

УДК 622.7.01**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИИ УГОЛЬНЫХ ШЛАМОВ С
ПРИМЕНЕНИЕМ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

Горбунков А.И., аспирант гр. ОПа-231, II курс

Клейн М.С., д.т.н., профессор

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,
г. Кемерово***Введение***

На сегодняшний день процесс флотации угольных шламов широко применяется на углеобогащательных фабриках для обогащения всех марок коксующихся, а также некоторых марок энергетических углей. Флотация шламов не только позволяет получать дополнительный выход высококачественного товарного продукта — угольного концентрата, но и способствует эффективной очистке оборотных технологических вод от твердых частиц (от частиц угля). Применение флотационных методов оптимизирует технологические процессы обогащения угля, улучшает экономику предприятий, а также снижает экологическую нагрузку, и нагрузку на водные ресурсы, в конечном счете способствуя более рациональному использованию природных материалов.

Процесс пенной флотации угольных шламов заключается в том, что во флотационной машине частицы угля, плохо смачиваемые водой, при столкновении с пузырьками воздуха прилипают к ним и всплывают на поверхность пульпы. Всплывшие пузырьки воздуха с частицами угля образуют пену, которая удаляется из машины. Частицы породы, хорошо смачиваемые водой, к пузырькам не прилипают и остаются в пульпе. Таким образом, происходит разделение мелких угольных и породных частиц с получением угольного концентрата и отходов [1].

Флотационные реагенты, в частности реагенты-собиратели, многократно интенсифицируют данный процесс за счет своей способности усиливать гидрофобный эффект поверхности угольных частиц. Молекулы реагента-собирателя адсорбируются на поверхности частиц угля чем увеличивают вероятность столкновения и закрепления частицы угля с пузырьком воздуха.

Постановка проблемы

Традиционные реагенты-собиратели, представляющие керосино-газойлевые фракции переработки нефти, при общепринятых плюсах, таких как высокая эффективность процесса, доступность на внутреннем рынке, приемлемая

цена и пр., имеют так же недостатки, которым не уделяют достаточно внимания. Речь о недостатках, связанных с высокой токсичностью данных веществ по степени воздействия на живые организмы и человека.

Высокие концентрации паров алифатических предельных углеводородов действуют на центральную нервную систему человека и оказывают наркотическое воздействие при вдыхании. Дизельное топливо раздражает слизистые оболочки и кожу человека, вызывая их поражение и кожные заболевания. Длительный контакт с дизельным топливом приводит к изменению функции центральной нервной системы и повышает заболеваемость органов дыхания. [2].

Работники флотационного отделения многих углеобогадательных фабрик (УОФ) жалуются на специфический запах на рабочих местах, и последующую головную боль, сонливость и другие признаки накопительной интоксикации организма. Применение средств индивидуальной защиты (СИЗ) и вентиляции решает проблему лишь частично.

Цели

Предлагаемым решением вопроса негативного воздействия традиционных реагентов-собираателей является полный отказ от таковых и замена их на альтернативные вещества. Примером таких веществ могут являться кремнийорганические соединения, в частности полиорганосилоксаны – полидиметилсилоксановые жидкости различной степени полимеризации. Конкретно предлагаются силиконовые масла марок: «ПМС-5»; «ПМС-50»; «ПМС-100» и «ПМС-200» по ГОСТ 13032-77. Эти вещества отличает сильная гидрофобизирующая способность, приемлемый диапазон вязкости и других физико-химических свойств, доступность, полное отсутствие запаха, и главное, их абсолютная безвредность для организма человека.

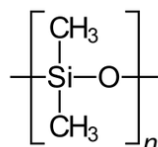
По степени воздействия на организм «ПМС» относятся к малоопасным веществам (4-й класс опасности по ГОСТ 12.1.007). Не оказывают раздражающего действия на кожу и слизистые оболочки. [3].

Описание кремнийорганических полимеров

Кремнийорганические соединения — это элементоорганические соединения, в которых атом кремния связан с атомом углерода непосредственно или через атом кислорода. Различают низкомолекулярные (мономерные) соединения, кремнийорганические олигомеры и кремнийорганические полимеры [4].

Большинство кремнийорганических соединений похоже на обычные органические соединения благодаря схожести в структуре: в центре структуры вместо атомов углерода, для обычных органических веществ, содержатся атомы кремния, в следствии чего кремнийорганические соединения имеют схожие свойства и вступают в подобные реакции: этерификация, гидрирование, хлорирование, полимеризация и т.д. В отличие от органических соединений кремнийорганика не встречается в живой природе.

Силоксаны — это группа соединений содержащие функциональную группу из двух атомов кремния, связанных с атомом кислорода: Si–O–Si. Силоксановая функциональная группа образует основу для полиоргансилоксанов (силиконов) с общей формулой $[-R_2Si-O-SiR_2-]_n$, где R – органическая группа (метильная, этильная или фенильная). Как говорилось выше, наиболее распространенной и доступной разновидностью полиоргансилоксанов и кремнийорганических жидкостей в целом являются полидиметилсилоксаны с общей структурной формулой:



Полидиметилсилоксаны представляют собой жидкость различной вязкости в зависимости от степени полимеризации. Жидкость прозрачная, без цвета, не имеет запаха, химически инертна (безопасна для человека, применяется в т.ч. как пищевая добавка Е900), безопасна в обращении (температура вспышки от 200 °С и выше). Температура замерзания от -60°С и ниже.

Но наиболее важным свойством является выраженный гидрофобный эффект, благодаря чему полидиметилсилоксановые жидкости могут выступать флотореагентами-собирающими для флотации угля, а их физико-химические свойства делают их абсолютно безопасными в применении и обращении, в т.ч. по степени негативного воздействия на здоровье обслуживающего персонала.

Исследовательская работа

В табл. 1 приведены сравнительные результаты исследования физико-химических свойств классических собирателей и предложенных марок «ПМС» разной вязкости.

Отмечено, что масло марки «ПМС-5» имеет высокое сходство с керосином и дизельным топливом, в т.ч. по вязкости. С увеличением индекса масла «ПМС» растет степень полимеризации, соответственно растет вязкость, что может говорить о снижении флотационных свойств.

Таблица №1

Физико-химические показатели кремнийорганических полимеров
и классических реагентов-собирающих

Наименование показателя	Метод оценки	Значение показателя					
		Керосин ТС-1	Дизельное топливо ДТ-З-К5	ПМС-5	ПМС-50	ПМС-100	ПМС-200
Плотность при 20°С, г/см ³	ГОСТ 3900	0,780	0,838	0,926	0,934	0,954	0,978
Кинематическая вязкость при 40 °С, сСт	ГОСТ 33	2,3	3,9	3,1	25	51	84
Кинематическая вязкость при 20 °С, сСт	ГОСТ 33	2,9	5,5	4,5	52	102	206
Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С	ГОСТ 4333	35	59	215	221	> 250	> 250
Температура застывания, °С	ГОСТ 20287	< -70	-45	< -70	< -70	-65	-65

Для оценки флотационной активности масел марки «ПМС» в качестве реагента-собираателя в условиях лаборатории проведена серия опытов. Для постановки опытов использовался угольный шлам, отобранный непосредственно с обогатительных фабрик при стабильной работе последних с типовой нагрузкой. Отбор был произведен со специальной точки отбора перед контактным чаном до подачи флотореагентов. Угольный шлам является питанием флотации и представляет собой жидкую пульпу (смесь воды и частиц шлама) с содержанием твердого указанным в таблице №2. При последующей лабораторной флотации содержание твердого в пульпе не изменялось.

На основании таблицы №2 построены графики распределения крупности для визуальной оценки данных.

Таблица №2

Гранулометрический состав угольных шламов				
Классы, мм	γ , %	A^d , %	$\sum \gamma$, %	$\sum A^d$, %
ГОФ «Анжерская», марка «КСН» от 15.05.2024.				
Содержание твердого = 69 г/л. Зольность = 28,8%				
0,450-1,000	0,2	3,1	100,0	28,4
0,315-0,450	0,6	3,3	99,8	28,4
0,125-0,315	5,2	3,3	99,3	28,4
0,045-0,125	16,7	6,2	94,0	29,8
-0,045	77,3	34,9	77,3	34,9
Итого	100,0	28,4	-	-
ОФ «Бачатская-кокосовая», марка «КО» от 04.10.2024.				
Содержание твердого = 45 г/л, Зольность = 28,2%				
0,450-1,000	4,2	5,1	100,0	28,1
0,315-0,450	2,9	6,2	95,8	29,1
0,125-0,315	18,6	8,2	92,9	29,8
0,045-0,125	28,0	21,7	74,3	35,2
-0,045	46,3	43,3	46,3	43,3
Итого	100,0	28,1	-	-

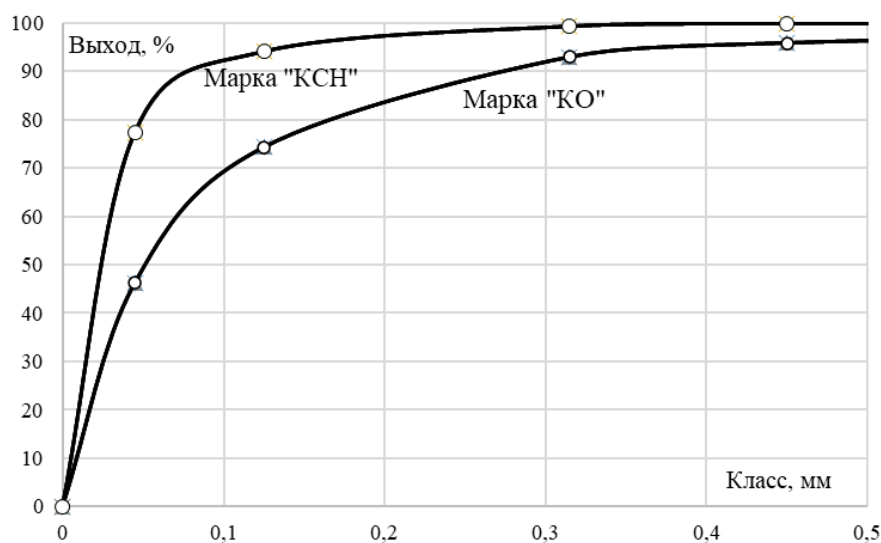


Рис. 1. Распределение классов крупности шламов марки «КСН» и «КО»

Анализ табл. 2, а также рис. 1 и 2 показывает: угольный шлам с обеих фабрик имеет типичные характеристики для питания флотации углеобогащательных фабрик, а значит материал представительный и может использоваться для моделирования процесса флотации в условиях лаборатории. Питание флотации марки «КС», имеет существенно большее содержание тонких шламов в своем составе: содержание класса менее 0,045 мм составляет 77,3%, против 46,3% для марки «КО».

Флотационные опыты проводились по методике, основанной на ГОСТ 33656-2015, на лабораторной механической флотомашине типа ФМ-1 с объёмом камеры 1 литр, с использованием классических реагентов-собирателей: дизельного топлива марки «ДТ-3-К5» и керосина марки «ТС-1» в качестве реагентов для получения базовых показателей, а также испытываемые реагенты: кремнийорганические полимеры (полидиметилсилоксаны) разных марок: «ПМС-5»; «ПМС-50»; «ПМС-100»; «ПМС-200». В качестве реагента-вспенивателя применялся классический вспениватель «КОБС» – кубовый остаток ректификации бутиловых спиртов, являющийся попутным продуктом производства бутиловых спиртов методом оксосинтеза на ООО «Газпром Нефтехим Салават» г. Салават. Пропорции реагентов и удельный расход выбраны исходя из фактических показателей на указанных углеобогащательных фабриках. Время флотации 4 мин. Расход воздуха во всех опытах постоянный и равняется 3 л/мин. Температура пульпы +21 °С.

Эффективность флотации шламов оценивались в каждом опыте по следующим измеряемым показателям: выход γ , % и зольность A^d , % концентрата и отходов флотации, отходы флотации дополнительно разделялись по классу 0,04 мм для оценки наличия крупных фракций в отходах и их зольности. Так же были рассчитаны следующие технологические показатели процесса:

1. Содержание твердого в пенном продукте $C_{пп}$:

$$C_{пп} = \frac{P_T}{P_{пп} + P_T \cdot \left(\frac{1}{\rho_T} - 1\right)},$$

где P_T - масса твердой фазы в пенном продукте, г; $P_{пп}$ - масса пенного продукта, г; ρ_T – плотность твердого (принимается как 1,4), г/см³.

2. Показатель извлечения горючей массы в концентрат E_k рассчитывался по формуле:

$$E_k = \frac{\gamma_k \cdot (100 - A_{конц.}^d)}{100 - A_{исх}^d},$$

где $A_{конц.}^d$ — зольность концентрата; γ_k — выход концентрата; $A_{исх}^d$ — зольность исходного материала [5].

3. Коэффициент селективности $K_{сел}$ рассчитывался по формуле:

$$K_{сел} = \frac{A_{отх}^d - A_k^d}{A_{исх}^d},$$

где $A_{отх}^d$ — зольность отходов; A_k^d — зольность концентрата; $A_{исх}^d$ — зольность исходного материала [5].

В табл. №3 представлены результаты лабораторных флотационных опытов. На основании табл. №3 построены диаграммы значений выхода и зольности флотоконцентрата в зависимости от применяемого собирателя.

Таблица №3

Результаты флотации угольных шламов														
№ оп.	Собиратель		Вспен.	Концентрат					Отходы					
	Марка	кг/т		кг/т	γ , %	A^d , %	C_{nn} , г/л	$E_{к-т}$, %	$K_{сел}$	A^d , %	+0,04 мм.		- 0,04 мм.	
											γ , %	A^d , %	γ , %	A^d , %
ГОФ «Анжерская», марка «КС» от 15.05.2024. Содержание твердого = 69 г/л. Зольность = 28,8%.														
1	ДТ	1,35	0,15	73,8	12,6	125	90,6	2,2	74,7	1,7	45,7	24,5	76,7	
2	ТС-1			75,1	13,5	129	91,2	2,2	76,1	2,9	48,2	22,0	79,8	
3	МПС-5			76,5	13,4	135	93,0	2,3	80,6	1,2	49,2	22,3	82,3	
4	МПС-50			76,1	13,3	130	92,7	2,3	79,5	1,2	48,6	22,7	81,1	
5	МПС-100			70,4	12,4	120	86,6	1,9	68,4	5,4	39,0	24,2	74,9	
6	МПС-200			65,4	12,1	115	80,7	1,7	61,2	9,9	38,4	24,7	70,3	
ОФ «Бачатская-кокосовая», марка «КО» от 04.10.2024. Содержание твердого = 45 г/л. Зольность = 28,2%														
7	ДТ	0,7	0,3	71,4	8,8	200	90,7	2,5	78,4	4,8	23,1	23,8	89,6	
8	ТС-1			70,1	8,7	190	89,1	2,4	75,6	5,1	22,8	24,8	86,4	
9	МПС-5			73,1	9,0	205	92,6	2,6	81,9	4,6	27,5	22,3	93,1	
10	МПС-50			72,6	8,8	190	92,2	2,6	81,2	4,9	24,9	22,5	93,5	
11	МПС-100			68,7	8,8	192	87,3	2,2	71,4	7,8	20	23,5	88,4	
12	МПС-200			62,1	8,4	186	79,2	1,9	61,7	10,7	18,7	27,2	78,6	

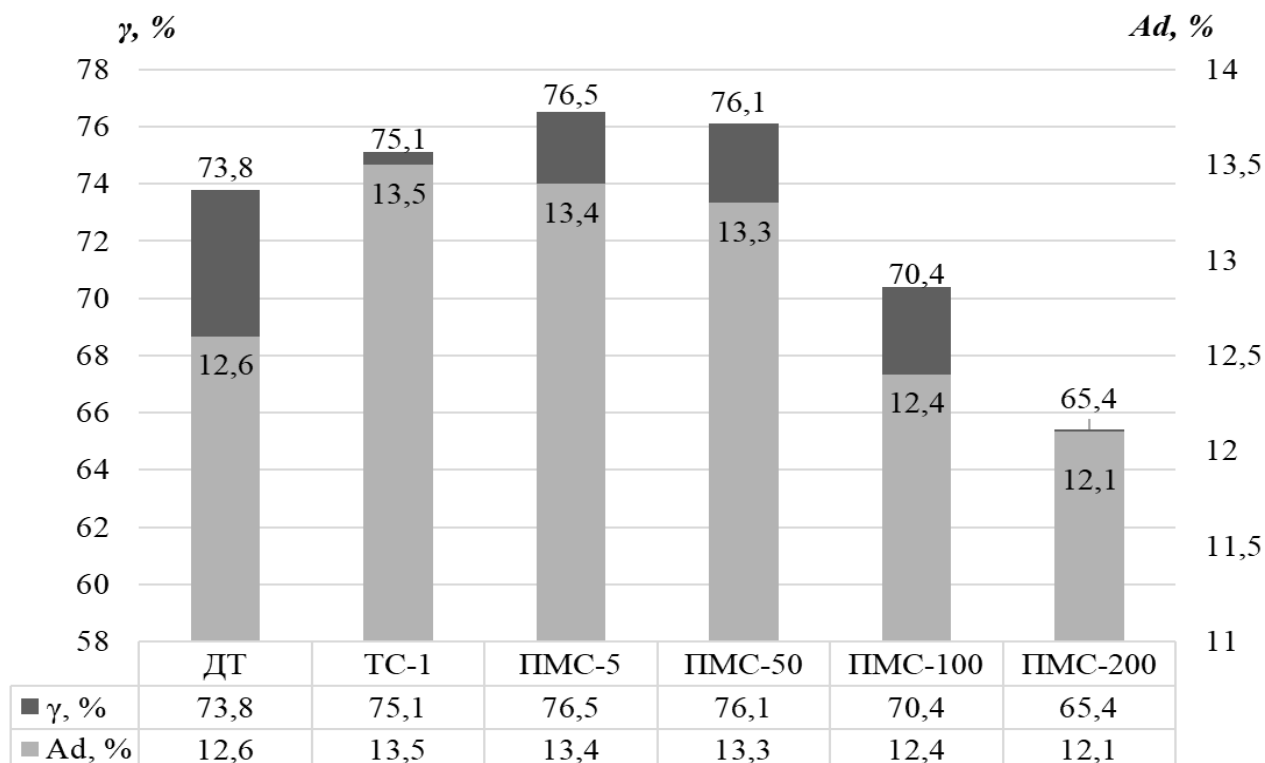


Рис. 2. Диаграмма значений выхода и зольности флотоконцентрата по результатам лабораторной флотации на шламе «КСН»

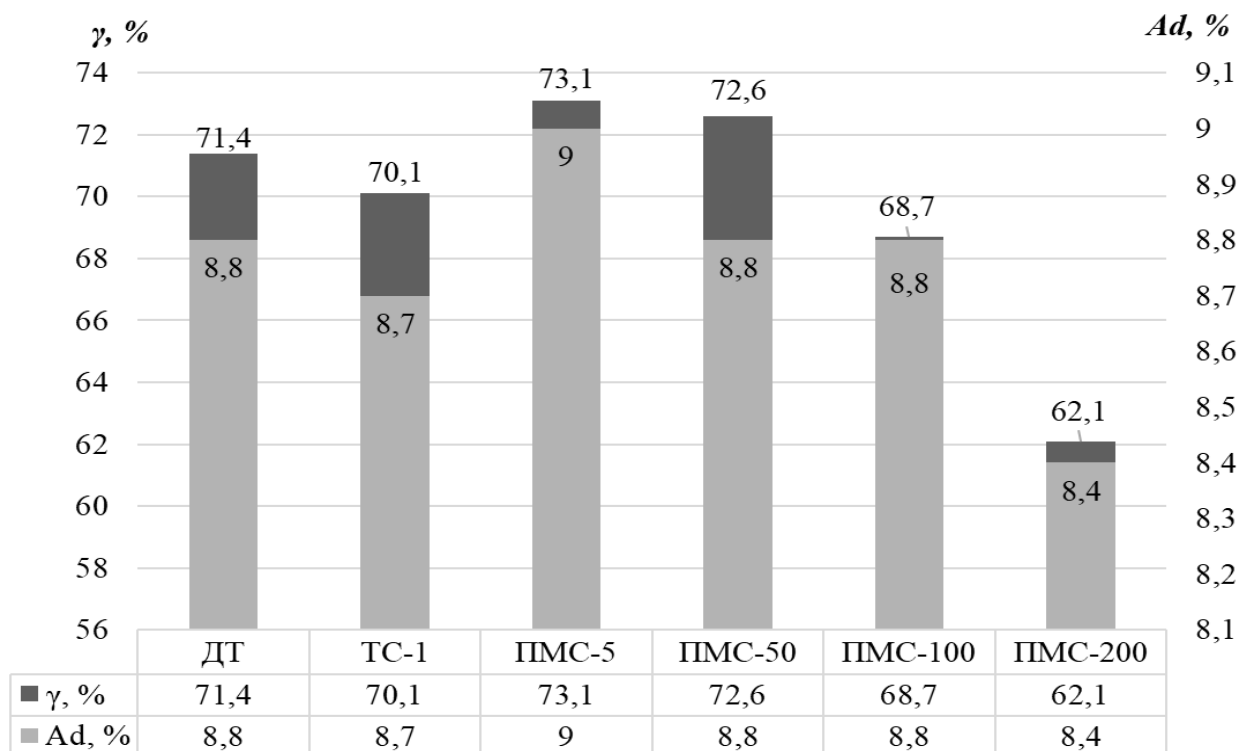


Рис. 3. Диаграмма значений выхода и зольности флотоконцентрата по результатам лабораторной флотации на шламе «КО»

Выводы

Масла «ПМС-5» и «ПМС-50» демонстрируют отличные флотационные характеристики для реагентов-собирателей, по результатам флотации на углях марки «КСН» и «КО»: выход угольного концентрата растёт по сравнению с традиционным керосином и дизельным топливом на величину 2,7-3,0 %, извлечение горючей массы растёт на 1,8-1,9 %. Селективность процесса, содержание твердого в пенном продукте и зольность отходов так же на высоком уровне.

Более скромные результаты фиксируются на маслах «ПМС-100» и «ПМС-200», однако эти результаты все еще находятся в допустимых показателях. Наиболее вероятной причиной падения показателей флотации является рост вязкости масла «ПМС», что негативно сказывается на вероятности и качестве закрепления капель масла на частицах угля.

Таким образом, по результатам проведенных исследований кремнийорганический полимер – масло «ПМС-5» а также в меньшей степени «ПМС-50» возможно рассматривать как перспективный и безопасный по токсикологическому воздействию на человека флотореагент-собиратель для флотации угля.

Список литературы:

1. Классен, В. И. Флотация углей / В. И. Классен. — Москва : Госгортехиздат, 1963. — 379 с. — Текст : непосредственный.
2. ГОСТ Р 55475-2013. Топливо дизельное зимнее и арктическое депарафинированное. Технические условия : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 5 июля 2013 г. № 292-ст : введен впервые : дата введения 2014-07-01 / разработан открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП»). — Москва : Стандартинформ, 2013. — 9 с. — Текст : непосредственный.
3. ГОСТ 13032-77. Жидкости полиметилсилоксановые. Технические условия : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 13.06.77 № 1474 : введен впервые : дата введения 01.01.79 : переиздание апрель 1997 г. с Изменениями № 1, 2, 3, утвержденными в ноябре 1982 г., октябре 1987 г., марте 1993г. / разработан и внесен Министерством химической промышленности. — Москва : ИПК Издательство стандартов, 1997. — 16 с. — Текст : непосредственный.
4. Копылов В. М. КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ // Большая российская энциклопедия. Электронная версия (2016); <https://old.bigenc.ru/chemistry/text/2109213> Дата обращения: 20.03.2025
5. ГОСТ 33656-2015. Угли каменные. Стандартный метод испытания пенной флотацией : межгосударственный стандарт : издание официальное : введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 февраля 2016 г. № 98-ст : введен впервые : дата введения 2014-04-01 / подготовлен техническим комитетом по стандартизации ТК 179 «Твердое минеральное топливо» на основе перевода ASTM D 5114-90. — Москва : Стандартинформ, 2016. — 18 с. — Текст : непосредственный.