

## КИМЁ ФАНЛАРИ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХЛОРИД-ИОНОВ НА ПОКАЗАТЕЛИ ФЛОТАЦИИ УГЛЯ

Соколова Валентина Петровна,  
кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий инженерии,  
Технологический институт Государственного университета экономики и технологии, г.  
Кривой Рог, Украина  
[ypsletters@gmail.com](mailto:ypsletters@gmail.com), т-н: +380674974123.

**Аннотация.** Исследован процесс флотации угля с использованием хлорида натрия в качестве реагента-модификатора. Показано, что при флотации газового угля в солевой среде, созданной хлоридом натрия, при концентрации хлорид-ионов 4-6 г/л существенно увеличиваются выход концентрата, зольность отходов и извлечение горючей массы в концентрат при небольшом снижении качества концентрата. При этом значительно сокращается расход флотореагентов.

**Ключевые слова:** флотация, уголь, реагенты-модификаторы, солевая среда, минерализованная вода, хлорид натрия, хлорид-ион, зольность, концентрат

### RESEARCH OF INFLUENCE CHLORIDE-ION ON INDICATORS OF COAL FLOTATION

Sokolova V. P.

**Annotation.** Flotation of coal is investigational with the use of sodium chloride as a conditioning agent. It is shown, that during flotation of gas coal in a salt environment, formed by the sodium chloride, during the concentration of chloride ions 4-6 g/l substantially increase exit of concentrate, ash-content of wastes and exception of combustible mass in a concentrate. Thus the expense of flotation reagents diminishes considerably.

**Keywords:** flotation, coal, conditioning agent, salt environment, sodium chloride, chloride-ion, ash-content, concentrate

#### Введение

Исследования флотационного обогащения углей направлены на создание технологических решений, обеспечивающих максимальное извлечение горючей массы в концентрат при одновременном уменьшении его зольности. В настоящее время особую актуальность приобретают пути интенсификации флотационного процесса, реализация которых технически проста и доступна, не требует больших капиталовложений. К таким следует отнести разработку оптимальных реагентных режимов флотации, которые позволяют в конечном итоге получить высокие качественно-количественные показатели [1, 2].

**Обзор литературы.** В современных исследованиях, направленных на повышение эффективности флотации каменных углей за счёт совершенствования реагентного режима, особое внимание уделяется использованию реагентов-модификаторов, способных интенсифицировать процесс флотации. В последнее время значительное внимание уделяется неорганическим реагентам-модификаторам. Так, применение сульфатов алюминия, железа и магния при флотации кузнецких и донецких газовых углей приводит к

увеличению выхода концентрата по сравнению с индивидуальным применением реагента-собирателя. При увеличении расхода сульфатов до 200 г/т наблюдается максимальное увеличение выхода концентрата. Кроме того, их использование приводит к улучшению селективности флотационного процесса. Применение указанных солей в качестве реагентов-модификаторов при флотации газовых углей позволяет в зависимости от их расхода снизить зольность концентрата на 0, 3–0, 7 % [3].

Исследования флотации угля в присутствии солей  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaCl}_2$  показали, что наличие в воде ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  увеличивает выход концентрата на 2, 5 % и уменьшает его зольность на 1, 5 %; ионы хлора также улучшают технологические показатели флотационного процесса: выход концентрата возрастает в среднем на 1 %, зольность его снижается на 1 %. Катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  положительно влияют на процесс флотации угля. Отрицательное влияние оказывает присутствие в воде катионов  $\text{Ca}^{2+}$ , если их концентрация превышает 100 мг/л, что обусловлено увеличением жесткости воды, вызывающей снижение диспергированности реагентов, и депрессированием поверхности угля [4]. Катионы исследованных солей, адсорбируясь на угольных частицах, снижают их гидратированность электрохимическим путем, вследствие чего наблюдается повышение качественно-количественных показателей флотации [5, 6].

Неорганические соли, используемые как модификаторы при флотации, могут представлять естественную солевую среду, применение которой для повышения эффективности флотационного обогащения может быть целесообразным. В некоторых углях присутствуют водорастворимые неорганические соли, образующие при контактировании с водной фазой естественную солевую среду. Например по данным исследований [7], при промывке угляводой выход солей  $\text{NaCl}$  в водную среду достигает 93 %. Содержание ионов  $\text{Cl}^-$  при этом в случае применения для промывки пресной воды повышается с 119, 4 до 1187 мг/л, а при использовании для промывки угля технологической воды с содержанием  $\text{NaCl}$  6, 51 г/л содержание ионов  $\text{Cl}^-$  повышается с 4560 до 6610 мг/л. При многократном контактировании промывной воды с углём минерализация её значительно возрастает.

Влияние естественной солевой среды на флотиремость углей изучалось ранее. Результаты исследований изложены, в частности, в работах [8-10]. Показано, что солевая среда, создаваемая хлоридами калия и натрия, сульфатами натрия и магния, бикарбонатами натрия, магния, кальция, оказывает существенное влияние на флотиремость карагандинских углей. Механизм положительного влияния солевой среды на процесс флотации авторы [8] объясняют следующим образом. Находящиеся в объёме водной фазы ионы солей как бы притягивают к себе молекулы воды, тем самым разрыхляя и разрушая гидратный слой вокруг флотируемых частиц. В результате облегчается доступ флотационных реагентов к зёрнам угля и породы. Кроме того, ионы солей препятствуют коалесценции воздушных пузырьков, в водных растворах электролитов начинается пенообразование, что также усиливает флотационный эффект. Однако при ведении флотации в сильно минерализованной воде может наблюдаться «запенивание» процесса, что приводит к повышению зольности концентрата.

По данным исследований [9] при общей минерализации воды до 11035 мг/л и соответственно содержании  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  - 3007,  $\text{Ca}^{2+}$  - 516,  $\text{SO}_4^{2-}$  - 1621,  $\text{Cl}^-$  - 5434 мг/л оптимальным реагентным режимом флотации угольной мелочи является расход реагента-собирателя - 0, 6-0, 8 кг/т, вспениватель при этом исключается. При зольности исходного продукта 25, 5 % выход концентрата зольностью 9-10% составил 76-78%, зольность отходов – 76-77%. Минерализованную шахтную воду применяют на ГОФ «Саранская» ПО

«Карагандауголь». Общая минерализация оборотной воды фабрики составляет 4600-4900 мг/л. При этом улучшилась селективность разделения угля, сократился расход флотационных реагентов. Выход концентрата увеличился на 0, 25%, зольность его снизилась на 0, 2% [9].

По многочисленным анализам, преобладающими компонентами в естественных солевых средах являются катионы натрия и анионы хлора [7-10]. Такая особенность характерна не только для шахтных и промывных вод угольных бассейнов, но также и для шахтных вод железорудных бассейнов.

Ранее автором выполнены исследования по повышению эффективности флотационного обогащения железорудных продуктов с использованием NaCl [11]. В результате экспериментальных исследований влияния хлорид-ионов на показатели катионной флотации магнетитовых концентратов, проведенных с использованием модельных растворов NaCl и минерализованной воды СевГОКа, установлено, что с повышением концентрации ионов хлора до 11 г/л значительно (в 2, 7 раза) снижается расход катионного собирателя для получения высококачественных концентратов.

#### Методология исследования

На основании вышеизложенного целью настоящих исследований явилось установление влияния хлорид-ионов на показатели флотации угля для повышения её эффективности.

Исследования влияния хлорид-ионов на качественно-количественные показатели флотации угля проводились методом пенной флотации на пробе газовых углей Карагандинского бассейна. Флотационные опыты выполнялись в лабораторной флотомашине 240 Фл-А с объёмом камеры 0, 5 л. В качестве реагента-собирателя использовалось топливо марки ТС-1, в качестве вспенивателя – кубовые остатки производства бутиловых спиртов (КОБС). Удельный расход собирателя в опытах составил 600, 800, 1000, 1200, 1500 г/т, вспенивателя – 30, 40, 50 г/т. Флотация проводилась на водопроводной воде и с использованием модельных растворов хлорида натрия с концентраций хлорид-ионов 2; 4; 6; 8 г/л. Модельные растворы хлорида натрия готовились путем растворения соответствующего количества поваренной соли в водопроводной воде.

#### Результаты исследований и анализ

Химический состав водопроводной воды приведен в табл. 1.

В водопроводной воде концентрация хлорид-ионов незначительна.

Таблица 1- Химический состав водопроводной воды

Вода	Компоненты, мг/л							Жёсткость, мг · экв/л
	pH	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
водопроводная (днепровская)	7, 5	52	22	89	4, 5	62	106	4, 4

На рис. 1-3 представлены технологические показатели флотации в зависимости от расхода реагента-собирателя на водопроводной воде и при разных концентрациях хлорид-ионов в растворах.

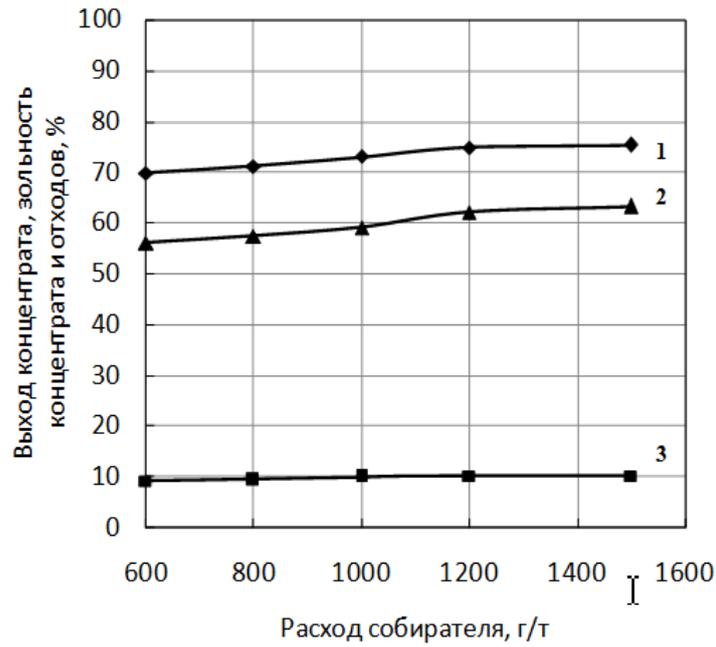


Рисунок 1 – Показатели флотации угля на водопроводной воде:  
1 - выход концентрата; 2 - зольность отходов; 3 - зольность концентрата

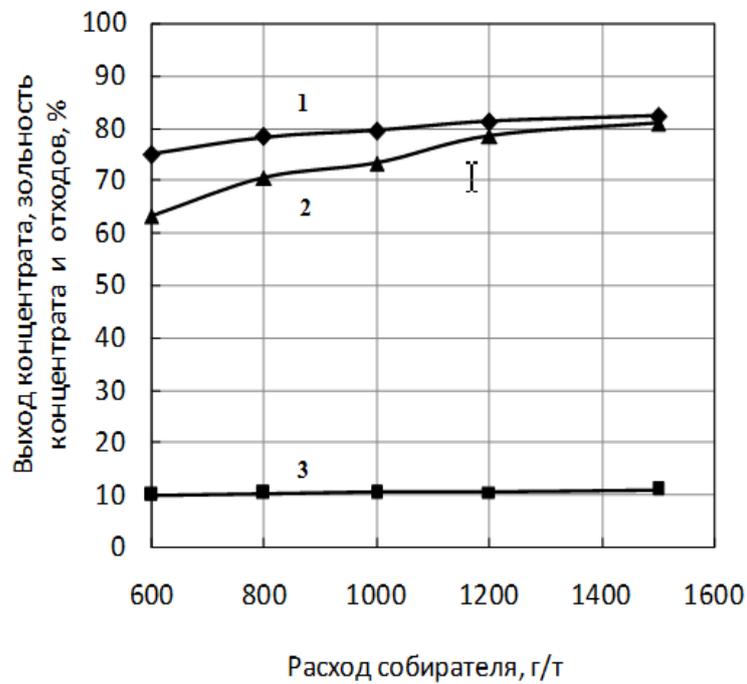


Рисунок 2 – Показатели флотации угля на воде с концентрацией хлорид –ионов в жидкой фазе пульпы 2 г/л:

1 - выход концентрата; 2 - зольность отходов; 3 - зольность концентрата

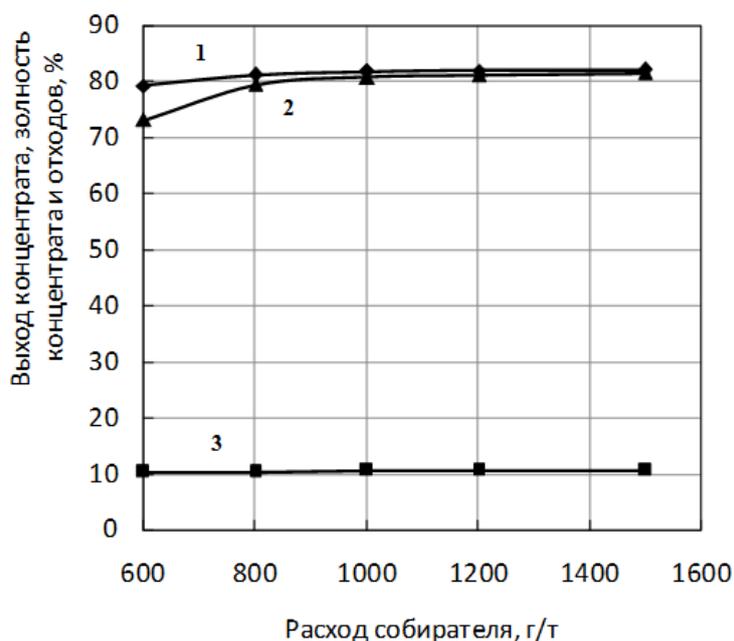


Рисунок 3 – Показатели флотации угля на воде с концентрацией хлорид –ионов в жидкой фазе пульпы 4 г/л:

1 - выход концентрата; 2 - зольность отходов; 3 - зольность концентрата

Сравнительные результаты флотации на водопроводной воде и с использованием растворов хлорида натрия при оптимальных расходах собирателя и вспенивателя приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты флотации

Концентрация хлорид-ионов, г/л	Расход реагентов, г/т		Извлечение горючей массы в концентрат, %	Выход концентрата, %	Зольность, %		
	собиратель	вспениватель			Исходного продукта	Концентрата	отходов
0	1500	50	88, 2	75, 3	23, 3	10, 2	63, 2
2	800	30	91, 7	78, 4	23, 3	10, 3	70, 5
4	800	30	95, 0	81, 2	23, 3	10, 3	79, 4
6	800	30	95, 3	81, 7	23, 3	10, 5	80, 4
8	800	30	96, 0	82, 9	23, 3	11, 2	82, 0

Данные рис. 1 и табл. 2 свидетельствуют о том, что при флотации в солевой среде, созданной хлоридом натрия, получены более высокие качественно-количественные показатели, чем при флотации на водопроводной воде. При этом, лучшие показатели флотации имеют место при концентрации хлорид-ионов от 4 до 6 г/л. Так, выход концентрата увеличился на 5, 9-6, 4 %, зольность отходов возросла на 16, 2-17, 2 %, извлечение горючей массы в концентрат увеличилось на 6, 8-7, 1%. Зольность концентрата осталась практически неизменной (увеличилась на 0, 1-0, 3%). При концентрации 6 г/л показатели флотации близки к показателям, полученным при концентрации хлорид-ионов 4 г/л. Дальнейшее увеличение содержания хлорид-ионов до 8 г/л приводит к повышению

зольности концентрата на 1 -1, 3 %. При концентрации хлорид-ионов 8 г/л извлечение горючей массы в концентрат практически не увеличивается, кроме того, ухудшается селективность флотационного разделения, следствием чего является снижение качества концентрата (наблюдается «запенивание» флотации). Кроме повышения технологических показателей при флотации в солевой среде уменьшается расход реагента-собирателя в 1, 87 раза (с 1500 до 800 г/л) и вспенивателя в 1, 67 раза (с 50 до 30 г/т).

Эффективность процесса флотации в среде хлорида натрия повышается вследствие увеличения контакта флотореагентов с флотируемыми частицами и повышения пенообразования в соответствии с механизмами, описанными в работах [6, 8]. Следует отметить, что повышение пенообразования в солевой среде, в частности при использовании КОБС, в состав которого входят в значительном количестве натриевые мыла жирных кислот (гетерополярные соединения), обусловлено также повышением их адсорбции на границе жидкость-воздух. Изменение пенообразующих свойств натриевых мыл жирных кислот в присутствии электролитов, в частности хлорида натрия, связано с концентрацией мыл в растворе, при которой на поверхности раздела фаз жидкость-воздух достигается предельная адсорбция. В присутствии противоионов (хлорид-ионов) имеет место уменьшение концентрации пенообразователя в растворе, при которой достигается предельная его адсорбция на границе жидкость-воздух. Это обусловлено изменением физико-химических свойств адсорбционных слоёв, формируемых пенообразователем на границе раздела «жидкость – воздух». Такое изменение вызвано вытеснением аполярной группы под действием хлорид-ионов из водной фазы в воздух, а полярной группы – в водную фазу. В результате этого уменьшается объёмная концентрация предельной адсорбции пенообразователя, при которой на поверхности раздела жидкость-газ образуется насыщенный адсорбционный слой [11]. Это объясняет увеличение пенообразования при базовом расходе реагентов и как следствие уменьшение расхода пенообразователя и собирателя для эффективного течения процесса флотации.

По результатам настоящих исследований получен Патент Украины на полезную модель [12].

#### **Заключение и рекомендации**

1. Анализ данных флотационных исследований с применением неорганических солей показал актуальность использования растворов электролитов, в том числе минерализованной воды с высоким содержанием хлорид-ионов в качестве реагентов-модификаторов во флотационном процессе для повышения технологических показателей.

2. В результате выполненных экспериментальных исследований показано, что при флотации газового угля в солевой среде, созданной хлоридом натрия, при концентрации хлорид-ионов 4-6 г/л существенно увеличиваются выход концентрата, зольность отходов и извлечение горючей массы в концентрат при небольшом снижении качества концентрата. При этом значительно сокращается расход флотореагентов.

3. Рассмотрен механизм действия хлорид-ионов при флотации угля, объясняющий повышение пенообразования в присутствии электролита хлорида натрия изменением физико-химических свойств адсорбционных слоёв, формируемых гетерополярными реагентами на границе раздела «жидкость – воздух».

4. Для повышения эффективности флотации угля в качестве реагентов-модификаторов целесообразно использовать неорганические соли, в частности хлорид натрия.

#### **Ссылки**

1. Соколова В. П. Основные тенденции современного развития флотационного обогащения углей в Украине/ Уголь Украины. – 2016. – № 9-10. – С. 55–61.
2. Чупрова Л. В. Изучение механизма действия реагентов при флотационном обогащении угольных шламов/ Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 11-5. – С. 939-942; [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://applied-research.ru/ru/article/view?id=10565>.
3. 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; [Электронный ресурс]. – Режим доступа: **Ошибка! Недопустимый объект гиперссылки..**
4. 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.
5. Муллина Э. Р., Мишурина О. А., Чупрова Л. В., Ершова О. В. Влияние химической природы модифицирующих добавок неорганического происхождения на электрокинетический потенциал угольных дисперсий / Успехи современного естествознания. – 2015. – № 12. – С. 51-55; [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.natural-sciences.ru/ru/article/view?id=35721>.
6. 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. ; [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=9663>.
7. Круть А. А., Музалевская Н. И., Фатеев А. И. Минерализация воды при очистке соленого угля/Уголь Украины. – 2016. – № 9-10. – С. 62-65.
8. Власова Н. С., Лукина Н. С. Роль естественной солевой среды при флотации карагандинских углей/ Кокс и химия. -1986. - № 1. – С. 11-13.
9. Рубинштейн Ю. Б., Жандосова М. Р. Использование минерализованных шахтных вод при флотации углей Карагандинского бассейна/ Кокс и химия. -1987. - № 1. – С. 7-9.
10. Рубинштейн Ю. Б., Волков Л. А., Жандосова М. Р. Определение оптимального ионного состава воды при флотации угля в солевой среде/ Кокс и химия. -1989. - № 6. – С. 4-7.
11. Соколова В. П. Повышение эффективности катионной флотации железных руд регулированием свойств поверхности раздела «жидкость-воздух» электролитом // Збагачення корисних копалин: наук. -техн. зб. – Вып. 48 (89). – 2012. – С. 119-124.
12. Пат. 118876 Україна, МПК В03D1/02. Спосіб флотації вугілля/ Соколова В. П., Толкачов Д. Ф. (Україна); – № и 2017 03160; Заявл. 03. 04. 2017; Опубл. 28. 08. 2017, Бюл. № 16. -2с.