

СЕРИЯ «ХИМИЧЕСКОЕ МАШИНОСТРОЕНИЕ И ИНЖЕНЕРНАЯ ЭКОЛОГИЯ»

Применение флокулянтов для повышения экологической безопасности водно-шламовых схем углеобогажительных фабрик

Коновалова Т.А.¹, к.т.н. Векслер Г.Б.¹, д.т.н. Лавриненко А.А.², к.т.н. Гольберг Г.Ю.²

¹Университет машиностроения,

²Институт проблем комплексного освоения недр РАН

gr_yu_g@mail.ru

Аннотация. Приведены результаты экспериментальных исследований по флокуляции отходов флотации углей анионактивными полиакриламидными флокулянтами. Выявлены особенности строения флокулов, образующихся по ортокинетическому и перикинетическому механизмам. Получены реологические кривые суспензии отходов флотации углей, в том числе с применением флокулянта.

Ключевые слова: водно-шламовые схемы углеобогажительных фабрик, отходы флотации углей, флокуляция, осаждение, реология.

Введение

В структуре топливно-энергетического комплекса важное место занимает углеобогащение. С целью получения товарного концентрата, удовлетворяющего требованиям коксохимических производств и теплоэнергетики, на углеобогажительных фабриках (ОФ) осуществляют технологические операции по отделению угля от пустой породы. На ОФ России в настоящее время реализуются методы обогащения с применением значительного количества воды (в среднем 3 – 4 м³ на 1 т перерабатываемого угля). Это, в свою очередь, обуславливает необходимость регенерации загрязнённых вод. Наибольшую сложность представляет выделение тонкодисперсных частиц. В зависимости от принятой на ОФ технологии на регенерацию направляют следующие продукты [1]:

– отходы флотации – на предприятиях, где предусмотрено обогащение всех классов крупности углей. В этом случае твёрдая фаза представлена в основном минеральными частицами (глинами, кварцем и др.), а её содержание в суспензии составляет 10 – 50 кг/м³;

– необогащённые угольные шламы – на ОФ, где технологическая схема не предусматривает разделение мелких классов крупности. Концентрация твёрдой фазы, как правило, выше по сравнению с отходами флотации (до 150 кг/м³). При этом преобладают угольные частицы.

До сравнительно недавнего времени указанные продукты сбрасывали в специальные пруды – илонакопители. Такое решение, безусловно, имеет следующие серьёзные недостатки, оказывающие неблагоприятные воздействия на окружающую среду:

– Илонакопитель занимает участок земли, пригодный для сельского хозяйства.

– Жидкая фаза суспензии, просачиваясь из илонакопителя через почву, загрязняет грунтовые воды.

– Часть воды безвозвратно теряется при испарении с поверхности илонакопителя; что в свою очередь приводит к повышению расхода воды для технологических нужд ОФ.

– При высыхании шламов или отходов флотации в илонакопителе образуется пыль, загрязняющая воздушный бассейн.

Современные требования по охране окружающей среды делают подобную практику весьма нежелательной. Поэтому в последние 20 – 25 лет вновь строящиеся ОФ проектируют с полностью замкнутой водно-шламовой схемой. Это означает, что все загрязнённые воды подвергают регенерации в пределах предприятия, не допуская сбросов в наружные водоёмы. При этом получают очищенную воду, пригодную для повторного использования в линии

оборотного водоснабжения ОФ, и обезвоженную твёрдую фазу. Доля ОФ с замкнутыми водно-шламовыми схемами постоянно возрастает за счёт строительства новых предприятий и мероприятий по реконструкции водно-шламовых систем [2].

Разделение суспензий отходов флотации представляется существенно более сложным по сравнению с обезвоживанием необогащённых угольных шламов. Это обусловлено более низкой концентрацией твёрдой фазы, а также содержанием в ней значительных количеств глинистых минералов, склонных к набуханию и деструкции в водной среде. На ОФ с замкнутой водно-шламовой схемой выделение твёрдой фазы отходов флотации осуществляют, как правило, в две стадии.

I. Сгущение в отстойниках непрерывного действия. В результате получают концентрированную суспензию с содержанием твёрдой фазы $200 - 500 \text{ кг/м}^3$ и осветлённую воду, направляемую для повторного использования в технологическую схему предприятия.

II. Обезвоживание сгущённой суспензии, как правило, на ленточных фильтр-прессах. Получают фильтрат и осадок с влажностью $35 - 40\%$, который вывозят в породный отвал для сухого складирования. Возможно также применение обезвоженных отходов флотации в качестве сырья для производства строительных материалов [3].

Наиболее эффективным средством интенсификации указанных процессов является применение флокулянтов. Эти вещества представляют собой производные полиакриламида линейного строения, растворимые в воде [4]. Адсорбируясь на поверхности твёрдой фазы суспензии, макромолекулы флокулянтов образуют мостики между соседними частицами [5]. Это, в свою очередь, обуславливает дестабилизацию суспензий и агрегацию частиц твёрдой фазы с образованием флокул, имеющих определённую структуру. Таким образом достигается существенное ускорение процессов разделения суспензий методами седиментации, фильтрования, центрифугирования. Однако закономерности флокуляции минеральных суспензий ещё не вполне изучены. Поэтому для рационального использования флокулянтов необходимо принимать во внимание в первую очередь гранулометрический состав твёрдой фазы. Кроме того, следует учитывать, что в результате обработки флокулянтами структурно-механические свойства суспензий претерпевают значительные изменения.

Цель настоящей работы: выявление закономерностей образования и анализ структурно-механических свойств агрегатов флокуляции суспензий отходов флотации углей.

Для достижения поставленной цели в настоящей работе выполнены экспериментальные исследования по определению гранулометрического и вещественного состава твёрдой фазы отходов флотации, закономерностей седиментации и реологических характеристик суспензий с добавлением флокулянтов. Объект исследований – тонкодисперсные отходы флотации коксующихся углей марок ГЖО и 2Ж.

Гранулометрический состав твёрдой фазы отходов определяли методом лазерной дифракции. Результаты представлены графически на рисунке 1.

На рисунке 1 видно, что в твёрдой фазе отходов флотации содержится около 5% частиц крупностью менее 1 мкм и около 45% – крупностью менее 10 мкм . Значительная доля тонких частиц в исследованных отходах дает основание предполагать возможность протекания процесса флокуляции по двум различным механизмам [5]:

– ортокинетическому – для частиц крупностью ориентировочно свыше 1 мкм ; взаимное перемещение частиц твёрдой фазы и макромолекул полимера осуществляется главным образом за счёт конвективного массопереноса;

– перикинетическому – для частиц субмикронной крупности; их перемещение относительно макромолекул полимера определяется броуновским движением.

Минеральный состав твёрдой фазы отходов флотации был определен в Центре изучения природного вещества при комплексном освоении недр Института проблем комплексного освоения недр (ИПКОН РАН) методом рентгенофазового анализа. Установлено, что неорганическая составляющая исследованного продукта представлена главным образом следую-

щими минералами: кварцем, полевыми шпатами, каолинитом; это вполне согласуется с данными, приведенными в работе [6].

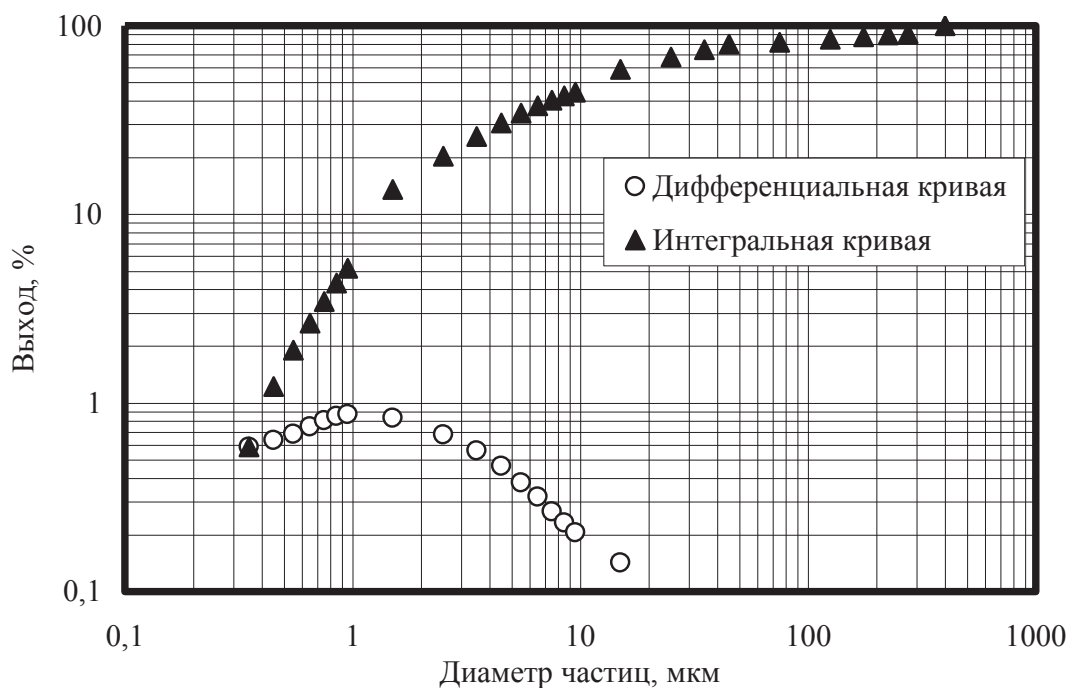


Рисунок 1. Кривые распределения частиц отходов флотации углей по крупности

Опыты по осаждению твёрдой фазы отходов флотации осуществляли в цилиндре объёмом 250 см^3 . Применяли анионоактивные флокулянты с различными значениями молекулярной массы и доли заряженных функциональных групп. По результатам предварительных опытов наибольшую эффективность осветления исследованной суспензии показал флокулянт на основе полиакриламида с молекулярной массой порядка $2,5 \cdot 10^7 \text{ кг/кмоль}$ и долей карбоксильных групп примерно 60%. Было установлено, что наибольшая скорость осаждения твёрдой фазы достигается при дозе этого флокулянта 200 г/т.

Кинетические кривые осаждения представлены на рисунке 2.

В начальный период опыта наблюдали осаждение флокул с относительно высокой скоростью (порядка 3,0-7,0 мм/с); дальнейшее снижение скорости осаждения до 0,1-1,0 мм/с связано с уплотнением образовавшегося осадка (далее по тексту именуемого осадком № 1). При этом слой жидкости над осадком был полупрозрачным и сохранял видимую однородность в течение примерно 8-10 мин от начала опыта. По истечении указанного времени в данном слое отмечалось образование флокул, осаждавшихся со значительно меньшей скоростью по сравнению с флокулами осадка № 1 (не более 0,5 мм/с). Таким образом, формировался осадок № 2, визуально отличающийся по цвету и консистенции от осадка № 1 и образующий с последним видимую границу раздела. Толщина осадка № 2 сначала возрастала, затем стабилизировалась вследствие прекращения флокулообразования и далее несколько уменьшалась за счёт уплотнения (рисунок 2). По окончании опыта определяли массу проб осадков № 1 и № 2. Было установлено, что масса воздушно-сухого осадка № 2 составила в среднем примерно 5% от массы твёрдой фазы пробы исходной суспензии. С учётом приведенных выше данных по гранулометрическому составу исследованных отходов флотации и по кинетике осаждения можно сделать вывод о том, что осадок № 2 формируется главным образом из частиц крупностью менее 1 мкм по перикинетическому механизму. Соответственно, осадок № 1 образован из частиц крупностью более 1 мкм по ортокинетическому механизму. Расчёт, выполненный на основании данных по гранулометрическому составу твёрдой фазы, позволил установить, что время ортокинетического процесса составляет пример-

но 0,1 с, а перикинетического – 400 с. По порядку величины это сопоставимо с экспериментальными данными. Таким образом, полученные результаты указывают на необходимость проведения процесса осветления суспензии в течение времени не меньшего продолжительности перикинетической флокуляции. Тем самым достигается глубокое осветление суспензии с получением чистой воды.

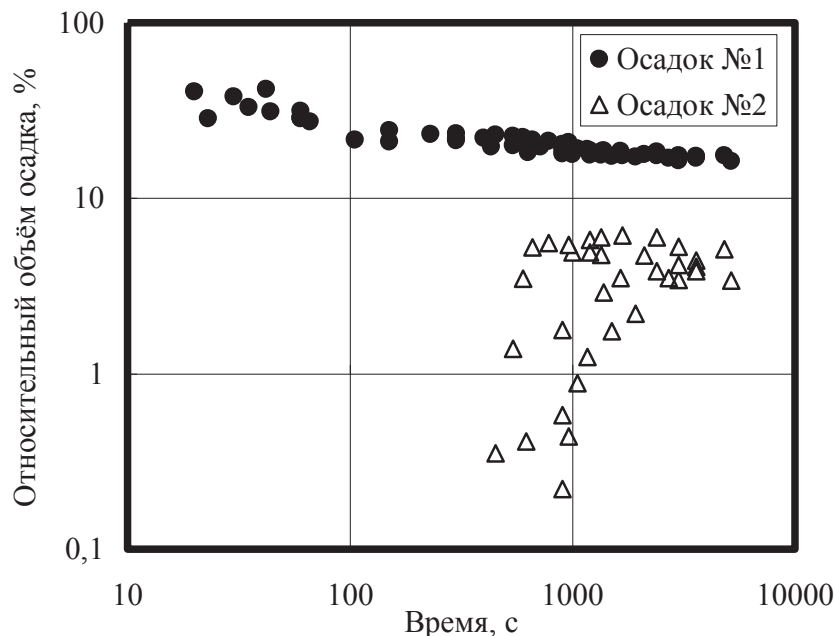


Рисунок 2. Кинетические кривые осаждения твёрдой фазы суспензии отходов флотации

Структуру образовавшихся агрегатов для осадков № 1 и № 2 определяли методом оптической микроскопии. Микрофотографии показаны на рисунке 3.

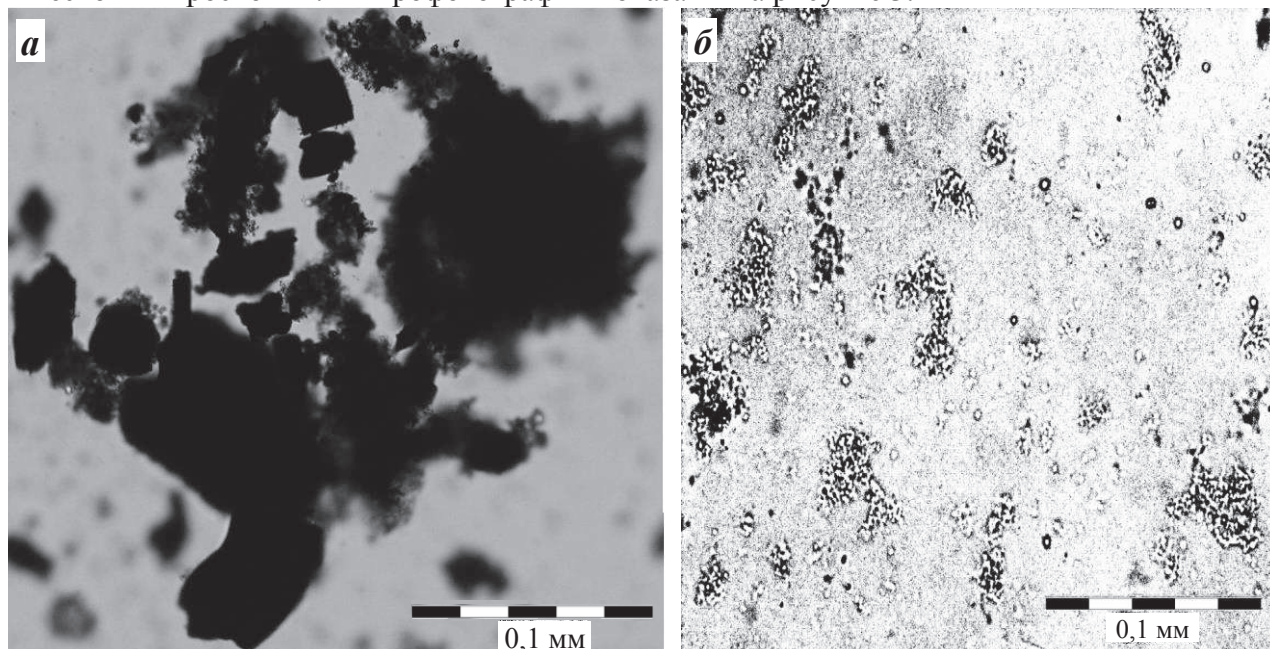


Рисунок 3. Микрофотографии флокул: а – осадка № 1; б – осадка № 2

На рис. 3а видно, что флокула осадка № 1 (при времени образования – доли секунды) состоит из нескольких частиц крупностью 1 – 100 мкм. Диаметр флокул – в пределах 200 – 1000 мкм. Выше было отмечено, что частицы субмикронной крупности начинают флокулироваться через 400 – 600 с после начала опыта. Как видно на рисунке 3б, форма и размеры агрегатов осадка № 2 (порядка 20 – 40 мкм) позволяют предположить, что они образова-

ны одной макромолекулой полимера, поскольку длина последней при фибриллярной конформации может составлять до 60 мкм. Поэтому к одной такой макромолекуле могут присоединиться несколько десятков субмикронных частиц.

Реологические исследования осуществляли на ротационном вискозиметре. Измерительная система – «плоскость – плоскость» с зазором 1 мм. Определяли скорость сдвига и вязкость в зависимости от напряжения сдвига для исходной суспензии и с добавлением анионоактивного флокулянта (дозировка – 200 и 400 г/т). Полученные реологические кривые представлены на рисунке 4.

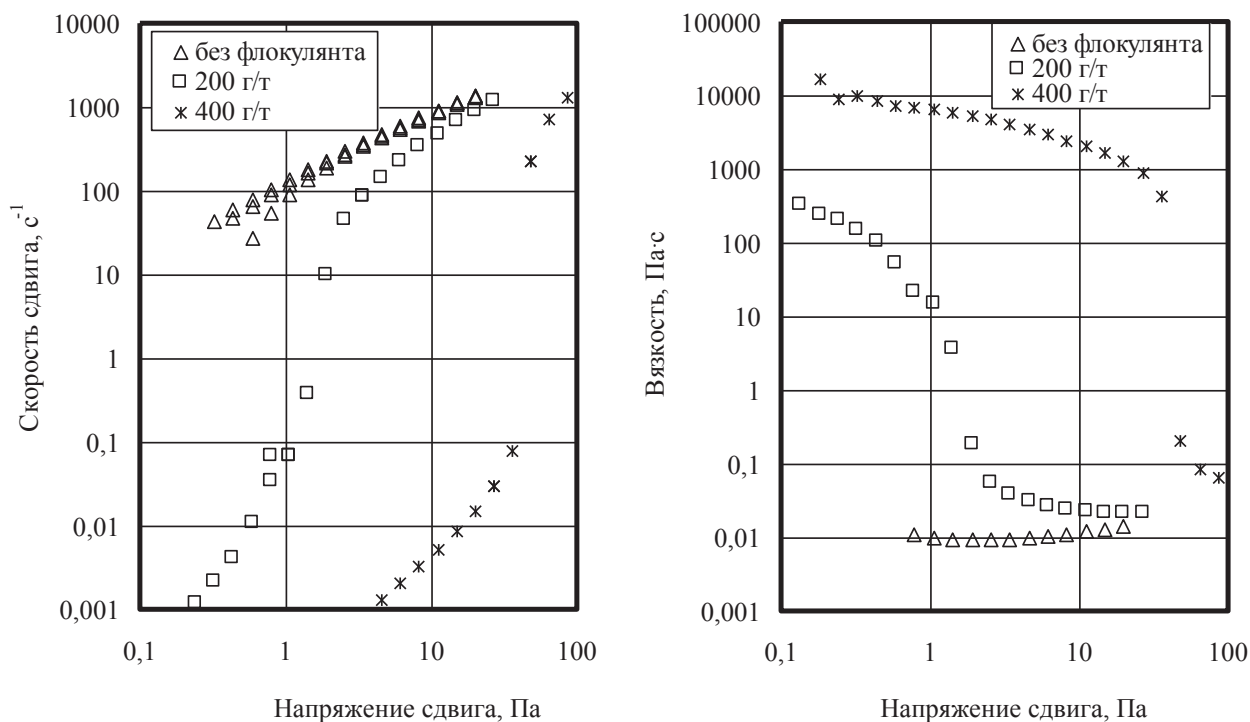


Рисунок 4. Реологические кривые суспензии отходов флотации

Как видно на рис. 4, для исследованной суспензии без флокулянтов с увеличением напряжения сдвига вязкость практически не изменяется, а скорость сдвига линейно возрастает. Следовательно, характер течения в этом случае близок к ньютоновскому, а структурообразование в суспензии не происходит. Подача флокулянта существенно изменяет характер течения суспензии. При малых значениях напряжения сдвига суспензия течёт с высокой вязкостью. Далее следует скачкообразное падение вязкости (соответственно, увеличение скорости сдвига) примерно на 3 – 4 порядка. Такой вид реологических кривых близок к описанному П.А. Ребиндером для псевдопластичных жидкостей [7] и даёт основание полагать, что применение флокулянтов вызывает образование в суспензии структур коагуляционного типа. Деструкция происходит при напряжении сдвига порядка 1 – 10 Па, причём прочность агрегатов возрастает с увеличением дозы флокулянта. Это согласуется с известными результатами Х. Хеллера и Р. Керена для суспензий монтмориллонита [8].

Заключение

Выполнены экспериментальные исследования по определению закономерностей седиментации и течения суспензий отходов флотации с добавлением анионоактивного флокулянта. Установлено следующее.

При добавлении к суспензии исследованных отходов флотации анионоактивного флокулянта частицы крупностью свыше 1 мкм агрегируются по ортокинетическому механизму в течение нескольких долей секунды; скорость осаждения образующихся флокул достигает 7 мм/с. Частицы субмикронной крупности образуют флокулы по перикинетическому механизму за время порядка 400-600 с, характеризуются скоростью осаждения не свыше 0,5 мм/с.

Экспериментальные значения времени ортокинетической и перикинетической флокуляции по порядку величины сопоставимы с расчётными.

Выявлены особенности строения агрегатов ортокинетической и перикинетической флокуляции: первые состоят из нескольких частиц крупностью свыше 1 мкм, связанных по мостиковому принципу макромолекулами полимера; вторые предположительно включают одну макромолекулу и несколько десятков субмикронных частиц.

Характер течения суспензии отходов флотации без флокулянтов близок к ньютоновскому. При добавлении анионактивного флокулянта суспензия приобретает псевдопластичные свойства.

Полученные закономерности дают возможность осуществления рациональной организации процесса глубокого осветления суспензии с применением флокулянтов. Это, в свою очередь, является условием эффективной работы водооборотных циклов углеобогажительных фабрик и снижения техногенной нагрузки вследствие уменьшения объемов жидких выбросов.

Литература

1. Техника и технология обогащения углей. Справочное руководство /под ред. В.А. Чантурия, А.Р. Молявко. – М.: Наука, 1995. – 622 с.
2. Антипенко Л.А. Технологические регламенты обогажительных фабрик Кузнецкого бассейна. – Прокопьевск: СибНИИУглеобогащение, 2011.
3. Шпирт М.Я., Артемьев В.Б., Силютин С.А. Использование твердых отходов добычи и переработки углей. – М.: Горное дело ООО "Киммерийский центр", 2013. – 431 с.
4. Полиакриламид /под ред. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1992. – 192 с.
5. Мягченков В.А., Баран А.А., Бектуров Е.А., Булидорова Г.В. Полиакриламидные флокулянты. – Казань: Казанский государственный технологический университет, 1998. – 288 с.
6. Клейман Р.Я., Скрипченко Г.Б., Шпирт М.Я., Иткин Ю.В. Количественный фазовый анализ отходов добычи и обогащения углей // Химия твердого топлива. – 1989, № 3. С. 130-132.
7. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Т. 2. Физико-химическая механика. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
8. Heller H., Keren R. Anionic Polyacrylamide Polymers Effect on Rheological Behavior of Sodium-Montmorillonite Suspensions // Soil Science Society of America Journal. – 2002. – V. 66, № 1. – P. 19-25.

Плазмохимический реактор по переработке полимерных отходов в водород и другую ликвидную продукцию

Проф. д.т.н. Латышенко К.П.¹, к.т.н. Гарелина С.А.²

¹Университет машиностроения, ²Академия гражданской защиты МЧС РФ
kplat@mail.ru, roul@mail.ru

Аннотация. Настоящая статья является третьей частью работы, посвящённой плазмохимической переработке полимерных отходов (и других токсичных органических соединений) в водород и другую ликвидную продукцию. Полученные результаты крайне важны для решения глобальных экологических и энергетических задач современности. В ней приведён краткий обзор экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению и применению различных видов плазмохимических технологий, на основе которого выбран наиболее эффективный реактор по плазмохимической переработке полимерных отходов в водород и другую ликвидную продукцию.