

УДК 622.765

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ УГОЛЬНЫХ ДИСПЕРСИЙ

Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Ершова О.В.

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,
Магнитогорск, e-mail: moa_1973@mail.ru

В данной работе проведен анализ современных исследований в области флотации углей, свидетельствующий о перспективности использования неорганических соединений в качестве реагентов-модификаторов. Указано, что введение во флотационную пульпу модифицирующих добавок неорганического происхождения позволяет повысить качественно-количественные показатели флотации углей. Рассмотрены существующие положения о механизме действия неорганических реагентов-модификаторов, показывающие, что введение данных соединений во флотационную пульпу приводит к сжатию двойного электрического слоя на поверхности угольных частиц и, как следствие, снижению их гидратированности. Установлено, что использование неорганических серосодержащих солей в качестве модифицирующих добавок при флотации кузнецких и донецких газовых углей позволяет повысить выход концентрата и снизить его зольность. Представленный анализ влияния данных соединений на электрокинетический потенциал свидетельствует о существенном влиянии природы катионов на снижение ζ – потенциала угольных дисперсий.

Ключевые слова: флотация, реагенты-модификаторы, гидратированность, неорганические электролиты, угольные дисперсии, двойной электрический слой, электрокинетический потенциал

INFLUENCE OF THE CHEMICAL NATURE OF THE MODIFYING ADDITIVES OF THE INORGANIC ORIGIN ON THE ELECTROKINETIC POTENTIAL OF COAL DISPERSIONS

Mullina E.R., Mishurina O.A., Chuprova L.V., Ershova O.V.

FGBOU VPO «Nosov Magnitogorsk State Technical University», Magnitogorsk,
e-mail: moa_1973@mail.ru

In this work the analysis of modern researches in the field of flotation of coals testifying to prospects of use of inorganic connections as reagents – modifiers is carried out. It is specified that introduction to a floatation pulp of the modifying additives of an inorganic origin allows to raise qualitative quantitative indices of flotation of coals. The existing regulations on the mechanism of effect of inorganic reagents – modifiers, showing are considered that introduction of these connections to a floatation pulp leads to compression of a double electric layer on a surface of coal particles and as a result to decrease in their gidratirovannost. It is established that use of inorganic sulfur-containing salts as the modifying additives at flotation of Kuznetsk and Donetsk gas coals allows to raise an exit of a concentrate and to lower its ash-content. The presented analysis of influence of these connections on electrokinetic potential testifies to essential influence of the nature of cations on decrease ζ – the potential of coal dispersions.

Keywords: flotation, reagents modifiers, gidratirovannost, inorganic electrolytes, coal dispersions, double electric layer, electrokinetic potential

В настоящее время исследования флотационного процесса направлены на создание технологий обогащения углей, обеспечивающих максимальное извлечение горючей массы в концентрат при одновременном уменьшении его зольности. Одним из наиболее рациональных и экономичных способов решения этой задачи является разработка реагентных режимов флотации углей с использованием реагентов-модификаторов, позволяющих увеличить различие в гидратированности поверхности угля и минерализованных компонентов угольного вещества.

Анализ современных исследований в области флотации углей показал, что перспективным направлением повышения селективности флотационного процесса является применение реагентов-модифика-

торов, как органического, так и неорганического происхождения [1, 2, 10].

Так, введение в качестве модифицирующих добавок неорганических соединений в сравнительно малых концентрациях во флотационную пульпу до подачи в нее основных флотационных реагентов (собирателя и пенообразователя), обеспечивает изменение гидратированности поверхности и агрегативного состояния суспензии, изменяет флотационные свойства угольных и минеральных частиц в желаемом направлении, что позволяет значительно повысить селективность процесса [11].

В частности, отмечено, что наличие в жидкой фазе водо-угольных суспензий хлоридов, сульфатов, гидрокарбонатов калия, натрия, хлоридов и сульфатов кальция

и магнезия положительно влияет на флотированность углей, позволяет повысить выход концентрата и его качество концентрата, что особенно проявляется в случае труднообогатимых углей [13].

Так, флотация угля ГОФ «Саранская» в присутствии солей Na_2SO_4 , NaCl , CaSO_4 и CaCl_2 показала, что наличие в воде ионов SO увеличивает по сравнению с нулевым опытом выход концентрата на 2,5% и уменьшает его зольность на 1,5%, ионы хлора также улучшают технологические показатели флотационного процесса: выход концентрата увеличивается в среднем на 1%, зольность его снижается на 1%. Катионы Na^+ и Ca^{2+} также улучшают технологические показатели. Отрицательное влияние на процесс флотации оказывает присутствие в воде катионов Ca^{2+} , если их концентрация превышает 100 мг/л, что обусловлено увеличением жесткости воды, вызывающей снижение диспергированности реагентов, и депрессированием поверхности угля [12].

Исследования флотации угольного шлама ЦОФ «Карагандинская» показали, что добавление CaCl_2 , AlCl_3 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (10–25 г/т) в обычном реагентном режиме (сульфированный керосин, КОБС) приводит к снижению зольности концентрата на 0,3–0,8% и повышению зольности отходов на 1%. Следовательно, данные соединения оказывают, прежде всего влияние на частицы пустой породы. При подаче указанных солей в пульпу происходит обменная адсорбция находящихся в растворе катионов с катионами, присутствующими на поверхности глинистых частиц, что изменяет ее электрические свойства, способствует коагуляции глинистых частиц и обуславливает частичную их депрессию [15].

В ряде работ были выдвинуты положения о механизме собирательного действия солей на гидрофобные минералы. Положения эти сводятся к совокупному действию ряда факторов: к пенообразованию в растворах солей, изменению полного электрохимического потенциала поверхности твердой фазы и к изменению строения водных пленок вокруг частиц в результате конкурентного действия ионов солей [11, 13, 14, 16].

Комплексные исследования электроповерхностных свойств угольных и породных частиц в водных растворах электролитов, по данным электрофоретических измерений, показывают, что действие неорганических электролитов обусловле-

но уменьшением устойчивости дисперсных систем вследствие сжатия двойного слоя и снижения заряда частиц. Причем из исследованных солей – KCl , CaCl_2 , AlCl_3 – самое значительное уменьшение ζ -потенциала достигается при использовании хлорида алюминия [3], что объясняется накоплением в слое Штерна сверхэквивалентного количества высокозарядных противоионов Al^{3+} вследствие их высокой адсорбируемости [4, 7].

Изучение влияния электролитов на величину силы отрыва угольной частицы от пузырька воздуха свидетельствует о наличии симбатной зависимости между изменением величины электрокинетического потенциала и гидратированностью минеральной поверхности, проявляющейся в увеличении прочности комплекса «частица – пузырек» с изменением величины ζ -потенциала. Причем чем в большей мере уменьшается отрицательный заряд поверхности, тем в большей степени происходит увеличение прочности [4].

При флотации углей сочетанием аполлярных реагентов и неорганических солей скорость и эффективность флотации значительно увеличиваются по сравнению с флотацией одним аполлярным реагентом. Эти расходы солей (концентрация 0,1–0,2%) соответствуют концентрациям, обеспечивающим ощутимое изменение характеристик двойного электрического слоя. Эти изменения в структуре и энергетическом состоянии гидратных слоев на поверхности природно-гидрофобных минералов обеспечивают в присутствии аполлярных реагентов эффективную флотацию [4].

Таким образом, анализ данных флотационных исследований с применением неорганических солей показывает перспективность использования растворов электролитов в качестве реагентов-регуляторов во флотационном процессе. В связи с этим, представляется целесообразным изучение влияния неорганических серосодержащих солей на физико-химические и флотационные свойства газовых углей.

Исследование флотации кузнецких и донецких газовых углей с применением в качестве реагентов-модификаторов сульфатов алюминия, магнезия и железа в сочетании с реагентом ВКП свидетельствует об увеличении выхода концентрата (на 1,5–2,5%) и снижении его зольности (на 0,3–0,7%) по сравнению с индивидуальным применением реагента ВКП [8, 9].

Анализ исследований по установлению механизма действия неорганических электролитов на процесс флотации углей показал, что применение данных соединений приводит к сжатию двойного электрического слоя. В связи с этим представляется целесообразным изучение влияния сульфатов алюминия, магния и железа на

электрокинетический потенциал угольных дисперсий, поскольку он характеризует электрическое состояние поверхности и является одной из экспериментально определяемых характеристик двойного электрического слоя, в пределах которого осуществляется взаимодействие реагентов с поверхностью угля.

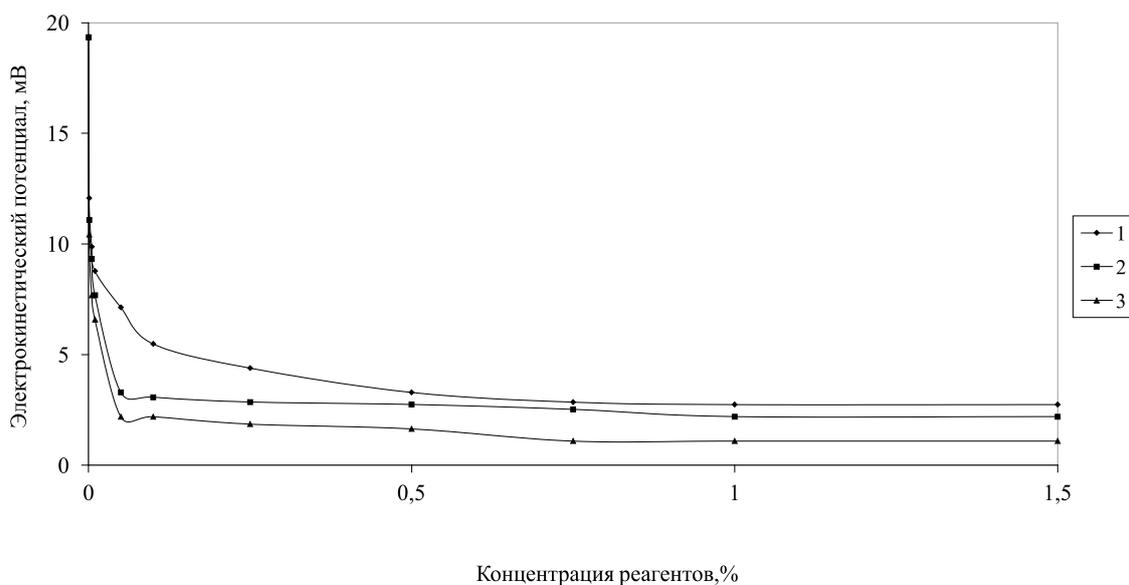


Рис. 1. Влияние неорганических серосодержащих солей на изменение электрокинетического потенциала угольных дисперсий кузнецких газовых углей: 1 – сульфат магния; 2 – сульфат алюминия; 3 – сульфат железа

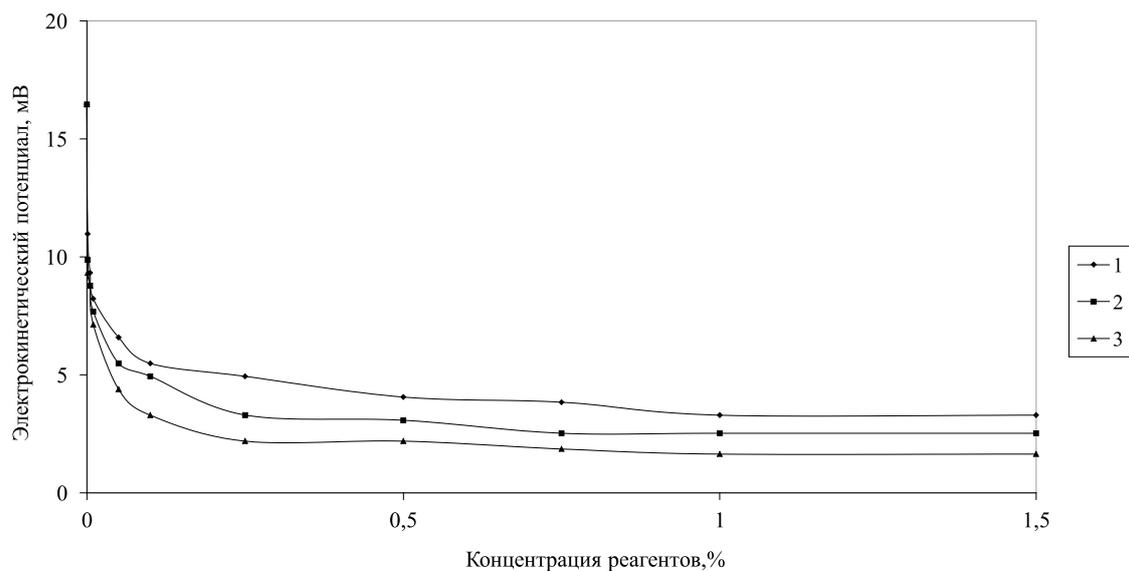


Рис. 2. Влияние концентрации неорганических серосодержащих солей на изменение электрокинетического потенциала угольных дисперсий донецких газовых углей: 1 – сульфат магния; 2 – сульфат алюминия; 3 – сульфат железа

Установлено, что адсорбция исследуемых сульфатов на поверхности газовых углей приводит к снижению электрокинетического потенциала (рис. 1, 2).

Измерения показывают, что в нейтральной среде кузнецкие угли имеют значения ζ -потенциала – 19,35 мВ, донецкие – 16,47 мВ, обусловленные гидратацией в водной среде поверхности газовых углей. Направление движения дисперсной фазы при этом от катода к аноду свидетельствует о том, что поверхность угольных частиц заряжена отрицательно. С ростом концентрации сульфатов происходит уменьшение величины ζ -потенциала углей и снижение отрицательного заряда угольной поверхности. Этот факт свидетельствует о преимущественной адсорбции катионов металлов солей на поверхности газовых углей.

Анализ зависимости ζ -потенциала кузнецких и донецких газовых углей от концентрации введенных в дисперсию электролитов показал, что двухвалентный катион Mg^{2+} приводит к снижению электрокинетического потенциала ($\Delta\zeta_{max}$) на 16,6 и 13,2 мВ, а трехвалентный катион Al^{3+} – на 17,2 и 13,9 мВ. Адсорбция $Fe_2(SO_4)_3$ приводит к наиболее резкому уменьшению ζ -потенциала – на 18,3 и 14,8 мВ для кузнецких и донецких углей соответственно. При этом область концентраций, в которой наблюдается максимальное уменьшение ζ -потенциала, для всех исследуемых сульфатов находится в интервале от 0 до 0,1 %.

Сравнительный анализ влияния сульфатов алюминия, железа и магния на электрокинетический потенциал кузнецких и донецких газовых углей позволяет расположить исследуемые соли по увеличению $\Delta\zeta_{max}$ в следующий ряд: $MgSO_4 < Al_2(SO_4)_3 < Fe_2(SO_4)_3$.

Наблюдаемое снижение электрокинетического потенциала при использовании сульфатов алюминия, железа и магния вызвано сжатием двойного электрического слоя на поверхности угольных частиц. Причем на изменение электрокинетических характеристик угольной поверхности существенное влияние оказывает природа катионов солей, в первую очередь, их полярируемость и гидратация.

Большая поляризуемость иона способствует возникновению дополнительных адсорбционных сил между катионами солей и угольной поверхностью, а уменьшение гидратации, в свою очередь,

приводит к возрастанию сил электростатического взаимодействия катионов с поверхностью [6]. Совокупность этих двух факторов, увеличивающихся в ряду $Mg < Al < Fe$ (см. разд. 4.2.), обуславливает переход части катионов из диффузного слоя (слой Гуи) в слой Гельмгольца [3, 4, 5].

Следует отметить также, что на изменение электрокинетического потенциала значительное влияние оказывают и свойства поверхности газовых углей. Так, наибольшее снижение ζ -потенциала при использовании указанных сульфатов наблюдается на кузнецких углях, что обусловлено, по-видимому, тем, что поверхность этих углей характеризуется большей энергетической ненасыщенностью вследствие более высокого содержания «активного» кислорода.

Таким образом, результаты исследования влияния сульфатов алюминия, железа и магния на электрокинетические характеристики угольных дисперсий позволяют сделать вывод о том, что снижение ζ -потенциала, свидетельствующее о сжатии двойного электрического слоя, обусловлено адсорбцией катионов исследуемых солей на угольной поверхности. Поскольку в нейтральной среде кузнецкие и донецкие угли имеют отрицательные значения ζ -потенциала. Введение в систему исследуемых сульфатов приводит к снижению отрицательных значений ζ -потенциала, что свидетельствует о сжатии двойного электрического слоя за счет перехода части катионов из диффузного слоя в адсорбционный, что приводит, в свою очередь, к уменьшению гидратированности угольной поверхности.

Таким образом, катионы исследуемых солей, адсорбируясь на угольных частицах, снижают их гидратированность электрохимическим путем, вследствие чего наблюдается повышение качественных показателей флотации, что свидетельствует о целесообразности их использования в качестве реагентов-модификаторов при флотации газовых углей.

Список литературы

1. Аглямова Э.Р. Повышение селективности флотации газовых углей с применением органических и неорганических соединений // диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Магнитогорск, 2002.
2. Аглямова Э.Р., Савинчук Л.Г. Способ флотации угля // патент на изобретение RUS 2165799. 23.11.1999.
3. Байченко А.А., Байченко А.А., Мельгинисов М.А. Исследование электроповерхностных свойств угольных частиц // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 1985. – № 2. – С. 90–94.

4. Байченко А.А., Иванов Г.В., Бочарова Е.М. Влияние электролитов на флотацию углей // Вестник Кузбасского гос.тех.университета. – 1999. – № 4. – С. 66–70.
5. Байченко А.А., Клейн М.О. О механизме образования гетерогенных пленок между частицей и пузырьком при флотации // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2000. – № 4. – С. 114–123.
6. Галинкер И.С., Медведев П.И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш.шк. – 1972. – 304 с.
7. Дегтяренко Т.Д., Макаров А.С., Гамера А.В., Борук С.Д. Влияние природы химических реагентов на электрокинетический потенциал поверхности частиц дисперсной фазы и свойства водоугольных суспензий // Химия твердого топлива. – 1999. – № 3. – С. 50–56.
8. Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Чупрова Л.В. Изучение влияния неорганических солей на извлечение серосодержащих примесей при флотации углей низкой стадии метаморфизма // Технические науки – от теории к практике. – 2013. – № 22. – С. 64–69.
9. Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Чупрова Л.В. К вопросу повышения селективности флотационного обогащения углей с применением неорганических реагентов-модификаторов // Современные наукоемкие технологии. – 2015. – № 8. – С. 41–44.
10. Муллина Э.Р., Чупрова Л.В., Мишурина О.А. Исследование влияния химических соединений различного состава на процесс флотации газовых углей // Сборник научных трудов Sworld. – 2013. – Т. 12, № 3. – С. 4–8.
11. Тюрникова В.И., Наумов М.Е. Повышение эффективности флотации. – М.: Недра, 1980. – 224 с.
12. Тюрникова В.И., Никитина В.С., Коворова В.В. Влияние ионного состава пульпы на процесс флотации // Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых. – М.: Недра, 1977. – Т. 6. Вып. 1. – С. 47–52.
13. Хан Г.А., Габриелова Л.И., Власова Н.С. Флотационные реагенты и их применение. – М.: Недра, 1986. – 271с.
14. Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.А. Влияние органических и неорганических соединений на флотацию углей низкой стадии метаморфизма // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 4. – С. 24. URL: <http://www.science-education.ru/110-9663> (дата обращения: 15.12.2015).
15. Щеголева Е.Н., Власова Н.С., Чепасова Т.П. Влияние неорганических реагентов-регуляторов на флотацию шлама ЦОФ «Карагандинская» // Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых. – М.: Недра, 1977. – Т. 6. Вып. 1. – С. 42–47.
16. Эйгелес М.А. Реагенты-регуляторы во флотационном процессе. – М.: Недра, 1977. – 216 с.