

Існують три проблеми корисних копалин:
матерія і форма, діюча причина і місце їх виникнення.
...за форму копалин приймається змішування елементів”

Трактат “Про корисні копалини”
Феофан Прокопович,
1706-1709 рр, Києво-Могилянська Академія

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

П. В. Сергєєв, В. С. Білецький

СЕЛЕКТИВНА ФЛОКУЛЯЦІЯ ВУГІЛЛЯ

Друкується за рішенням Вченої ради
Донецького державного технічного університету

Донецьк-1999
Східний видавничий дім

УДК 622.765.063.24

С 50

Сергеев П. В.

С 50 Селективна флокуляція вугілля : монографія / П. В. Сергеев, В. С. Білецький ; ДонДТУ, Наук. т-во ім. Т. Г. Шевченка, Донецьк : Східний видавничий дім, 1999. — 136 с.
ISBN 966-7517-06-3

В монографії узагальнені результати досліджень в галузі селективної флокуляції вугілля аполярними реагентами, зокрема, маслами та синтетичними латексами. Викладені теоретичні основи процесу селективної флокуляції, розробка яких виконана вперше на основі положень фізичної та колоїдної хімії, теорії адгезії, фізико-хімічної гідродинаміки та вуглекімії. Основна увага приділена дослідженню механізмів флокулоутворення. Викладені результати дослідно-промислової апробації та експлуатації відомих вітчизняних та закордонних процесів селективної флокуляції вугілля.

Книга розрахована на спеціалістів в галузі збагачення і переробки вугілля, може служити посібником для студентів та аспірантів спеціальності “Збагачення корисних копалин”.

Sergeev P. V.

The selective flocculation of coal : monograph / P. V. Sergeev, V. S. Biletskyy ; DSTU, USCS. — Donetsk : Skhidny vydavnichiy dim, 1999. — 136 p.
ISBN 966-7517-06-3

In monograph are generalized the researches results in industry of selective flocculation of coal by inopolar reagents, specifically, butters and synthetic latices. The Laid out theoretical process bases of selective flocculation, development of which is executed for the first time on regulations base of physical and colloid chemistry, theory adhesion, phisycal and chemical hydrodynamics and chemical of coal. Basic attention is spared to research of mechanisms of flocculation . Laid out results of experienced-industrial approbation and exploitation of famous home and foreign processes of selective flocculation of coal.

A Book is counted on specialists into enriching industries and coal alterations, can serve as manual for students and Enriching speciality “Preparation of minerals”.

Рецензенти: д.х.н. М. Олійник, д.т.н. В. Саранчук

ISBN 966-7517-06-3

© П. В. Сергеев, В. С. Білецький
© комп'ютер-макет: Український
Культурологічний Центр

ЗМІСТ

1. ПРОБЛЕМА ЗБАГАЧЕННЯ ТОНКИХ МАТЕРІАЛІВ ЩО МІСТЯТЬ ВУГІЛЛЯ.....	5
1.1. Специфічні особливості тонкого вугілля.....	5
1.2. Традиційні технології збагачення вугільних шламів.....	10
1.3. Збагачення вугільних шламів масляною грануляцією.....	11
1.4. Перспективні напрямки розвитку технологій збагачення тонкодисперсного вугілля.....	18
2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ СЕЛЕКТИВНОЇ ФЛОКУЛЯЦІЇ ВУГІЛЛЯ ГІДРОФОБНИМИ РЕАГЕНТАМИ.....	25
2.1. Структурні схеми процесів селективної флокуляції.....	25
2.2. Вугілля як об'єкт селективної флокуляції.....	28
2.3. Гідродинаміка процесів селективної флокуляції вугілля.....	36
2.4. Фізико-хімічні основи селективної флокуляції вугілля.....	40
2.5. Специфічні особливості механізму селективної флокуляції маслами.....	45
2.5.1. Масляні реагенти та їх властивості.....	45
2.5.2. Особливості механізму формування вуглемасляних флокул.....	50
2.5.3. Механізм виникнення вторинних вуглемасляних асоціатів (мікрофлокул).....	58
2.5.4. Регресійні моделі процесу селективної флокуляції маслами.....	63
2.6. Особливості механізму селективної флокуляції вугілля синтетичними полімерами.....	72
2.6.1. Фізико-хімічні властивості латексів.....	72
2.6.2. Механізм формування латексних коагуляційних структур.....	79
2.6.3. Особливості адгезійних взаємодій “вугілля-латекс”.....	83
2.6.4. “Місточковий” механізм утворення вуглелатексних мікрофлокул.....	89
2.6.5. Розробка та аналіз регресійної моделі процесу.....	96
3. ТЕХНОЛОГІЯ СЕЛЕКТИВНОЇ ФЛОКУЛЯЦІЇ ВУГІЛЛЯ.....	100
3.1. Технологія масляної селективної флокуляції та її аналоги.....	100
3.1.1. Аналоги селективної масляної флокуляції.....	100
3.1.2. Процеси селективної масляної флокуляції.....	107
3.2. Технології селективної флокуляції вугілля гідрофобними полімерними реагентами.....	114
3.2.1. Технології УВХІНа.....	114
3.2.2. Технології ДонДТУ.....	118
3.2.3. Закордонні технології селективної флокуляції вугілля гідрофобними полімерними реагентами.....	123
ЛІТЕРАТУРА.....	128

1. ПРОБЛЕМА ЗБАГАЧЕННЯ ТОНКОДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ ЩО МІСТЯТЬ ВУГІЛЛЯ

1.1 Специфічні особливості тонкодисперсного вугілля

Погіршення гірничо-геологічних умов, підвищення ступеню механізації операцій по видобутку вугілля, а також недодержання гірничими підприємствами технології видобутку спричиняють суттєве зниження якості видобуваного вугілля, зокрема, збільшення виходу дрібних та тонкодисперсних класів. За даними [1] в останні десятиліття вміст у рядовому вугіллі класів менше 1 мм збільшився в 1,5 рази і досяг в середньому 20%.

Додатковим джерелом переподрібнювання (шламоутворення) є операції по транспортуванню та збагаченню вугілля. Вихід вторинних шламів тільки в процесі збагачення вугілля може досягнути 8-10% [2]. В результаті сумарний вихід вугільних шламів на деяких вуглезбагачувальних фабриках складає 25-30%. За таких умов наявність в технологічній схемі ефективної технології переробки шламів стає вирішальною умовою стабільної та якісної роботи фабрик.

При переробці вугільних шламів особливе значення мають їх фізико-хімічні характеристики: гранулометричний склад та зовнішня питома поверхня; зольність та властивості мінеральних компонентів; форма та рельєф поверхні вугільних частинок; характер і властивості поверхневих сполук; ступінь окисненості та гідратованості та ін. В таблиці 1.1 наведені основні характеристики продуктів, що містять вугілля.

Таблиця 1.1 Основні характеристики шламів збагачувальних фабрик

Вид Продукту	Максимальне зерно, d_{\max} , мм	Вміст класів		Зольність A_B^d %	$S_{\text{пит}}^2$ см ² /т
		0-0,5 мм	0-0,1 мм		
Шлами вуглезбагачувальних фабрик	до 3	60-80	20-60	20-56	1300-3200
Фугати центрифуг	0,5	100	60-95	15-45 (50)	3500-6000
Фільтрати вакуум-фільтрів	0,2-0,3	100	80-95	10-25	4000-7000
Вугілля магістральних гідротранспортних систем:					
- коксівне	6 (3)	40-50	15-30	7-12	1200-1400
- енергетичне	1 (2)	70-75	15-40	10-20	1500 -

Шлами	1-6	80-95	60-75	30-60	500
мулонакопичувачів та шламовідстійників		до		(75)	2500- 3500

* на основі результатів [3,4]

Як видно з табл.1.1, вугільні шлами відрізняються широким діапазоном гранулометричних характеристик. Однак, у більшості випадків у їх складі переважають частинки крупністю 0-0,1 мм, вміст яких може досягати 80-95%.

Відомо, що інтегральним показником дисперсності матеріалів є їх зовнішня питома поверхня $S_{пн}$. На рис.1.1 показана одержана нами по методу Товарова та усереднена для всіх марочних різновидів вугілля залежність $S_{пн}$ від діаметра зерен d_3 . Графік $S_{пн}(d_3)$ показує різке збільшення питомої поверхні вугільних зерен крупністю менше 100 мкм. Ця закономірність добре узгоджується з даними табл.1.1 – шлами з підвищеним вмістом класу 0-0,1 мм відрізняються високими значеннями $S_{пн}$. Пов'язані з цим параметром поверхневі явища досить різноманітні і обумовлюють реакційну здатність тонкодисперсного вугілля в різних середовищах. У свою чергу, поверхневі властивості тонких вугільних зерен багато в чому залежать від молекулярної та надмолекулярної структури, а також характеру і ступеня деструкції вугільної речовини в процесах видобутку, зберігання, транспортування та переробки.

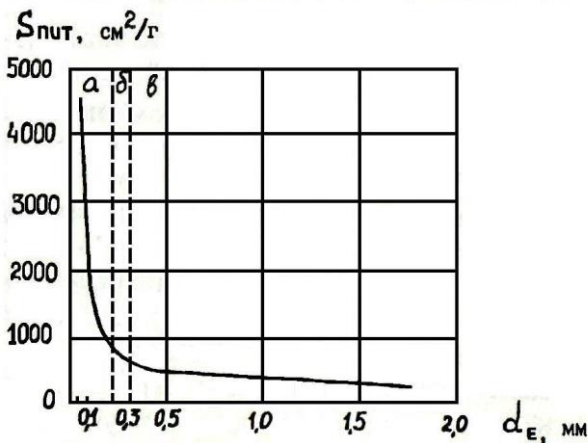


Рис. 1.1 – Залежність зовнішньої питомої поверхні вугілля $S_{пнт}$ від діаметру зерен d_E : а – зона найбільш проблемного збагачення

Макромолекули вугілля, як елементарні структурні одиниці, складаються з ядерної частини у вигляді аліфатичних та аліциклічних сполук і периферійної частини, представленої бічними радикалами та

функціональними групами з включеннями гетероатомів. Просторовою моделлю макромолекули вугілля є гексагональна вуглецева сітка з конденсованих ароматичних кілець (ядерна частина) з бічними радикалами та функціональними групами (периферійна частина).

Реакційна здатність вугілля визначається, головним чином, характером та концентрацією сполук в периферійній частині їх макромолекул. Як показують дослідження [5], поверхнева активність вугілля (особливо тонкодисперсного) значною мірою визначається наявністю в периферійній частині макромолекул різних кисневмісних функціональних груп: гідроксильних, карбоксильних, карбонільних, хіноїдних і т.п. Для цих груп характерним є нерівномірний розподіл електронної щільності, що, в свою чергу, пов'язане з високою електронегативністю атомів кисню, їх здатністю утворювати специфічні водневі та полярні ковалентні зв'язки.

Окиснення вугілля киснем повітря при його зберіганні та переробці веде до підвищення концентрації кисневмісних груп і, як наслідок, до поляризації структурних ланок поверхневих макромолекул. Маючи значний електричний дипольний момент, ці структурні ланки обумовлюють орієнтаційну та індукційну складові сил ван-дер-ваальсової взаємодії макромолекул вугільної поверхні з оточуючим середовищем, особливо при наявності в ній достатньої кідкості полярних сполук та груп. Підвищена кількість кисневмісних груп приводить, в свою чергу, до порушень ліофільно-ліофобного балансу поверхні в бік переваги гідрофільних ділянок і навіть до зміни структури вугілля[5]. Проведені нами дослідження методом ІЧ-спектроскопії підтверджують наявність на поверхні вугілля різноманітних потенційно активних функціональних груп та сполук [4] .

Суттєвий вплив на поверхневі властивості вугілля справляє його надмолекулярна організація (НМО). Імовірно, що саме різноманітність форм НМО (сфероліти, глобули, фібрили тощо) обумовлюють характерні особливості вугілля різних стадій метаморфізму [6]. В роботах [4, 7] висунуто гіпотезу про позитивний вплив НМО вугілля на інтенсивність міжфазних взаємодій при їх контакті с різними речовинами, середовищами, особливо при наявності в останніх власних надмолекулярних структур.

З НМО та ступенем хімічної зрілості вугілля тісно пов'язана їх пориста структура. Збільшення пористості призводить до зростання внутрішньої питомої поверхні вугілля та його адсорбційного потенціалу. Ці обидва фактори посилюють реакційну здатність тонких фракцій вугілля. При цьому найбільш імовірним є проникнення зовнішніх рідких речовин в макро- та мезо- пори вугілля [8] .

Певний вплив справляє на властивості тонких вугільних частинок і мікрорельєф їх поверхні. Шорсткість викликає збільшення сумарної

поверхні взаємодії частинок між собою і з зовнішнім середовищем. При цьому чим дрібніші частинки, тим більша частка їх поверхні припадає на ребра, кути, згони і т.п. Розвинута шорсткість є одним з факторів росту енергетичної неоднорідності вугільної поверхні, так як атоми на кутах і ребрах характеризуються ненасиченістю хімічних зв'язків і, отже, високою реакційною здатністю.

В процесах переробки неминуче протікає часткове руйнування структури вугільної речовини. Механічне подрібнення супроводжується механо-хімічною деструкцією з розривом хімічних зв'язків. При цьому найбільш імовірним є відрив бічних ланцюжків з виникненням вільних, що мають підвищену реакційну здатність. Характер сполук що виникають залежить від умов руйнування вугілля. В усіх випадках розрив макромолекул призводить до виникнення макрорадикалів, які слугують початком реакційного ланцюга і можуть далі взаємодіяти з оточуючим середовищем.

При механічній деструкції в присутності кисню повітря вільні радикали що виникають ініціюють процес окиснювальної деструкції, що приводить до більш глибокого руйнування вугілля з виникненням свіжорозкритих поверхонь з високим ступенем окисності в місцях виникнення вільних радикалів. Таким чином, нова поверхня, яка виникає після подрібнення, з одного боку, характерна підвищеною реакційною здатністю, а з іншого відрізняється високим ступенем гетерогенності. Найбільш реакційно здатними є ділянки, представлені бічними вуглецевими ланцюгами та функціональними групами, а найменш - ділянки з переважно конденсованими ароматичними структурами[5].

Що стосується адгезійної здатності (активності) до аполярних реагентів, то ділянки вугільної речовини з конденсованими ароматичними структурами мають перевагу за рахунок компланарності останніх, а ділянки з функціональними групами – за рахунок хімічної активності. Вплив парамагнітних центрів на реакційну здатність вугілля, особливо “свіжовідкритого” залежить від тривалості їх існування.

При контакті вугільних частинок з водою крім окиснення та механо-хімічної деструкції протікає також гідролітична деструкція. Вона зводиться до активної взаємодії частинок з диполями води, яка суттєво змінює поверхневі властивості вугілля. Електролітична дисоціація поверхневих йоногенних груп, екстрагування, вибіркова та обмінна адсорбції суттєво змінюють енергетичний стан вугільної поверхні. Активний характер цих процесів підтверджується, зокрема, сильними буферними властивостями водовугільних суспензій, які тим вищі, чим більша ступінь дисперсності вугільної фази[9]. Процеси механо-хімічної та гідролітичної деструкції інтенсифікують йонообмінні реакції на межі “вугілля-вода”, що приводить до формування й зростання як загального електричного, так і дзета-потенціалу поверхні вугільних частинок. Це, в

свою чергу, посилює взаємодію частинок з водою, і в кінцевому рахунку приводить до потовщення і зміцнення гідратної плівки на вугільній поверхні.

Однією з найбільш характерних властивостей вугільних шламів є їх велика зольність (табл.1.1.). Золоутворюючі компоненти, як правило, представлені оксидами SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , Al_2O_3 та ін. Мінеральна складова, представлена, в основному, силікатними та глинистими мінералами може здійснювати суттєвий вплив на властивості вугілля. Високий негативний потенціал тонкодисперсних кварцових частинок у воді обумовлює існування на їх поверхні товстих та міцних гідратних плівок зі значною часткою в них граничного шару. Наявність останнього пов'язують з орієнтацією диполів води під дією сильного електричного поля поверхні частинок SiO_2 ($\approx 10^5$ В/см). При $\text{pH} = 6-8$ протяжність граничного шару змінюється в межах 6-16 нм.

Типовими представниками глинистих мінералів неорганічної фази вугілля є гідрослюда, монтморилоніт та каолініт. У водних дисперсіях на поверхні глинистих частинок виникає не менше п'яти типів активних центрів: обмінні катіони (Na^+ , K^+ і т.п.); гідроксильні групи кислого (SiOH) та лужного (AlOH , MgOH) характеру; координаційно-ненасичені катіони Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} ; поверхневі атоми кисню. Наявність багатого арсеналу активних центрів сприяє утворенню на поверхні глинистих частинок потужних гідратних плівок. При цьому товщина граничних шарів змінюється в межах від 8-10 нм для монтморилоніту до 2,5- 3 нм для каолінітів.

Характерною особливістю глинистих мінералів є здатність до набухання й наступному диспергуванню у воді з виникненням сильногідратованих мулистих часток колоїдних розмірів. Велика ємкість обміну мулистих часток обумовлює високий заряд їх поверхні й значні сили йонноелектростатичного відштовхування. Обмінні катіони мають порівняно малу енергію специфічної адсорбції, здатні дисоціювати і утворювати поблизу поверхні розвинутий ПЕШ.

Таким чином, тонкодисперсні мінеральні часточки неорганічної компоненти вугілля в у водній суспензії мають значний потенціал поверхні, розвинутий ПЕШ з яскраво вираженими гідрофільними властивостями.

Ультра тонкі мінеральні частинки можуть осідати на поверхні вугільних зерен чим суттєво змінювати їх інтегральні поверхневі характеристики в бік гідратованості.

Таким чином, тонкодисперсні фракції вугільних шламів відрізняються високими значеннями зовнішньої питомої поверхні. Поверхневі властивості частинок визначають їх реакційну здатність. Вони обумовлюються особливостями молекулярної та надмолекулярної структури вугільної речовини, характером та інтенсивністю процесів

механохімічної, окиснювальної та гідролітичної деструкції вугілля при їх видобутку, транспортуванні, зберіганні та переробці, а також характеристиками золотворюючих компонентів. Однією з найбільш характерних і важливих властивостей вугільної поверхні є її гетерогенність.

1.2 Традиційні технології збагачення вугільних шламів

Окисненість та гідратованість поверхні тонких вугільних частинок, наявність в шламовій суспензії великої кількості тонкодисперсних мінеральних фракцій створює серйозні труднощі при виборі ефективних технологій збагачення вугільних шламів.

Серед існуючих технологій збагачення вугільних шламів найбільш розповсюдженою є пінна флотація. На вуглезбагачувальних фабриках України пінною флотацією збагачують до 30-45% шламів коксівного та енергетичного вугілля зольністю від 14 до 53% (в середньому 26 %) [2]. Але в ряді випадків пінна флотація не забезпечує необхідної якості продуктів із-за недостатньої селективності розділення органічної та мінеральної складової збагачуваного вугілля [10]. Аналіз показує, що основною причиною недостатньої селективності розділення при оптимальному режимі флотації частіше всього є наявність у шламів великої кількості тонкодисперсних високозольних фракцій крупністю менше 40-50 мкм. Маючи високу питому поверхню тонкі шлами поглинають значні кількості флотаційних реагентів і регуляторів середовища. Однак флотація їх малоєфективна внаслідок низької імовірності зіткнення і закріплення вугільних частинок на бульбашках повітря [9]. Крім того, налипаючи на поверхні більш крупних вугільних зерен, тонкі високозольні шлами перешкоджають їх флотації. Необхідно зазначити, що присутність у вихідному матеріалі тонких частинок не тільки знижує якість концентратів та відходів, але й приводить до виникнення великої кількості стійкої піни, знижує швидкість флотації та зменшує продуктивність флотаційних машин.

В результаті зниження селективності процесу флотації частина дефіцитної органічної маси вугілля втрачається з відходами. За даними [11], щорічний вихід відходів флотації тільки по вуглефабриках чорної металургії сягає 1,5 млн. тонн, а всього в мулонакопичувачах Донбасу та Придніпров'я накопичилося біля 9 млн. тонн флотовідходів з середньою зольністю 45-70 %. Відносно високий вміст у відходах органічної маси не тільки приводить до втрат цінного коксівного вугілля, але й утруднює використання флотовідходів для виробництва будівельних матеріалів [12].

В останні роки для збагачення вугільних шламів все ширше починають використовуватися важкосередовищні гідроциклони [13]. Але маючи ряд

конструктивних та технологічних переваг, вони забезпечують високу якість розділення корисних копалин тільки крупністю більше 0,2-0,5 мм і тому застосовуються майже виключно для збагачення крупнозернистих шламів. Попри ряд спроб до сьогодні вирішити проблему ефективного збагачення тонких шламів за допомогою важкосередовищних гідроциклонів не вдається.

Не забезпечують високої якості розділення тонкого вугілля й інші методи гравітаційного збагачення. Мінімальна крупність збагачуваного матеріалу складає: спеціалізовані шламові відсаджувальні машини - 0,074 мм, концентраційні столи - 0,074 мм, гідрокласифікація - 0,074 мм, гвинтові сепаратори - 0,045 мм[26]. Причиною цього є, зокрема, малі швидкості переміщення частинок мулу в умовах підвищеної в'язкості тонкодисперсних суспензій.

Сьогодні робляться спроби заміни флотації інтенсивними технологіями на основі гравітаційного розділення і гідрокласифікації в закордонних апаратах типу "гідросайзер". Але ефективність їх роботи також різко знижується при підвищеному вмісті у вихідному матеріалі ультратонких мулових фракцій.

1.3. Збагачення вугільних шламів масляною грануляцією

До нетрадиційних, але досить добре вивчених в лабораторних, стендових, полігонних та дослідно-промислових умовах належить клас фізико-хімічних методів збагачення вугільних шламів, які відомі в Україні під назвою масляної грануляції (агломерації). В загальному випадку суть методу полягає у вибірковій агрегації гідрофобних вугільних частинок у водовугільній гідросуміші аполярним вуглеводневим зв'язуючим (маслом) у відносно міцні вуглемасляні агрегати (агломерати, гранули). При цьому гідрофільні мінеральні частинки, які не змочуються маслом, залишаються у водній фазі гідросуміші в диспергованому стані. Найбільш відомими закордонними технологіями масляної грануляції тонкодисперсного вугілля є: Трент-процес; процеси "Конвертоль"; CFRI (Індія); NRCC (Канада); метод фірми "Шелл"; метод ВНР (Австралія); процес ВУХИНа та процес "Могифлок" (Росія) й ін.[4,14–16]. В Україні широкі дослідження масляної грануляції вугілля проведені в Донецькому державному технічному університеті [4,8,14]. Цей процес на відміну від згаданих вище дає можливість високоефективного збагачення тонкодисперсного вугілля (практично до 0 мм), тому зупинимося на ньому докладніше.

Масляна грануляція – складний багатоступінний процес, протікання якого можливе по двом принципово різним механізмам – "амальгамному" та "коалесцентному" [7,17]. У першому випадку при перемішуванні водовугільної суспензії зі зв'язуючим у турбулентному режимі мають місце субпроцеси: наповнення плівки зв'язуючого органічною масою з

утворенням вугілля-наповненої “амальгами”; руйнування останньої на первинні агрегати; обкатування агрегатів до утворення вуглемасляних гранул переважно сферичної форми (див. рис.1.2). Ефективність процесу грануляції в цілому багато в чому визначається умовами утворення і руйнування вуглемасляної “амальгами”. Вона максимальна при досягненні граничного насичення об’ємної вуглеводневої плівки вугільними фракціями (вугленаповнену плівку умовно і називають “амальгамою”). При подальшому перемішуванні гідросуміші “амальгама” втрачає свої тиксотропні властивості і незворотньо руйнується, утворюючи локальні вугільномасляні структури. Досягнення граничного насичення “амальгами” забезпечується відповідним технологічним режимом процесу (числом Re, рН середовища, підбором та співвідношенням пар “вугілля-зв’язуюче”, питомими витратами реагенту-зв’язуючого, густиною гідросуміші тощо). Механізм “амальгамного” гранулоутворення реалізується при масляній грануляції вугілля в суспензіях (гідросумішах) високої густини (300-500 кг/м³), досить високих витратах зв’язуючого – більше 15-20 % на суху масу вугілля крупністю 0 - 1(2) мм.

“Коалесцентний” механізм гранулоутворення включає (див. рис.1.3): диспергування зв’язуючого в турбулентному потоці суспензії з виникненням емульсії (частіше всього - грубодисперсної); обмаслення вугільних частинок при їх взаємодії з краплями зв’язуючого; виникнення первинних структур за рахунок аутогезійного

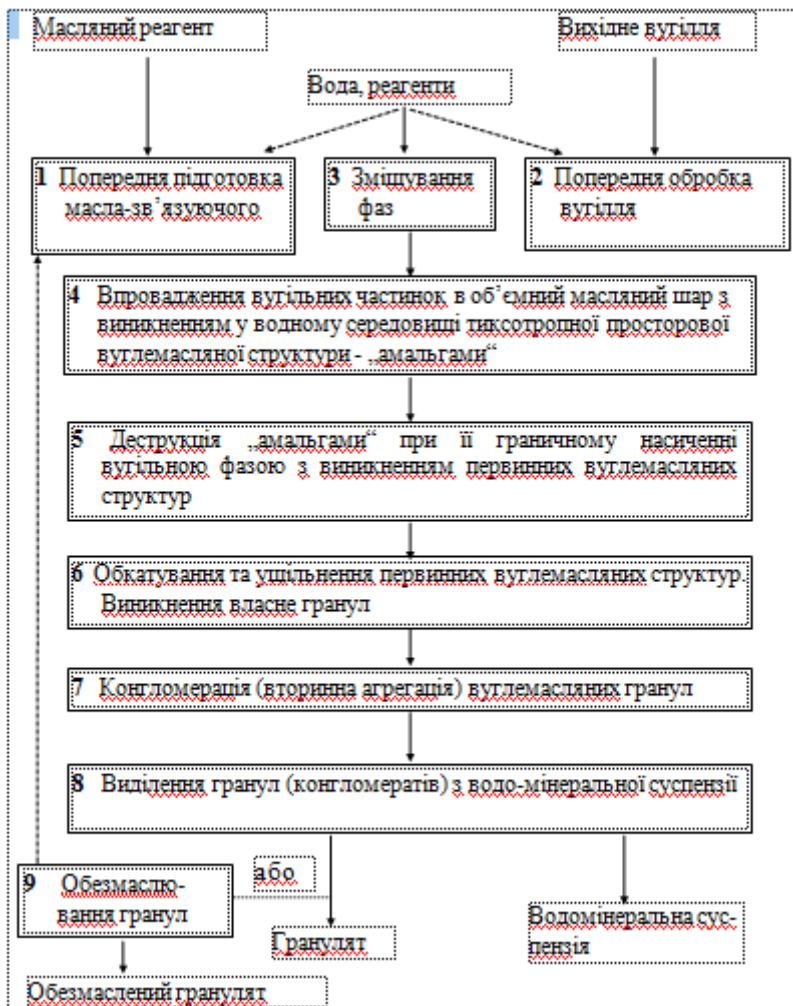


Рис.1.2 Феноменологічна модель процесу масляної грануляції по “амальгамному” механізму



Рис.1.3 Феноменологічна модель процесу масляної грануляції по “коалесцентному” механізмі

злипання обмаслених вугільних зерен; формування гранул за рахунок ущільнення та обкатування первинних структур; вторинна агрегація гранул. Цей механізм агрегування спостерігається при щільності суспензії 100-300 кг/м³ та витратах зв'язуючого менше 10-15% на суху масу вугілля.

Гранулоутворюючими при масляній грануляції (агломерації) виступають: сили капілярного зчеплення, поверхневого натягу, когезія зв'язуючого, адгезійні сили різної природи на межі “вугілля-зв'язуюче”.

Процес масляної грануляції забезпечує збагачення та обезводнення вугільних фракцій крупністю 0-0,5 (1) мм. При цьому одна з найважливіших переваг масляної грануляції (агломерації) – можливість ефективної переробки вугільних фракцій крупністю 0-100 мкм. Результати, які при цьому досягаються (по селективності розділення, вологості концентратів) перевищують технологічні показники раніше описаних технологій.

Серйозним недоліком, який стримує впровадження технології масляної грануляції, є високі питомі витрати зв'язуючого вуглеводного реагенту (від 10-15% до 25-30% на суху масу вихідного вугілля), яким слугують дефіцитні в Україні вуглеводні нафтового походження – мазут, пічне та дизельне паливо, нафтовий пек и т.п. Крім того, застосування великої кількості зв'язуючого неминуче веде до їх часткової втрати як з відходами грануляції, так і з водною фазою суспензії, що, в свою чергу, створює проблему забруднення вуглеводнями довкілля.

Дослідження динаміки процесу масляної грануляції, проведені В. С. Білецьким [7], показують, що швидкість гранулоутворення значною мірою визначається густиною вихідної суспензії. На рис.1.4 наведена залежність швидкості гранулоутворення від густини вихідної суспензії щільності для вугілля різної зольності. Аналіз залежності дозволяє зробити висновок про існування взаємопов'язаного впливу на процес гранулоутворення як густини вихідної суспензії, так і зольності її твердої фази. Цей взаємозв'язок проілюстровано нами на рис. 1.5. Кожному значенню зольності вугілля відповідає певне значення густини суспензії, при якому забезпечується максимальна швидкість процесу гранулоутворення. При цьому збільшення зольності твердої фази суспензії вимагає пропорційного зменшення густини водовугільної суспензії. Наприклад, при зольності вихідного 15-25% оптимальний вміст твердого в суспензії знаходиться в межах 450-380 кг/м³, а при зольності 45-55% - в межах 250-150 кг/м³.

Ряд вуглевмісних продуктів збагачувальних фабрик – відходи флотації, фугати центрифуг, шламові води – відрізняються низьким вмістом твердої фази (менше 40-50 кг/м³) зольністю до 50-70%. Очевидно,

V_a мм/хв
 $\times 10^{-2}$

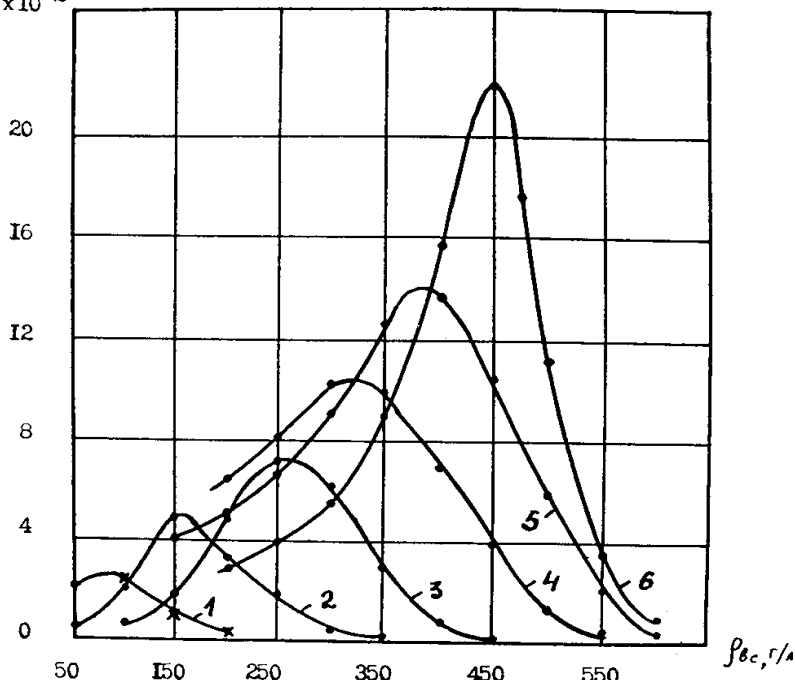


Рис.1.4 Экспериментальні залежності швидкості агрегування V_a від густини суспензії ρ_{sc} при різній зольності вугілля: 1-65%; 2- 55%; 3- 45%; 4- 35%; 5- 25%; 6- 15%.

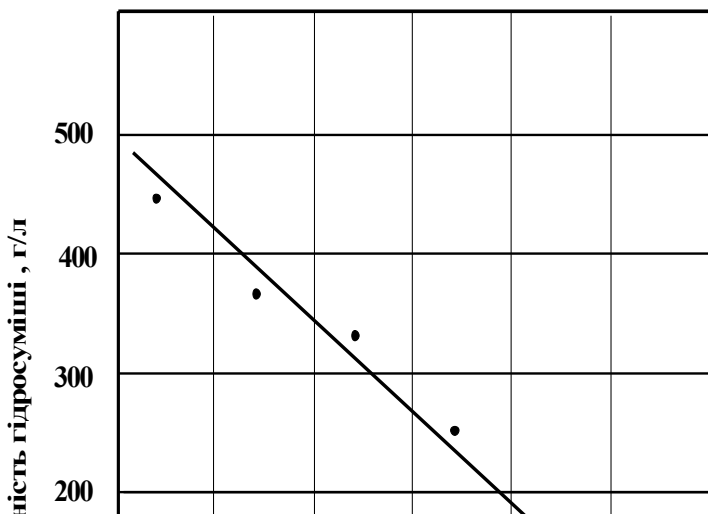


Рис.1.5 Залежність густини (щільності) гідросуміші

масляна грануляція таких продуктів буде здійснюватися в режимах, далеких від оптимальних. Дійсно, як показують дослідження, при вмісті твердого в суспензії нижче $100\text{-}150\text{ кг/м}^3$ технологічні показники масляної грануляції високозольного вугілля різко падають, що проявляється в зниженні швидкості гранулоутворення, селективності розділення, збільшення втрат зв'язуючого з відходами грануляції [4,18]. В роботі [14] підкреслюється, що в інтервалі густин $50\text{-}300\text{ кг/м}^3$ тривалість гранично можливого вилучення вугільних фракцій в концентрат зворотно пропорційна густині і відповідно складає 300 та 180 с. За Шилаєвим [18], при вмісті твердого в суспензії менше 100 г/л результати грануляції різко погіршуються, а втрати зв'язуючого зростають в 7-8 раз.

Наші дослідження закономірностей масляної грануляції високозольного вугілля з суспензій малої густини [19] показують, що залежність крупності гранул від тривалості агітації пульпи має нелінійний характер і являє собою характерну двоступінчасту криву (рис.1.6).

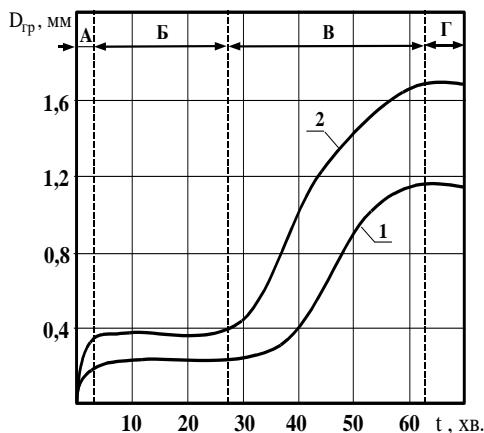


Рис. 1.6. Залежність крупності гранул від тривалості агітації пульпи.

На першому етапі (зона А) протікає порівняно швидке вибіркове агрегування маслом вугільних частинок в мікрофлокули крупністю 0,2-0,3 мм. Потім настає тривалий латентний період відсутності помітних змін крупності агрегатів (зона Б). Лише після тривалого (30-40 хв) турбулентного перемішування відбувається різке лавиноподібне збільшення мікрофлокул (зона В). В подальшому крупність гранул стабілізується (зона Г).

Аналогічні криві кінетики масляної грануляції тонкодисперсних продуктів що містять вугілля із суспензій малої густини одержані в роботі [20]. Характерно, що цим же закономірностям “двоступеневості” підлягає і кінетика процесів неселективної сферичної агломерації в рідинах різних мінералів (бариту, кварциту, алюмосилікатів, карбонатів та ін.) [21,22]. Спільним для цих процесів грануляції є те, що їх кінетика визначається, головним чином, тривалістю латентного періоду, частка якого в сумарній тривалості грануляції досягає 70-75%.

Двостадійний механізм росту гранул розглядається також в роботах [21,22]. На стадії флокуляції, як вважають ці автори, переважає дія когезійних сил зв'язуючого, дякуючи яким протікає первинна агрегація частинок у мікрофлокули. Існування латентного періоду пов'язується з періодом структурної перебудови каркасу мікрофлокул – його ущільненням під дією гідродинамічних сил. Ущільнення структури флокул супроводжується витісненням зв'язуючого на їх поверхню, в результаті чого створюються умови для вторинної агрегації за аутогезійним механізмом. Крупність гранул визначається співвідношенням між швидкостями гранулоутворення (аутогезії) та руйнування нових структур, які утворюються в турбулентному потоці пульпи.

На нашу думку, цей варіант інтерпретації механізму гранулоутворення погано пояснює причину стрибкоподібного зростання крупності гранул, так як описаний авторами [21,22] процес поступового витіснення зв'язуючого на поверхню агрегатів (в міру їх ущільнення), швидше всього, повинен супроводжуватися поступовим укрупненням флокул з невисокою швидкістю, яка визначається рухливістю зв'язуючого в поровому просторі флокул. Крім того, залишається неясною причина швидкого протікання стадії мікрофлокуляції.

Виходячи з теорії інерційного та дифузійного механізмів зустрічі зерен матеріалу в роботі [23] запропоновано розглядати масляну грануляцію тонкодисперсного високозольного вугілля з суспензій малої густини як процес, що протікає в дві стадії: спочатку (тривало) по дифузійному механізму, а потім (стрибкоподібно) – по інерційному. Однак, запропонована модель, яка добре описує стадію “відсутності росту” (зона Б) та стрибкоподібного росту гранул, все ж не може пояснити причин

високої швидкості початкової стадії грануляції - виникнення мікрофлокул.

Дослідження закономірностей вилучення вугільних фракцій в гранульований продукт при масляній грануляції по “коалесцентному” механізму показує, що максимально можливе вилучення досягається вже на стадії утворення мікрофлокул, тобто на протязі 1-2 хвилин турбулентного перемішування [19]. При цьому мінімальна кількість зв’язуючого, необхідна для селективного розділення, складає не більше 1-3% від сухої маси твердого у вихідному живленні. Згідно [14], сумарні витрати зв’язуючого (мазуту), які забезпечують крупність гранул 1-1,5 мм при грануляції вихідного вугілля крупністю ≤ 100 мкм, можуть бути знайдені по емпіричній формулі:

$$Q = 0,3 \cdot (100 - A_u^d), \quad (1.1)$$

де Q – витрати зв’язуючого на суху масу вихідного вугілля, % ; A_u^d - зольність вихідного матеріалу, %.

Як видно з формули (1.1), при зольності вихідного шламу 50-60% сумарні витрати зв’язуючого складають 12-15%. Отже, основні витрати зв’язуючого в процесі масляної грануляції обумовлюються не стільки ефективністю вилучення вугільних фракцій, скільки необхідністю зв’язування флокул у гранули необхідної крупності на кінцевій стадії процесу. Основна маса зв’язуючого реагенту, заповнюючи поровий простір в структурі гранул, забезпечує збереження цієї структури за рахунок капілярних сил зчеплення та когезії зв’язуючого.

Таким чином, процес масляної грануляції тонкодисперсного високозольного вугілля з суспензій малої густини має ряд специфічних особливостей. Вони проявляються в двоступеневому характері кривих кінетики гранулоутворення, суттєвому збільшенні (в 3-6 раз) тривалості агітації пульпи за рахунок латентного періоду, зниженні технологічних показників процесу в результаті неефективності його оптимізації по фактору густини суспензії, збільшення втрат зв’язуючого з відходами грануляції. Вказані недоліки обмежують можливості використання технології масляної грануляції для збагачення та обезводнення цілого ряду продуктів – відходів флотації вугілля, фугатів центрифуг, шламових вод – характерних низьким вмістом в суспензії тонкодисперсної та високозольної твердої фази.

1.4. Перспективні напрямки розвитку технологій збагачення тонкодисперсного вугілля

На нашу думку, в умовах недостатньої ефективності традиційних технологій збагачення і обезводнення тонкодисперсного вугілля, а також дефіциту і дорожчечі реагентів, які застосовуються в спеціальних технологіях (приклад – масляна грануляція), на перший план висуваються процеси, які, з одного боку, забезпечують значне зниження витрат реагентів, а з іншого - підвищення селективності розділення тонких фракцій. В цьому зв'язку перспективними представляються технології, які одержали назву *селективної флокуляції*.

Селективна флокуляція – сукупність процесів вибіркової агрегації тонкодисперсних частинок корисних копалин в мікрофлокули крупністю 100-300 мкм за допомогою реагентів-флокулянтів різної природи. Останні, як правило, вводяться у водні дисперсії перероблюваного тонкодисперсного матеріалу, які піддаються інтенсивній агітації в турбулентному режимі перемішування гідросуміші. В турбулентних потоках суспензії протікає вибіркоче закріплення флокулянта на поверхні частинок певної природи з наступним їх зв'язуванням за рахунок флокулянта в пухкі просторові структури – мікрофлокули. При цьому вирішального значення набуває ступінь спорідненості флокулянта і поверхні частинок. Відокремлення сфлокульованого продукту від диспергованих частинок може здійснюватися гравітаційним, флотаційним або магнітним методом.

Селективна флокуляція є універсальним процесом і може застосовуватися для різних видів корисних копалин: руд чорних металів (особливо, марганцевих), оксидів та сульфідів кольорових металів, шламів рідкісних металів, золотоносних пісків, шламів нерудної сировини [24]. Не є виключенням шлами твердих горючих копалин, в тому числі кам'яного вугілля та антрацитів [25]. В цьому випадку селективна флокуляція забезпечує одержання сфлокульованого низкозольного вугільного концентрату, який виділяється з мінералізованої суспензії одним з раніше вказаних способів. На рис. 1.7 наведена класифікація процесів селективної флокуляції вугілля в залежності від характеру застосовуваного флокулянта.

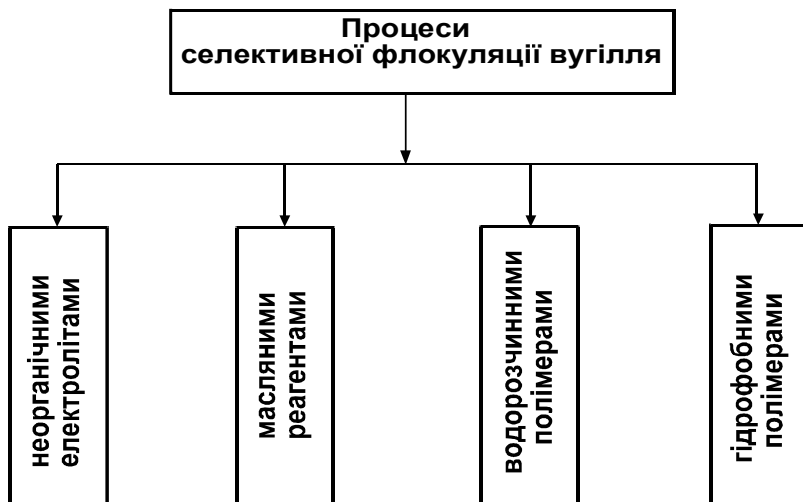


Рис. 1.7 Класифікація процесів селективної флокуляції вугілля

Як видно з рисунка, в залежності від виду застосовуваного реагенту можна виділити чотири основні різновиди процесів селективної флокуляції вугілля – неорганічними електролітами, маслами, водорозчинними та гідрофобними полімерними сполуками. Вид реагенту справляє вирішальний вплив на результати процесу, оскільки визначає механізм агрегаутоворення.

Строго кажучи, процес агрегації тонкодисперсної фази неорганічними електролітами належить до явища коагуляції і пов'язаний зі змінами стану подвійного електричного шару (ПЕС) йонів на поверхні твердих частинок в суспензії. У випадку селективної агрегації введення в суспензію коагулянту приводить до стиснення дифузної частини ПЕС, зменшення ζ -потенціалу вугільних частинок, що забезпечує їх зближення на відстань дії ван-дер-ваальсових сил притягання [24]. Стабілізація мінеральної компоненти відбувається за рахунок зростання заряду породних частинок при адсорбції йонів електроліту на внутрішній обкладинці ПЕС. В залежності від характеру та інтенсивності дисоціації поверхневих функціональних груп вугільних і мінеральних частинок, а також закономірностей йонообмінних процесів поблизу їх поверхні можуть застосовуватися нейтральні, лужні або кислотні електроліти.

Лабораторна та промислова апробація ряду електролітів (кальцинованої соди, вапна, рідкого мила, каустіку, тетраборату,

пірофосфату, оксалату, триполіфосфату, гексаметафосфату натрію та ін.) на вуглезбагачувальних фабриках Донбасу та Придніпров'я показала можливість отримання з шламів зольністю 16-23% коагульованого концентрату та відходів зольністю відповідно 10-19% і 53-70% при витратах реагенту 3-11 кг/т [25]. Спроби промислового впровадження (Макіївський та Дніпропетровський КХЗ, ЦЗФ “Селидівська”, Череповецький МК та ін.) показали малу ефективність селективної коагуляції електролітами. Це пов'язано з неможливістю одержання кондиційних продуктів з низькою швидкістю осідання частинок навіть при відносно високих витратах реагентів. Отже, використання коагуляції тонкодисперсного вугілля неорганічними електролітами як самостійного технологічного процесу недоцільно. Напевно, її можна використати лише як підготовчу операцію перед більш ефективними методами розділення.

Великий інтерес являють собою різновиди технологій селективної флокуляції з використанням як флокулянтів масел. Як уже відзначалося, високі значення витрат зв'язуючого та тривалості турбулентного перемішування в процесах масляної грануляції диктуються необхідністю одержання гранульованого продукту певної крупності (1,5-2 мм), що забезпечує його ефективне виділення з мінералізованої суспензії на стаціонарних ситах. Якщо відмовитися від отримання крупних та міцних гранул, то при наявності достатньо ефективного способу виділення дрібних агрегатів (флокул), створюються умови для різкого скорочення як тривалості процесу, так і витрат реагенту. Саме цим шляхом пішли автори [26,27], запропонувавши новий різновид процесу селективної флокуляції ОВЗУМС – “обогащение высокозольных углей масляной селекцией”. Суть методу полягає у високошвидкісній агрегації вугільних частинок в мікрофлокули (0,2-0,3 мм) протягом 0,5-3 хвилин турбулентного перемішування водовугільної суспензії з масляним реагентом. Відокремлення сфлокульованого продукту може здійснюватися або за рахунок аероефекту в камері флотомашини, або у відцентровому полі відсаджувальної центрифуги. Можливе поєднання масляної селекції з наступною грануляцією сфлокульованого продукту за рахунок додаткової порції масла-зв'язуючого в кількості 10-15% от маси твердого. Технологія відрізняється низькими витратами флокулянта-масла (0,5-2%) та високою селективністю розділення. Область її застосування – збагачення та обезводнення вугілля, переважно високозольного (до 50-70%), тонкодисперсного (50-70 мкм та менше) вугільного шламу із суспензій малої густини (1-10 мас.% твердого), які належать до важкозбагачуваних.

Аналоги процесу ОВЗУМС, розроблені в ряді дослідницьких центрів Німеччини, Великобританії, США, Японії та ін. країн. Докладний їх аналіз ми наводимо нижче у розділі 3.

Селективна флокуляція маслами вдало поєднує переваги як масляної грануляції (висока селективність розділення, можливість переробки

тонкодисперсних фракцій крупністю менше 40-50 мкм), так і пінної флотації (виділення концентрату за рахунок аероефекту). Завдяки цьому вона в ряді випадків може ефективно конкурувати з флотацією та з “класичною” масляною грануляцією. Більше того, у випадку переробки високозольного вугілля з суспензій малої густини вона стає єдиним достатньо ефективним способом збагачення [28].

Селективна флокуляція маслами – відносно новий спосіб переробки вугільних шламів. Наявні дані про цей процес дають лише якісну картину взаємозв’язку між параметрами, так як їх кількісна оцінка має специфічний, індивідуальний характер. Теоретичні уявлення про процес розроблені також недостатньо. Вони не враховують специфіки селективної флокуляції маслами і або повторюють теоретичні викладки масляної грануляції, або копіюють традиційний підхід до флотаційних явищ. Відсутність достатнього експериментального матеріалу та глибоких теоретичних розробок є спонукальним мотивом наших досліджень в цій галузі.

Селективна флокуляція тонкодисперсних вугільних фракцій може здійснюватися водорозчинними або гідрофобними полімерними сполуками [24,25]. В обох випадках має місце місточковий механізм структуроутворення. Серед водорозчинних розрізняють аніонні, катіонні та нейногенні полімерні флокулянти. Основу аніонних полімерів складають поліакрилова кислота, її солі або акриламід. Катіонні полімерні флокулянти містять позитивно заряджені групи аміну, іміну або четвертинного аміну. Флокуляційна дія катіонних флокулянтів проявляється як при низькомолекулярних масах, так і при високих, так як їх дія зумовлена комбінацією явищ електронейтралізації і механізму місточкоутворення [29]. Нейногенні полімери складаються головним чином з поліспиртів, негідролізованих поліефірів і поліамідів. З них в процесах селективної флокуляції найбільш широко використовується негідролізований поліакриламід (ПАА) та поліоксетилен (ПОЕ).

Про застосування розчинних полімерних флокулянтів повідомляє ряд вітчизняних і зарубіжних авторів [30-34]. При використанні в якості селективного флокулянта крохмалю з вихідного вугілля зольністю 56% отримують концентрат зольністю 30,5%. Вилучення вугілля – 52,5%.

Селективна флокуляція суміші „вугілля - сланець“ крупністю 0-60 мкм з використанням аніонних та катіонних поліакриламідних флокулянтів з молекулярною масою $6 \cdot 10^6$ - $23 \cdot 10^6$ дозволяє отримувати з вихідного вугілля $A_B^d=50-55\%$ флокуляційний концентрат $A_K^d=31\%$ при вилученні вугілля 80-90% [34]. Для підвищення селективності процесу флокуляції було синтезовано ряд модифікованих флокулянтів шляхом введення в макромолекулу звичайних флокулянтів

комплексоутворюючих груп фенолу, крезолу (флокулянт торгової марки ДР 25/6), тімолу та нафтолу, ксантагенату.

На ряді вуглезбагачувальних фабрик Росії як селективні флокулянти використовуються ПАА, ПОЕ, поліелектроліти катіонного типу ВПК-101 (полівінілбензилтриметиламонійхлорид) і ВПК-402 (диметилдіаліламонійхлорид), а також бінарні суміші катіонного та нейногенного флокулянтів. На ЦЗФ „Березовська“ застосування флокулянта ПОЕ для вловлювання вугільних частинок менше 5 мкм із фільтрату вакуум-фільтру „Україна-80“ дозволило при вихідній зольності твердої фази $A_{\text{в}}^{\text{д}} = 11\%$ одержати кондиційний концентрат зольністю $A_{\text{к}}^{\text{д}} = 8,4\%$ та високозольні відходи $A_{\text{вб}}^{\text{д}} = 79,0\%$. Аналогічні результати одержані на ЦЗФ „Абашевська“ [32].

В Україні для селективної агрегації шламів використовувалась натрієва сіль сульфінаного полістиролу (НССПС) разом з гідроксидом Na і кальцинованою содою, а також гіпан, метас, триполіфосфат Na (розробки Дніпропетровського гірничого інституту — ДГІ) [25,31]. За даними [31] процес агрегації інтенсифікується під дією ультразвуку. При витратах НССПС 0,26 кг/т і ПАА 0,017 кг/т, рН = 10,2, зольності вихідного шламу 22% зольність концентрату складає 16%, відходів -56%.

При обробці вугільного шламу ($A_{\text{ш}}^{\text{д}} = 16,6\%$) Дніпропетровського КХЗ і ЦЗФ "Михайлівська" натрієвою сіллю карбоксилметилцелюлози (0,13 кг/т) і кальцинованою содою (0,6 - 0,7 кг/т) одержані концентрат $A_{\text{к}}^{\text{д}} = 12\%$ та відходи $A_{\text{вб}}^{\text{д}} = 54,3\%$.

ДГІ розроблено спосіб знемулювання вугільних шламів із застосуванням селективного флокулянта на основі водорозчинної смоли, синтезованої на основі паразаміщеного фенолу вінілацетиленової структури [25].

Шлами оборотних вод Дніпродзержинського та Дніпропетровського КХЗ оброблялися гіпаном (0,092 кг/т) і метасом (0,092 кг/т) при рН > 8-9. При зольності вихідного 21-26% одержано концентрат зольністю 14-20% та відходи зольністю 72-77% [25]. При цьому кальцинована сода (8-10 кг/т) виконувала роль пептизатора. Найбільш високі коефіцієнти селективності (77-79%) при розділенні вугільного шламу одержані при одночасному використанні електролітів – коагулянтів та полімерів [25], тобто при поєднанні двох методів агрегації.

В цілому технологія селективної флокуляції продуктів що містять вугілля водорозчинними полімерами пройшла достатню лабораторну та дослідно-промислову апробацію. Однак її широке застосування в промисловості стримується дефіцитом реагентів і, найголовніше, низькою

ефективністю розділення шламів. Як підкреслено в роботі [30], в основі механізму взаємодії водорозчинного полімеру з вугільною поверхнею лежить виникнення дальнодіючих йонно-електростатичних зв'язків йоногенних груп флокулянта з аналогічними структурами на цій поверхні. При цьому специфічним водневим зв'язкам та силам хімічної природи відводиться вторинна роль (вони мають місце лише за умови закріплення флокулянта в адсорбційному шарі ПЕС).

Як відомо, максимальна кількість і міцність йонно-електростатичних зв'язків досягається при протилежному знаку заряду контактуючих фаз. Тому аніонні флокулянти найбільш ефективні при агрегації частинок з негативним потенціалом, а катіонні - позитивним. Напевно, селективність дії йоногенних полімерів можлива за умови коли вугільні та мінеральні частинки мають протилежні за знаком потенціали. Якщо ця умова не виконується, то селективність флокуляції різко знижується і в суспензії спостерігається невибіркова агрегація всієї твердої фази.

Так як знак і заряд поверхні частинок сильно залежить від кислотно-лужних властивостей водного середовища стає зрозумілим також нестабільність селективної флокуляції водорозчинними полімерами при значних коливаннях рН суспензій, в реальних умовах функціонування водно-шламових схем вуглезбагачувальних фабрик.

Для селективної флокуляції тонких вугільних фракцій також застосовуються низько- (молекулярна маса 10^3-10^5) та високомолекулярні гідрофобні полімери. Авторами [35] випробувані три типи низькомолекулярних полімерів, емульгованих у спиртах. Витрати реагентів складали 4–12 кг/т твердої фази. В ході випробовувань, проведених на зливах гідроциклонів зольністю 61 %, одержано концентрат $A_k^d = 14\%$, хвосты $A_{хв}^d = 84\%$ і промпродукт $A_{пп}^d = 69\%$. Флокули мали щільність більшу, ніж при використанні ПАА.

При дослідженнях флокуляційно-флотаційного способу збагачення вугілля зольністю 46,4% та подачі низькомолекулярного полімеру типу Lyntol 27 в кількості 0,25 кг/т одержано концентрат $A_k^d = 17\%$ та відходи $A_o^d = 80,9\%$. При флотації ж цього вугілля одержані такі показники: $A_k^d = 20,6\%$, $A_o^d = 68,9\%$.

На нашу думку, серед полімерних сполук найбільш перспективними селективними флокулянтами є синтетичні латекси. Вони являють собою водні дисперсії каучукових частинок (глобул) колоїдних розмірів, стабілізовані різними емульгаторами (частіше всього йоногенними ПАР аніонного типу). Латекси є типовими представниками ліофобних колоїдних систем, дисперсна фаза яких має яскраво виражені гідрофобні

властивості, обумовлені, в свою чергу, аполярним характером структурних мономерних ланок [36,37]. Каучукові глобули, які виникають в процесі емульсійної полімеризації, мають крупність в межах 0,08-0,3 мкм, високу агрегативну стійкість і практично нерозчинні у воді. Висока поверхнева активність, обумовлена колоїдним характером полімера, а також його гідрофобність є передумовою ефективною вибіркової взаємодії латексних систем з природно гідрофобною вугільною фазою.

Грунтовні експериментальні роботи в галузі селективної флокуляції вугілля синтетичними латексами проведені в 1990-х роках Українським вуглехімічним інститутом (УВХІН, м. Харків). Спільно з Воронезьким заводом синтетичних каучуків та и Воронезькою філією ВНИИСК науковці УВХІНу розробили та випробували 17 латексних реагентів-флокулянтів. Найбільш ефективні з них пройшли дослідно-промислову апробацію на ряді вуглефабрик коксохімічних заводів Донбасу [38,39]. На аналізі одержаних при цьому результатів ми докладно зупинимося в розділі 3.

Останніми роками інтенсивні дослідження селективної флокуляції вугілля синтетичними латексами проводяться в Донецькому державному технічному університеті. Серії лабораторних експериментів із залученням сучасних фізико-хімічних методів досліджень пролили світло на механізм дії латексів як флокулянтів вугілля і дозволили розвинути теоретичні уявлення про цей процес. Спільно з інститутом УВХІН здійснена апробація латексних флокулянтів на вуглезбагачувальних фабриках Мінвуглепрому України. Результати наших теоретичних та експериментальних досліджень покладені в основу цієї монографії.

Таким чином, проведений аналіз показує, що з усієї сукупності імовірних шляхів підвищення ефективності переробки тонкодисперсних вугільних шламів найбільш перспективними сьогодні є технології селективної флокуляції гідрофобними реагентами, зокрема, маслами і синтетичними латексами та їх аналогами.

ЛІТЕРАТУРА

1. Жовтюк Г. В., Золотко Ф. Ф., Коткин А. М. Прогрессивная техника и технология углеобогащения. — Киев : Техніка, 1988. — 128 с.
2. Справочник по обогащению углей. — М. : Недра, 1984. — 614 с.
3. Бутовецкий В. С. Охрана природы при обогащении углей. — М. : Недра, 1991. — 231 с.
4. Білецький В. С., Сергеев П. В., Папушин Ю. Л. Теорія і практика селективної масляної агрегації вугілля. — Донецьк : Грань, 1996. — 264 с.
5. Саранчук В. И. Окисление и самовозгорание углей. — Киев : Наукова думка, 1982. — 168 с.
6. Саранчук В. И., Айруни А. Т., Ковалев Е. В. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. — Киев : Наукова думка, 1988. — 192 с.
7. Білецький В. С. Розробка наукових основ і способів селективної масляної агрегації вугілля та вуглевміщаючих продуктів : дисертація на здобуття вченого ступеня докт. техн. наук. — Донецьк, 1994. — 452 с.
8. Белецкий В. С., Пожидаев С. Д., Кхелуфи А., Сергеев П. В. Перспективы освоения соленых углей Украины. — Донецк : ДонГТУ, УКЦентр, 1998. — 96 с.
9. Классен В. И. Флотация углей. — М. : Госгортехиздат, 1963. — 379 с.
10. Основные направления технического перевооружения обогатительных фабрик / А. Р. Молякко, В. И. Маковеев, Н. В. Бахранова // Проблемы обогащения и брикетирования угля : научные труды ИОТТ. — Люберцы, 1987. — С. 3–8.
11. Состояние использования отходов углеобогащения коксохимических заводов Минчермета Украины / Возный Г. Ф., Горбач Р. Ф., Преображенский Б. П. // Структура и свойства итскопаемых углей. — Киев : Наукова думка, 1986. — С. 126–132.
12. Технологические особенности эффективного использования отходов добычи и обогащения угля в производстве строительных материалов / Э. И. Гальперн // Рациональное использование вторичных ресурсов (Донецк, 23–24 сент. 1986 г.) : тез. докл. — Донецк: ДПИ, 1986. — С. 5–6.
13. Обогащение мелкого угля в тяжелосредных гидроциклонах / Иофа М. Б., Зарубин Л. С., Хайдакин В. И. — М. : Недра, 1978.
14. Елишевич А. Т., Оглоблин Н. Д., Белецкий В. С., Папушин Ю. Л. Обогащение ультратонких углей. — Донецк : Донбасс, 1986. — 64 с.
15. Capes C. E., Darcovich K. A Survey of Oil Agglomeration in Wet Fine Coal Processing // Powder Technology. — 1984. — 40, № 1-3. — P. 43–52.

16. Богеншнейдер Б., Беренбек А., Кубитца К. Обогащение тонких угольных шламов методом селективной агломерации // Глюкауф. — 1976. — № 23/ — С.19–25.
17. Папушин Ю. Л. Масляная агломерация высокозольного антрацитового топлива : автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — Днепропетровск, 1987. — 16 с.
18. Шилаев В. П. Обогащение и обезвоживание тончайших угольных шламов с применением каскадно-адгезионной сепарации и грануляции. — М. : ВЗПИ, 1969. — 29 с.
19. Новые методы обогащения и обезвоживания низкосортных углей / Елишевич А. Т., Белецкий В. С., Сергеев П. В. и др. // Пути переработки углей Украины. — Киев : Наукова думка, 1988. — С. 125–140.
20. Kinetics of the coal-oil agglomeration process: the effect of surface variables / Labuschagne B. C., Prinsloo J. J. // Int. Conf. Coal Sci., Sydney, 28–31 Oct., 1985 : Proc. — Sydney : 1985. — P. 529–532.
21. Bemer G. G., Zuiderweg F. I. Growth regimes in the spherical agglomeration process./ International Symposium on Fine Particles Processing (Chapter 77)- Las Vegas, USA : 1980. — P. 1524–1546.
22. Цуоши Н., Такакатси Т., Цунекава М., Масао Т. О процессах роста агломератов. Изучение агломерации в водной среде // Нихон коге кайси. — 1987. — 103, № 1195. — С. 577–585.
23. Белецкий В. С. Технологические основы рационального использования масляной грануляции для обезвоживания и облагораживания гидравлически транспортируемых углей : автореф.т диссерт. на соиск. ученой степ. канд. техн. наук. — Днепропетровск : 1986. — 17 с.
24. Небера В. П., Алабян И. М. Селективная флокуляция. Основы теории и практики // Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. : Обогащение полезных ископаемых. — 1989. — № 23. — С. 3–80.
25. Никитин И. Н., Преображенский Б. П., Возный Г. Ф. Селективное разделение каменноугольных шламов : Экспресс-инф. / ЦНИЭИУголь. — 1982. — 14 с.
26. А.с. 1248661 СССР, МКИ⁴ В 03 В 7/00. Способ обогащения и обезвоживания угля “ОВЗУМС” / А. Т.Елишевич, Н. Д. Оглоблин, В. С. Белецкий и др.(СССР). — № 3804173/22-03; Заявл. 09.10.84; Опубл. 07.08.86, Бюл. № 29. — 2с.
27. А.с. 1558473 СССР, МКИ⁴ В 03 В 7/00.Способ обогащения и обезвоживания угля “ОВЗУМС” / Сергеев П. В., Белецкий В. С., Елишевич А. Т. (СССР). — №4395886/31-03; Заявл. 21.03.88; Опубл. 23.04.90, Бюл. № 15. — 4с.
28. Елишевич А. Т., Белецкий В. С., Сергеев П. В. Обогащение и обезвоживание углесодержащих продуктов методом масляной

- селекции // Обогащение полезных ископаемых. — Киев : Техніка, 1988. — Вып. 38. — С. 63–66.
29. Polymeric Flocculants / Kristian S. V., Attia Y. A. // Reagents Miner Technol. — New York. Basel, 1988. — P. 485–518.
 30. Небера В. П. Флокуляция минеральных суспензий. — М. : Недра, 1983. — 288 с.
 31. Мнушкин И. Н. Исследование процесса селективной коагуляции угольных шламов : автореф. дисерт. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. — Днепропетровск, 1973. — 23 с.
 32. Байченко А. А. Научные основы и интенсивная технология очистки шламовых вод углеобогащения : автореф. диссерт. на соиск. учен. степ. докт. техн. наук. — М., 1987. — 34с
 33. Lakatos I. Flocculation of Coal Sludges by polyacrylamides // Publ. Techn. Univ. Heavy Ind. — 1986. A42. — № 1–4.
 34. Porookes G. F., Littlefair M. I., Spenser I. Селективна флокуляція вугільносланцевої суспензії з використанням звичайних і модифікованих полімерних флокулянтів // Worldwide and Appl. Miner. Process Technol., Toronto, Oct. 17–23, 1982/ — P. 7–8.
 35. Spenser L., Thompson S., Brokes G. F. Hydrophobic polymers in coal preparation. “MINPREP 87”: Symp. and Exhib. Innov. Plant and Process. Miner Eng., Donkaster 31 March – 2 Apr., 1987. — Liffleover, 1987. — P. 173–189.
 36. Нейман Р. Э., Киселева О. Г., Егоров А. К., Васильева Т. М. Коллоидная химия синтетических латексов. — Воронеж : Изд-во ВГУ, 1984. — 196 с.
 37. Лебедев А. В. Коллоидная химия синтетических латексов. — Л. : Химия, 1976. — 100 с.
 38. Никитин И. Н. Разработка флокуляционно-флотационного способа обогащения угольных шламов с применением латексного флокулянта : автореф. диссерт. на соиск. ученой степ. канд. техн. наук. — Люберцы : ИОТТ, 1986. — 16с.
 39. Никитин И. Н. Флокуляционно-флотационный способ обогащения угольных шламов // Уголь. — 1992.— № 3. — С. 49–51.
 40. Сергеев П. В. Разработка и внедрение технологии обогащения высокозольных угольных шламов методом масляной селекции : дисс. на соиск. ученой степ. канд. техн. наук. — Донецк, 1992. — 173 с.
 41. Киселев А. В., Древинг В. П. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. — М. : Изд-во МГУ, 1973. — 448 с.
 42. Сысков К. И., Кухаренко Т. А. Баритовый (хемсорбционный) метод определения кислородсодержащих функциональных групп // Заводская лаборатория. — 1947. — № 1. — С. 25.

43. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. — М. : МГУ, 1968. — 292 с.
44. Елишевич А. Т., Рыбаченко В. И., Жадинская Л. В. и др. Исследование межфазной зоны уголь-связующее при брикетировании методом ИК-спектроскопии // Химия твердого топлива. — 1974. — № 4. — С. 94–99.
45. Сергеев П. В., Белецкий В. С., Елишевич А. Т. Принципы подбора и модификации связующих для процессов масляной агломерации угля // Химия твердого топлива. — 1993. — № 4. — С. 26–29.
46. Кухаренко Т. А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. — М. : Недра, 1972. — 320 с.
47. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М. : Изд-во иностр. лит., 1963. — 590 с.
48. Белецкий В. С., Сергеев П. В., Борейко М. К. К вопросу регулирования электрокинетических свойств углей в суспензиях // Химия твердого топлива. — 1990. — № 5. — С. 73–75.
49. Белецкий В. С., Борейко М. К., Сергеев П. В. Электрокинетические свойства гидравлически транспортируемого угля // Химия твердого топлива. — 1989. — № 5. — С. 121–124.
50. Папушин Ю. Л., Елишевич А. Т., Сергеев П. В. Влияние электростатических взаимодействий на образование углемасляных агломератов // Химия твердого топлива. — 1984. — № 3. — С. 101–104.
51. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. — М. : Государственное изд-во физико-математ. литературы. — 1959. — 699 с.
52. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание. — М. : Химия, 1974. — 416 с.
53. Яминский В. В., Пчелин В. А., Амелина Е. А. Коагуляционные контакты в дисперсных системах. — М. : Химия, 1982. — 185 с.
54. Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. — М. : Наука, 1986. — 206 с.
55. Дебройн Н., Гувинк Р. Адгезия. — М. : Изд-во АН СССР, 1949. — 580 с.
56. Зимон А. Д. Адгезия пыли и порошков. — М. : Химия, 1976. — 432 с.
57. Воюцкий С. С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. — М. : Гостехиздат, 1960. — 244 с.
58. Воюцкий С. С., Вакула В. Л., Гуль В. Е. Влияние молекулярного веса, полидисперсности и полярности высокополимеров на их адгезию к высокомолекулярным субстратам // Исследование в области поверхностных сил. — М. : АН СССР, 1961. — 112 с.
59. Дерягин Б. В., Кротова Н. Л., Смилга В. Н. Адгезия твердых тел. — М. : Наука, 1973. — 270 с.

60. Наметкин С. С. Химия нефти. — М. : Химия, 1964. — 456 с.
61. Елишевич А. Т. Брикетирование угля со связующим. — М. : Недра, 1972. — 216 с.
62. Елишевич А. Т., Белецкий В. С., Рыбаченко В. И. Исследование связующих и межфазной зоны уголь-связующее при масляной грануляции угля методом ИК-спектроскопии // Химия твердого топлива. — 1986. — № 3. — С. 126–132.
63. Лазорин С. Н., Скрипник Е. А. Каменноугольная смола (получение и переработка). — М. : Metallurgy, 1985. — 118 с.
64. Литвиненко М. С. Химические продукты коксования. — Киев : Техніка, 1974. — 220 с.
65. Клейтон В. Эмульсии : пер. с англ. / ред. П. А. Ребиндера. — М. : ИЛ, 1950. — 680 с.
66. Шерман Ф. Эмульсии : пер. с англ. / Под ред. А. А. Абрамзона. — Л. : Химия, 1972. — 448 с.
67. Глинка Н. Л. Общая химия : учеб. пособие для вузов / Под. Ред. В. А. Рабиновича. — Л. : Химия, 1988. — С. 181–183.
68. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). — М. : Химия, 1982. — 400 с.
69. Саранчук В. И., Галушко Л. Я., Галушко А. Г., Хазипов В. А. // Химия твердого топлива. — 1985. — № 2. — С. 92–96.
70. Сергеев П. В., Елишевич А. Т., Галушко Л. Я., Бутузова Л. Ф. О закономерностях адгезионного взаимодействия при масляной селекции углей // Химия твердого топлива. — 1989. — № 2. — С. 127–131.
71. Эттингер И. Л., Шульман Н. В. Распределение метана в порках ископаемых углей. — М. : Наука, 1975. — 111 с.
72. Фрейдин А. С., Турусов Р. А. Свойства и расчет адгезионных соединений. — М. : Химия, 1990. — 256 с.
73. Елишевич А. Т. Брикетирование полезных ископаемых. — М. : Недра, 1989. — 300 с.
74. Зедгинидзе И. Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. — М. : Наука, 1976. — 390 с.
75. Рубинштейн Ю. Б., Волков Л. А. Математические методы в обогащении полезных ископаемых. — М. : Недра, 1987. — 296 с.
76. Новик Ф. С., Арсов Я. Б. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования эксперимента. — М. : Машиностроение, 1980. — 304 с.
77. Красовский Г. И., Филаретов Г. Ф. Планирование эксперимента. — Минск : Изд-во БГУ, 1982. — 302 с.
78. Бродский Б. З., Бродский Л. И., Голикова Т. И. Таблицы планов эксперимента для факторных и полиномиальных моделей. — М. : Metallurgy, 1982. — 752 с.

79. Налимов В. В., Голикова Т. И. Логические основания планирования эксперимента. — М. : Metallurgia, 1981. — 152 с.
80. Елисеева В. И. Полимерные дисперсии. — М. : Химия, 1980. — 296 с.
81. Зуйков А. В. Василенко А. И. Влияние природы межфазной поверхности на адсорбцию эмульгатора в латексных системах // Коллоидный журнал. — 1975. — Т. 37, № 4. — С. 640–644.
82. Нейман Р. Э. Очерки коллоидной химии синтетических латексов. — Воронеж : Изд-во БГУ, 1980. — 236 с.
83. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Овчеренко Ф. Д. Вода в дисперсных системах. — М. : Химия, 1989. — 288 с.
84. ИК-спектроскопия полимеров. — М. : Химия, 1976. — 471 с.
85. ИК и ЯМР-спектроскопия полимеров : справочник. Т. 3. — Київ : Наукова думка, 1985. — 590 с.
86. Литтл Л. ИК-спектры адсорбированных молекул. — М. : Мир, 1969. — 250 с.
87. Моисеев В. В., Перица Ю. В. Синтетические каучуки и материалы для их производства // Каталог-справочник. — М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1990. — 36 с.
88. Никитин И. Н., Возный Г. Ф. // Кокс и химия. — 1986. — № 5. — С. 14–16.
89. Белецкий В. С., Сергеев П. В., Рыбаченко В. И., Залевский В. И. Исследование методом ИК-спектроскопии межфазной зоны уголь-латекс при селективной флокуляции углей // Химия твердого топлива. — 1993. — № 5. — С. 93–96.
90. Сергеев П. В., Залевский В. И., Елишевич А. Т., Галушко Л. Я. Закономерности селективной флокуляции углей // Химия твердого топлива. — 1995. — № 6. — С. 3–8.
91. Сергеев П. В., Залевский В. И. Исследование кинетики флокулообразования при селективной агрегации углей латексами // Сб. тр. горноелектромеханического факультета. Донецкий государственный технический университет. — Донецк : ДонГТУ, 1996. — 193 с.
92. Аскадский А. А., Матвеев Ю. Н. Химическое строение и физические свойства полимеров. — М. : Химия, 1983. — 350 с.
93. Химическая энциклопедия : у 5 т. Т. 2 / редкол.: Кнунянц Н. Л. и др. — М. : Сов. Энциклопедия, 1990. — 671 с.
94. Сергеев П. В., Борейко М. К., Белецкий В. С., Никитин И. Н. Влияние электроповерхностных свойств на селективную флокуляцию углей синтетическим латексом // Химия твердого топлива. — 1993. — № 3. — С. 31–35.