угла наклона прямых выражает  $\gamma_0\delta/2$ . Все экспериментальные точки лежат на прямых.

С целью выявления возможности резкого сокращения расхода ПАВ при интенсификации обезвоживания железных концентратов фильтрат, содержащий остаточное количество реагента, был повторно использован для приготовления исходной суспензии без добавки дополнительного количества ПАВ. При четырехкратном применении того же фильтрата для приготовления суспензий скорость фильтрования и влажность осадка остались практически на постоянном уровне, т.е. дополнительная добавка реагента не требовалась.

Работы проводились при вакууме до 70 кПа, время сушки осадка после конца фильтрования составляло 154—172 с. Наилучшие из полученных результатов приведены в табл. 41.

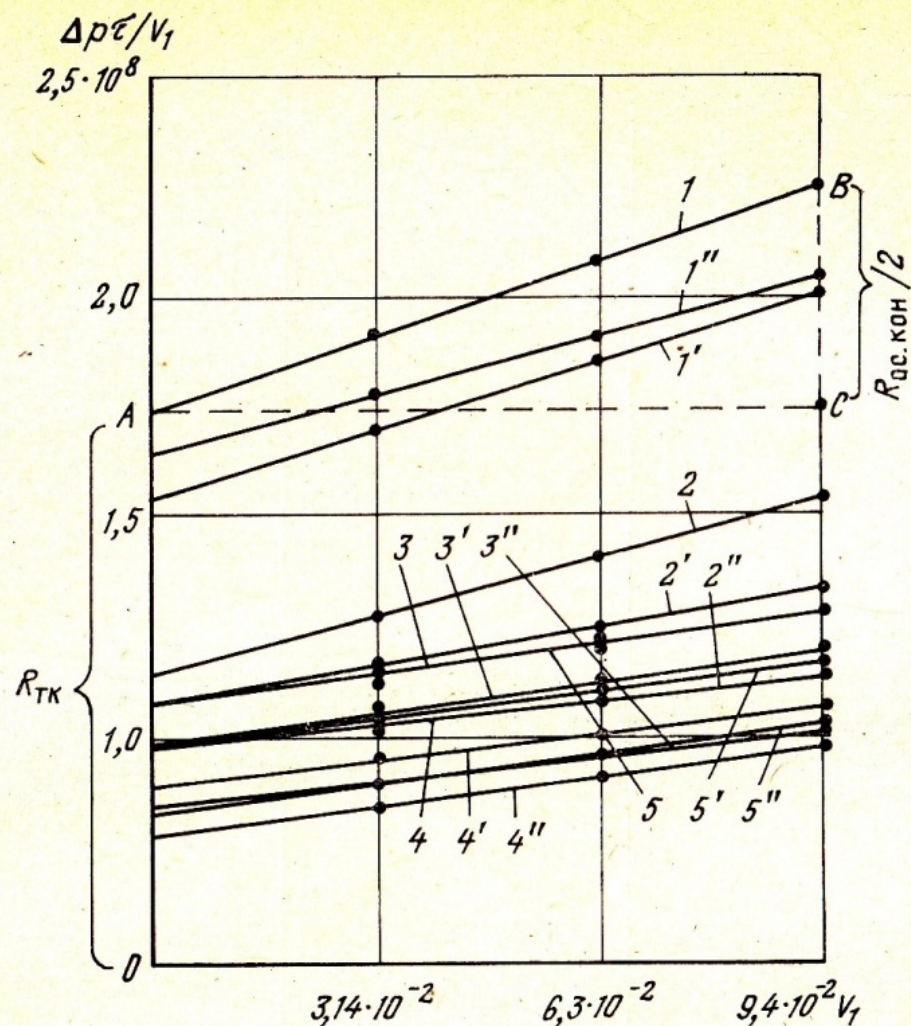


Рис. 48. График для определения сопротивлений фильтрованию при различных расходах АНП в суспензии с отношением Т:Ж=1:2 и различной разности давлений:

1 — в отсутствие АНП; 2—5 — соответственно 0,33; 0,66; 1; 1,33 л/т АНП при разности давлений 79,9 кПа; 1' — в отсутствие АНП при разности давлений 66,6 кПа; 2'—5' — соответственно 0,33; 0,66; 1; 1,33 л/т АНП при разности давлений 66,6 кПа; 1'' — в отсутствие АНП при разности давлений 53,3 кПа; 2''—5'' — соответственно 0,33; 0,66; 1; 1,33 л/т АНП при разности давлений 53,3 кПа

Из табл. 41 явствует, что для достижения с помощью ОДТМ и его смесей такого же эффекта обезвоживания, как с помощью СПАВ (см. табл. 23), требуются значительно большие количества реагента.

Таблица 41

Фильтрование железных концентратов с добавкой ОДТМ

Реагент, его расход, г/м³	Скорость прохождение фильтрата, %	Влажность осадка, %	Реагент, его расход, г/м³	Скорость прохождение фильтрата, %	Влажность осадка, %
Без реагента	100	10,2	Смесь № 2, 500	52	9,1
ОДТМ, 400	80	8,3	Смесь № 3, 500	93	8,9
Смесь № 1, 500	60	8,6			

Очевидно при флотации железных окислов с применением ОДТМ остаточные количества этого собирателя на частицах флотационного концентрата будут способствовать его фильтрованию. Однако для достижения наибольшего обезвоживающего эффекта будет целесообразна дополнительная добавка наибольшего количества какого-либо эффективного СПАВ, например, ДБ или оксанола.

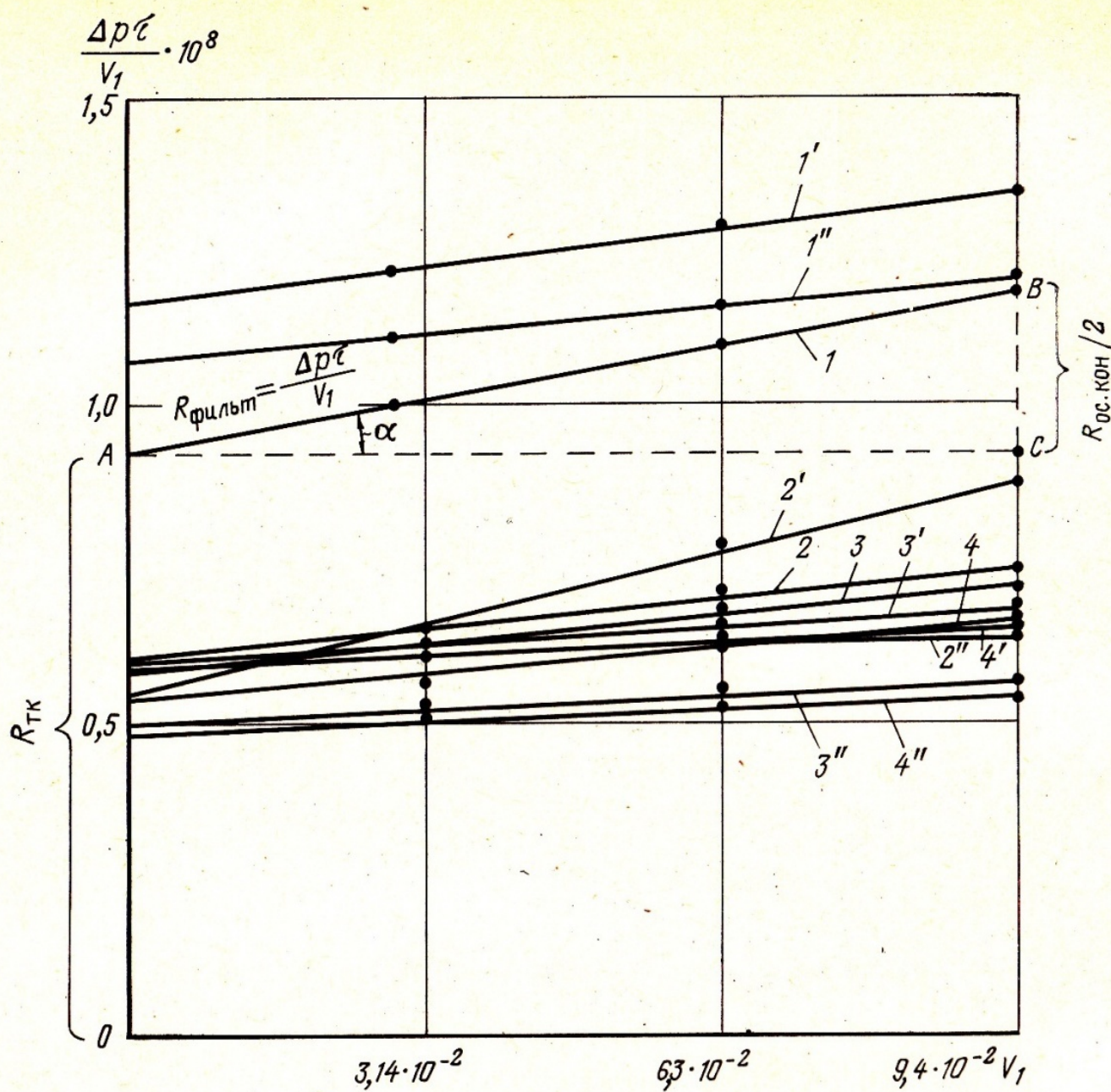


Рис. 49. График для определения сопротивлений фильтрованию при различных расходах АНП в суспензии с Т:Ж=1:3,5 и различном значении разности давлений:

1 — в отсутствие АНП при разности давлений 79,9 кПа; 2—4 — соответственно 0,5; 1; 1,5 л/т АНП при разности давлений 79,9 кПа; 1' — в отсутствие АНП при разности давлений 66,6 кПа; 2'—4' — соответственно 0,5; 1; 1,5 л/т АНП при разности давлений 66,6 кПа; 1'' — в отсутствие АНП при разности давлений 53,3 кПа; 2''—4'' — соответственно 0,5; 1; 1,5 л/т АНП при разности давлений 53,3 кПа

Изучено также влияние на обезвоживание концентрата ЮГОК отечественного полиакриламида и английских флокулянтов флокбель ФЦ-80 и ФЦ-60. Было проверено, в частности, влияние полиакриламида на концентрат, содержащий ОДТМ. ПАА применялся в виде 0,1 %-ного раствора (табл. 42). Вакуум составлял 60—68 кПа.

Из табл. 42 видно, что из числа испытанных флокулянтов наиболее эффективным оказался ПАА.

Таблица 42

Фильтрование железных концентратов с добавкой полимерных флокулянтов

Реагент (его расход, г/м <sup>3</sup> )	Скорость прохождения фильтрата, %	Влажность осадка, %	Реагент (его расход, г/м <sup>3</sup> )	Скорость прохождения фильтрата, %	Влажность осадка, %
Без реагента	100	11,6	Флокбель ФЦ-60(20)	95	9,99
Флокбель ФЦ-80(10)	95	9,25	ПАА(1)	80	9,53

При добавке ПАА в количестве  $1 \text{ г/м}^3$  суспензии, в которой присутствует ОДТМ в количестве, обеспечивающем снижение влажности осадка на фильтре от 10,2% без реагента до 8,6%, было получено дополнительное снижение влажности на 0,27 %, а при добавке  $5 \text{ г/м}^3$  — на 0,5%. Дополнительного ускорения фильтрования достигнуто не было.

Действие ПАА в процессе фильтрования выражается не только в снижении влажности концентрата, но и в уменьшении уноса тонких частиц его с фильтратом. На ЮГОКе содержание твердых частиц в фильтрате доходит до 70 г/л. При расходе ПАА  $1 \text{ г/м}^3$  содержание твердой фазы в фильтрате резко снижается и он сохраняет только слабую мутность. При увеличении дозировки ПАА унос твердой фазы с фильтратом практически полностью прекращается.

При фильтровании железорудных магнетитовых концентратов с добавкой ПОЭ значительный эффект достигнут не был. Однако применение ПОЭ с  $\text{MM} = 11 \cdot 10^6$  для интенсификации обезвоживания марганцевого флотоконцентрата оказало существенное влияние на полученные результаты. При неизменной удельной производительности вакуум-фильтра уже при расходе ПОЭ в количестве  $2 \text{ г/т}$  твердого происходит снижение влажности осадка на 0,5—1,5 %, а при расходе ПОЭ  $10 \text{ г/т}$  снижение влажности концентрата составляет уже 3—4 % и влажность осадка достигает 20—21%. Если сохранить влажность концентрата на том же уровне, что и без подачи реагента, удельная производительность фильтров может быть повышена.

При повышении добавки ПОЭ сверх  $20 \text{ г/т}$  влажность осадка возрастает.

## 2. ОБЕЗВОЖИВАНИЕ МЕДНЫХ, ЦИНКОВЫХ И ПИРИТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Была исследована интенсификация процесса обезвоживания медных, цинковых и пиритных флотационных концентратов после сгущения их в отстойниках. Фильтрование концентратов проводилось под вакуумом 66,6 кПа [146].

В медном концентрате содержание мелочи класса —44 мкм составляло 94 %, в цинковом — 96—97 %.

Были испытаны добавки мылонафта, тяжелого бесфенольного масла ТБМ, сивушных масел, гидрофобизатора ГКЖ-11, пинена, этилового и бутилового ксантогенатов и катионного собирателя АНП.

Мылонафты применялись в виде 20%-ного раствора плотностью  $1,09 \text{ г/см}^3$ . Кроме солей нафтеновых кислот он содержал 8,1 % неомыленных и 1 % минеральных солей, в том числе 0,6% хлоридов.

Тяжелое бесфенольное масло является отходом производства бутанола. Оно содержит 10 % бутанола, 65 % дваэтилбутанола, остальное — высшие спирты и эфиры.

Сивушные масла представляют собой тяжелые фракции, образующиеся при ректификации этилового спирта, полученного из сульфитных щелоков целлюлозно-бумажных комбинатов, а также из продуктов гидролиза древесины и другого растительного сырья. Было проверено действие сивушных масел Краснокамского сульфит-целлюлозного комбината и Тавдинского гидролизного завода.

Гидрофобизатор ГКЖ-11 (метилсиликат натрия) является гидрофобизирующей кремнеорганической жидкостью.

Было найдено, что наиболее эффективными реагентами оказались ТБМ, мылонафт и сульфитное сивушное масло Краснокамского комбината. Отмечено ускорение фильтрования суспензий медного концентрата в 1,5—1,6 раза со снижением влажности осадка на 2,3—2,6 %, цинкового концентрата соответственно в 1,4—2 раза и на 1,5—2,6%, пиритного — в 1,25—1,5 раза и на 2,25—2,7%.

Добавка пинена дала несколько худшие, но удовлетворительные результаты. Однако расход его оказался очень велик—1—2 л/т твердого.

Применение ксантогенатов практически не оказало никакого влияния ни на скорость фильтрования суспензий, ни на влажность осадков. Остальные реагенты заняли промежуточное положение по своей эффективности.

Существенное влияние на результаты фильтрования как с добавкой ПАВ, так и без нее, оказывает плотность обезвоживаемой суспензии. В исследованном интервале (содержание твердого от 50 до 70%) минимальная влажность обезвоженных осадков наблюдалась при наибольшей плотности суспензии.

На Среднеуральском медеплавильном заводе (СУМЗ) в промышленных условиях производили обезвоживание цинкового концентрата с добавкой мылонафта, краснокамского сивушного масла и ТБМ [147].

Цинковый концентрат СУМЗ а относится к труднофильтруемым, так как в нем содержится 98 % класса 0—44 мкм, в том числе класса —10 мкм более 30%. Масло и мылонафты подавали из бачка в сепаратор, установленный

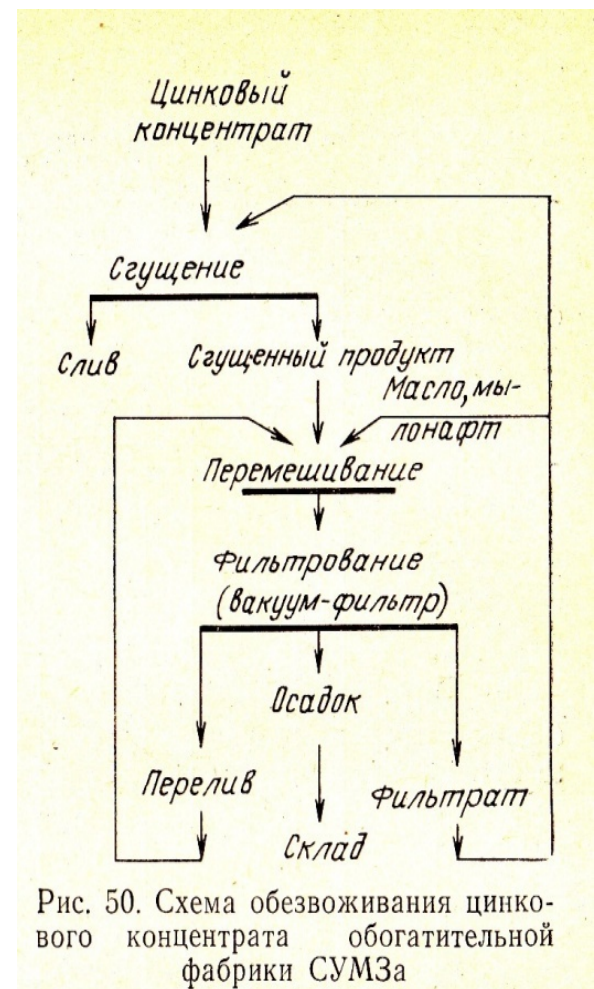


Рис. 50. Схема обезвоживания цинкового концентрата обогатительной фабрики СУМЗа

перед дисковыми вакуум-фильтрами (рис. 50) с площадью фильтрования 68 м<sup>2</sup>. Частота вращения дисков одного из фильтров составляла 0,132 об/мин, другого — 0,101 об/мин, вакуум 66,6 кПа.

В период испытаний пробы отбирались через каждые 15 мин. Измерялась толщина слоя осадка на каждом фильтре, содержание твердого в суспензии и вакуум, а в пробах осадка определялось содержание влаги. Испытания показали, что оптимальный расход мазеобразного (влажного) мылонафта составляет 0,75 кг/т твердого. При этом производительность фильтров увеличилась примерно на 30 %, а содержание влаги в осадке уменьшилось с 16,5(17) до 15,1(15,6) %. При расходе сивушного масла 0,75 кг/т концентрата производительность фильтров увеличилась на 42(67,5) %/ а влажность осадков снизилась до 15,8(16) %. Экономический эффект применения мылонафта составлял 0,13 р. на 1 т фильтруемого концентрата.

Одновременно проводились опыты по снижению влажности цинковых концентратов механическим путем без добавок ПАВ. Применение механических уплотнителей позволило уменьшить влажность осадка на 0,8%, т. е. довести его влажность примерно до 16% [148]. В дальнейшем испытания фильтрования цинкового концентрата проводили на фильтрах с механическими уплотнителями и с добавками ТБМ (табл. 43).

С применением ПАВ во всех сменах влажность осадка была несколько ниже 14 %, что удовлетворяло техническим требованиям, предъявляемым к цинковому концентрату. Следует отметить, что промышленные испытания с ТБМ проводили при расходе его около 160 г/т, что ниже оптимального (400 г/т), при котором в лабораторных условиях наблюдалось наибольшее увеличение скорости фильтрования и снижение влажности осадка. С учетом стоимости ТБМ (63 руб/т), применять для снижения влажности цинковых концентратов тяжелое бесфенольное масло является целесообразным.

Работниками СУМЗа было внесено предложение [125] для ускорения фильтрования пиритных концентратов и снижения влажности получаемых при этом осадков добавлять в суспензию перед вакуум-фильтрами реагент на основе окиси этилена в количестве 0,2—0,5 % от суспензии.

Т а б л и ц а 43

**Среднесменные результаты промышленных испытаний обезвоживания цинкового концентрата**

Содержание твердого, %	Первый фильтр			Второй фильтр		
	Толщина осадка, мм	Влажность, %	Производительность, кг/м <sup>2</sup>	Толщина осадка, мм	Влажность, %	Производительность, кг/м <sup>2</sup>
75	14,3	13,5	302	14,7	13,8	308
70	14,9	13,5	314	14,75	13,9	310
71	16,8	13,75	410	17,35	13,8	365
70	16,0	13,75	337	15,8	13,8	332
66	15,3	13,2	323	15,7	13,1	333
64	15,0	13,1	304	16,0	13,5	337
<b>Среднее за сутки 69,3</b>	<b>15,4</b>	<b>13,46</b>	<b>331,6</b>	<b>15,71</b>	<b>13,65</b>	<b>330,8</b>
67	15,4	13,68	362	16,1	13,95	413
68	15,6	14,0	323	15,15	13,95	348
70	14,5	13,73	333	16,6	13,85	420
67	14,12	13,71	314	14,1	13,95	345
66	14,8	13,8	328	15,7	14,1	384
<b>Среднее за сутки 67,5</b>	<b>14,92</b>	<b>13,78</b>	<b>332</b>	<b>15,53</b>	<b>13,96</b>	<b>382</b>

На Красноуральской обогатительной фабрике, перерабатывающей медно-цинково-пиритные руды, проводилось обезвоживание пиритных, медных и цинковых флотационных концентратов с добавкой мылонафта [149].

Фильтрование суспензии пиритного концентрата проводили на двух параллельно работающих дисковых вакуум-фильтрах — на одном без ПАВ, на другом с мылонафтом. Площадь фильтрования каждого фильтра 56 м<sup>2</sup>, частота вращения дисков 0,154 об/мин, вакуум 81,2 кПа.

В период испытаний пробы для определения влажности и толщины осадка отбирали через каждые 20 мин. Анализ полученных данных показывает (табл. 44), что производительность фильтра при обезвоживании пиритного концентрата с добавкой мылонафта увеличивается в 1,4—1,8 раза.

Суспензию цинкового концентрата фильтровали на таком же дисковом вакуум-фильтре с площадью

фильтрации 56 м<sup>2</sup>, частотой вращения дисков 0,198 об/мин, вакууме 75,2 кПа.

В период испытаний, через каждые 30 мин производился отбор проб для определения влажности и толщины осадка. Пробы отбирались с каждого диска. В каждой пробе определялась толщина осадка и рассчитывалось ее среднее значение. Влажность пробы определялась по общей часовой пробе (табл. 45).

Табл. 45 подтверждает большое влияние, которое оказывает на результаты обезвоживания плотность исходной суспензии. При концентрации суспензии, фильтруемой с добавкой ПАВ, на уровне 49—51 % некоторый эффект наблюдается только при расходе мылонафта 750 г/т. Он остается ниже результатов, полученных на СУМЗе с тем же расходом мылонафта при концентрации суспензии 67,5—70%. На Красноуральской фабрике заметное повышение производительности фильтра (на 30%) было отмечено даже при несколько пониженной добавке мылонафта (500 г/т), но при концентрации суспензии до 60 %.

Т а б л и ц а 44

**Результаты промышленного фильтрования суспензии пиритного концентрата при рН=12 (среднесменные показатели)**

Содержание твердого, %	Без мылонафта		С мылонафтом		
	Толщина осадка, мм	Влажность осадка, %	Расход мылонафта, г/т	Толщина осадка, мм	Влажность осадка, %
68	10	10,83	250	18	10,37
64	15	10,97	500	24	10,02
65	14	10,93	750	21,6	9,89
Среднее 65,6	13	10,91	—	—	—

Т а б л и ц а 45

**Результаты промышленного фильтрования суспензии цинкового концентрата при рН=11,5 (среднесменные показатели)**

Содержание твердого, %	Без мылонафта			С мылонафтом		
	Толщина осадка, мм	Влажность осадка, %	Содержание твердого, %	Расход мылонафта, г/т	Толщина осадка, мм	Влажность осадка, %
57	10,4	14,54	52,7	250	8,8	12,80
57	10,0	14,49	49,7	500	7,0	13,87
64	8,9	14,00	49,4	750	10,2	13,86
66	10,6	14,05	51,4	500	8,4	12,47
60	10,0	14,83	53,3	250	10,4	13,79
62	10,5	14,44	60,0	500	13,5	13,86
Среднее 61,0	10,1	14,44	52,8	—	—	—

При фильтровании суспензии медного концентрата 20%-ный раствор мылонафта подавали в зумпф вместе со сгущенным концентратом, откуда суспензию насосом перекачивали на фильтры тех же размеров (56 м<sup>2</sup>). Частота вращения дисков составляла 0,154 об/мин, вакуум — 75,8 кПа. Во время испытаний через каждые 30 мин отбирали пробы для определения толщины и влажности осадка (табл. 46).

Сравнение результатов промышленного фильтрования суспензий медного концентрата (см. табл. 46) показывает, что присутствие мылонафта способствует снижению влажности осадков на 1,1—1,4 %. Наибольшее снижение влажности в промышленных условиях в исследованном интервале добавок ПАВ наблюдается при расходе мылонафта 500 г/т.

Таблица 46

**Результаты промышленного фильтрования суспензии медного концентрата при pH=12,2 (среднесменные показатели)**

Без мылонафта		Содержание твердого, %	Расход мылонафта, г/т	Толщина осадка, мм	Влажность осадка, %
Содержание твердого, %	Влажность осадка, %				
68,0	14,60	68,0	170	23,5	13,57
67,7	14,20	71,0	375	21,5	13,28
71,0	14,60	69,8	250	15,9	13,16
75,5	14,10	65,8	600	18,5	13,00
75,7	14,35	69,8	250	20,8	13,49
65,7	14,60	—	—	—	—
65,0	14,50	—	—	—	—
Среднее 69,0	14,38	68,8	—	—	—

При добавлении мылонафта наблюдалось заметное изменение физического состояния осадков: из влажного и липкого они превращались в более сыпучий, легко отстающий от фильтровальной ткани и хорошо транспортируемый материал.

Следует отметить, что в схеме фильтрования суспензий пиритных концентратов перелив с фильтров и фильтрат возвращаются в исходное питание отстойников, вследствие чего возможно попадание некоторого количества мылонафта на те контрольные фильтры, на которые специальная подача мылонафта не производится.

Одновременно с отбором проб осадков для определения их влажности отбирались пробы фильтрата цинковых и медных концентратов для измерения их поверхностного натяжения по методу Ребиндера (табл. 47).

Таблица 47

**Зависимость влажности осадков цинковых и медных концентратов от расхода мылонафта и поверхностного натяжения фильтратов**

Цинковый концентрат			Медный концентрат		
Расход мылонафта, г/т	Влажность осадка, %	Поверхностное натяжение, $10^{-7}$ Дж/см <sup>2</sup>	Расход мылонафта, г/т	Влажность осадка, %	Поверхностное натяжение, $10^{-7}$ Дж/см <sup>2</sup>
0	14,50	71,3	0	14,60	71,3
250	13,40	58,0	250	13,16	59,4
500	12,40	55,0	500	13,28	58,0
750	12,20	52,0	750	13,00	53,5

Из табл. 47 следует, что наряду с гидрофобизацией поверхности промышленных концентратов в присутствии мылонафта уменьшается поверхностное натяжение фильтрата, способствующее понижению менисковых сил, возникающих в капиллярных порах осадка при отсосе из него влаги, и, следовательно, уменьшению влажности осадка. Значительное понижение поверхностного натяжения фильтрата свидетельствует о сравнительно небольшой в данном случае сорбции мылонафта на твердой фазе. В Японии, на фабрике «Камиока», перерабатывающей полиметаллические руды, в связи с переходом на добычу руд из глубоких горизонтов, выявилась необходимость большего дробления руд перед обогащением. Увеличился выход шламов, что в частности затруднило обезвоживание медного концентрата [154]. Для улучшения работы барабанных фильтров перед поступлением суспензии концентрата на обезвоживание к ней добавлялось ПАВ «Сирабон ДН-505». Влажность осадка концентрата была снижена с 13,1 до 10,4(11,3) %.

Известны также работы по улучшению обезвоживания медных концентратов путем добавки полимерных флокулянтов. Производительность вакуум-фильтров повышалась в 1,5 раза, а влажность осадка снижалась на 2 % по сравнению с этими показателями при работе без реагента [125].

### 3. ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ОБОГАЩЕННОГО КВАРЦЕВОГО ПЕСКА И ДРУГИХ ПРОДУКТОВ

Обогащенные кварцевые пески в настоящее время являются ценным сырьем для стекольной, керамической, химической и других отраслей промышленности. При этом в технологическую схему в числе других операций входят промывка в контактных чанах и флотация [251]. Обе эти операции осуществляются с помощью анионных реагентов, например, сульфатного мыла, таллового масла, соснового масла. Полученный концентрат подвергается обезвоживанию на план-фильтрах.

Кроме того, кварцевые концентраты получают при флотации кварцитовых железных руд. В этом случае основным продуктом является железный концентрат; отделенный от него кварц тоже должен подвергаться обезвоживанию. При флотации железных руд также применяют в качестве реагентов талловое масло и сульфатное мыло.

Были проведены работы по установлению влияния добавок пинена и таллового масла на промывку и обезвоживание кварцевого песка. При этом использовались кварцевые пески с размером зерен— 250+100 мкм и 600—0 мкм [152].

Как известно, природный кварц обладает гидрофильными свойствами и большим сродством к воде. В результате гидратации на поверхности кварца образуются «кремневые кислоты». Неактивированный кварц адсорбирует значительное количество собирателей, которые легко отмываются водой.

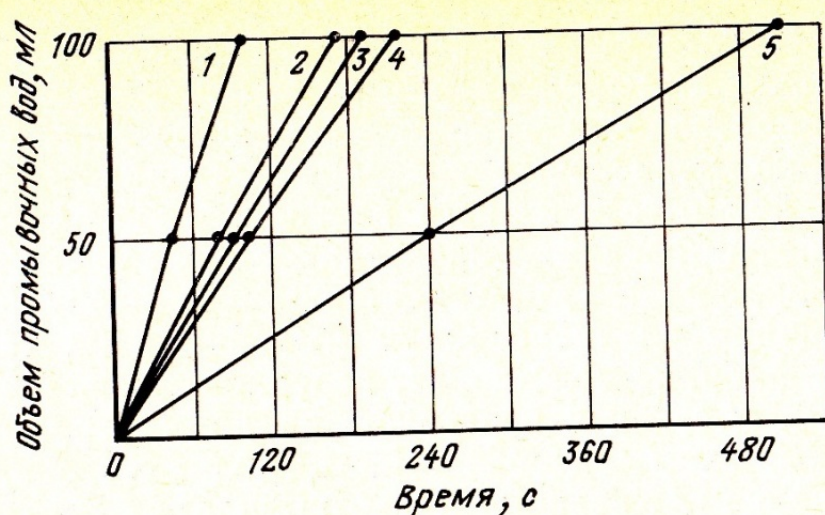


Рис. 51. Зависимость объема промывных вод, проходящих через слой осадка, от времени при разной продолжительности перемешивания кварца с эмульсией пинена:

1—4 — соответственно 30, 20, 10, 5 мин; 5 — без пинена

Для выяснения гидрофобизирующих свойств пинена были поставлены специальные опыты. С одной стороны, установлено, что в дистиллированной воде пузырьки воздуха не прилипают к поверхности кварца. В том же случае, если зерна кварца перемешивать только 5 мин с эмульсией пинена (испытывались эмульсии от 0,1 /о до 2 %-ной концентрации по объему), четко наблюдалось прилипание пузырьков воздуха к поверхности зерен кварца.

С другой стороны, было выявлено, что при промывке кварца с добавкой пинена происходит быстрая сорбция-десорбция этого реагента. Однако кратковременного воздействия пинена было достаточно для интенсификации процесса.

Опыты промывки осадка осуществлялись с эмульсией пинена средней объемной концентрации, равной 1 %. Выявлено значительное ускорение отделения промывных вод при увеличении длительности перемешивания песка с эмульсией пинена (рис 51). Было достигнуто более чем пятикратное ускорение отделения промывных вод.

Кварцевую суспензию класса —250+100 мкм фильтровали с добавлением различного количества пинена и таллового масла (концентрация эмульсий соответственно от 0,1 до 2% и от 0 до 1 %). Результаты опытов показаны на рис.52 и 53. При добавке пинена наибольшая скорость фильтрования наблюдалась при использовании 0,2 %-ной эмульсии. Как увеличение, так и уменьшение количества пинена снижало скорость фильтрования. Понижение скорости фильтрования при уменьшении содержания пинена очевидно, связано с неполным покрытием поверхности зерен песка реагентом, а при повышенном содержании — с полимолекулярным покрытием. Действительно, живое сечение осадка, согласно исследованиям по протеканию нефти через грунты, может при этом существенно понижаться. Содержание пинена в суспензии, равное 0,2 %, вероятно, обеспечивает близкое к мономолекулярному слою достаточно полное покрытие поверхности частиц при небольшом сужении живого сечения осадка.

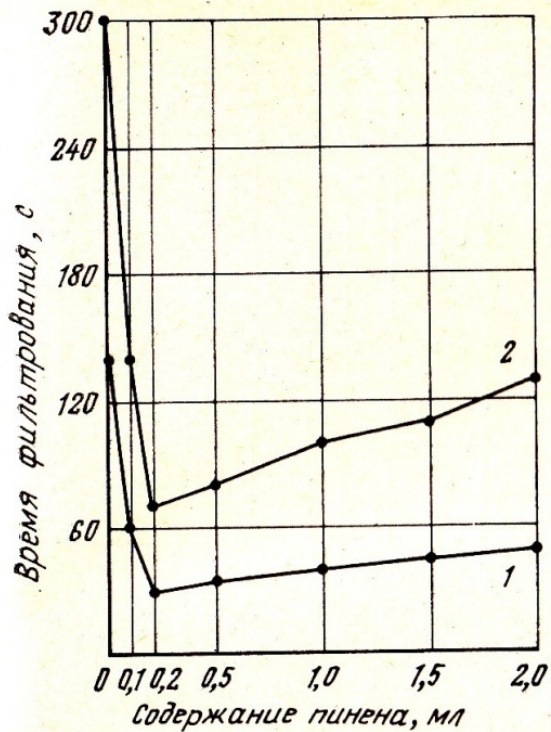


Рис. 52. Зависимость времени фильтрования от содержания пинена в суспензии:

1, 2 — содержание пинена соответственно 50 и 100 мл

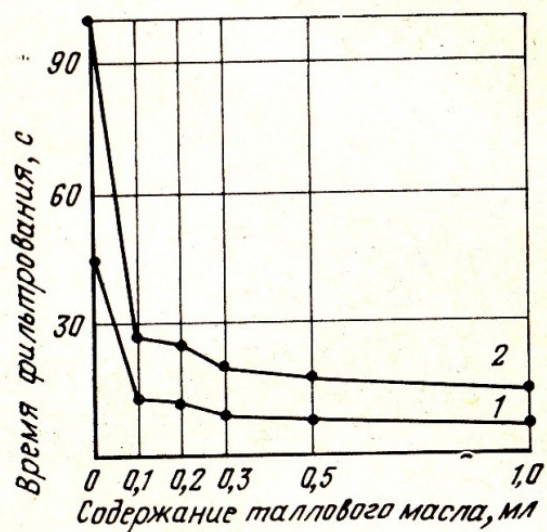


Рис. 53. Зависимость времени фильтрования от содержания таллового масла в суспензии:

1, 2 — содержание масла соответственно 50 и 100 мл

При увеличении содержания таллового масла наблюдается повышение скорости фильтрования (рис. 53). Однако интенсификация процесса практически останавливается уже при использовании 0,1—0,3% -ной эмульсии. В опытах с пиненом был использован хуже фильтрующийся песок. Относительное снижение скорости фильтрования при использовании таллового масла выше, чем при использовании пинена.

Наибольшее снижение влажности осадка происходит при том же оптимальном содержании пинена (рис. 54), что и для скорости фильтрования. При понижении содержания пинена наблюдается незначительное увеличение влажности осадка. Повышение содержания пинена вызывает существенное увеличение влажности. При неполном покрытии поверхности частиц пиненом увеличение влажности осадка становится возможным вследствие задержания влаги некоторыми устьях капилляров менисковыми силами. Увеличение влажности с повышением содержания пинена в суспензии связано, по-видимому, с уменьшением и без того незначительного живого сечения осадка. Образование неравномерного полимолекулярного покрытия поверхности отдельных участков частиц вызывает закупорку некоторых каналов, в результате чего отсос влаги из них полностью прекращается.

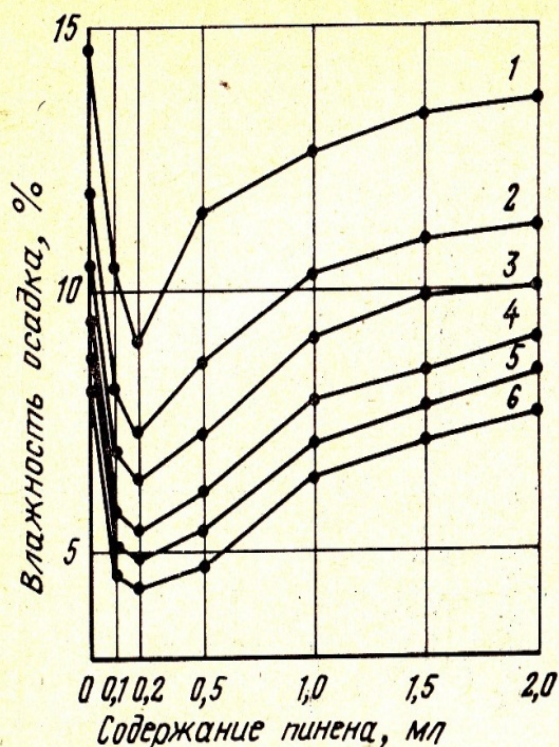


Рис. 54. Зависимость влажности осадка от содержания пинена в суспензии и продолжительности отсоса влаги:

1—6 — соответственно 1, 2, 3, 5, 7, 10 мин

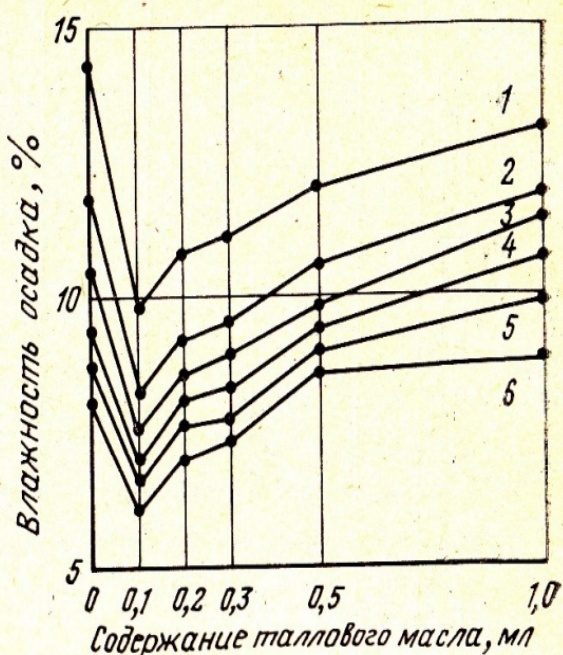


Рис. 55. Зависимость влажности осадка от содержания таллового масла и продолжительности отсоса влаги:

1—6 — соответственно 1, 2, 3, 5, 7, 10 мин

Влияние содержания таллового масла на влажность осадков (рис 55) в зависимости от продолжительности отсоса влаги показывает, что оптимальной концентрацией в этом случае является 0,1 %-ная эмульсия.

Таким образом, по комплексу показателей для интенсификации фильтрования обогащенного кварцевого осадка целесообразно прит менять либо 0,2 %-ную эмульсию пинена, либо 0,1 %-ную эмульсию таллового масла.

При этой (см. рис. 54 и 55) в любом из вариантов подачи ПАВ в суспензию кварца перед фильтрованием наряду со значительным ускорением этого процесса достигается влажность осадка ниже 10 %, т. е. ниже того значения, которое является обязательным при подаче осадка кварца с фильтров на термическую сушку.

Увеличение времени контакта или продолжительности перемешивания кварцевой суспензии с эмульсией пинена перед подачей на фильтр дополнительно ускоряет фильтрование: при перемешивании в течение 5 мин скорость фильтрования увеличивалась в 2,4 раза; 10 мин — в 3,3 раза, 20 мин — в 4,6 раза, 30 мин — в 6,6 раза (см. рис. 51). Это совпадает с данными, известными из работ по теории флотации, а именно: при использовании ионогенных собирателей продолжительность контакта суспензии с собирателем должна составлять от 2 до 10 мин, а малорастворимые и труднорастворимые ПАВ требуют более длительного времени контакта.

Сорбция ПАВ на твердых частицах обедняет его концентрацию в слое раствора, прилегающем непосредственно к поверхности частиц. Перемешивание ускоряет процесс доставки ПАВ к поверхности твердого. Оно способствует выравниванию концентрации ПАВ во всем объеме и уменьшает толщину диффузионного слоя раствора, окружающего твердую частицу.

При интенсификации фильтрования кварцевой суспензии с размером зерен 600—0 мкм путем добавки пинена эффект также был обнаружен. Однако в этом случае присутствие пинена ускоряло фильтрование не так заметно, как в случае кварца крупностью —250+100 мкм. Замедление интенсификации фильтрования происходило из-за присутствия в руде тонких частиц кварца, которые образуют капилляры малого диаметра и увеличивают сопротивление осадка. Наблюдалось задерживание влаги в некоторых устьях капилляров и в капиллярных каналах осадка, проходы в которых полностью перекрывались мельчайшими частицами.

В ПНР проведены опыты по интенсификации фильтрования каолина крупностью —40 мкм с добавкой 200 г/т флокулянта WSR-301 и 2000 г/т флокулянта гитар С. Фильтрование проводилось при давлениях от  $8,829 \cdot 10^5$  до  $24,525 \cdot 10^5$  Па. При низких давлениях добавка флокулянтов интенсифицировала процесс, но при давлении выше  $19,62 \cdot 10^5$  Па флокулянты, особенно WSR-301, повышали сопротивление осадка и ухудшали процесс [153].

При обезвоживании концентратов солевых минералов с добавкой ПАВ неионогенного типа влажность осадка снижается на 1— *I* % и уменьшаются потери твердых частиц с фильтратом на 0,3— 6,5%. Особенно благоприятно действует сочетание добавки ПАВ с теплофизической интенсификацией процесса [154].

### СОДЕРЖАНИЕ В ОБОРОТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ РЕАГЕНТОВ-ИНТЕНСИФИКАТОРОВ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ

#### 1. НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАВ В ОБОРОТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИК

При использовании низкомолекулярных ПАВ как для интенсификации процессов обезвоживания мелких продуктов обогащения, так и для флотации часть их неминуемо попадает в сточные или оборотные воды обогатительных фабрик. Присутствие ПАВ в сточных водах наносит ущерб окружающей среде, загрязняя природные поверхностные и грунтовые воды. Накопление ПАВ в оборотной воде может нарушить нормальное протекание обогатительных процессов на фабриках.

После флотации полезных ископаемых в жидкой фазе обычно остается 20—30 % ПАВ от их количества, введенного в пульпу. Попадая в водные объекты, ПАВ вызывают в них пенообразование. Алкилсульфаты придают неприятный запах «оде. Ряд ПАВ являются высокотоксичными для рыб и других водных организмов. Особенно вредное воздействие на рыб и на донную фауну оказывают алкиларилсульфонаты. Наиболее токсичными являются КПАВ. АПАВ проявляют более слабое общетоксическое действие. Наименее токсичны НПАВ.

Однако при проведении исследований на подопытных теплокровных животных (белых крысах) клиническая картина интоксикации наблюдалась в случае введения в организм всех классов ПАВ. Среднесмертельные дозы (100 %-ная смертность) составили для КПАВ 180—185 мг на 1 кг живой массы, для АПАВ— 1000 мг, для НПАВ — от 5000 до 6600 мг. Частичную смертность особей вызвали значительно меньшие дозы.

При исследовании летательных тестов моноэфиров оксипропилено- и оксиэтиленгликолей на ряде представителей водяного броченоза было выявлено, что токсичность ПАВ увеличивается с увеличением длины углеводородной цепи.

Существующими в СССР нормами предельнодопустимые концентрации (ПДК) в поверхностных водах установлены для различных сульфонов, алкилсульфонатов и алкилбензолсульфонатов от 0,5 до 1 мг/л; для алкилсульфатов и ДНС (динатриевая соль моноалкилсульфоянтарной кислоты) в воде водных объектов хозяйственно-питьевого водопользования — 0,5 мг/л, а в воде водных объектов, используемых для рыбохозяйственных целей — 0,2 мг/л; различных сульфонолов — от 0,1 до 0,5 мг/л; ДБ — 0,3 мг/л; алкилфенолов, оксанолов, синтамида 5, синтанолов, препарата ОС-20— 0,1 мг/л; алканона ДС-2 — 0,012 мг/л.

Еще более жестки нормы для большинства ПАВ, применяемых в качестве флотореагентов. Для ОПС-Б ИНН составляет 2 мг/л, ОП-7 — 1 мг/л (в рыбохозяйственных водных объектах — 0,3 мг/л), ОП-10 — 0,1 мг/л, а для изопроцилового ксантогената — 0,05 мг/л, изобутилового и изоамилового — 0,005 мг/л, бутилового ксантогената и аэрофлота — 0,001 мг/л и т. д.

Между тем по имеющимся данным [160] в жидкой фазе флотационных отходов углеобогатительных фабрик содержится более 0,4 мг/л спиртов и 0,5 мг/л углеводов (аполярных флотореагентов), а по данным [161]—от 3 до 6 мг/л гетерополярных соединений и от 2 до 3 мг/л полярных реагентов. Очистка больших объемов таких сточных вод с относительно небольшой концентрацией загрязняющих веществ до норм ПДК весьма затруднительна.

В качестве вспенивателей гетерополярного строения на углеобогатительных фабриках часто применяют спирты Се—Се с температурой кипения до 195 °С или высшие спирты с температурой кипения более 200°С. Токсичность спиртов возрастает с увеличением длины их молекулярной цепи. Так, ПДК бутилового спирта (С<sub>4</sub>) составляет 0,03 мг/л, а гептилового (С<sub>7</sub>) — 0,005 мг/л. Достаточно низка ПДК и нефтяных углеводов — 0,05 мг/л (для водных объектов рыбохозяйственного назначения). Таким образом, каждый кубический метр сточных вод углеобогатительных фабрик загрязняет от 100 до 1000 м<sup>3</sup> природных вод.

При флотации железных руд в ряде случаев содержание флотационных реагентов в сточных водах также в 50—100 раз превышает ПДК.

ПАВ практически не задерживаются на обычных современных, очистных сооружениях и проникают вследствие этого в питьевые воды городов. Например, содержание АПАВ в очищенной питьевой воде некоторых водопроводов находится примерно на том же уровне, что и в источниках водоснабжения, питающих эти водопроводы [162].

При нахождении в воде водных объектов ПАВ усиливают токсическое действие других загрязняющих веществ, в том числе канцерогенных, и в некоторых случаях стимулируют размножение микроорганизмов в воде.

Сброс в водные объекты сточных вод [164] может иметь серьезное значение для загрязнения окружающей среды. Эта опасность значительно увеличится, если в сточных водах к флотационным реагентам присоединятся ПАВ, используемые для интенсификации процессов обезвоживания. В связи с этим сброс сточных вод должен быть ликвидирован.

Для осуществления такого мероприятия необходим перевод обогатительных фабрик на оборотное водоснабжение, что вызовет значительное накопление ПАВ в оборотной системе. Кинетика этого накопления может

быть определена по предложенному М. А. Борцем уравнению [25]

$$W dK_{\tau} = (\beta^* - FK_{\tau}) d\tau \quad (63)$$

при начальном условии  $\tau=0$ ;  $K_{\tau}=K_0$ , где  $W$  и  $F$  — общий объем воды ( $\text{м}^3$ ) в технологической системе фабрики и количество воды, занимаемой в этой системе при реальной степени водооборота ( $\text{м}^3/\text{ч}$ );  $K_{\tau}$  и  $K_0$  — концентрация ПАВ в момент времени  $\tau$  и его начальная концентрация в технологической воде фабрики,  $\text{г}/\text{м}^3$ ;  $\beta^*$  — количество ПАВ, оставшегося не адсорбированным на продуктах обогащения,  $\text{г}/\text{ч}$ ;

$$\beta^* = (1 - E)P, \quad (64)$$

$E$  — степень адсорбции ПАВ на продуктах обогащения, доли единицы;  $P$  — начальное количество ПАВ, вводимое в систему обогатительной фабрики,  $\text{г}/\text{ч}$ .

Решение уравнения (63) имеет вид:

$$K_{\tau} = \frac{\beta^* - (\beta^* - FK_0) e^{-\frac{\tau F}{W}}}{F}. \quad (65)$$

При  $\tau \rightarrow \infty$  равновесная концентрация ПАВ определяется соотношением

$$K_{\infty} = \frac{\beta^*}{F}, \quad \text{г}/\text{м}^3. \quad (66)$$

Позднее В. А. Острый модифицировал уравнение (65) следующим образом [191]:

$$K_{\tau} = K_0 \exp(-F/W\tau) + (1 + E)P \cdot 1/F [1 - \exp(-F/W\tau)]. \quad (67)$$

В производственных условиях  $K_{\tau}$  может изменяться от сотых долей граммов на  $1 \text{ м}^3$  или миллиграммов на  $1 \text{ л}$  до нескольких десятков, что зависит как от количества применяемых на фабрике ПАВ, так и от степени адсорбции их мелкими продуктами обогащения. Так, выше отмечалось, что алкамон ДС (КПАВ) адсорбируется продуктами флотации угля более чем на 95 %, препарат ДБ : (НПАВ) — примерно на 70% и препарат НБ (АПАВ)—только на 50%.

На одной из фабрик Италии, обогащающей руду с содержанием 2,5% свинца, 41,6% флюорита и 11,5% барита, продукты флотации адсорбируют собиратели в количестве 55% для карбоновых кислот (карбоксилатов) и около 40 % алкилсульфатов.

Таким образом, поверхностно-активные вещества в процессе их применения на обогатительных фабриках в условиях замкнутого водно-шламового цикла накапливаются в оборотной воде. Поэтому представляет значительный практический и теоретический интерес изучение вопроса о влиянии остаточной концентрации ПАВ в оборотной воде на процессы обогащения и, в первую очередь, на флотацию.

В принципе некоторые КПАВ могут применяться в качестве флотационных реагентов при обогащении углей и руд. При этом их влияние может быть двояким. Если эти ПАВ, применяемые для интенсификации процессов обезвоживания, одновременно являются флотационными реагентами, то наличие остаточных количеств этих веществ в оборотной воде может способствовать процессу флотации и сокращению расхода реагента. Так, из числа исследованных реагентов, пригодных для интенсификации обезвоживания, таких как алкамон ДС, препараты ДМ-2 и ДМ-4, синтанолы марок ДТ-7, ДС-10, препараты Э-1 и Э-4 и другие ПАВ могут быть использованы для флотации, причем их расход, как и расход флотореагентов, составляет 40—100 г/т. Некоторые из испытанных ПАВ, например, препарат ОС-20, являясь эффективным реагентом при флотации руд, мало пригодны для интенсификации процессов обезвоживания продуктов обогащения.

Ряд ПАВ действуют как депрессоры процесса флотации. Например, использованный для обезвоживания реагент ДБ по данным УкрНИИУглеобогащения является пеногасителем. Поэтому остаточные количества ДБ, оказавшиеся в оборотной воде как в результате интенсификации процессов обезвоживания, так и пеногашения, могут оказать отрицательное действие на процесс флотации. Следует также отметить, что при использовании ДБ для гашения пены суспензии флотационного концентрата перед фильтрованием добавка этого реагента может быть применена одновременно и для интенсификации обезвоживания.

Некоторые ПАВ могут нарушить процесс флотации в результате противоположного эффекта — крайне интенсивного образования весьма прочной пены.

Известно, что вспенивающая способность ПАВ, зависящая от их поверхностной активности, определяется не только количеством пены, но и механической прочностью и вязкостью образующихся пленок.

У алкилбензолсульфонатов (АПАВ) пенообразующая способность является весьма значительной; она значительно выше, чем у КЛАВ и НПАВ, и зависит от длины алкильной цепи, ее структуры и положения сульфогруппы по отношению к алкильной цепи. Такая же зависимость прослеживается и для алкилсульфатов и

алкилсульфонатов.

В жесткой воде вспенивающая способность растворов высокомолекулярных первичных алкилсульфатов, алкилсульфонатов и других АПАВ резко снижается.

Четвертичные аммониевые соединения (КПАВ) обладают небольшой вспенивающей способностью.

При относительно хорошей вспенивающей способности амфолитных ПАВ минимум ее наблюдается при рН, соответствующей изоэлектрической точке.

Неионогенные ПАВ обладают меньшей вспенивающей способностью и меньшей устойчивостью пены, чем ПАВ. Полиэтиленгликолиевые эфиры полипропиленгликолей с низким содержанием окиси этилена (до 5 групп в молекуле) являются пеногасителями. Вспенивающая способность несколько возрастает с увеличением числа присоединенных молей окиси этилена, однако препарат ДБ с 7 группами окиси этилена, как отмечалось выше, также является пеногасителем. Таким образом, с точки зрения вспенивающей способности для целей флотации, очевидно, наименее опасным является присутствие КПАВ и наиболее опасным — АПАВ.

Одновременно применение КПАВ является наиболее целесообразным и с той точки зрения, что, как отмечалось выше, они наиболее полно адсорбируются углем, т. е. остаточное содержание их в оборотной воде должно быть минимальным.

Меньше всех адсорбируется на угле АПАВ, т. е. остаточное содержание их в оборотной воде будет наибольшим.

Остаточное содержание КПАВ в оборотной воде должно быть наименьшим по сравнению с содержанием ПАВ других типов также потому, что требуется наименьшая добавка их для интенсификации процесса обезвоживания (см. табл. 4).

С учетом всех указанных факторов были проведены экспериментальные работы для условий обогатительной фабрики Коммунарского КХЗ, результаты которых подсчитывались по методике [160]. При этом было выявлено, что остаточное количество КПАВ (алкамона ДС) не превышает 2,5—3 г/см<sup>3</sup> оборотной воды, количество НПАВ (ДБ) может доходить до 40 г/м<sup>3</sup> и АПАВ (НБ) — до 85 г/м<sup>3</sup> при интенсификации процессов обезвоживания.

Поскольку концентрация реагентов является определяющим фактором при воздействии на флотацию [160], исследовалось ее влияние в присутствии ПАВ на флотацию шламов ОФ Коммунарского КХЗ (табл. 48). Исследования проводились с добавками алкамона ДС, ДБ и НБ в лабораторной машине «Механобр» с камерой объемом 1000 см<sup>3</sup> и механическим пеносьемником по методике, использованной ранее в аналогичных работах [160, 161].

Т а б л и ц а 48

Характеристика исходного материала флотации

Класс, мм	Выход, %	Зольность, %
+1	2,1	5,3
0,5—1	16,1	9,4
0,25—0,5	42,0	13,9
0,1—0,25	19,0	17,3
0,04—0,1	10,5	25,0
0,0—0,04	10,3	26,5
Всего	100,0	16,0

В воду подавалось определенное количество водного раствора ПАВ, затем загружался сухой шлам, после 5 мин перемешивания— собиратель (осветительный керосин 1000 г/т), а еще через 2 мин — вспениватель (масло Х 200 г/т). Временем флотации считался период с момента окончания подачи вспенивания и включения механического съемника пены до полного удаления ее с поверхности пульпы.

Флотация оценивалась по шести различным показателям: выход и зольность концентрата, зольность отходов, удельный объем пенного продукта, продолжительность флотации и коэффициент относительной эффективности флотации КЭФ, по М. В. Циперовичу. Дозировку флотационных реагентов применяли, исходя из промышленных условий получения кондиционного концентрата и отвальных по зольности отходов флотации. Результаты опытов показаны на рис. 56—58.

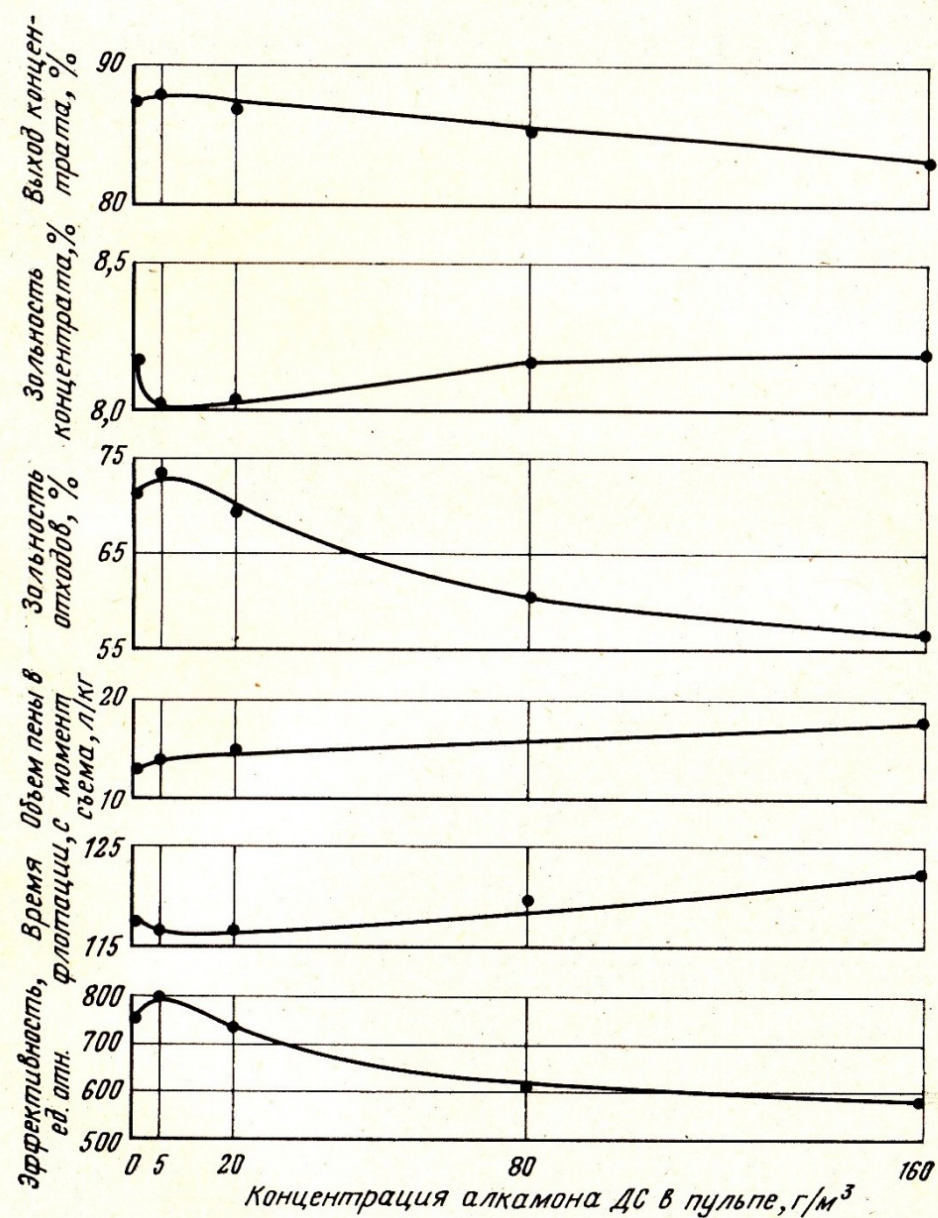


Рис. 56. Зависимость показателей флотации от концентрации алкамона ДС во флотируемой пульпе (собиратель — керосин, вспениватель — масло X)

Анализируя графические зависимости показателей флотации от концентрации ПАВ различных классов во флотируемой суспензии, можно прийти к выводам, что в присутствии алкамона ДС в количестве 5—10 г/см<sup>3</sup> суспензии выход концентрата повышается на 1 %, зольность его уменьшается на 0,1 %, а зольность отходов соответственно увеличивается, т. е. реагент улучшает процесс флотации. КЭФ в этом случае увеличивается с 760 (без ПАВ) до 800. Улучшение флотации за счет добавок небольших количеств КПАВ наступает, очевидно, вследствие воздействия различных факторов: повышения гидрофобизации угольных частиц при адсорбции на них ПАВ, большего диспергирования собирателя (в частности, керосина) благодаря повышенным эмульгирующим и солюбилизующим свойствам КПАВ [55] и др. Важное значение в этом случае имеет равномерное распределение флотореагентов в объеме суспензии, от которого зависит скорость закрепления последних на поверхности флотируемых частиц.

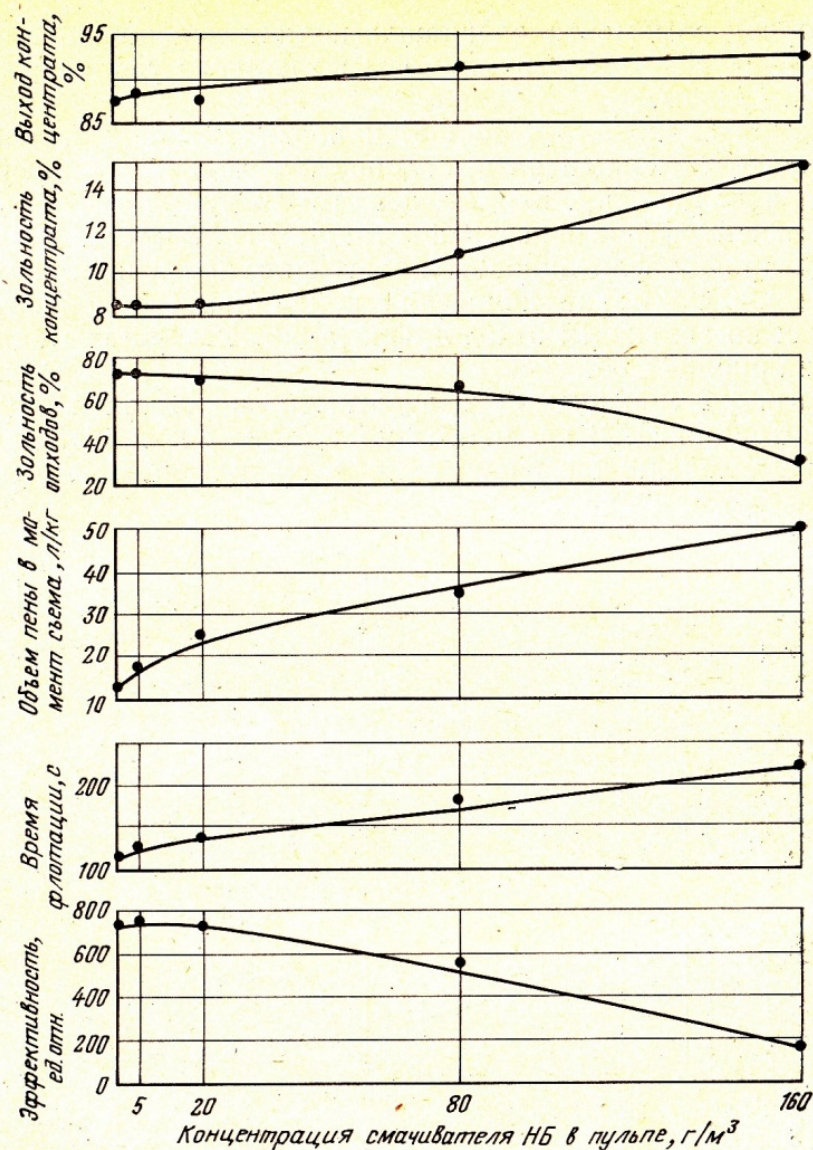


Рис. 57. Зависимость показателей флотации от концентрации НБ во флотируемой пульпе

При содержании ДБ в количестве 20—25 г/м<sup>3</sup>, как показали исследования, результаты флотации не ухудшаются. При повышении концентрации ДБ до 40 г/м<sup>3</sup> и особенно НБ до 80 г/м<sup>3</sup> показатели флотации ухудшаются. Объем пены для ДБ и НБ возрастает примерно вдвое при концентрации ПАВ 20 г/м<sup>3</sup> по сравнению с ее объемом в контрольных опытах. При дальнейшем увеличении концентрации реагента рост количества пены при добавке АПАВ значительно больше, чем для НПАВ. Количество пены при добавке КПАВ увеличивается весьма незначительно — на 20—30%. Следует отметить, что АПАВ дают весьма устойчивую пену, в то время как другие ПАВ — мало устойчивую. Продолжительность флотации с повышением расхода АПАВ увеличивается в 2 раза, НПАВ — в 1,7 раза, а в присутствии катионоактивного реагента она практически остается неизменной.

В промышленных условиях при добавке ДБ на обезвоживающие шламовые грохоты ОФ Коммунарского КХЗ в количестве 70 г/т твердого было установлено, что остаточная концентрация реагентов в оборотной воде составляла 19—26 г/м<sup>3</sup>. Промышленные результаты флотации при сопоставлении их в течение 10 дней при добавке ДБ и без нее для каждого периода (при указанном содержании ПАВ в оборотной воде) остались неизменными: выход концентрата 85,5—86%, его зольность 8,3—8,6% и зольность отходов 70—72 %.

На ЦОФ «Славяносербская» при подаче того же реагента на обезвоживающие аппараты (шламовые грохоты, фильтрующие и осадительные центрифуги) в количестве 80—90 г/т твердого содержание ДБ в оборотной воде не превышало 2—5 г/м<sup>3</sup>, что объяснялось значительной добавкой свежей воды в систему.

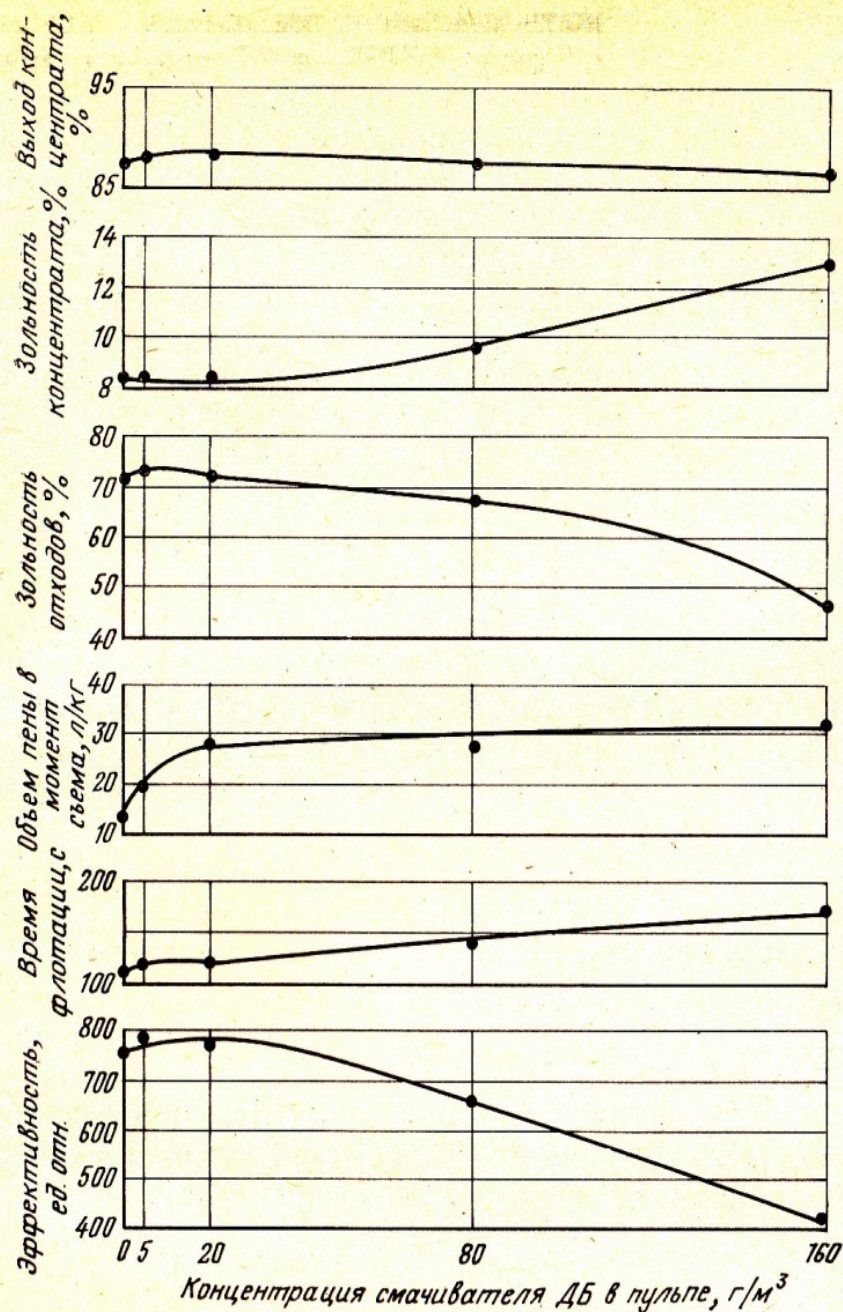


Рис. 58. Зависимость показателей флотации от концентрации ДБ во флотируемой пульпе

Таким образом, при существующем реагентном режиме КПАВ можно безоговорочно применять для интенсификации процессов обезвоживания и обеспыливания, НПАВ (ДБ) — при накоплении в оборотной воде в количестве 20—25 г/м<sup>3</sup>, АПАВ (типа НБ) могут быть использованы только на тех обогатительных фабриках, у которых отсутствует флотация и обогащение мелочи осуществляют гравитационными методами. На таких фабриках накопление ПАВ в оборотной воде не только безвредно, но и позволяет уменьшить расход реагента, подаваемого для интенсификации процесса обезвоживания и обезыливания.

Учитывая, что при флотации руд КПАВ являются эффективными реагентами, следует изыскивать новые реагентные режимы с их применением на углеобогатительных фабриках, что позволило бы еще более интенсифицировать как процесс флотации, так и обезвоживания и обезыливания.

Как отмечалось выше, нефтяной реагент Р-204 также вызывает значительное вспенивание при флотации.

Изменение реагентного режима флотации путем уменьшения расхода вспенивателя (масла X) или замена его полностью реагентом Р-204 приводит к некоторому снижению объема пены, однако, из-за отсутствия селективного действия Р-204 при флотации качество продуктов обогащения ухудшается [160, 162].

Таким образом, промышленная проверка Р-204 показала, что этот реагент также можно использовать для интенсификации обезвоживания только на обогатительных фабриках, не имеющих флотационного отделения. На углеобогатительных фабриках снижение остаточного количества ПАВ в оборотной воде в значительной степени облегчается адсорбцией ПАВ на углях, антрацитах и продуктах их обогащения. Сложнее обстоит дело на фабриках, обогащающих другие виды горного сырья, где в оборотных водах возможно большее накопление ПАВ как в результате флотации, так и физико-химических методов интенсификации обезвоживания.

Вредное влияние на процесс флотации загрязняющих веществ, содержащихся в оборотной воде, в некоторых случаях может быть уменьшено путем изменения реагентного режима. Примером может служить разработка нового реагентного режима флотации апатита при оборотном водоснабжении на обогатительных фабриках производственного объединения «Апатит» [180].

Это объединение является крупным предприятием горнохимической отрасли промышленности, которое потребляет около 500 тыс. м<sup>3</sup> свежей воды в сутки (более 80 % свежей воды всей отрасли), работает с прямоточной системой водоснабжения. На фабрике АНОФ-2 для промышленной флотации апатита применяется смесь технических собирателей на основе талловых масел, состоящая из СТМ (сырое талловое масло), ДТМ (дистиллированное талловое

масло), ТЖК (технические жирные кислоты), ВМГ (вторичный масляный гудрон) и ОКП (окисленный петролатум). Попытки замкнуть водный цикл на фабрике привели к снижению технологических показателей из-за загрязнения сточных вод остаточными количествами флотореагентов и растворимыми минеральными компонентами руды. Положение усугубляется добавкой раствора железного купороса в качестве коагулянта для сгущения апатитового концентрата. При этом происходит растворение апатита.

На опытной установке АНОФ-2 в течение двух месяцев проведены успешные опыты флотации апатита на оборотной воде с заменой таллового масла «мягкой фракцией» синтетических жирных кислот (СЖК) С12—С16, получаемых путем окисления твердых парафинов. Группа «мягких» кислот обогащена продуктами изостроения. Полученные технологические показатели находились на том же уровне, что и при работе в этот же период АНОФ-2 на свежей воде.

Для реконструкции АНОФ-2 и строительства новой фабрики АНОФ-3 рекомендован режим с вовлечением в оборот жидкой фазы отходов флотации и частично сливов сгустителей, что составляет 80 % общих сточных вод фабрик. Наиболее сложные по ионному составу сточные воды, содержащие до 1200 мг/л солей, сливы сгустителей апатитового концентрата и фильтраты предполагается очищать до норм ПДК на специальных очистных сооружениях.

Разработан реагентный режим флотации эстонских фосфоритов Тоолсе в условиях замкнутого на 85 % водооборота, предусматривающий применение в качестве реагентов-собирателей продуктов, также получаемых при окислении парафинов нефти, но в сочетании с сульфосоединениями. Многократное использование оборотных вод (40 % водооборота) при флотации датолитовых руд Дальнего Востока оказалось возможным после внедрения в качестве флотационных реагентов нафтенатов и полифосфорных соединений.

На одном из предприятий, ведущем флотацию свинцовоцинковых руд, после разработки нового реагентного режима оказалось возможным использовать в обороте сливы хвостохранилища (70 %) с добавкой свежей воды.

Из сказанного видно, что в отдельных случаях подбор оптимального реагентного режима может позволить проводить флотацию в условиях частичного замкнутого водооборота. Однако полное прекращение сброса загрязненных ПАВ сточных вод в водные объекты с обеспечением нормального протекания технологического процесса обогащения в условиях замкнутого цикла водоснабжения, очевидно, может быть достигнуто только при условии частичной очистки от ПАВ или, вернее, кондиционирования оборотной воды. Как видно из сказанного выше, предельное содержание ПАВ в оборотной воде углеобогащательных фабрик может быть на 1—2 порядка выше, чем в сточной.

На фабрике, обогащающей свинцовые руды, остаточная концентрация карбоксилата в оборотной воде, не нарушающей процесс флотации, составляет 28,4 мг/л, а алкилсульфата — 15,4 мг/л.

Таким образом, кондиционирование оборотной воды может быть осуществлено значительно дешевле и проще, чем требуемая санитарными органами глубокая очистка сточных вод при сбросе их в естественные водоемы.

## 2. УДАЛЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАВ ИЗ ОБОРОТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

Очистка сточных вод горно-обогащательных комбинатов от ПАВ специально рассматривалась на XII Международном конгрессе по обогащению полезных ископаемых. В качестве одного из наиболее простых методов с учетом высокой адсорбционной способности угля к ПАВ, для фабрик, расположенных вблизи угольных месторождений или крупных потребителей, рекомендуется очистка оборотных вод методом адсорбции на измельченном угле. Эффективность очистки зависит от количества применяемого угля, степени загрязнения и требуемого количества оборотной воды. После адсорбции уголь может быть удален, обезвожен и использован как топливо. При этом возникает проблема отделения от оборотной воды тонких фракций угля.

Более значительная степень удаления ПАВ может быть достигнута при использовании активированных углей [181]. Однако активированные угли, выпускаемые отечественной промышленностью имеют преимущественно микропористую структуру и размеры большей части их активных пор недостаточны для проникновения больших молекул ПАВ, а тем более для формирования в адсорбционном слое мицеллоподобных ассоциатов, возникающих при адсорбции ПАВ на непористых или крупнопористых адсорбентах. Только часть переходных пор, поверхность которых относительно невелика, может быть доступна для проникновения в них молекул ПАВ.

Так, использование удельной поверхности активированного угля марки СКТ при сорбции технических ПАВ не превышает 1 %, марки КАД-14—15 %, а при адсорбции тех же ПАВ на активированном антраците — 20—25 %. Целесообразно применять активированный уголь для завершающей доочистки сточных вод после извлечения основной массы ПАВ другими методами.

Низкая адсорбционная емкость ряда активированных углей по отношению к ПАВ ограничивает область их применения для глубокой очистки водных растворов с очень небольшой концентрацией ПАВ (не более 0,5 ммоль/л). Увеличение концентрации ПАВ в растворе приводит к сокращению объема жидкости, очищаемого единицей объема активированного угля, что влечет к росту регенерации активированного угля, насыщаемого ПАВ.

Для глубокой очистки целесообразно использовать порошкообразные активированные угли в сочетании с коагулянтами, но эти угли очень трудно регенерируются, поэтому их, по-видимому, можно применять лишь при

незначительных содержаниях ПАВ в растворе, не превышающих нескольких миллиграммов в 1 л.

Более перспективно частичное удаление ПАВ, достаточное для кондиционирования оборотной воды. Были применены активированные угли марок 11АГ/74, 17АГ/75 и 28НР/76. Первый из них оказался малоэффективным. Опыты были проведены на хлорном сульфаноле, препарате ОС-20, синтаноле ДС-10 и ОП-7. Исходная концентрация ПАВ составляла от 30 до 65 мг/л, т. е. она примерно соответствовала равновесной концентрации ПАВ в оборотных водах углеобогатительных фабрик при физико-химической интенсификации процессов обезвоживания. В подавляющем большинстве опытов при времени адсорбции 30 мин степень удаления ПАВ составила 65—70 % (доза угля 2 г/л). Таким образом кондиционирование оборотных вод, содержащих ПАВ, активированным углем может дать вполне удовлетворительные результаты.

Однако применение активированного угля требует высоких капитальных и эксплуатационных затрат на его регенерацию.

Для адсорбции ПАВ могут быть также использованы природные сорбенты, к которым относятся материалы, обладающие значительной сорбционной способностью за счет их развитой пористой или слоистой структуры. К ним относятся глины (гидроалюмосиликаты), активные земли (силиколиты), природные осадочные породы неорганического (бокситы, латериты, ферролиты и др.), а также органического происхождения и продукты превращения органических веществ растительного и животного происхождения (илы озер и морей, гумус, торф, лигнит, лёсс и т.д.). Эти сорбенты имеют широкое распространение и обладают низкой стоимостью.

Природные органические сорбенты (торф, бурые угли, лигнит) адсорбируют ПАВ из растворов в относительно больших количествах, однако вследствие сильного набухания в воде, а также из-за трудности регенерации эти материалы не находят широкого распространения в практике очистки сточных вод. Кроме того, для очистки сточных вод от ПАВ в ряде случаев могут быть использованы различные производственные отходы — шлак и зола котельных установок, а также отходы углеобогатительных фабрик.

Исследования показали, что для глубокой очистки сточных вод эффективно применять комбинированные схемы, основанные (в зависимости от концентрации и характеристики ПАВ и общего состава сточных вод) на сочетании отдельных методов, оптимальные условия которых дополняют друг друга. Например, сочетание пенной сепарации (флотации) с адсорбционным извлечением ПАВ из флотоконцентрата, последовательное сочетание ионообменного и адсорбционного методов, применение коагулянтов в сочетании с адсорбционным методом и др. Следует, однако, отметить, что использование ионитов для очистки\* оборотных и сточных вод, содержащих одновременно относительно низкомолекулярные ПАВ и водорастворимые полимеры весьма затруднительно, так как в присутствии полимеров иониты быстро теряют свою активность.

Для очистки оборотных и сточных вод от ПАВ можно использовать также коагуляцию с добавлением различных коагулянтов, экстракцию, пенную сепарацию, химическое осаждение в виде нерастворимых соединений, деструктивное разрушение.

Выбор метода очистки сточных вод от ПАВ определяется их концентрацией и химической структурой, а также общим составом сточных вод, т. е. наличием в них других органических загрязнений и содержанием минеральных солей. Кроме того, выбор метода зависит от требуемой степени очистки и условия сброса очищенных сточных вод в водоемы, либо от использования их в оборотных системах.

Наиболее распространенным в настоящее время методом очистки сточных вод является биологический. Очистка оборотных и сточных вод обогатительных фабрик от остаточного содержания ПАВ может также осуществляться биологическим путем с помощью аэробных (в присутствии растворенного кислорода) и анаэробных микроорганизмов.

В аэробных системах большая часть углерода удаляется в виде двуокиси углерода, водород — в виде воды, азот и сера — в виде нитратных ионов или газообразного азота и сульфатных ионов соответственно. Часть этой органики дополнительно преобразуется в клеточное вещество микроорганизмов, а избыток образует ил.

Технология биологической очистки охватывает хорошо известные методы биологического окисления с применением биологических фильтров, аэротенков с активным илом, окислительных и отстаивающих прудов. Последние наиболее пригодны для обработки сточных вод с содержанием ПАВ, так как необходимые сооружения существуют на обычных обогатительных фабриках.

В отстаивающих, окислительных прудах и канавах биологический процесс носит в основном аэробный характер, в связи с чем в них необходимо поддерживать достаточный уровень содержания растворенного кислорода, например, путем аэрации.

На обогатительных фабриках, осуществляющих замыкание водного цикла через наружные отстаивающие, всегда возможны случаи сброса части оборотной воды, содержащей ПАВ, в водные объекты. Для этих случаев необходимо предусматривать очистные сооружения (обычно биологические с аэротенками). Подобные же очистные сооружения, как отмечалось выше, могут быть использованы в схемах водооборота, что позволит применять на обогатительных фабриках с флотационным отделением такие биологически разрушаемые ПАВ, которые, оставаясь в воде, не вызывали бы нарушение технологического процесса. В случае использования физико-химических методов очистки промышленных сточных вод от ПАВ также важна скорость биологического разложения ПАВ, от которой зависит

полнота разрушения остаточных количеств ПАВ после физико-химической доочистки сточных вод, путем самоочищения в естественных условиях или после прохождения через промышленные очистные установки.

Все ПАВ, изготавливаемые в нашей стране и за рубежом, по степени биохимического распада разделяются на три группы [165].

К первой группе легкоокисляемых или так называемых «биологически мягких» ПАВ следует отнести вещества, удаление которых в процессе биологической очистки сточных вод в аэротенке после 6 ч составляет более 80%. При этом не должно наблюдаться образование пены в аэротенках и увеличение ХПК (химического потребления кислорода) в очищенных сточных водах.

Ко второй группе биохимически трудно окисляемых ПАВ («биохимически жестких») относят вещества, удаление которых в аэротенках составляет не более 40 % и происходит главным образом путем сорбции активным илом и образования промежуточных продуктов распада. При содержании в сточных водах таких ПАВ более 10 мг/л наблюдается обильное образование пены на поверхности аэротенков, снижение прироста активного ила и постепенное ухудшение степени очистки сточных вод.

К третьей, так называемой «промежуточной» группе, могут быть отнесены ПАВ, удаление которых из сточных вод при очистке в аэротенке составляет от 40 до 80 %.

В табл. 49 приведены результаты биологической очистки ряда ПАВ в аэротенках.

Биологически мягкие ПАВ в ряде случаев могут разлагаться в результате самоочищающей способности воды в реках и водоемах и даже при задержке их на несколько дней в наружных отстойниках фабрик. Этот процесс можно интенсифицировать путем разведения в наружных отстойниках высшей водной растительности и периодического ее выкашивания.

Некоторые данные о времени распада НПАВ и АПАВ в воде водных объектов приведены в табл. 50 и 51.

В основе биологической очистки сточных вод и самоочищения водных объектов лежат сложные биохимические процессы минерализации органических веществ, в том числе ПАВ, до воды, углекислоты, нитратов, фосфатов, сульфатов и т. п.

## Биологическая очистка некоторых ПАВ в аэротенках

ПАВ	Влияние на биохимическую очистку
Анионные:	
сульфонол НП-1	Вызывает торможение биохимических процессов в аэротенках; снижение содержания НП-1 при биологической очистке составляет в среднем 40 %
диспергатор НФ	При концентрации 20 мг/л является практически инертным балластом для активного ила; при концентрации выше 20 мг/л тормозит процессы нитрификации
Катионные:	
аламин М	При концентрации выше 10 мг/л является бактерицидом; увеличивает иловый индекс
карбазон О	При концентрации выше 10 мг/л оказывает токсическое действие на микроорганизмы активного ила
выравниватель А	В процессе очистки окисляется на 60 %; в концентрации выше 20 мг/л нарушает процесс потребления кислорода
Неионогенные:	
стеарокс 6	Разрушается на 41—49 %, наблюдается обильное пенообразование
препарат ОС-20	Распадается в среднем на 65 %; образует интенсивную пену в аэротенке
ОП-10	Распадается в среднем на 55 %; интенсивное пенообразование в аэротенке
ОП-7	Распадается в среднем на 55 %; интенсивное пенообразование в аэротенке
проксанол 186	Понижение концентрации в процессе очистки составляет 80 %. Не обладает пенообразующими свойствами
нафтенокс 10	Устойчив к биологическому окислению; обильное пенообразование
нафтенокс 16	То же
проксамин 385	Количество удаленного вещества составляет 86 %
	При концентрации выше 20 мг/л увеличивается иловый индекс
синтанол ДС-10Ш	Интенсивное пенообразование
марки А	
синтанол ДС-10	Интенсивное пенообразование; окисляется на 62 %
«Волга-Дон»	Окисляется на 60 %
дисольван 4411	Концентрация снижается на 20 %
проксанол 305	Удаляется в аэротенке на 77 %
дипроксамин 157	Окисляется в среднем на 50 %
АРС-295	Окисляется в среднем на 50 %; подавляет скорость процесса поглощения кислорода
ФПК-295	Окисляется на 75 %; при концентрации выше 10 мг/л изменяется состав активного ила
ОЖК	

Таблица 50

## Время распада НПAB (сутки) на 80 % в воде водных объектов

Наименование ПАВ	Исходная концентрация, мг/л		
	1	5	10
Синтанол ДТ-7	5	9	9
Синтанол МЦ-10	3	4	4
Синтанол ВН-7 (на <i>N</i> -парафинах)	3	4	6
Синтанол ВН-7	3	4	6
Синтанол ДС-10	5	6	6
Синтанол ВТ-15В	4	4	7
Синтанол ВТ-15А	4	7	7
Оксанол КШ-9	4	7	7
Альфапол-9 (на основе фракций $\alpha$ -олефинов)	8	15	25
Альфапол-8	30	35	35
ОП-10	268 *	268 *	268 *
ОП-7	268 *	268 *	268 *

\* Время распада ПАВ рассчитано на основании константы скорости разложения при проведении эксперимента до 30 (60) % разложения вещества.

Таблица 51

## Время распада АПАВ (сутки) до ПДК в воде водных объектов

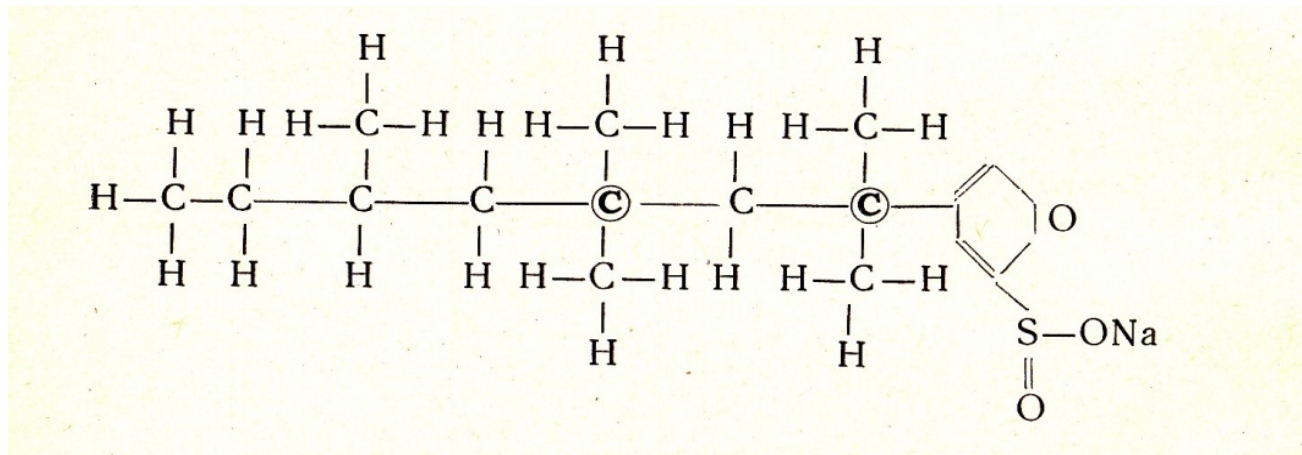
Наименование ПАВ	Исходная концентрация, мг/л		
	1	5	10
Первичный алкилсульфат на основе синтетических спиртов	1,5	1,5	3
Вторичный алкилсульфат «Прогресс»	1	5	6
Алкилсульфаты на основе спиртов, получаемых из кашалотового жира	0,5	6	19
Алкилсульфаты из керосиновых фракций грозненской нефти	2,5	4	46
ДНС на основе смеси вторичных спиртов и спиртов вторых неомыляемых	2,5	4,0	7,5
ДНС на основе вторичных спиртов	1	6	12
Сульфонол НП-3 на основе олефинов	6	36 *	36 *
Хлорный сульфонол	29	52 *	75 *
Сульфонол ДС-РАС	83	227 *	227 *
Сульфонол НП-1 на основе тетраамеров пропилен	60	75 *	75 *

\* Указанные данные распада ПАВ соответствуют продолжительности уменьшения исходной концентрации вещества в воде на 50 %, большая продолжительность не исследовалась.

Многочисленными исследованиями установлено, что степень биохимического распада ПАВ зависит от их химического строения [265]. Биохимический распад ПАВ – это многостадийный процесс, при котором каждая стадия катализируется собственными ферментами. Окисление ПАВ под влиянием ферментов активного ила обычно начинается с разложения конечной метильной группы алкильной цепи, у АПАВ — с метильной группы, наиболее удаленной от сульфатной или сульфонатной группы.

Окисление метильной группы, являющееся наиболее трудным этапом в цепи биохимического распада ПАВ, начинается с окисления конечного атома углерода с образованием гидроперекиси путем присоединения кислорода. Затем гидроперекиси превращаются в спирт, альдегид и далее — в карбоновую кислоту, которая, в свою очередь, подвергается (5-окислению — очень распространенному процессу, происходящему в живых клетках животного, растительного и бактериального происхождения. Образующаяся в процессе  $\beta$ -окисления уксусная кислота легко используется микроорганизмами в качестве источника энергии, окисляясь до углекислоты и воды. При этом ПАВ с четным числом атомов в алкильной цепи, аналогично природным карбоновым кислотам, окисляются быстрее, чем соединения с нечетным числом атомов углерода.

Процесс окисления ПАВ резко затормаживается при наличии в алкильной цепи «четвертичного» атома углерода при присоединении бензольного кольца к алкильной цепи с помощью «четвертичного» атома углерода. Отсутствие у такого атома углерода атома водорода препятствует протеканию процесса  $\beta$ -окисления. У молекулы ПАВ, формула которой изображена ниже, граница биораспада проходит у 5-го (четвертичного) атома углерода. Остальная часть молекулы не распадается.



### ЦОЦ

Увеличение длины цепи до С14 ускоряет процесс окисления. Считают, что длина цепи С5 является точкой раздела между легко-окисляемыми и устойчивыми соединениями. При этом оптимум биохимического окисления находится в пределах длины алкильной цепи С10—С14.

Олефинсульфаты биологически разрушаются легче, чем линейные алкилбензолсульфонаты, они мало токсичны. В значительном количестве олефинсульфаты производятся только в Японии. Причина заключается в недостатке сырья нужного качества при приемлемой цене. Линейные алкилбензолы, получаемые на базе *n*-парафинов и имеющие высокую биоразлагаемость, будут выпускаться в возрастающем количестве.

Биохимический распад НПАВ также происходит путем карбок-силирования конечной метильной группы алкильной цепи с последующим ее окислением и гидролиза полиэтиленгликолевой цепи, который наблюдается только в том случае, если длина цепи не превышает 10—12 молей окиси этилена.

Скорость биохимического окисления НПАВ зависит как от длины и степени разветвленности алкильной цепи, так и от длины полиэтиленгликолевой цепи. Как и для АПАВ, наличие разветвленных алкильных цепей, присутствие гомологов и изомеров тормозят процесс биохимического окисления. Неионогенные соединения с длиной алкильной цепи менее 6—7 атомов углерода биохимически распадаются медленно. Длина полиэтиленгликолевой цепи до 10 групп окиси этилена не влияет на скорость и полноту биохимической деградации.

С увеличением длины полиэтиленгликолевой цепи свыше 10—12 групп окиси этилена наблюдается торможение скорости биохимического окисления.

Наиболее полно и быстро разрушаются соединения, полученные на основе нормальных первичных и вторичных спиртов, алкиль-ная цепь которых содержит более 7 атомов углерода, а полиэтиленгликолевая цепь содержит не более 10—12 групп окиси этилена (синтанолы ДТ-7, ЦС-10 и др.)-

Эксиэтилированные алкилфенолы (смачиватель ДБ, ОП-10 и др.) с разветвленной алкильной цепью и числом оксиэтильных групп больше 10 наиболее устойчивы к биохимическому окислению.

Прямоцепочечные алкилфенолы окисляются несколько лучше, но недостаточно полно; по-видимому, процесс окисления затормаживается в месте присоединения ароматического кольца.

Исследована степень биологического разрушения отдельных индивидуальных компонентов полиэтиленгликолевых эфиров окиси спиртов С11; С12; С13; С14 [168].

Установлено, что чем дальше находится полярная группа от конца алкильной цепи, тем полнее и легче разрушается НПАВ. Промежуточными продуктами биологического разрушения являются карбоксилаты, полигликоли, уксусная кислота.

При биологическом разрушении полиэтиленгликолевого эфира алкофенола с прямой цепью в качестве промежуточного продукта образуется дикарбоновая кислота, а в случае биологического разрушения полиэтиленгликолевого эфира вторичных спиртов — также дикарбоновая кислота, но алкильная цепь с 12 атомов углерода сокращается до 3.»

Биохимическая деградация. КПАВ в настоящее время еще изучена в недостаточно полном объеме. Это объясняется различными факторами: значительно меньшим объемом производства КПАВ; недостаточно широким использованием этого класса реагентов в различных отраслях промышленности; неизученностью механизма их действия на различные системы живых организмов. Не выявлены возможные сферы и пути использования КПАВ.

Большинство КПАВ хорошо биodeградируют, но они поражают некоторые виды бактерий активного ила аэротенков.

КПАВ обладают бактерицидными, дезинфицирующими и другими свойствами. Наиболее активными бактерицидными являются четвертичные аммониевые соединения (препараты 21, Э-1, Э-2 и др.).

Анионные и неионогенные ПАВ, обладая сравнительно слабыми бактерицидными свойствами, способны усиливать бактерицидное действие других химических веществ.

Установлена зависимость биологических свойств для ряда четвертичных солей от их поверхностной активности. С появлением способности соединений понижать поверхностное натяжение воды отмечается и значительное возрастание антимикробной активности. Соединения, не проявляющие поверхностную активность, не обладают и антимикробными свойствами.

Добавление некоторых четвертичных соединений в количестве 5—15 г/л воды останавливает рост водорослей, убивает отдельные виды вирусов и бактериофагов [183].

В заключение следует отметить, что, хотя в последние годы быстро растет производство и расширяются области применения НПАВ вопросы очистки от них вод, также как и от КПАВ, изучены пока недостаточно. Мало исследованы микроорганизмы, разрушающие эти вещества и процессы самоочищения воды в их присутствии; практически совсем неизвестно, какие микробные таксоны являются наиболее активными деструкторами НПАВ. Слабо изучены как пути их метаболизма, так и условия, обеспечивающие быстрое протекание процессов их распада. Необходимо выяснение этих вопросов, чтобы обеспечить в дальнейшем интенсификацию как искусственной очистки, так и естественного самоочищения вод, содержащих ПАВ [184].

Например, в последних работах [185] обнаружено, что хотя в водной среде (при содержании алкилсульфатов в небольшой концентрации) ПАВ различаются достаточно быстро, существует реальная возможность накопления этих соединений в донных отложениях водных объектов, как на адсорбентах. Содержание ПАВ в донных отложениях действующими ПДК не лимитировано. Между тем при взмучивании ила, всегда возможном в результате возникновения волн, движения крупных и мелких судов или вследствие других воздействий на водный объект, происходит десорбция ПАВ и вторичное загрязнение ими воды.

В Советском Союзе начат выпуск некоторых «мягких» ПАВ легко подвергающихся биологическому разложению, однако технологические свойства их изучены пока недостаточно.

На ЦОФ «Дуванская» была опробована опытная партия нового биологически «мягкого» катионактивного препарата ДМ-4, представляющего четвертичную аммониевую соль типа диалкил-диметиламмонийхлорид фракции С7—С9 (содержание активного вещества 50,4 %).

Препарат ДМ-4—коричневая подвижная жидкость, легко растворимая в воде и устойчивая в кислых и щелочных средах, а также в жесткой воде. Он не вступает во взаимодействие с металлической поверхностью обогатительных аппаратов и является ингибитором коррозии.

Опробование проводилось на ленточном и дисковом вакуум-фильтрах, а также на центрифуге типа НВВ-1000.

На ленточных вакуум-фильтрах ЦОФ «Дуванская» обезвоживаются отходы флотации (удельная поверхность 1830—1880 см<sup>2</sup>/г, содержание класса менее 0,1 мм 74—78%, зольность 68—73%), которые предварительно сгущаются в гидроциклонах диаметром 250 мм.

При подаче препарата ДМ-4 (80 г/т твердого) в емкость-питатель ленточного вакуум-фильтра были получены следующие результаты: влажность отходов флотации без ПАВ 17,1 %, с добавкой ДМ-4 15,4—16,5%, производительность без ПАВ 20—24 т/ч, с добавкой ДМ-4 22—26 т/ч.

На дисковом вакуум-фильтре «Украина-80» влажность угольного флотоконцентрата с добавкой препарата ДМ-4 (расход 60 г/т твердого) снизилась с 24,1 (25,5) до 20,7 (21,6) %.

Близкие результаты были получены также при испытании опытного образца ДМ-2 — биологически мягкого КПАВ, по своему составу незначительно отличавшегося от ДМ-4.

Таким образом биологически «мягкие» КПАВ дают в промышленных условиях результаты, не уступающие по достигаемым показателям результатам применения биологически более «жестких» реагентов того же класса.

Следует все-таки отметить, что такие явления, как возможное «вспухание» активного ила при биологической очистке, воды от ПАВ, сильное вспенивание сточных вод на очистных сооружениях, снижение биологической окисляемости в зимнее время, невозможность биологической очистки сточных вод с высокой концентрацией загрязнений без предварительного разбавления чистой водой, нарушают нормальную работу сооружений и ограничивают применение биологической очистки вод от ПАВ [186].

Кроме адсорбции ПАВ на поверхности твердых частиц и биологического разложения, для очистки оборотных и сточных вод от ПАВ с высокой пенообразующей способностью может быть применен перевод загрязнений из водной фазы в пену путем специальной интенсивной аэрации, т. е. флотационным методом. При этом можно добиться перевода в пену до 95% загрязнений [186] с повышением концентрации ПАВ от 20 до 2000 мг/л.

Метод адсорбции реагентов на поверхности раздела жидкость—газ (метод аэрации) может быть использован для гетерополярных ПАВ, в частности для реагентов, адсорбирующихся с высокой скоростью (доли секунды). Ввод газа в жидкую фазу, обуславливает образование на ее поверхности слоя пены с высоким содержанием гетерополярного вещества. В жидкой фазе концентрация ПАВ соответственно снижается.

Удаление остаточных реагентов путем аэрации и перевод их в пену является простым, эффективным и относительно экономичным методом, который обеспечивает постоянные свойства оборотной воды при значительных колебаниях качества очищаемых сточных вод. Однако, если ограничиться только этим методом очистки, то оборот

воды может быть лишь частичным; возникает проблема сброса в виде пены определенного количества значительно загрязненных сточных вод, в которых концентрируется основная часть реагентов [180].

Выход может быть найден, например, путем сочетания интенсивной аэрации сточных вод с гашением образующегося при этом слоя пены и с одновременным разрушением содержащихся в ней ПАВ и других загрязняющих веществ радиационным методом [171]. Возможна и трехступенчатая схема флотационно-радиационно-биологической очистки. При этом в первой стадии процесса подавляющая часть ПАВ концентрируется в пене, в результате чего радиационной обработке подвергается только незначительная часть сточных вод.

С целью удешевления радиационной стадии очистки и упрощения технологического процесса применяется пониженная, хотя и недостаточная для полного разложения ПАВ, доза облучения, переводящая их из «жесткого» состояния в «мягкое» и облегчающая эффективную экологическую доочистку.

Так, в результате облучения раствора некаля (диизобутил-нафталин сульфоната) при концентрации 100 мг/л и со степенью биологического распада 11 % был получен раствор продуктов радиолиза со степенью биологического разложения 80%. При облучении пены «мягких» ПАВ доза облучения может быть еще более снижена, так как в этом случае можно ограничиться гашением пены.

Все виды загрязнений, концентрированные в пене, подвергаются более интенсивному облучению, чем в исходной разбавленной жидкости. Пена сточных вод представляет собой гетерогенную систему, состоящую из водного раствора ПАВ с другими веществами и воздуха. При воздействии излучений на воду происходят окислительно-восстановительные реакции с участием в них загрязняющих веществ. Образуются активные продукты радиолиза.

Кроме того, в результате воздействия излучений на воздух, заключенный в пузырьках пены, проходят реакции с образованием озона, атомарного кислорода и окислов азота. Все эти продукты имеют большую реакционную способность и увеличивают скорость окисления ПАВ и других загрязняющих веществ.

Радиационная очистка воды относительно давно изучается в Советском Союзе [172]. Были изучены результаты радиационной обработки индивидуальных КПАВ (четвертичные соли аммония), НПАВ (оксиэтилированные производные фенолов) и АПАВ (алкиларилсульфонаты), а также реальные сточные воды производства синтетического каучука текстильной, химико-фармацевтической и других отраслей промышленности. Было показано, что при дозе  $0,4 \times 10^6$  рад ( $0,4 \cdot 10^4$  Дж/кг), независимо от строения алкиларил-сульфонатов, достигается нулевая концентрация ПАВ в сточных водах. При этом их поверхностное натяжение возрастает до величины, равной поверхностному натяжению чистой воды, а пенообразование снижается практически до нуля. Неселективность метода к строению ПАВ и составу очищаемых сточных вод является большим достоинством с точки зрения практического внедрения. Наведенная радиоактивность у обработанных продуктов полностью отсутствует из-за низкой мощности излучения. Сопоставление данных по радиационному и биологическому окислению алкилбензолсульфоната указывает на аналогию в изменениях структуры молекул ПАВ: в обоих случаях имеют место процессы десульфирования, гидроксирования и разрыва ароматического ядра, а также окисление боковых цепей с образованием органических кислот. Однако пути протекания этих процессов в корне различны: как отмечалось выше, биохимическое окисление ПАВ всегда начинается с наиболее удаленной от бензольного кольца метильной группы. В дальнейшем процесс протекает по бета-механизму, с повторяющимся отщеплением двух атомов углерода и разрывом, в конечном счете, ароматического ядра. Десульфирование является последней стадией разрушения молекул.

При радиационной деструкции реакция десульфирования протекает по механизму нуклеофильного замещения и разрыв связи C—S наблюдается независимо от окисления боковых цепей. Существенные различия в структуре окисляемых молекул не являются конечными результатами обработки.

Радиолиз может протекать по цепному механизму с выходом продуктов разложения ПАВ в количестве примерно 50 молекул и поглощением кислорода около 1000 молекул на 100 эВ.

В качестве источников излучения могут применяться либо гамма-излучение  $^{60}\text{Co}$  (из радиоактивных отходов атомных электростанций), либо пучок ускоренных электронов с энергией примерно 1 МэВ. При использовании ускорителей электронов стоимость радиационной обработки сточных вод в несколько раз ниже, чем при использовании изотопного источника  $^{60}\text{Co}$ .

По подсчетам, себестоимость очистки воды с применением современных мощных ускорителей электронов составляет 16, а по [182]—17 к./м<sup>3</sup>. Если облучению подвергать только конденсат пены, то дополнительные расходы в пересчете на 1 м<sup>3</sup> исходной сточной воды составят только 0,2 к.

Как показывают проектные проработки, себестоимость облучения ускоренными электронами сточных вод, содержащих ПАВ, даже при использовании такого режима, при котором в обрабатываемом продукте остаются только следы ПАВ, почти в 1,5 раза ниже комплексной очистки тех же сточных вод с применением адсорбции и ионного обмена (степень очистки в отсутствие полимерных флокулянтов равна 98%) и находится на одном уровне с себестоимостью обработки сточных вод озоном, обеспечивающей 92 %-ное удаление ПАВ.

Высказываемая иногда в литературе точка зрения о том, что хотя озонирование является одним из наиболее эффективных методов разрушения ПАВ, применение его оправдано лишь в особых случаях из-за того, что этот метод является якобы и одним из наиболее, дорогостоящих, устарела. Технология и технико-экономические показатели очистки воды озоном подробно разобраны в [173].

В Москве, на Восточной водопроводной станции в 1975 г. была введена в эксплуатацию крупнейшая в мире озонаторная установка. Она очищает ежедневно 1,2 м<sup>3</sup> питьевой воды со средним расходом озона 3 г/м<sup>3</sup>. Ранее (1973 г.) в Киеве также была сооружена озонаторная станция меньшей производительности. Очистка питьевой воды озоном почти на 20 % дешевле обычной реагентной очистки.

В Хабаровске на нефтеперерабатывающем заводе им. С.Орджоникидзе пущена озонаторная установка для полной очистки сточных вод предприятия, которые становятся безвредными для флоры и фауны р. Амур.

Удельный расход озона на очистку промышленных сточных вод значительно выше, чем при подготовке питьевой воды из чистых водных источников; он доходит для наиболее загрязненных вод до 1,5—3 кг/м<sup>3</sup>. При очистке сточных вод нефтеперерабатывающих заводов расход озона составляет 1,5—1,7 мг на 1 мг нефтепродуктов; при очистке сточных вод от ПАВ на 92—98 % (в зависимости от их структуры) — от 1,2 до 4,7 мг на 1 мг разлагаемого вещества. Необходимая длительность обработки составляет от 5 до 30 мин, причем продолжительность контакта является важным фактором эффективности процесса.

Следует подчеркнуть, что озонирование неосветленной воды, содержащей взвешенные частицы, не экономично и неэффективно [173], так как большие количества озона расходуются на окисление веществ, которые могут быть задержаны простейшими методами очистки.

Как отмечалось выше, в жидкой фазе флотационных отходов углеобогатительных фабрик остаточное количество гетерополярных соединений при работе без водооборота доходит до 6 мг/л. Следовательно, для очистки такой сточной воды требуется до 30 г/м<sup>3</sup> озона.

На ЦОФ «Беловская» (Кузнецкий бассейн) были проведены опыты озонирования пульпы отходов флотации, в жидкой фазе которой содержались реагенты в количестве 0,42 мг/л [160]. Для разрушения их до незначительной остаточной концентрации, согласно упомянутой выше работе, требовалось озона не более 2 г/м<sup>3</sup>. Практически озон использовался в количестве 30—40 г/м<sup>3</sup> и все же эффективность очистки от реагентов не превышала 50 % (длительность обработки авторами не указана). При снижении расхода озона до 10(26) г/м<sup>3</sup> разложение реагентов падало до 20(25) %. По нашему мнению, эти малоудовлетворительные результаты объясняются тем, что озонированию подвергалась сгущенная пульпа отходов флотации с содержанием твердого 150 кг/м<sup>3</sup>, а не осветленная вода. Очевидно, что очистка сточных вод обогатительных фабрик от ПАВ методом озонирования перспективна, но требует дальнейшего изучения.

Для удаления из сточных вод ПАВ, кроме озона, возможно использование и других окислителей, например перекиси водорода. Однако при этом стоимость очистки по сравнению с озонированием возрастет примерно в 1,5 раза.

К окислительным методам разрушения ПАВ в сточных водах примыкает также ультразвуковая обработка, так как под воздействием ультразвуковой кавитации в водных растворах могут протекать реакции окисления и восстановления. В результате рекомбинации радикалов возможно также образование перекиси водорода.

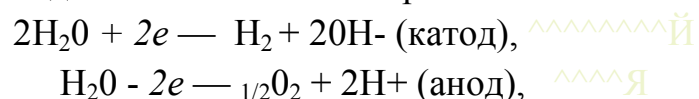
При озвучивании нейтрального раствора ксантогената с концентрацией 10 мг/л на пьезоэлектрическом излучателе при частоте 480 кГц и интенсивности ультразвука 10—15 Вт/см<sup>2</sup> полное разложение ксантогената наступало уже через 3—5 мин. После снижения резонансной частоты до 20 кГц даже через 25 мин разлагалось менее 10% реагента. Но и в этих условиях по мере увеличения длительности озвучивания растворы этилового ксантогената при флотации висмутсодержащей железной руды снижали свою собирательную способность. Объяснить это можно, очевидно, частичным разложением ксантогената.

В случае озвучивания водных суспензий сфлотированных зерен различных минералов, содержащих реагенты-собиратели, в противоположность явлениям, наблюдаемым при озонировании, разрушение ПАВ идет интенсивнее, чем при обработке чистых водных растворов. После 3—5-минутного озвучивания суспензии концентрата галенита, сфлотированного с оптимальными расходами этилового ксантогената и соснового масла, уже при частоте 20 кГц и интенсивности 2 Вт/см<sup>2</sup> жидкая фаза пульпы лишалась коллектирующих свойств. Было показано, что образующиеся под воздействием ультразвука продукты разложения ксантогената действительно не обладают такими свойствами.

При исследовании с применением меченой среды деструкции ксантогената в пульпе золотосодержащей руды также было установлено, что продукты разложения реагента не имеют свойств собирателя.

В позднейшей работе утверждается, что водные растворы реагентов-собирателей, в том числе ксантогената, под действием ультразвука не претерпевают заметных структурных изменений и коллектирующие свойства реагентов не снижаются. Однако автор применял в своих исследованиях магнитострикционные преобразователи ПМС-6 и ПМС-15А-18, максимальная резонансная частота которых составляла 18—22 кГц, а длительность озвучивания в опытах не превышала 5-10 мин. Как видно из сказанного выше, эти условия совершенно недостаточны для интенсивного разложения реагентов в чистых водных растворах.

Более глубокие окислительно-восстановительные процессы в воде, чем при воздействии на нее химических реагентов, происходят также при использовании разработанного в СССР метода электрохимической обработки. При электролизе воды протекают следующие основные процессы:



которые обуславливают насыщение католита и анолита тонкодисперсными газами. Концентрация кислорода возрастает с 6 до 23,6 мг/л. Согласно «Правилам охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами» для водных объектов различного назначения, сохраняющих самоочищающую способность, достаточна концентрация кислорода от 4 до 6 мг/л.

Применение электрохимической обработки позволяет удалять флотореагенты из сточных вод обогатительных фабрик.

Таким образом, существует обширный набор методов для удаления ПАВ из оборотных и сточных вод.

### 3. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФЛОКУЛЯНТЫ В ОБОРОТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИК

По данным 1979 г. [175] только в угольной промышленности более 60 обогатительных фабрик использовали в своей работе высокомолекулярные флокулянты: анионактивные (полиакриламид различной степени гидролиза, «Метас», «Комету»), катионактивные (полиоксиэтилен, полиэтиленмин, ППС, ВА) и др. Налаживается производство «Метасола» (модификация «Метаса»), растворяющегося в воде без применения щелочей.

Согласно действующим в СССР нормам, ПДК для флокулянта - ППС (поли-1,2-диметл-5-винил-пиридин-метилсульфат) составляет 4 мг/л, для полиакриламида (ПАА) и его модификаций (К-4, К-6, КФ-6, ПААРК)-2 мг/л; для различных модификаций ВА-2 (поли-4-винил-Л-бензил-триметиламмоний хлорид)-от 0,5 до 2 мг/л; для полиэтиленмина (ПЭИ) — 0,1 мг/л, а в водных объектах рыбохозяйственного назначения — только 0,001 мг/л. Для полиоксизэтилена (ПОЭ) данные по его ПДК противоречивы. В одном случае, независимо от его ММ, ПДК установлена в количестве 10 мг/л, в другом — 0,125 мг/л; для ПОЭ с ММ = 2·10<sup>6</sup> — 0,1 мг/л и при ММ = 5·10<sup>6</sup> — 0,02 мг/л.

Таким образом, наиболее токсичными из применяемых в СССР флокулянтов является ПЭИ.

На углеобогатительных фабриках для ускорения осаждения шламов и отходов флотации обычно применяют флокулянты в количестве 1—2 г/м<sup>3</sup>.

Проведенные исследования показали, что вследствие адсорбции части флокулянтов на поверхности твердой фазы содержание их в сточной воде составляет 0,2—0,45 г/м<sup>3</sup> [161]. Было установлено, что размеры макромолекул водорастворимых полимеров, в частности ПАА, с ММ порядка 10<sup>6</sup> и выше препятствуют проникновению их в поры и трещины шламов, т. е. препятствуют адсорбции их на так называемой внутренней поверхности. Основное количество полимеров адсорбируется (в пересчете на 1 м<sup>2</sup> поверхности) на наиболее мелких классах продуктов обогащения в связи с тем, что их удельная поверхность является наибольшей [175]. Ранее также отмечалось [56], что молекулы ПАА не могут проникнуть в подавляющую часть пор угля.

При использовании на обогатительных фабриках водорастворимых полимеров не только для осаждения шламов, но и для интенсификации процессов обезвоживания количество полимеров, вводимых в технологическую среду, значительно увеличивается. В связи с этим возрастает концентрация их в сточных водах. Следует учесть, что в этих водах, кроме остаточных количеств флокулянтов, присутствуют также флотореагенты. Между тем при одновременном поступлении в водные объекты нескольких загрязняющих веществ сумма отношений концентраций ( $C_1, C_2, \dots, C_n$ ) каждого из веществ в водном объекте к соответствующим ПДК не должна превышать единицы:

$$\frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} + \dots + \frac{C_n}{\text{ПДК}_n} \leq 1. \quad (68)$$

Таким образом, при одновременном содержании в сточных водах обогатительных фабрик ПАВ и водорастворимых полимеров, как это имеет место в реальных условиях, ПДК этих загрязняющих веществ фактически оказываются значительно ниже величин, приведенных выше для растворов индивидуальных соединений. Становится очевидным, что создание замкнутых водооборотных циклов, на обогатительных фабриках с флотационными отделениями является особенно необходимым при использовании на них для различных целей водорастворимых полимеров.

В СССР имеются значительные успехи в области оборотного водоснабжения.

С 1970 г. все проекты обогатительных фабрик предусматривают применение полного водооборота.

По скорректированным нормам водопотребления и водоотведения для углеобогатительных фабрик Донецкого бассейна намечено довести водооборот до 90 % и более [164]. В Кузнецком бассейне на работу с замкнутым водно-шламовым циклом переведено 9 обогатительных фабрик.

Однако в подавляющем большинстве случаев полное замыкание водооборотных систем на обогатительных фабриках осуществляется пока через наружные Шламовые отстойники, илонакопители и хвостохранилища. Все они представляют собой сложные комплексы гидротехнических сооружений, стоимость строительства 100 хвостохранилищ. Стремление к уменьшению роста занимаемых ими площадей приводит к увеличению высоты дамб от 20 (30) до 150 (250) м в реализуемых проектах водохранилищ.

Только на углеобогащительных фабриках Ворошиловоградской, области эксплуатируются илонакопители объемом 11 млн. м<sup>3</sup>, которые в значительной степени заполнены. В ближайшие годы потребуются дополнительные илонакопители объемом 10,5 млн. м<sup>3</sup> [176]. Общее количество шламов и отходов флотации класса 0—0,5 мм, ежегодно поступающих на углеобогащительных фабриках СССР в оборотную воду, составляет 75 млн. т в год [177].

В ФРГ при обогащении каменных углей ежегодно получают около 2,5 млн. т отходов флотации [178]. Складирование их в от-, стойных прудах должно быть ограничено как в связи с нехваткой земельных площадей, так и в еще большей степени в связи с необходимостью защиты окружающей среды от загрязнения. Дело в том, что в отстойных прудах, главным образом из-за фильтрации, а также из-за испарения, может теряться около 50 % поступающей в них воды. При испарении удаляется только чистая вода а концентрация загрязняющих веществ в отстойнике растет, откуда они в результате фильтрации переходят в грунтовые воды а затем в водные объекты. В отдельных случаях, например на ЦОФ «Абашевская» (Кузнецкий бассейн), вода из шламовых отстойников в систему водоснабжения вообще не возвращается, полностью расходуясь на фильтрацию и испарение [179], а пополнение оборотной системы свежей водой производится из р. Томь. Кроме того, присутствие остаточных количеств флокулянтов и флотореагентов в сточных водах вызывает образование более рыхлых отложений в хвостохранилищах и ускоряет их заполнение.

Во избежание вышесказанного в настоящее время при проектировании новых и реконструкции старых обогатительных фабрик ориентируются на полное замыкание водно-шламовых схем внутри здания фабрик. Одним из наиболее надежных способов осуществления этой цели является использование для обезвоживания отходов флотации многометражных камерных фильтр-прессов, как это осуществляется на ЦОФ «Кальмиусская» (Донбасс).

В СССР УкрНИИХИММАШем разработан камерный фильтр-пресс ФКГм-600/30у с поверхностью фильтрования 600 м<sup>2</sup> и механизированной выгрузкой осадка [3]. В ФРГ на углеобогащительных фабриках применяются камерные фильтр-прессы с поверхностью фильтрования до 1080 м<sup>2</sup>, причем с их помощью обезвоживается около 30 % всех отходов флотации [178]. Наружные отстойники становятся ненужными, ликвидируется сброс загрязненных вод в водные объекты и экономится земельная площадь. Однако, как отмечалось выше, при замыкании водно-шламовых циклов внутри здания фабрики резко возрастает расход флокулянтов из-за необходимости интенсификации работы обезвоживающей аппаратуры. Например, при добавке ПАА в количестве 50—100 г/т отходов флотации угля, удельная производительность камерных фильтр-прессов возрастает с 10 (17) до 17 (20) кг/м<sup>2</sup> при получении прозрачного фильтрата [3]. В аналогичных условиях при замыкании водно-шламового цикла на сланцеобогащительных фабриках удельная производительность фильтр-пресса возрастает в 1,5—2 раза и достигает до 13(18) кг/м<sup>2</sup>.

В случае использования для замыкания водооборота ленточных фильтр-прессов, даже при расходе флокулянта 500 г/т отходов флотации рурского каменного угля (ФРГ), фильтрат, полностью очищенный от взвешенных веществ, получить не удастся [178]. При замыкании водно-шламового цикла с помощью этого фильтра на фабриках, обогащающих фосфатные руды, расход флокулянта составляет 30—100 г/т, на уранобогащительных фабриках — 200г/т.

Получает распространение также обезвоживание отходов флотации центробежно-флокуляционным методом. В ФРГ с помощью центрифуг обезвоживают 16% отходов флотации угля. На ЦОФ «Дзержинская» (Донецкий бассейн) при. центробежно-флоку-ляционном методе обезвоживания расход ПАА составлял 250—400 г/т отходов флотации угля или 80—160 г/м<sup>3</sup> суспензии.

Кинетику накопления флокулянтов в оборотных водах обогатительных фабрик можно подсчитывать по приведенным выше уравнениям (63) и (67). При этом, величина  $E$  (степень адсорбции полимера на продуктах обогащения) для углеобогащительных фабрик может быть принята весьма высокой: при многократном контакте осветленной части сфлокулированной взвеси со свежими отходами флотации она составляет величину порядка 0,95—0,99 [25]. При этом на фабриках, где полимеры применяются только для интенсификации осаждения шламов, а на обезвоживающей аппаратуре не используются, равновесная концентрация реагента устанавливается на уровне 0,1—0,4 г/м<sup>3</sup>, т. е. примерно на таком же уровне, как при прямоточном использовании воды без замыкания водооборота.

На ЦОФ «Дзержинская» после полного замыкания водно-шламового цикла с помощью центробежно-флокуляционной установки концентрация ПАА в оборотной системе доходила до 4 г/м<sup>3</sup>. Как будет показано далее, такая концентрация полимера в оборотной воде может нарушить процесс флотации.

Вопрос о перспективности реагентов для интенсификации фильтрования должен всегда решаться в комплексе с изучением их влияния на процесс флотации. В ранних исследованиях, как правило, промышленные испытания новых реагентов проводились только на одном из вакуум-фильтров фабрики [180], влияние на флотацию остаточной концентрации реагентов в фильтрате в таких условиях не сказывалось и этому вопросу вообще не уделялось должного внимания. Между тем процессы фильтрования и флотации тесно взаимосвязаны и ухудшение показателей флотации вызывает заметное снижение эффективности фильтрационного обезвоживания. О влиянии на флотацию полимерных флокулянтов существуют разноречивые мнения. Так, утверждается, что присутствие в оборотной воде остаточной концентрации ПАА не оказывает влияния на флотацию угольной мелочи. На основании анализа экспериментальных и промышленных данных показано, что при применении ПАА (свыше Юг/т) для интенсификации осаждения тонких шламов изменяется состав питания флотации: снижается верхний предел крупности до 0,3 мм и повышается до 50%

количество тонкого класса 0—0,04 мм, что приводит к снижению селективности обогащения этого шлама флотационным методом. Однако отрицательного влияния ПАА на флотацию угольных шламов можно избежать путем разбавления пульпы, поступающей на флотацию, примерно до 100 г/л, и применения в каждом отдельном случае соответствующего реагентного режима. Авторы [181] также считают, что наличие в оборотной воде таких полимерных флокулянтов, как ПОЭ и ПАА, вызывает нарушение селективности флотации угля снижение выхода пенного продукта, повышение объема и устойчивости пены, снижение скорости флотации, так как в результате адсорбции макромолекул полимеров уменьшается адсорбция флотационных реагентов на поверхности угольных частиц.

Экспериментальными исследованиями показано [25], что отрицательное воздействие флокулянтов на флотацию возрастает по мере увеличения их содержания в пульпе, поступающей на флотацию. Селективность флотации ухудшается вследствие возникновения механической связи между угольными и породными частицами; повышается зольность концентрата и особенно резко снижается зольность отходов.

Депрессирующее влияние флокулянтов на флотацию возрастает по мере увеличения их молекулярной массы. Соответственно с этим изменяется степень гидратированности породной и угольной поверхности. Флокулянты «Метас» и «Комета» с относительно низкой молекулярной массой практически не влияют на показатели флотации.

Показано [160], что только при полностью замкнутом внутри фабрики водно-шламовом цикле образуется пена в системе и нарушается процесс флотации, вследствие накопления в оборотной воде ПАВ, стабилизированных полимерами и модифицированным электролитами.

Указывается, что наиболее заметно депрессирующее действие полимеров на флотацию угольного шлама проявляется при их концентрации в оборотной воде 10 г/м<sup>3</sup>. Однако показано [183], что процесс флотации нарушается уже при минимальной дозировке флокулянта (ПАД) — 1—2 г/м<sup>3</sup>.

Отмечается, что при длительном контакте ПАА с угольным шламом (3-е суток) флотиремость последнего заметно ухудшается. В связи с введением замкнутого цикла на фабрике «Миике» (Япония) было исследовано влияние содержания высокомолекулярных флокулянтов в циркуляционных водах на результаты флотации угольных частиц. Установлено, что при содержании анионных флокулянтов РА-331 в пульпе свыше 0,0045 % увеличивается зольность флотоконцентрата; наиболее заметное влияние на результаты флотации оказывают анионные флокулянты, меньшее — неионогенные и наиболее слабое — полимеры катионного, типа.

Установлено также, что чем длиннее молекулярная цепь тем влияние содержания полимера на флотацию значительнее [184].

Присутствие в процессе флотации угольной мелочи седипура ТГ-5 и ЛК4047 в количестве 3—6 г/м<sup>3</sup> не только не нарушает селективность, но и значительно увеличивает скорость флотации. Применение различных вспенивателей и ведение флотации с перечисткой позволяет при наличии полимеров седипура сократить время процессов, получая при этом практически одинаковую зольность концентрата. Следовательно, большое значение при наличии флокулянтов имеет подбор оптимального реагентного режима флотации.

Полимерные флокулянты (ПАА, полисахариды, клеи) предлагается добавлять специально с целью интенсификации флотационного обогащения урановых, ванадиевых и марганцевых руд в количестве, достаточном для образования флокул ценных компонентов.

Введение ПОЭ в пульпу перед флотацией медной руды значительно повышает селективность разделения халькозина и битуминозных компонентов [185].

Г. Н. Бочкарев и В. В. Сычков путем промышленной проверки пришли к выводу, что при работе в замкнутом цикле подача ПАА в количестве 200 г/т для улучшения осаждения отходов флотации флюоритовых руд не оказывает на флотацию этих руд никакого влияния [186].

В. П. Небера пришел к выводу, что полимерные флокулянты могут как депрессировать, так и активизировать флотацию различных минералов. Депрессия флотации может быть результатом флокуляции флотиремых частиц, так как крупные флокулы плохо выносятся в пенный продукт. Отмечается, что ПОЭ в наименьшей степени влияет на флотацию. Замечено также, что при добавке этого полимера происходит резкое уменьшение высоты слоя пены в сгустителе, объясняемое способностью ПОЭ гасить пену [26].

Изучалось влияние ПОЭ на процесс флотации с целью выяснения наличия гидрофилизации поверхности угольных частиц, снижения адсорбции флотационных реагентов в результате адсорбции полимера, нарушения селективности флотации при флокуляции, образования крупных, не выносимых в ценный продукт флокул, повышенного вспенивания и пр. [187]. Показано, что ПОЭ при низкой концентрации в растворе (наименьшей, технологически необходимой) не вызывает гидрофилизации угольных частиц, наоборот, прилипание последних к пузырьку воздуха в присутствии ПОЭ улучшается. При наличии в пульпе ПОЭ и флотационных реагентов одновременно должна, по видимому, происходить преимущественная адсорбция меньших по размеру, а поэтому более подвижных низкомолекулярных реагентов. В связи с этим утверждение о том, что полимерные флокулянты ухудшают флотацию в результате образования из закрепившихся на твердых частицах полимерных молекул «экрана», препятствующего адсорбции флотореагентов, правомерно только в том случае, если полимерные флокулянты вступают в контакт с угольной пульпой до поступления в нее флотореагентов.

Иллюстрацией сказанного являются опыты [130], проведенные на контактном приборе В. А. Глембоцкого. Угольные частицы обрабатывались эмульсией керосина (концентрация 0,02 г/л), растворами ПОЭ и для сравнения — ПАА. Затем полимер и эмульсия керосина подавались или поочередно, или в виде смеси, и во всех случаях замерялось количество прилипания угольных частиц к пузырьку воздуха (табл. 52). Такие же исследования были проведены с породными частицами — отходами флотации (табл. 53).

Интерпретация полученных данных осложняется наличием таких факторов, как возможная солубилизация аполярного реагента полимерами, различием формы частиц, которые закрепляются на пузырьке воздуха и пр. Однако, анализируя данные опытов, можно отметить некоторые закономерности.

Для угольных частиц число прилипания к пузырьку воздуха в присутствии раствора ПОЭ выше, чем при контакте с эмульсией керосина, а в присутствии раствора ПАА—ниже. Обработка частиц угля сначала раствором ПОЭ, а затем эмульсией керосина приводит к уменьшению числа их прилипания к пузырьку воздуха по сравнению с числом прилипания при действии одного полимера. Подача эмульсии керосина и ПОЭ, вызывая улучшение закрепления частиц на пузырьке, может свидетельствовать о том, что в этом случае первоначально на поверхности закрепляется аполярный реагент. Подобная картина наблюдается и для раствора ПАА и смеси его с эмульсией керосина.

Для породных частиц число прилипания к воздушному пузырьку в присутствии раствора ПОЭ значительно меньше, чем для частиц угля, что, возможно, объясняется различной ориентацией этого полимера при адсорбции на глинистой и угольной поверхностях [81, 82]. Улучшение закрепления частиц глины при росте концентрации ПОЭ может быть также следствием начала адсорбции полимера на глинистой поверхности из-за более высокой его концентрации.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при концентрации ПОЭ ниже  $4 \cdot 10^{-9}$  моль/л (40 *мг/л*) селективность флотации не должна быть нарушена. Если же полимер подается в пульпу после аполярного реагента или совместно с ним, то его присутствие могло бы даже привести к улучшению технологических показателей флотации.

Влияние полимерных флокулянтов на степень гидратированности поверхности угольных частиц в присутствии эмульсии керосина

Время контакта пузырька с поверх- ностью, м/с	Эмульсия керосина		ПОЭ				ПАА			
	Концен- трация, г/л	Число прилипаний частиц к пузырьку воздуха, %	Концен- трация, моль/л	Без эмульсии керосина	Раздельная подача раствора ПОЭ и эмульсии керосина	Смесь раствора ПОЭ и эмульсии керосина	Концен- трация, моль/л	Без эмульсии керосина	Раздельная подача раствора ПАА и эмульсии керосина	Смесь раствора ПАА и эмульсии керосина
				Число прилипаний частиц к пузырьку воздуха, %			Число прилипаний частиц к пузырьку воздуха, %			
5	0,02	20	$4 \cdot 10^{-11}$	50	40	30	$2 \cdot 10^{-9}$	0	20	10
50	0,02	40	$4 \cdot 10^{-11}$	60	50	40	$2 \cdot 10^{-9}$	0	30	10
500	0,02	50	$4 \cdot 10^{-11}$	60	50	60	$2 \cdot 10^{-9}$	10	40	30
5	—	—	$4 \cdot 10^{-10}$	60	30	40	$2 \cdot 10^{-3}$	0	30	10
50	—	—	$4 \cdot 10^{-10}$	60	50	50	$2 \cdot 10^{-3}$	0	30	20
500	—	—	$4 \cdot 10^{-10}$	80	50	70	$2 \cdot 10^{-3}$	10	50	30
5	—	—	$4 \cdot 10^{-9}$	40	20	50	$2 \cdot 10^{-7}$	10	30	10
50	—	—	$4 \cdot 10^{-9}$	50	30	70	$2 \cdot 10^{-7}$	20	40	20
500	—	—	$4 \cdot 10^{-9}$	70	50	80	$2 \cdot 10^{-7}$	30	50	30

Таблица 53

Влияние полимерных флокулянтов на степень гидратированности поверхности породных частиц в присутствии эмульсии керосина

Время контакта пузырька с поверхностью, м/с	Эмульсия керосина		ПОЭ				ПАА			
	Концентрация, г/л	Число прилипаний частиц к пузырьку воздуха, %	Концентрация, моль/л	Без эмульсии керосина	Раздельная подача раствора ПОЭ и эмульсии керосина	Смесь раствора ПОЭ и эмульсии керосина	Концентрация, моль/л	Без эмульсии керосина	Раздельная подача раствора ПАА и эмульсии керосина	Смесь раствора ПАА и эмульсии керосина
				Число прилипаний частиц к пузырьку воздуха, %				Число прилипаний частиц к пузырьку воздуха, %		
5	0,20	0	$4 \cdot 10^{-11}$	0	10	0	$2 \cdot 10^{-9}$	20	10	10
50	0,02	20	$4 \cdot 10^{-11}$	10	10	10	$2 \cdot 10^{-9}$	30	20	30
500	0,02	20	$4 \cdot 10^{-11}$	10	20	20	$2 \cdot 10^{-9}$	40	30	30
5	—	—	$4 \cdot 10^{-10}$	0	20	10	$2 \cdot 10^{-8}$	10	10	10
50	—	—	$4 \cdot 10^{-10}$	10	10	10	$2 \cdot 10^{-8}$	10	10	10
500	—	—	$4 \cdot 10^{-10}$	10	20	10	$2 \cdot 10^{-8}$	40	30	30
5	—	—	$4 \cdot 10^{-9}$	10	10	10	$2 \cdot 10^{-7}$	10	10	10
50	—	—	$4 \cdot 10^{-9}$	20	20	10	$2 \cdot 10^{-7}$	30	20	20
500	—	—	$4 \cdot 10^{-9}$	30	30	30	$2 \cdot 10^{-7}$	40	30	30

При указанной же концентрации не исключено и отрицательное действие ПОЭ вследствие образования крупных флоккул и его некоторой вспенивающей способности, которую полимер, обладая большой поверхностной активностью, должен проявлять.

Исследования по влиянию перечисленных факторов на флотацию угольного шлама ЦОФ «Чумаковская» при реагентном режиме, соответствующем режиму, применяемому на фабрике (керосин— 1080 г/т, масло Х—182 г/т), в присутствии образцов ПОЭ [162] показывают (табл. 54), что наличие в пульпе образца ПОЭ с  $MM = 2 \cdot 10^6$  в количестве 0,002 г/л не увеличивает объем пены и не изменяет технологических показателей обогащения. Для более высокомолекулярного образца ( $MM=10 \cdot 10^6$ ) при его концентрации 0,002 г/л получен концентрат зольностью 8,9 % и отходы флотации — 68,6 (%), против 8,1 и 64,2 % соответственно в опытах без ПОЭ»

Таблица 54

Влияние ПОЭ на процесс флотации

Реагент	Расход реагента		Концентрат		Отходы	Исходный шлам	Объем пены, %
	г/л	г/т	Выход, %	Зольность, %	Зольность, %	Зольность, %	
Керосин	—	1080	92,2	8,1	64,2	12,4	100
Масло Х	—	182					
ПОЭ, $MM = 2 \cdot 10^6$	0,002	—	92,3	8,2	64,0	12,5	100
Керосин	—	1080					
Масло Х	—	182					
ПОЭ, $MM = 2 \cdot 10^6$	0,0045	—	91,1	9,1	67,28	12,8	100
Керосин	—	1080					
Масло Х	—	182					
ПОЭ, $MM = 2 \cdot 10^6$	0,01	—	94,5	9,4	72,3	12,8	112
Керосин	—	1080					
Масло Х	—	182					
ПОЭ, $MM = 10 \cdot 10^6$	0,002	—	92,8	8,9	68,6	13,2	100
Керосин	—	1080					
Масло Х	—	182					
ПОЭ, $MM = 10 \cdot 10^6$	0,0045	—	93,5	9,0	69,3	12,8	113
Керосин	—	1080					
Масло Х	—	182					

205

Объем пены увеличивается на 12—15 % и примерно на 1 % повышается зольность концентрата, тем не менее одновременно увеличивается зольность отходов флотации на 4—8%. Следовательно подтверждается вывод о том, что при низких концентрациях ПОЭ практически не влияет на этот процесс. Можно рассчитать расход ПОЭ при фильтровании таким, чтобы его присутствие в фильтрате, возвращаемом в процесс флотации, не оказывало отрицательного влияния.

Небольшое увеличение объема пены при флотации под действием образцов ПОЭ с  $MM = 2 \cdot 10^6$  и  $10 \cdot 10^6$  при концентрации 0,01 г/л и 0,0045 г/л соответственно могло бы вызвать некоторое опасение. Однако известно, что пена, образованная в присутствии ПОЭ, обладает минимальной устойчивостью [80, 187]. Исследование вспенивающих свойств ПОЭ [98] путем измерения первоначального объема пены (полученного в результате 3-минутного перемешивания 250 см<sup>3</sup> суспензии с флотационными реагентами и ПОЭ и ее объема через 5 мин после отбора пенного продукта из флотационной машины (реагенты керосин 800 г/т и вспениватель Т-66 — более эффективный, чем масло Х в количестве 70 г/т) показало (табл. 55), что при использовании реагента Т-66 в присутствии ПОЭ образовалось большее количество пены, чем в случае флотации с маслом Х. Несмотря на это, после 5-минутного отстойника объем пены оставался практически равным или меньше, чем объем ее в отсутствие полимера. Последнее является следствием того, что при концентрации ПОЭ 0,01 и 0,02 г/л разрушается 71—73 % всего объема пены, т. к. в этом случае, по-видимому, образуется более хрупкая пена.

Таблица 55

## Устойчивость трехфазной пены в присутствии ПОЭ

Концентрация ПОЭ в суспензии, г/л	Объем пены, %		
	начальный	через 5 мин отстоя	разрушившей- ся в процессе отстоя
0	100 ± 5	39 ± 5	61
0,002	105 ± 5	39 ± 5	63
0,005	115 ± 5	39 ± 5	66
0,01	120 ± 4	34 ± 5	71
0,02	130 ± 5	35 ± 2	73
0,04	120 ± 5	47 ± 2	61
0,1	110 ± 4	30 ± 2	73

Как отмечалось выше, адсорбция ПОЭ поверхностью угля происходит благодаря образованию водородных связей между OH--' группами угля и эфирным кислородом макромолекул, что предполагает непосредственную связь полимера с активными центрами поверхности, а следовательно, вытеснение с нее определенной части молекул воды.

К такому же выводу пришли Лоу и Кунз [80], установившие, что при адсорбции фенольного сополимера ПОЭ на поверхности монтмориллонитовой глины происходит замещение молекул воды молекулами полимера. Возможность такого замещения подтверждается снижением степени гидратированности угольной поверхности при адсорбции ПОЭ из растворов определенной концентрации. Следовательно, взаимодействие полимера с угольными частицами можно активизировать, если предварительно ввести реагент, гид-рофобизирующий их поверхность: В качестве такого реагента применялся керосин, который подавался в суспензию перед фильтрованием до контакта ее с полимером, при этом добавка керосина в количестве 5 г/т позволяла снизить расход полимера вдвое (табл.56)

Таблица 56

Влияние предварительной обработки фильтруемой суспензии керосином на эффективность действия ПОЭ при фильтровании флотоконцентрата ЦОФ «Краснолиманская»

Реагент	Расход реагента, г/т	Удельное сопротивление осадка $r, 10^{-12} \text{ м}^{-2}$	Влажность осадка, %	Индекс эффективности Z
Без реагентов	—	27	26,8	—
Керосин	5	25,2	26,8	0,03
„	10	24,0	26,6	0,05
„	20	21,6	26,6	0,08
„	50	28,2	26,4	0,26
ПОЭ	10	15	24,0	0,26
„	20	12	22,8	0,80
Керосин и ПОЭ	5 и 10	12	23,3	0,32
„	10 и 10	14,4	21,1	0,25
„	20 и 10	20,4	24,3	0,153
„	50 и 10	21,6	24,7	0,117

Адсорбция ПОЭ угольной поверхностью может быть активизирована дегидратацией макромолекул самого полимера, которую можно вызвать путем нагревания водного раствора ПОЭ. Существует определенная температура (точка помутнения  $v_p$ ), при которой макромолекулы ПОЭ в результате дегидратации и глобулизации выпадают из

раствора в виде осадка;  $v_p$  для растворов ПОЭ составляет 100—120 °С. При охлаждении раствора до первоначальной (комнатной) температуры происходит восстановление конформационных свойств и растворение макромолекул. Нагревание водного раствора ПОЭ до 50(80)°С перед подачей его на; фильтрование приводит к повышению эффективности действия полимера и снижению его расхода с 10 до 5 г/т (табл. 57).

Таблица 57

Влияние нагрева раствора ПОЭ на его действие при фильтровании флотоконцентрата ЦОФ «Чумаковская»

Концентрация и расход ПОЭ		Температура раствора ПОЭ, °С					
г/л	г/т	18			80		
		Удельное сопротивление осадка $r$ , $10^{-11}$ м <sup>-1</sup>	Вязкость осадка, %	Индекс эффективности Z	Удельное сопротивление осадка $r$ , $10^{-11}$ м <sup>-1</sup>	Вязкость осадка, %	Индекс эффективности Z
0	0	13,8	20,2	—	13,8	20,2	—
$2 \cdot 10^{-2}$	5	5,4	16,2	0,41	4,2	15,2	0,50
$4 \cdot 10^{-2}$	10	4,8	15,4	0,46	3,6	15,1	0,51

Концентрация и расход ПОЭ		Температура раствора ПОЭ, °С					
г/л	г/т	80			100		
		Удельное сопротивление осадка $r$ , $10^{-11}$ м <sup>-1</sup>	Вязкость осадка, %	Индекс эффективности Z	Удельное сопротивление осадка $r$ , $10^{-11}$ м <sup>-1</sup>	Вязкость осадка, %	Индекс эффективности Z
0	0	13,8	20,2	—	13,8	20,2	—
$2 \cdot 10^{-2}$	5	4,2	14,9	0,52	3,6	14,9	0,53
$4 \cdot 10^{-2}$	10	3,6	15,1	0,51	3,0	15,3	0,51

Проверка влияния ПОЭ на процесс флотации в промышленных условиях была проведена путем снятия технологических показателей работы флотационной машины, в которую непосредственно подавались разные количества раствора полимера. Оказалось, что при концентрации ПОЭ 0,6 и 1,2 г/м<sup>3</sup> результаты флотации даже несколько улучшились, чем при работе без полимера. Однако увеличение его концентрации до 3 г/м<sup>3</sup> приводит к росту зольности флотоконцентрата на 2,5 %; зольность отходов при этом остается выше на 2,62% по сравнению с этим показателем без реагента (табл. 57). Можно считать, что присутствие ПОЭ в фильтрате при его расходах 10 и 20 г/т практически не влияет на процесс флотации/увеличение расхода полимера до 50 г/т вызывает повышение зольности концентрата. Таким образом, в условиях ЦОФ «Чумаковская», где фильтрат поступает непосредственно на флотацию, расход ПОЭ должен быть не более 20 г/т.

На других фабриках, где фильтрат идет в общую водно-шламовую систему, при контакте с крупным углем происходит разрушение полимера и, благодаря его поверхностной активности, адсорбция на поверхности угля. Остаточная концентрация ПОЭ в оборотной воде значительно снизится, и это даст возможность увеличить его расход при фильтрований.

Таблица 58

Результаты испытаний влияния остаточной концентрации ПОЭ в фильтрате на процесс флотации ЦОФ «Чумаковская»

Образец ПОЭ с $MM = 3,5 \cdot 10^6$		Зольность, %		
Расход при фильтровании, г/т	Остаточная концентрация в фильтрате, г/м <sup>3</sup>	питания (средняя проба)	флотоконцентрата	отходов
0	0	12	7,58	60,04
10	0,59	12	7,02	81,54
20	1,18	12	7,47	81,0
50	2,95	12	9,88	82,66

Длительные промышленные испытания добавки ПОЭ для интенсификации фильтрования на вакуум-фильтрах ЦОФ «Березовская» также показали, что процесс флотации не нарушался и повышенного ценообразования не наблюдалось. После непрерывной работы в течение месяца с замыканием водного цикла при оптимальном расходе ПОЭ для интенсификации фильтрования флотационного концентрата в количестве 16—18 г/т был получен неожиданный результат: ни в одной из проб оборотной воды ПОЭ не был обнаружен. Это можно объяснить легкостью механической деструкции ПОЭ при непрерывном и длительном воздействии на оборотную воду перекачивающих ее центробежных насосов.

Только при увеличении подачи ПОЭ на фильтры до 140—160 г/т, что превышало оптимальный расход его почти в 9 раз, в оборотной воде была обнаружена концентрация подимера, равная 0,1—0,2 мг/л, что для флотации является совершенно безвредным.

Выше отмечалось, что замыканию водооборотных циклов при флотации апатита препятствует использование железного купороса в качестве коагулянта для сгущения апатитового концентрата. В связи с этим были проведены опыты по замене железного купороса органическими флокулянтами на апатитовых обогатительных фабриках. Установлено, что полимеры ППС и ПДМАЭМА (полимер уксуснокислой соли диметиламиноэтилметакрилата) при концентрации в оборотной воде до 3,6 мг/л не оказывают отрицательного влияния на процесс флотации апатита [188]. Присутствие флокулянта КФ-6 (аминометилованный ПАА) такой же концентрации резко снижало извлечение апатита из руды — с 91 до 63 %. Очевидно в ряде случаев может быть найден режим флокуляции, который не мешает проведению флотации. Возможна и успешная комбинация этих двух методов. П. А. Ребиндер рекомендовал применение «флокулярной флотации» с добавкой водорастворимых полимеров для повышения флотационного извлечения ценных компонентов из минерального сырья. В настоящее время этот процесс обогащения, называемый флотофлокуляцией или флота-ционно-флокуляционным, получает широкое развитие. Он применяется при обогащении измельченного сырья с тонкими вкраплениями полезных компонентов, содержащего значительное количество тонкодисперсных шламов. Необходимо, чтобы полимеры обладали поверхностной активностью и гидрофобизирующим эффектом. При этом для практических целей безразлично, является ли этот эффект истинным или «кажущимся» [175]. Важно, чтобы молекула полимера располагалась на поверхности твердых частиц «плашмя», полярными группами «во внутрь», т. е. в сторону твердой фазы, а гидрофобной углеводородной цепью — «наружу», т. е. в сторону жидкой фазы.

Выше было показано, что, например, ПОЭ обладает и относительно значительной поверхностной активностью, и гидрофобизирующим действием.

Сфлокулированный материал может не флотироваться, если адсорбция полимера препятствует сорбции собирателя, либо, если образуются крупные флокулы, которые из-за своего размера и массы не могут выноситься пузырьками воздуха в слой пены. Найдены условия, при которых в присутствии флокулянтов существенно увеличивается извлечение из руд цинковых минералов (сфалерита и смитсонита). Выход шеелита из руды повышается на 30—50% без снижения качества концентрата [189]. При обогащении галенита и пирита применение флокулянтов не улучшает, но и не ухудшает результаты флотации. На VIII Международном конгрессе по обогащению полезных ископаемых (1968 г.) докладывались результаты флотационно-флокуляционного обогащения таконитов на опытной установке. На XII конгрессе по обогащению (1977 г.) сообщались промышленные данные по флокуляции-флотации шламов гематита при обогащении окисленных таконитов месторождения Месаби Раниж (штат Миннесота, США). При сгущении шлама с целью получения осветленной воды для оборотного водоснабжения применяется катионный полимер, который используется также для флокуляции слива, образующегося при сгущении флотационного концентрата. Этот слив также направляется в качестве оборотной воды в цикл флотации. Показано также, что такие полимеры как ПОЭ, поливиниловый спирт и его альдегидные производные, снижающие поверхностное натяжение воды, могут быть непосредственно использованы в качестве реагентов-собирателей [188].

Таким образом, в последнее время плодотворно решается задача, поставленная И. Н. Плаксиным еще в 1964 г. — разработка новых режимов флотационного процесса, связанная с необходимостью использования для различных целей синтетических полимерных флокулянтов при обогащении полезных ископаемых. Например, описано [194] применение перечисток флотоконцентрата, полученного в процессе флотации угля, проходившей в присутствии различных флокулянтов (ПАА, ПОЭ, «Метас», «Комета»).

Было установлено, что селективность флотации можно повысить. Зольность концентрата таким путем была снижена. Подобный эффект достигался в механической машине, по-видимому, вследствие разрушения образовавшихся под действием полимеров крупных флокул. К числу методов снижения действия флокулянтов на процесс флотации угля можно отнести применение элементоорганических соединений. Последние, являясь активными гидрофобизаторами, улучшают результаты процесса флотации угля даже в случае повышенных концентраций ПАА и ПОЭ. Гидрофобизирующее действие этиленеиликонов и полиметилсилоксанов обусловлено наличием в их молекулах активных групп, вступающих в химическую реакцию с полярными группами, и неполярной части адсорбата. Следует отметить, что силиконы обладают значительно меньшей токсичностью, чем «классические» ПАВ. Длительные промышленные испытания на ЦОФ «Дзержинская» дали положительные результаты.

В процессе испытаний проверялось два режима: при первом, с полным замыканием водно-шламового цикла, фугаты центрифуг, обезвоживающих с добавкой флокулянта сгущенные отходы флотации, подавались в радиальный сгуститель, при втором фугаты центрифуг после 3-суточной работы в замкнутом цикле выводились из радиального сгустителя в наружный илонакопитель, т. е. производилось частичное размыкание водно-шламового цикла. Полиметилсилоксан ПМС-200А добавлялся на флотацию вместе со вспенивателем Т-66 или вместо него. Результаты испытаний показали, что использование элементо-органических соединений позволяет даже при неблагоприятном режиме полностью замкнутого цикла значительно улучшить технологические показатели процесса флотации. Все же в некоторых случаях оказывается необходимым разрушение полимеров при кондиционировании оборотных или очистке сточных вод.

### 3. ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ИЗ ОБОРОТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД УДАЛЕНИЕ

Учитывая значительную адсорбцию полимерных флокулянтов на угле, в условиях углеобогащительных фабрик необходимо применять такую схему водооборота, при которой перед поступлением на флотацию оборотная вода подвергалась бы контакту с продуктами обогащения крупных и средних классов угля путем возврата в блок-узел гравитационного обогащения фабрики [25, 190]. Выше отмечалось, что разрушение полимеров в водных растворах может происходить под влиянием механического перемешивания, радиационного облучения, окисления, воздействия ультразвука, электролиза и ультрафиолетовых лучей.

Легче всего при механических воздействиях разлагается ПОЭ. Были проведены исследования его деструкции в растворах с концентрацией  $0,5\text{--}2\text{ г/м}^3$  с помощью механической мешалки при окружной скорости  $8\text{ м/с}$  [131]. Энергия связи С—С в пересчете на механическую работу составляет  $5,5\cdot 10^{-19}$  Дж. Эта энергия незначительна по сравнению с энергетическими затратами при самых мягких условиях механических воздействий. Уже после первых двух минут энергичного перемешивания ПОЭ теряет 90 % своей флокулирующей способности. Таким образом, механическая деструкция ПОЭ в оборотной воде при прохождении ее через центробежные насосы и по трубопроводам препятствует накоплению флокулянта. Кроме того, в этих условиях происходит насыщение оборотной воды кислородом воздуха, что сводит к минимуму его воздействие на процесс флотации.

Показано [25, 194], что одной из мер, предупреждающих нарушение работы флотационных установок под действием флокулянтов, может явиться акустическое воздействие. Обработка ультразвуком приводит к разрыву макромолекулярных цепей снижению их депрессирующего влияния на процесс флотации.

В опытах использовались ультразвуковые генераторы УЗГ-10М и ПМС-15А, частота излучения которых составляла  $22\text{ кГц}$  при мощности  $12\text{ Вт/см}^2$ .

Было установлено, что акустический эффект практически необратим и возрастает с увеличением времени облучения. Кроме того, наблюдалась четко выраженная зависимость влияния ультразвуковой обработки от концентрации растворов полимеров. Чем она меньше, тем больше 'ингибирующее' воздействие.

Учитывая, что в практике обогащения приходится иметь дело с разбавленными растворами флокулянтов, следует отметить практическое значение этих исследований.

В гл. III изложены результаты использования ультразвукового трубчатого диспергатора УЗДН-1 с частотой  $15\text{ кГц}$  и мощностью  $50\text{ Вт/см}^2$  и ультрафиолетового облучения для обработки' растворов ряда отечественных и зарубежных полимеров.

Были проведены опыты радиационного облучения растворов полимеров с применением в качестве источников излучения  $^{60}\text{Co}$  и рентгеновской установки РУП-120-5-1.

При радиационной окислительной деструкции полимерных соединений происходит разрыв макромолекулярных цепей и разложение части полимерных молекул до простых соединений. Поэтому этот метод обработки' растворов назван радиационно-химическим.

Исследования облученных растворов флокулянтов свидетельствовали о значительном снижении вязкости этих растворов, изменении молекулярной массы полимеров, а также их концентрации. Установлено, что после облучения уменьшается стабилизирующее действие флокулянтов на флотационные пены. Доза облучения, составляющая  $10^4\text{--}3\cdot 10^5$  рад в зависимости от концентрации полимеров ( $10^{-5}\%$ ), может быть существенно снижена (в 3 раза) при одновременной добавке в раствор сильных окислителей, например перекиси водорода. Это обусловлено усилением окислительной деструкции, активизирующей распад макромолекул. В табл. 59 приведены результаты испытания радиационно-химического метода флотации шламов ЦОФ «Карагандийская» в присутствии полимеров, концентрация которых в суспензии состав\* ляла  $10\text{ г/м}^3$ .

Радиационная обработка флокулянтов полностью устраняет их отрицательное воздействие на процесс флотации (см. табл. 59).

Следует также обратить внимание на то, что вопреки часто высказываемой точки зрения о меньшем воздействии на флотацию относительно менее полимеризованного «Метаса» по сравнению с действием высокомолекулярных флокулянтов (см. табл. 59), в присутствии «Метаса» наблюдается наибольшее повышение зольности флотационного концентрата.

Таблица 59

Результаты флотации угольного шлама в присутствии различных флокулянтов

Флокулянт	Флотоконцентрат					
	до облучения		после облучения суспензии		без флокулянтов	
	Выход, %	Зольность, %	Выход, %	Зольность, %	Выход, %	Зольность, %
ПАА	50,1	17,3	54,3	16,4	54,0	16,3
ПОЭ	50,3	17,0	54,7	16,5	54,4	16,3
«Метас»	51,0	19,2	54,2	16,9	54,0	16,8
«Комета»	53,8	17,4	54,0	16,3	54,3	16,7

При сравнении воздействия облучения на растворы ПАА и ПОЭ было выявлено, что при облучении дозой  $10^3$  рад (10 Дж/кг) концентрация ПАА снизилась только на 41,7 %; а ПОЭ — на 78—98 % в зависимости от концентрации раствора. При увеличении дозы до  $10^4$  рад эти показатели соответственно составили 91,7 и 97,8 % вплоть до полного разложения ПОЭ.

Таким образом, под действием радиационного облучения ПОЭ разлагается легче, чем ПАА. Полученные результаты были проведены в промышленных условиях на Карагандинской ЦОФ при замыкании водно-шламовой схемы в цехе флотации. Несмотря на то, что концентрация флокулянта в этих опытах составляла  $10 \text{ г/м}^3$ , после радиационной деструкции отрицательное действие полимера на флотацию было полностью ликвидировано. **ШТУ** Под действием ионизирующего облучения с дозой от 10 I до  $3 \cdot 10^5$  рад ( $0,1—3 \cdot 10^3$  Дж/кг) также изменялись значения химического и биохимического потребления кислорода (ХПК и БПК) 0,05%-ного раствора ПОЭ. Величина ХПК изменялась с 396,8 до 238,1 мг  $\text{O}_2/\text{л}$ , а БПКб—с 8,08 до 37,6 мг  $\text{O}_2/\text{л}$ . Это свидетельствует о переходе биологически стойкого ПОЭ в соединения легко биологически окисляемые. Следовательно, радиационная обработка может быть использована также для очистки оборотных и сточных вод обогатительных фабрик перед биологической доочисткой. Стоимость радиационной очистки  $1 \text{ м}^3$  воды от флокулянтов составляет около 5—7к.

Положительные результаты были получены при воздействии на растворы полимеров кислорода, перекиси водорода и других окислителей, вызывающих окислительную деструкцию макромолекул [194, 134]. Было также достигнуто повышение на 3—4% зольности отходов при флотации угольных шламов в присутствии весьма значительного количества ПОЭ (до  $10 \text{ г/м}^3$ ) путем добавления в пульпу бромистого или йодистого калия ( $0,5—5 \text{ г/л}$ ) Объем пены при этом увеличивался. Изучалась также деструкция флокулянтов с применением электрохимической обработки.

Полученные результаты позволяют считать этот метод кондиционирования оборотной воды обогатительных фабрик, содержащей полимеры, перспективным для дальнейшего исследования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жужиков В. А. Фильтрование. М., Химия, 1971.
2. Фоменко Т. Г., Бутовецкий В. С., Погарцева Е. И. Водно-шламовое хозяйство углеобогатительных фабрик. М., Недра, 1974.
3. Брук О. Л. Фильтрование угольных суспензий. М., Недра, 1978.
4. Золотко А. А. О повышении производительности вакуум-фильтров.— Кокс и химия, 1971, № 1, с. 54—56.
5. Ольферт А. И., Клешина А. А. Влияние концентрации суспензий на процесс фильтрования.— Кокс и химия, 1974, № 1, с. 12—14.
6. Бутовецкий В. С., Фоменко Т. Г., Бескровный А. П. Глубокое обезвоживание шламов перегретым паром.— Обогащение и брикетирование угля, 1973, № 11, с. 19—21.
7. Применение перегретого пара для снижения влажности тонкоизмельченных железорудных концентратов/А. А. Гонтаренко, Б. В. Тишук, Л. Н. Херсонцев и др.— Горный журнал, 1969, № 7, с. 63—65.
8. Долгина Л. Ф., Лебедев В. К., Яковлев А. С. Влияние ПАВ на процессы обезвоживания антрацита.— Обогащение и брикетирование угля, 1972, № 8, с. 12—13.
9. Бейкер Э. Ф., Дьюрбук Э. В. Повышение эффективности обезвоживания фильтрованием с помощью подогретого поверхностно-активного вещества.— В кн.: VII Международный конгресс по обогащению угля, Австралия, 1976.
10. Ребиндер П. А. Значение флокуляции и пенообразования в процессах флотационного обогащения.— В кн.: Роль газов и реагентов в процессах флотации. М.-Л., 1950, с. 13—31.
11. Долгина Л. Ф., Каминский В. С. Влияние электрокинетического потенциала заряда частиц на процессы обезвоживания.— Кокс и химия, 1974, № 1, с. 8—11.
12. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. Л., Химия, 1975.
13. Шехтер М. Н., Крейн С. Э. Поверхностно-активные вещества из нефтяного сырья. М., Химия, 1971.
14. Коллоидные поверхностно-активные вещества/К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамасуси и др. М., Мир, 1966.
15. Шварц А., Перри Д., Берг Д. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. М., ИЛ, 1960.
16. Keller M. III-Congress international de la detergent. Cologne, 1960, VIII, с. 29.
17. Боляновский Д. М. Состояние и перспективы развития производства СЖК, ВКС, ПАВ и СМС.— В кн.: Перспективы развития и совершенствования производства синтетических жирных кислот, спиртов и различных продуктов на их основе. ВНИИСИНЖ, Шебекино, 1973, с. 3—31.
18. Долгина Л. Ф., Каминский В. С. Интенсификаторы обезвоживания угля.— Кокс и химия, № 10, 1971, с. 13—15.
19. Комплексное использование реагентов-гидрофобизаторов для интенсификации осаждения и обезвоживания угольной мелочи/В. С. Каминский, М. С. Соколова, С. Я. Лейтес и др.— В кн.: Теория и практика обезвоживания угольной мелочи. М., 1966, с. 153—174.
20. Ткачев Ю. Д., Барбин Б. О. О влиянии поверхностного натяжения на влажность осадка.— Журнал прикладной химии, 1976, т. XLIX, № 2, с. 301—304.
21. Долгина Л. Ф., Каминский В. С. Исследование адсорбции поверхностно-активных веществ различными углями.— Химия твердого топлива, 1974, № 3, с. 48—53.
22. Долгина Л. Ф. Интенсификация технологических процессов углеобогащения с применением поверхностно-активных веществ.— Черметинформация, 1977, М., сер. 10, вып. 2.
23. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания.— М., Химия, 1976.

24. А. с. № 443682. Способ обезвоживания [СССР]/Авт. изобрет. Л. Ф. Долина, В. С. Каминский, И. А. Резников и др.—Б. И., 1974, № 35.
25. Борц М. А. Теория и технологические факторы флокуляции угольных суспензий. Дис. на соиск. учен. степени докт. техн. наук. М., 1972.
26. Кузькин С. Ф., Небера В. П. Синтетические флокулянты в процессах обезвоживания. М., Недра, 1963.
27. Брук О. Л., Обухов Ю. Б., Штейнберг Д. М. Интенсификация процесса фильтрования угольных суспензий под давлением с применением флокулянтов.— В кн.: Теоретические и экспериментальные исследования в области обезвоживания угольной мелочи.— М., 1969, с. 114—122.
28. Исследование новых образцов реагентов нефтяного происхождения для интенсификации угольной мелочи/В. С. Каминский, М. С. Соколова, К. А. Сафронова и др.—Научн. труды/Ин-т обогащения твердых горючих ископаемых (ИОТТ), 1971, т. 1, вып. 1, с. 105—110.
29. А. с. 331085 [СССР]. Способ получения поверхностно-активного вещества/Авт. изобрет. В. С. Каминский, М. С. Соколова, К. И. Сафронова и др.—Заявл. 2.07.68, № 1253442/23—4, с. 11 1/02, опубл. в Б. И., 1972, № 9.
30. Каминский В. С., Соколова М. С., Сафронова К. И. Определение критической концентрации мицеллообразования реагента Р-204.— Нефтепереработка и нефтехимия, 1971, № 6, с. 36—37.
31. Барбин М. Б. О влиянии гидрофобизации на течение жидкости по капиллярам.— Теоретич. основы хим. технологии, 1975, № 6, с. 933—936.
32. Барбин М. Б. О скорости и удельном коэффициенте скольжения жидкости о стенку.— Коллоид. ж., 1973, № 2, 35, с. 328—330.
33. Барбин М. Б. О влиянии гидрофобизации на потерю напора на трение при течении жидкости по капиллярам.— Ж. прикл. химии, 1973, № 10, 46, с. 2201—2204.
34. Барбин М. Б. Определение скорости скольжения и удельного коэффициента трения жидкости о гидрофобную поверхность.— Теоретич. основы хим. технологии, 1973, № 1, 7, с. 115—117.
35. Batel W. Vorausberechnung der Restfeuchtigkeit bei der mehanischen Flüssigkeitsabtrennung.— Chem. Ing. Techn., 1959, 28, N 5, p. 343.
36. Grace H. Resistance and compressibility of filter cakes.— Chem. Eng. Prog., 1953, 49, N 6, p. 303.
37. Мучник Э. И. Исследование влагоудерживающих свойств угольных шламов и их влияния на результаты процесса обезвоживания на дисковых вакуум-фильтрах.— Дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук, Донецк, 1978.
38. Влияние добавки различных образцов полиоксиэтилена на эффективность фильтрования/В. С. Каминский, М. С. Соколова, К. И. Сафронова и др.— В кн.: Физико-технич. проблемы разр. полезн. ископ., 1972, № 2, с. 99—102.
39. Veylie F. V. and Kellard V. B.— Journ. ap Polymer Sci., 1959, № 1, с. 56.
40. Veylie F. V.— Journ. ap. Polymer Sci., 1959. № 2, с. 126.
41. Дашевская Б. И., Глузман М. Х., Заславская Р. Г. Температуры дегидратации полиоксиэтиленов различной степени полимеризации в водных растворах электролитов.— Украинский хим. ж., 1969, т. 35, № 4, с. 72.
42. Пчелин В. А. Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах. М., Знание, 1976.
43. Дерягин Б. В., Ляшев К. Ф., Новик О. Г. К вопросу исследования структуры полиэтиленоксидов, используемых в качестве высокоэффективных противотурбулентных присадок.— ДАН СССР, 1974, т. 218, № 1, с. 100—103.
44. Барышников Ф. А., Бимбиреков А. П. Флокуляция гидролизированным полиакриламидом высокозольных хвостов флотации.— Обогащение и брикетирование угля. М., 1968, № 10, с. 27.
45. Молочникова Ф. З., Силина Е. М. Вязкость и флокулирующая способность полиакриламидных флокулянтов.— Цветная металлургия, 1967, № 1, с. 17.
46. Бимбиреков А. П. Влияние глубины гидролиза полиакриламида на его молекулярный вес.— В кн.: Вопросы обогащения полезных ископаемых Сибири. Новосибирск, 1974, с. 56—64.

47. Бимбиреков А. П. Изменение рН растворов гидролизованых полиакриламидов в Na-форме в зависимости от их разбавления.— В кн.: Вопр. обогащения полезн. ископаемых Сибири. Новосибирск, 1974, с. 65—71.
48. Schubert H. Über die Wirkungsweise von Flockungsmitteln in Wabrigen Truben.— Aufbereitungstechnik, 1969, N 4, p. 275.
49. Sakaguchi K., Nagase K.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1966, N 39, p. 88.
50. Александрова Л. Д., Борц М. А., Степанова Д. И. Применение новых полимерных флокулянтов на углеобогатительных фабриках. М., ЦНИИЭИ-уголь, 1976.
51. Кульман Р. А. Исследование адсорбционных слоев растворов макромолекул методом статического поверхностного натяжения.— Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук, МГУ, 1969.
52. Исследование поверхностной активности полиоксиэтилена и полиакриламида/В. С. Каминский, В. П. Епимахов, М. С. Соколова и др.— РЖ, 1974, реферат 17—С—44.
53. Тарнаруцкий М. М. Поверхностно-активные свойства высокомолекулярного полиоксиэтилена.— Коллоидный журнал, 1974, т. 36, вып. 5, с. 995—997.
54. Boniger J., Clement M. Über Vorgänge an Mineraloberflächen bei des Filtration unter dem Einflund polymerer Flockungsmittel.— Erzmetoll, 1974, N 27, p. 475—482.
55. Jwomoto R., Isoito, Ishikara H.— Journ. of Polymer Sci., 1968, A26, p. 1509.
56. Гриценкова И. А., Панич Р. М., Воюцкий С. С. Физико-химические свойства оксиэтилированных НП АВ.— Успехи химии, 1965, т. XXXIV, вып. 11, с. 18.
57. Watanabe A. and Sakamori J. Bull. Fac. Техс.— Sci. Kyoto Univ Ind Arts. and Text Fibers, 1971, N 2, p. 6.
58. Адсорбция и флокуляционные свойства полиэтиленоксида/Епимахов В. Н., Санников В. А., Мишенев Ю. М. и др.— Журнал прикладной химии, 1973, т. 46, вып. 12, с. 2078—2082.
59. Небера В. П. Флокуляция минеральных суспензий водорастворимыми полимерами. Дис. на соиск. учен. степени докт. техн. наук.— М., 1970.
60. Ruezweil R. A. Mechanisms of clay aggregation by Polyelectrolytes.— Soil Sci., 1952, m. 73, p. 485.
61. Holmes R. M., Toth S. J. Physicochemical Rehavior of Clay-Conditioner complexes.— Soil Sci., 1957, m. 84, p. 479.
62. Michaels A. S., Morelas O. Polyelectrolyte Adsorption by kaolinite.— Ind. and Eng. Chem., 1955, m. 47, p. 1801.
63. Simha R., Frisch H. L., Eirich F. R., Journ. Phys. Chem., 1953, v. 57, p. 584.
64. Frisch H. L., Simha R.— Journ. Phys. Chem., 1954, v. 58, p. 507.
65. Frisch H. L., Simha R.— Journ. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 633.
66. Frisch H. L., Helleman M. V., Lundberg J. L.— Journ. Polymers Sci., 1959, v. 38, p. 441.
67. Higuchi W. Effects of short range surface — segment forces of the configuration of an adsorbed flexible chain polymer.— Jour. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 487.
68. Birkher F. B., Edzwald J. K.— Journ. Amer. WWA, 1969, v. 61, p. 12.
69. Birkner F. B., Edzwald J. K.— Chem. Eng. Sci., 1971, v. 26, N 7.
70. Исследование адсорбционной способности полиоксиэтилена/Каминский В. С., Соколова М. С., Сафронова К. И. и др.— Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых, 1975, вып. 2, с. 90—96.
71. Clayton D. and Phelps G.— Journ. Polim. Sci., 1965, v. II, p. 197.
72. Адсорбция ПОЭ и электрокинетический потенциал частиц сернистой сурьмы в водных растворах/Еременко Б. В., Платонов Б. Э., Петров А. И. и др.— Коллоидный ж., 1975, т. XXXVII, № 6, с. 1083—1089.
73. Pimentel G. C. and McClellan. The Hydrogen bond.— San Francisco and London, 1960, v. 86, p. 362.
74. Fontana B. J.— Jour. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 2360.
75. Reuter J., Simonis W.— Glückauf — Forshung, 1971, v. 32, N 3, p. 148.
76. Amer J. State of the art of coagulation — Water Works Assoc., 1971, v. 63, N 2, p. 99.

77. Black A. P. et al. Destabilization of Dulite Clay Suspensions with Labeled Polymers.— Journ. AWWA, 1965, v. 57, p. 1547.
78. Binford J. S. and Gesster A. M.— Journ. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 976.
79. Загордонский В. П., Полонский Т. М. Влияние молекулярного веса на адсорбцию полимеров на разбавленных растворах.— Высокомолекулярные соединения, 1969, т. XV, № 5, с. 3.
80. Low J. P., Kunze G. W.— Soil. Sci. of Amer. Proc., 1966, v. 30, p. 321.
81. Fontana B. J., Toma J. R.— Journ. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 840.
82. Howard G. J. McConnel — Journ. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 2974.
83. Bradley W. F. Simposium of Chem. Petroleum Ass. Dallas, 1956.
84. Влияние полиэлектролита на электрокинетические свойства гомоидных форм монтмориллонита/Овчаренко Ф. Д., Ахмедов К. С., Бойко Г. Г. и др.— Коллоидный журнал, 1974, т. 36, № 5, с. 895—898.
85. О процессах, происходящих на поверхности минералов при фильтровании с использованием полимерных флокулянтов.— Обогащение и брикетирование угля, 1978, № 2, с. 17.
86. Александрова Л. Д. Исследование и интенсификация процессов флокуляции и обезвоживания антрацитовых шламов.— Дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. М., 1977.
87. Александрова Л. Д., Борц М. А., Степанова Д. И. О флокулируемости антрацитовых шламов.— Химия твердого топлива, 1976, № 3, с. 57—63.
88. Изучение флокуляции гидрофобных золь водорастворимыми полимерами методом поточной ультрамикроскопии. I. Флокуляция гидрозоля золота добавками полиэтиленоксидов/А. А. Баран, Я. Я. Васько, Б. В. Дерягин и др.— Коллоидный журнал, 1976, т. 38, № 1, с. 8—15.
89. Влияние полиэтиленоксидов на устойчивость золь иодистого серебра/И. М. Соломенцова, А. А. Баран, Г. П. Киселев и др.— Коллоидный ж., 1973, т. 35, № 4, с. 699—704.
90. Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами/К. С. Ахмедов, Э. А. Арипов, Г. М. Вирская и др.— Ташкент, АН УзССР, 1969.
91. Киселев Г. П., Сквирский Л. Я. Некоторые особенности флокуляции суспензии глин полиэтиленоксидом.— В кн.: Флотация растворимых солей. Минск, Наука и техника, 1971, с. 81—86.
92. Глембоцкий В. А. Физико-химия флотационных процессов. М., Недра, 1972.
93. О гидрофилизирующих свойствах водорастворимых флокулянтов/М. А. Борц, Л. Л. Ильина, В. А. Острый и др.— В кн.: Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых, 1974, т. III, вып. 2, с. 49—57.
94. Влияние полиэтиленоксидов на структурообразование водных дисперсий монтмориллонита и палыгорскита/В. Ю. Третинник, Н. И. Труглицкий, Л. Н. Локтионова и др.— Коллоидный ж., 1974, т. 26, № 1, с. 89—91.
95. Ройтер И., Крефельд Ф. Полимерные синтетические флокулянты и их применение при обогащении минерального сырья.— Глюкауф, 1976, № 3, с. 25.
96. Michaels A. S., Morelos O.— Journ. Eng. Chem., 1955, v. 47, p. 1801.
97. Journ. Amer. WWA, 1965, v. 57, p. 1547.
98. Jenckel E., Rumbach B.— Z. Electrochem., 1951, v. 55, p. 612.
99. Каминский В. С., Соколова М. С., Сафронова К. И. Механизм флокуляции угольных частиц полиоксиэтиленом.— Химия твердого топлива, 1976, № 4, с. 46—49.
100. О флокулирующих свойствах полиэтиленоксида/Г. Р. Бочкарев, В. А. Санников, М. М. Тарноруцкий и др.— Физико-химические проблемы разработки полезных ископаемых, 1972, № 5, с. 134—137.
101. Флокуляция минеральных и угольных суспензий водорастворимыми полимерами/И. С. Благов, В. П. Небера, Т. Г. Фоменко и др.— В кн.: IX Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых. Прага, 1970.
102. Каминский В. С., Соколова М. С., Сафронова К. И. Преимущества полиоксиэтилена перед полиакриламидом.— Обогащение и брикетирование угля, 1974, № 6, с. 12—13.

103. *Калашников В. Н., Кудин А. М.* Размер и объемная концентрация агрегатов в растворах полимеров, снижающих гидравлическое сопротивление.— Прикладная физика, 1973, № 119, с. 92—94.
104. *Совершенствование* процессов обезвоживания антрацита физико-химическим методом/Долина Л. Ф., Каминский В. С., Намлинский В. И. и др.— Уголь Украины, 1973, № 8, с. 45—48.
105. *Карлина Т. В.* Интенсификация обезвоживания угольного шлама.— Обогащение и брикетирование угля, 1975, № 6, с. 10—12.
106. *Долина Л. Ф.* Интенсификация процессов обезвоживания продуктов углеобогащения. Черметинформация, М., 1973, серия 10, вып. 2.
107. *Жовтюк Г. В.* VII Международный конгресс по обогащению угля.— Уголь Украины, 1977, № 1, с. 49.
108. *Получение* и применение реагента-гидрофобизатора Р-204/А. Э. Дорогочинский, В. С. Каминский, П. Г. Игонин и др.— Химия и технология топлив и масел, 1971, № 3, с. 25—27.
109. *Новый* реагент-гидрофобизатор для фильтрования флотационного концентрата/П. Г. Игонин, В. С. Дороднова, В. В. Свиткин и др.— Кокс и химия, 1975, № 2, с. 7—8.
110. *Брук О. Л., Сафронова К. И., Соколова М. С.* Оценка эффективности действия реагентов-интенсификаторов фильтрования.— В кн.: Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых, 1977, т. VI, вып. 1, с. 72—76.
111. *Научные* труды Ин-та горного дела СО АН СССР, 1977, с. 102—107.
112. *Кинтишева-Димитрова Р., Стоев С.* Иякои насоки за намаляване влагосъдържанието на концентратите след флокуляция.— Рудобыв, 1973, № 12, с. 22.
113. *Власова М. И.* Влияние полиакриламида на фильтрацию флотационного концентрата.— Обогащение и использование углей Казахстана и Средней Азии. М., 1971.
114. *Корнейко Г. И., Демченко З. И., Соболев А. П.* Влияние качества шлама на скорость его седиментации и обезвоживания.— Обогащение и брикетирование угля, 1978, № 3, с. 8—10.
115. *Степанова Д. И.* Исследование применения синтетических флокулянтов для интенсификации процесса осветления шламовых вод углеобогатительных фабрик.— Дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук, М., 1968.
116. *Шуляк В. Е., Вовчук М. А., Васильева Н. С.* Исследование влияния новых полимерных флокулянтов на процесс фильтрования угольных шламов.— Уголь Украины, 1977, № 12, с. 38—39.
117. *Бабенко В. А., Коваленко Г. К., Горсков В. С.* Эффективность применения полиакриламида на ГОФ «Коксовая».— Обогащение и брикетирование углей, 1977, № 3, с. 3—4.
118. *Научные* труды ин-та обогащения твердых горючих ископаемых (ИОТТ), т. 1, вып. 1, 1971, с. 115—121.
119. *Исследования* влияния различных флокулянтов на фильтрование флотоконцентрата ГОФ «Саранская»/А. А. Данчина и др.— Рук. депон. в ЦНИЭИ-уголь 8 окт. 1974, № 281 (реф. ж. Горное дело, 1975, 2Д116).
120. *Александрова Л. Д., Борц М. А., Степанова Д. М.* Опыт внедрения полиэтиленimina на ГОФ им. Артема — Обогащение и брикетирование угля, 1977, № 3, с. 10—11.
121. *Вопросы* технологии центробежной флокуляции угольных шламов/Л. Д. Александрова, Н. В. Беловолов, М. А. Борц и др.— Кокс и химия, 1975, № 4, с. 4—8.
122. *Gimpl Elvira, Nady Fevence.*— Vegyipari szennyvizek és Levegőszennyezés, 1969, N 2.
123. *Franke B.* Schagen und Eisen, 1957, N 2.
124. *Ackermann M. F.* Die Siebbandpresse ihre Eigenschaften und Eignung für den Einsatz im steinkohlenbergbau.— Bergbau, 1978, 29, N 3, p. 104.
125. *Небера В. П., Каминский В. С., Алябан И. М.* Защита окружающей среды при обогащении полезных ископаемых.— Обогащение полезных ископаемых (Итоги науки и техники). М., 1977, т. 11.
126. *Рязанова Т. А., Преображенский Б. П., Винарский М. С.* Сгущение и обезвоживание отходов флотации.— Кокс и химия, 1978, № 12, с. 8—11.

127. Борц М. А. Применение синтетических флокулянтов в технологических схемах зарубежных углеобогатительных фабрик. М., ЦНИЭИуголь, 1969.

128. Karl Heinz. Pesch. Proceso especial de deshidratacion en la preparacion carbon mineral conaynda de Floculantes.—Minera y met., plast y clec., 1973, v. 33, p. 57.

129. Научные труды института обогащения твердых горючих ископаемых (ИОТТ), т. I, вып. 1, 1971, с. 111—114.

130. Сафронова К. И. Изучение особенностей действия реагентов-интенсификаторов фильтрования угольной мелочи.— Дис. на соиск. ученой степени канд. техн. наук. М., 1974.

131. Monouira J., Kasaya T. et all — Journ. Polymer Sci., 1967, 5, p. 32.

132. Научные труды института горного дела СО АН СССР. Обогащение полезных ископаемых. Новосибирск, 1975, с. 76—80.

133. Байченко А. А., Каминский В. С., Соколова М. С. Повышение эффективности действия полиоксиэтилена при фильтровании флотационного концентрата.— Кокс и химия, 1977, № 1, с. 11—12.

134. Байченко А. А., Каминский В. С., Соколова М. С. К оценке деструкции полиоксиэтилена.— Химия твердого топлива, 1977, № 1, с. 112—115.

135. Байченко А. А., Байченко Н. А., Каминский В. С. Сравнительная оценка деструкции высокомолекулярных флокулянтов.— Кокс и химия, 1977, с. 7—9.

136. Научные труды института горного дела СО АН СССР. Обогащение полезных ископаемых. Новосибирск, 1977, с. 94—98.

137. Особенности флокуляции технических суспензий полиэтиленоксидом/И. А. Якубович, М. П. Виленский, Е. А. Зубов и др.— Изв. вузов, Цветные металлы, 1967, № 6, с. 15.

138. Исследование механической деструкции флокулянтов/В. Т. Соколюк, А. И. Денисенко, П. Н. Лаута и др.— Изв. Высш. учебн. заведений. Горный журнал, 1974, № 2, с. 164—166.

139. Научные труды Кузбасского политехнического института, вып. 68, Кемерово, 1974, с. 220—230.

140. Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ в технологии обогащения полезных ископаемых/В. С. Каминский, Л. Ф. Долина, М. С. Соколова и др.— В кн.: Физико-химические основы применения и направленного синтеза поверхностно-активных веществ. Ташкент, Фан, 1974, с. 190—192.

141. Научные труды Кузбасского политехнического института, вып. 68, Кемерово, 1974, с. 231—235.

142. Промышленные испытания полиоксиэтилена при обезвоживании шлама на вакуум-фильтрах ЦОФ «Березовская»/М. С. Соколова, К. И. Сафронова, А. А. Байченко и др.— Обогащение и брикетирование угля, 1975, № 5, с. 5—7.

143. Применение полиоксиэтилена для интенсификации фильтрования на Чумаковской ЦОФ/В. С. Каминский, М. С. Соколова, К. И. Сафронова и др.— Обогащение и брикетирование угля, 1971, № 4 (115), с. 6—7.

144. Долина Л. Ф. Эффективные ПАВ для снижения влажности тонкоизмельченных железорудных концентратов.— Горный журнал, 1971, № 2, с. 75.

145. Барбин М. Б., Ткачев Ю. Д. Влияние гидрофобизации на коэффициенты сопротивления фильтрации.— Изв. вузов. Горный журнал, 1972, № 2, с. 182—185.

146. Барбин М. Б. Увеличение скорости фильтрования и уменьшение влажности Красноуральских флотационных концентратов.— Научно-технич. бюллетень. Цветная металлургия, 1965, № 13, с. 18.

147. Влияние добавок поверхностно-активных веществ на эффективность фильтрации цинковых флотационных концентратов/М. Б. Барбин, Д. И. Бахтеева, Ю. М. Белоусов и др.— В кн.: Усовершенствование технологии обезвоживания и классификации продуктов обогащения, М., 1969, с. 27—29.

148. Снижение влажности цинковых флотационных концентратов на обогатительной фабрике СУМЗа/М. Б. Барбин, Ю. М. Белоусов, Д. М. Бахтеева и др.— Научно-технический бюллетень. Цветная металлургия, 1970, № 22, с. 19.

149. Испытания фильтрования флотационных концентратов с мылонафтом/М. Б. Барбин, Э. В. Просвирина, Ф. М. Пospelов и др.— Цветные металлы, 1972, № 6, с. 72—74.

150. *Обезвоживание* медного концентрата на фабрике «Камиока» (Япония), Канадзава, Тосимицу, Куросава, Сигэру, Накано Хидэки и др.—Кодзан, 1977 № 30/80, с. 64—68.

151. *Лежнев Ю. П.* Исследование способов повышения качества кварцевых песков при обогащении.—Дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. М., 1975.

152. Справочник по обогащению руд.—М., Недра, 1972.

153. *Marciniak Jolanta, Blaschke Zofia.*—Zesz. nauk. A. G. H, 1977, № 551 с. 119—128.

154. *Рафиенко А. И., Кошкина С. Д.* Исследование механизма формирования осадка различных солевых минералов при фильтровании.—Вещественный состав и обогатимость минерального сырья. М., 1978, с. 257—261.

155. *Пушкарев В. В., Трофимов Д. И.* Физико-химические особенности очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ. М., Химия, 1975.

156. *Труды VII Международного конгресса по ПАВ.* М., 1978, т. 4.

157. *Колчманова А. Е., Алчевская Л. Б.* Разработка раздела технико-экономического доклада по основным направлениям работ в области охраны водных ресурсов и использования сточных вод.—Обогащение и брикетирование угля (ЦНИЭИуголь), 1979, № 6, с. 7—9.

158. *Гольдберг Ю. С.* Использование оборотных вод при прямой флотации железных руд.—Обогащение полезных ископаемых. Киев, 1972, № 10, с. 57—61.

159. *Шуляк В. С., Сердюк Л. Д., Дмитриева В. Г.* Разработка и освоение методов и средств очистки сточных вод и комплексного использования ресурсов на предприятиях угольной промышленности.—Обогащение и брикетирование угля (ЦНИЭИуголь), 1979, № 2, с. 11.

160. *Острый В. А., Чудакова А. В.* Влияние ионного состава моечной воды углеобогатительной фабрики на пенообразование в присутствии флокулянтов.—Кокс и химия, 1976, № 5, с. 9—16.

161. *Долина Л. Ф., Панова А. А.* Влияние поверхностно-активных веществ на флотацию угольных шламов с высоким содержанием глинистых минералов.—Кокс и химия, № 8, 1977, с. 9—12.

162. *Власова Н. С., Соколова М. С., Сафронова К. И.* Влияние реагентов-интенсификаторов фильтрования на процесс флотации.—Обогащение и брикетирование угля, 1972, № 5, с. 10.

163. *Казанцева Л. А.* Исследование и разработка реагентного режима флотации апатита при оборотном водоснабжении с применением «мягких» кислот фракции C<sub>12</sub>—C<sub>16</sub>. Дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. Л., 1978 (Ленинградский горный институт).

164. *Небера В. П., Алабян И. М.* Развитие комбинированных и химических процессов переработки минерального сырья (по материалам XII Международного конгресса по обогащению полезных ископаемых).—Обогащение полезных ископаемых, итоги науки и техники. М., 1978, т. 12, с. 59—112.

165. *Когановский А. М., Клименко Н. А.* Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. Киев, Наукова думка, 1978.

166. *Щербакова Г. Г., Светлова Р. С., Егорова М. В.* Исследование возможности очистки сточных вод от ПАВ активированными углями.—М., 1978, № 9, с. 7—8 (Экспресс-информация. Охрана окружающей среды и очистка промышленных выбросов в химической промышленности).

167. *Лукиных Н. А.* Очистка сточных вод, содержащих синтетические поверхностно-активные вещества. М., Стройиздат, 1972.

168. *О биологическом разрушении поверхностно-активных веществ.* Tenside Detergents, 1974, 11, № 3, с. 137—144.

169. *Биологическое разрушение в воде НПАВ/Н. И. Подорван, М. Н. Ротмистров, С. С. Ставская и др.*—Водные ресурсы, 1979, № 5, с. 151—158.

170. *Губергриц М. Я., Ирха Н. И., Приyman Р. Э.* Поверхностно-активные вещества в водоемах Эстонии и их микробное разрушение.—Водные ресурсы, 1980, № 2, с. 192—196.

171. *Исследование процесса очистки сточных вод производства антибиотиков, инициированного пучком ускоренных электронов/В. Ф. Карпунин,*

Н. Г. Коньков, С. В. Мосийчук и др.— В кн.: Радиационная техника. М., Атомиздат, вып. 11, 1975, с. 47—52.

172. Долин П. И., Шубин В. Н., Брусенцева С. А. Радиационная очистка воды. М., Наука, 1973.

173. Кожин В. Ф., Кожин И. В. Озонирование воды. М., Стройиздат, 1974.

174. Электрохимический метод водоподготовки при флотации полиметаллических руд сложного вещественного состава/В. А. Чантурия, В. В. Филипова, В. Д. Лунин и др. В кн.: XIII International mineral processing congress. Preprints of papers. Warszawa. Polish scientific publishers. Vol. II, 1979, p. 5—29, 735—759.

175. Борц М. А., Фоменко Т. Г. Исследование некоторых физико-химических и гидромеханических условий применения водорастворимых полимеров.— В кн.: Развитие углеобогащения в СССР. М., Недра, 1979, с. 75—81.

176. Опыт обработки хвостов флотации на обогатительных фабриках производственного объединения «Ворошиловградуглеобогащение»/С. Т. Левин, Б. А. Мельниченко, Н. Ф. Нолинов и др.— В кн.: Развитие углеобогащения в СССР. М., Недра, 1979, с. 215—220.

177. Очистка оборотных вод на углеобогажительных фабриках/В. С. Каминский, М. А. Борц, В. С. Никитина и др.— Водные ресурсы, 1974, № 2, с. 139—149.

178. Труды VIII Международного конгресса по обогащению углей.— Донецк, 1979, т. F, с. 99—136.

179. Бабенко А. А., Баранов Л. А., Тарасов А. С. Опыт работы ЦОФ «Абашевская» по охране окружающей среды.— Обогащение и брикетирование угля (ЦНИЭИуголь), 1978, № 3, с. 5—7.

180. Применение полиоксиэтилена для интенсификации фильтрования на Чумаковской ЦОФ/В. С. Каминский, М. С. Соколова, К. И. Сафронова и др.— Обогащение и брикетирование угля, 1971, № 4, с. 6—7.

181. Острый В. А., Борц М. А. Некоторые технологические следствия применения флокулянтов на углеобогажительных фабриках.— Кокс и химия, 1972, № 5, с. 10—12.

182. Техничко-экономическая оценка радиационного способа очистки природной воды/В. П. Гутеев, Б. М. Ванюшкин, Н. Г. Коньков и др.— Водные ресурсы, 1978, № 5, с. 205—206.

183. Дочкал М. Исследование кинетики сорбции поверхностно-активных веществ на угле.— В кн.: VIII Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых, т. II. Л., Механобр, 1969, с. 379—385.

184. Онодэра Дзиро, Мива Корихиса.— Нихон коре кайси, J. Mining and Met. Inst. Jap., 1977, 93, № 1076, с. 744—747.

185. Bouvel E., Lamot Ryszard, Piasecki M. Polimery chemiczne aktywne jako modyfikatory procesow Flotacji. G. I Oddziaływanie polimrow na dyspersje wodne chalkozynu i bituminow.— Rudy i metale niezel, 1974, 19, N 12, p. 622.

186. Бочкарев Г. Р., Сычков В. В. О получении и испытании оборотных вод при флотации флюоритовых руд.— В кн.: Вопросы обогащения полезных ископаемых. ИГД СО АН СССР, 1971, с. 91.

187. Байченко А. А., Байченко Н. А., Тарасова Н. Д. Влияние полиоксиэтилена на флотацию и фильтрование угельных шламов.— Кокс и химия, 1976, № 9, с. 10.

188. Кельник Н. В. О применении катионных флокулянтов с целью использования оборотной воды для флотации апатита.— В кн.: Вопросы технологии разработки и обогащения полезных ископаемых. М., 1974, с. 174—187 (Сектор физико-технич. горных проблем Института физики земли АН СССР).

189. Koh P. T. L., Warren L. T. Flotation of an ultrafine scheelite ore and the effect of shear flocculation. XIII International mineral proceszing congress. Preprints of papers. Warszawa. Polish scientific publishers, 1979. Vol. I, p. 229—256.

190. Хавский Н. Н., Токарев В. Д. Осветление воды и водных растворов методами флотофлокуляции.— Изв. Вузов. Цветная металлургия. Орджоникидзе, 1979, № 3, с. 21—28.

191. *Острый В. А.* Исследование и оптимизация процесса флотации угольного шлама в присутствии водорастворимых полимеров.— Дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. М., 1976.

192. *Каминский В. С., Тресков Е. Г.* Совершенствование обезвоживания мелкого угля и водно-шламовых схем на углеобогащительных фабриках. М., 1975 (Ин-т повышения квалификации руководящих работников и специалистов МУП СССР).

193. *Герасимова Г. И.* Исследование радиационной деструкции полимерных флокулянтов и пенообразователей, содержащихся в оборотных водах углеобогащительных фабрик.— Дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. М., 1976.

194. *Герасимова Г. И., Малышева Н. Г., Старчик Л. П.* Радиационно-химический метод очистки оборотных вод от полимерных флокулянтов.— Кокс и химия, 1977, № 1, с. 12—14.

195. *Деструкция полиакриламида в сбросных и оборотных водах обогащительных фабрик.*— В кн.: 3-я Всесоюзн. научно-технич. конференц. по ультразвуковым методам интенсиф. технолог. процессов (тезисы докл.). М., 1975, с. 70—71.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	
<b>Глава I. Физико-химические свойства низкомолекулярных поверхностно-активных веществ, применяемых при обезвоживании . . . . .</b>	
1. Строение и классификация синтетических ПАВ . . . . .	
2. Поверхностное натяжение водных растворов синтетических ПАВ . . . . .	
3. Влияние адсорбции синтетических ПАВ на процессы обезвоживания и обезыливания продуктов обогащения . . . . .	
4. Влияние заряда частиц на действие синтетических ПАВ при обезвоживании продуктов обогащения . . . . .	
5. Физико-химические свойства ПАВ нефтяного происхождения . . . . .	
6. Влияние ПАВ на течение жидкости по капиллярам . . . . .	
7. Влияние ПАВ на отделение влаги при фильтровании . . . . .	
<b>Глава II. Водорастворимые полимеры в процессах обезвоживания мелких продуктов обогащения . . . . .</b>	
1. Характеристики водорастворимых полимеров и особенности их действия . . . . .	
2. Поверхностная активность некоторых полимеров . . . . .	
3. Адсорбция полимеров на поверхности твердых частиц . . . . .	
4. Влияние полимеров на заряд и гидратацию твердых частиц . . . . .	
5. Действие полимеров при интенсификации процесса обезвоживания . . . . .	
<b>Глава III. Интенсификация обезвоживания угольной мелочи . . . . .</b>	
1. Эффективность действия различных ПАВ при обезвоживании . . . . .	
2. Обезвоживание угольной мелочи с добавкой ПАВ . . . . .	
3. Эффективность различных полимеров при обезвоживании . . . . .	
4. Обезвоживание угольной мелочи с добавкой ПАА и некоторых других полимеров . . . . .	
5. Обезвоживание угольной мелочи с добавкой полиоксиэтилена . . . . .	
<b>Глава IV. Обезвоживание мелких рудных концентратов и кварца . . . . .</b>	
1. Обезвоживание мелких железных и марганцевых концентратов . . . . .	
2. Обезвоживание медных, цинковых и пиритных концентратов . . . . .	
3. Обезвоживание обогащенного кварцевого песка и других продуктов . . . . .	
<b>Глава V. Содержание в оборотных и сточных водах реагентов-интенсификаторов обезвоживания . . . . .</b>	
1. Низкомолекулярные ПАВ в оборотных и сточных водах обогатительных фабрик . . . . .	
2. Удаление низкомолекулярных ПАВ из оборотных и сточных вод . . . . .	
3. Высокомолекулярные флокулянты в оборотных и сточных водах обогатительных фабрик . . . . .	
4. Удаление водорастворимых полимеров из оборотных и сточных вод . . . . .	
Список литературы . . . . .	