

УДК 622.33:622.7

*И.Х. Дебердеев, Б.И. Линёв, М.В. Давыдов,  
С.Г. Глухих*

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ  
ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ПРОДУКТОВ  
ПРИ ОБОГАЩЕНИИ УГЛЕЙ**

Семинар № 24

---

**Р**азвитие обогащения практически полностью отражает состояние экономики в стране. Фактически за последние 15 лет угольной промышленности и её подотрасли – обогащению так и не удалось адаптироваться к рыночной системе хозяйствования: отойти от валовых принципов организации производства, недооценки роли качественных характеристик сырьевой базы и параметров конечной продукции обогащения; обеспечить оптимизацию управления процессами переработки и высокую результативность применения обогащения в целом.

Институт «ИОТТ» выполнил сопоставительные исследования состояния обогащения углей в России и странах-лидерах экономического развития. Были рассмотрены технологии и отдельные технические решения, применяемые в основных технологических переделах углеобогащательных фабрик, операциях дробления и подготовительного грохочения, классификации, собственно обогащения и доводки всех видов окончательной и промежуточной продукции. Также был проведен анализ оборудования, применяемого в обогатительных процессах оборудования.

Подходы к обогащению углей в России и передовых странах внешне различаются мало. Структура технологиче-

ских схем, оборудования и способы переработки идентичны. В настоящее время на отечественных фабриках широко используется новейшее зарубежное оборудование. Однако, результативность обогащения, оцениваемая в совокупности его эффективностью (действительностью), экономичностью, качеством выпускаемой продукции, производительностью, прибыльностью, использованием инноваций и качеством трудовой жизни существенно уступает требованиям современного хозяйствования [1]. Причина этого кроется в недопонимании роли качества в организации технологических переделов и, как следствие этого, низкий уровень управления, оставшийся от эпохи валового подхода к добыче и переработке углей.

Одной из основных причин низкой результативности обогащения углей является слабая проработка проблемы разделения тонкодисперсных продуктов и регенерации шламовых вод.

При несовершенстве водно-шламовых схем фабрик тонкодисперсные частицы угля и шламы, в случае их высокого содержания, способствуют снижению показателей обогащения более крупных материалов, увеличивают потери горючей массы с отходами обогащения. Так, за последние годы потери угля с отходами на многих предприяти-

Таблица 1  
 Содержание шлама крупностью до 1 мм в продуктах обогащения  
 тяжелосредних циклонов (на примере ЦОФ "Печорская")

Класс крупности, мм	Дешламация по кл. 0,5 мм				Дешламация по кл. 1 мм			
	0-1 мм		в т.ч. – 0,5 мм		0-1 мм		в т.ч. – 0,5 мм	
	Выход* %	Зольность, %	Выход* %	Зольность, %	Выход* %0	Зольность, %	Выход* %	Зольность, %
<b>Исходный</b>	<b>36,60</b>	<b>41,7</b>	<b>20,70</b>	<b>51,2</b>	<b>5,73</b>	<b>19,4</b>	<b>0,65</b>	<b>22,5</b>
Концентрат	24,71	10,4	9,39	13,6	4,05	9,6	0,72	18,2
Промпродукт	27,30	56,1	14,73	67,5	0,96	23,8	0,22	28,5
Отходы	19,19	63,1	8,23	62,2	1,17	51,1	0,23	42,3

\*) – выход от продукта

ях возросли с 0,5% (допустимых) до критических - 2,5–3,5 %. При этом снижается выпуск ценных концентратов или замещается менее ценными промежуточными продуктами. Нетрудно представить, какие экономические потери при этом несет фабрика.

Источники снижения результатов обогащения связаны в основном с вторичными шламами, увеличение выхода которых обусловлено не только природными свойствами обогащаемых углей, но и наличием большого количества циркуляционных потоков, несовершенством доводочных операций, низкой эффективностью очистки оборотных вод.

Это видно, в частности, из ситового состава питания, например, тяжелосредних гидроциклонов крупнейших углеобогадательных фабрик «Нерюнгринская» и «Печорская». На ОФ «Нерюнгринская» классификация с целью получения машинного класса (0,5–30 мм) осуществляется в гидрокласификаторах, а на ЦОФ «Печорская» классификация по классам 0,5 и 13 мм осуществлялась по проекту на грохоте. Эффективность применяемых схем настолько низка, что в обоих случаях фабрики обогащают практически продукт крупностью 0–13 (30) мм с содержанием шлама

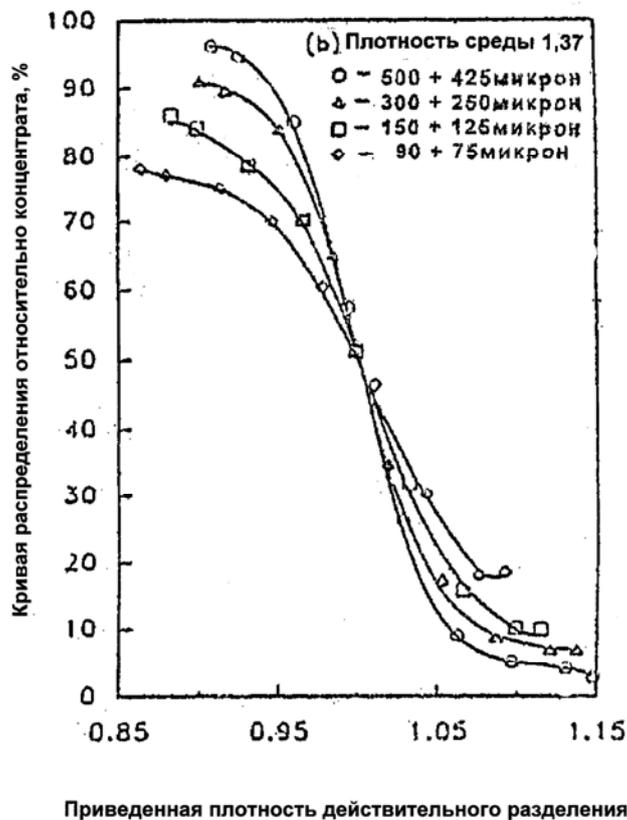
(0–0,5 мм) выше, чем в исходном угле. На ЦОФ «Печорская» в питании тяжелосредних гидроциклонов при дешламации по классу 0,5 мм содержание класса менее 0,5 мм составляет 20,7 % от продукта с зольностью 51,2 % (табл. 1).

Только при дешламации по крупности 1 мм и введении операции раздельной обработки этих шламов содержание класса менее 0,5 мм в питании тяжелосредних гидроциклонов составило 0,65 %, что обеспечивает требуемый машинный класс 0,5 – 13 мм.

На ОФ «Нерюнгринская» после гидрокласификации класс 0,5 – 30 мм содержит 11,8 % частиц крупностью менее 0,5 мм с зольностью 18,9 %.

Большое содержание шламов снижает эффективность разделения и ведет к засорению концентратов высокозольными продуктами (9,4 % с зольностью 13,6 % табл. 1). В связи с этим ожидаемый эффект разделения по тонким классам не достигается.

Вместе с тем известно, что в тяжелосредних гидроциклонах достаточно эффективно обогащаются по плотностям разделения 1400 и 1800 кг/м<sup>3</sup> все классы крупности продуктов от 0,15 до 25,0 мм [2].



На рис. 1 приведены кривые распределения в концентратах тяжелосредного обогащения в гидроциклонах фракций различной плотности продуктов крупностью 0,425–0,500; 0,250–0,300; 0,125–0,150 и 0,075–0,090 мм.

Как видно для каждого узкого класса, кроме 0,075–0,090 мм, эффективность разделения, оцениваемая по  $E_{pm}$  сопоставима с наблюдаемой для крупных классов, например, 0,5–13 мм (табл. 2).

Очевидно, что при эффективно обесшламленном питании тяжелосредного гидроциклона по классу, например, 0,150 мм, показатели обогащения окажутся высокими по всему спектру крупности исходного.

Необходимо отметить, что основная

Рис. 1. Характерные кривые в тяжелосредном гидроциклоне для углей тонких классов крупности (относительно концентрата)

масса загрязняющих тонких шла

мов выделяется в процессе регенерации утяжелителя на сите сброса и таким образом возвращается в процесс в виде циркуляционной нагрузки с так называемой кондиционной суспензией, что в свою очередь ведет к снижению результативности процесса. Например, содержание твердого в кондиционной суспензии ОФ «Нерюнгринская» достигает 607,3 г/л, в том числе собственно шламов 331,3 г/л. (рис. 2).

Из-за высокого засорения кондиционной суспензии шламом фабрика вынуждена направлять до 30 %, так называемой, кондиционной суспензии в цикл регенерации на электромагнитные сепараторы.

В цикле регенерации некондиционной суспензии образуется большое количество неконтролируемых сливов (и в I, и во II стадиях) с содержанием твер-

Таблица 2

Показатели разделения тонких классов в гидроциклонах с плотностью суспензий 1370 кг/м<sup>3</sup>

Крупность	Плотность действительного разделения, кг/м <sup>3</sup>	$E_{pm}$
0,425 – 0,500	1460	0,025
0,250 – 0,300	1480	0,030
0,125 – 0,150	1510	0,045
0,075 – 0,090	1540	0,069

до 130 г/л и зольностью

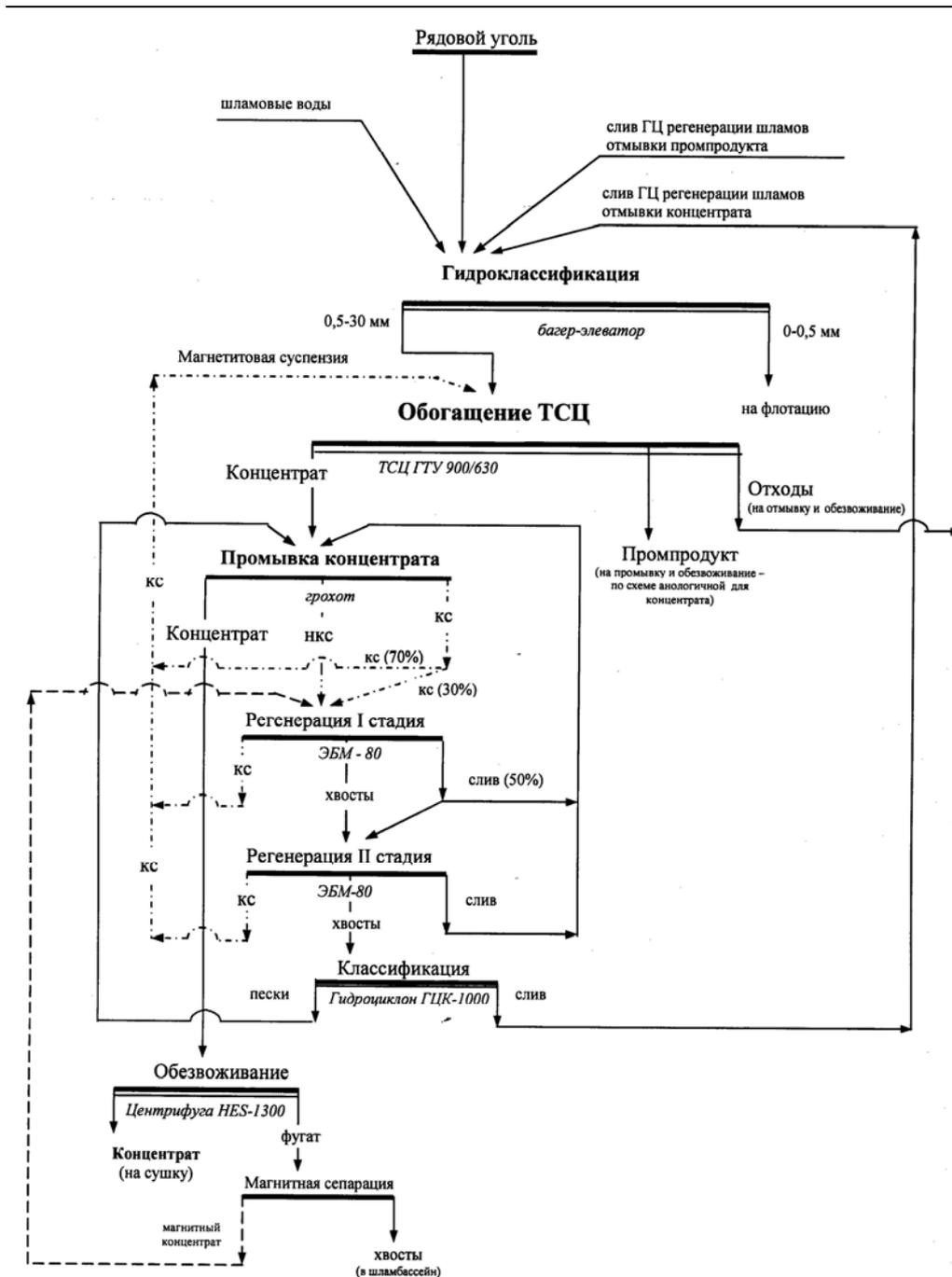


Рис. 2. Практикуемые технологические схемы переработки углей крупностью 0,5 – 13 мм в тяжелосредних гидроциклонах



Перегруженность питания тяжело-средних гидроциклонов шламами негативно проявляется и в системе регенерации утяжелителя из некондиционной суспензии, в результате чего в технологический цикл направляется грязный слив электромагнитных сепараторов (в виде воды для промывки конечных продуктов) и сгущенных шламов, возвращаемых в технологическую схему через подготовительную классификацию.

Большая зависимость эффективности разделительных процессов от содержания тонких шламов обуславливает необходимость обработки образующихся шламовых вод по возможности ближе к месту их образования и направления частично осветленных шламовых вод в линию оборотного водоснабжения с предельно низким содержанием твёрдого (рис. 3).

Для успешного решения проблем, связанных с повышением эффективности разделения тонкодисперсных продуктов предлагаются следующие прогрессивные решения:

-эффективная классификация в цикле формирования машинных классов с целью предотвращения перегрузки обогащаемых продуктов материалом некондиционной крупности;

-недопустимость образования и использования в схеме несанкционированных шламовых продуктов неконтролируемого состава и свойств;

-использование принципа максимального соответствия применяемого оборудования и режима его эксплуатации природе обрабатываемого материала;

-реализация принципа доведения характеристик шлама до конечного (товарного) состояния в цикле обработки машинного класса;

-предотвращение образования циркулирующих потоков шламов, способствующих вторичному шламообразованию и снижению эффективности разделительных процессов;

-использование на стадии доводочных операций (промывка и обезвоживание кондиционных продуктов обогащения, особенно промывка концентратов) хорошо очищенной или свежей воды;

-флотация тонких шламов (менее 0,15 мм) в сильно разбавленных пульпах с использованием реагентов, наиболее полно учитывающих гранулометрический состав и зольность иловых фракций;

-применение в операциях обезвоживания тонких флотационных продуктов индивидуальных флокулянтов и смесей, по составу наиболее полно отвечающих характеристикам оптимального обезвоживания;

-использование пара для просушки флотационных концентратов на гипербар-фильтрах;

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дебердеев И.Х., Давыдов М.В., Сотников Б.Ш. Практические меры к развиту обогащения углей, обеспечивающие

высокую его результативность. // Кокс и химия. –2005. -№11. – С. 5-10.

2. *Coal preparation* / Editor J.Leonard, Littleton, Colorado, 1991, - p.1117.

#### Коротко об авторах

Дебердеев И.Х., Линёв Б.И., Давыдов М.В. – ИОТТ,  
Глухих С.Г. – Якутуголь.

УДК 628.123

*Н.Н. Хелмицкий***ПРИМЕНЕНИЕ ОТХОДОВ ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНОГО  
ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ  
СТОЧНЫХ ВОД**

Семинар № 24

Современное материальное производство вовлекает в оборот огромные массы сырья, топлива, энергии, воды. Возрастают трудности с переработкой отходов производства, ассимиляцией их в природе. Всё это обуславливает необходимость комплексного использования минерального сырья, создание рациональных экологически чистых производств. Поставленная задача не может быть решена без организации очистки и переработки промышленных, в том числе водных выбросов. Как правило, глубокую очистку способны обеспечить лишь безреагентные, в первую очередь адсорбционные методы. Адсорбенты, синтезированные на основе кондиционного сырья, в основном дефицитны и дорогостоящи. Эта проблема может быть решена при использовании в качестве исходного сырья для синтеза адсорбентов отходов промышленности, что является весьма актуальным и важным при решении задач промышленной экологии. В то же время применение сорбционной технологии обезвреживания крупнотоннажных промышленных стоков приводит к возникновению ещё одной проблемы - утилизации отработанного адсорбента. Наиболее рациональными с экологической точки зрения методами утилизации отработанных адсорбентов являются либо использование их в других технологических циклах (вяжущие, пирометаллур-

гия и т.п.), либо захоронение в случае необходимости изъятия их из среды обитания человека.

Среди основных компонентов, загрязняющих водный бассейн Кольского полуострова и препятствующих использованию воды в обороте или сбросе её в природные водоемы, можно выделить соединения фтора, маслонефтепродукты, катионы цветных металлов и взвеси.

Изучаемый район представляет собой крупный палеозойский массив нефелиновых сиенитов, состоящих в основном из полевого шпата, нефелина, эгирина, щелочных амфиболов, виллиомита и некоторых других минералов. Из этих минералов растворимым является виллиомит (NaF), растворимость которого предопределяет сравнительно высокое содержание фтора (фтор-иона) в рудничных водах, достигающее до 300 мг/л (среднее 15-20 мг/л), при предельно допустимых концентрациях для вод санитарно-бытового назначения, равного ПДКсб = 1.5 мг/л и рыбохозяйственных водоемов ПДКрл = 0.5 мг/л. Литературных источников, а также проведенные лабораторные исследования показали, что глубокую очистку сточных рудничных вод от фтор-иона способны обеспечить материалы на основе соединений алюминия. В связи с этим рассмотрен вопрос использования глинозем содержащего сырья, являющегося отходом обогащения руды

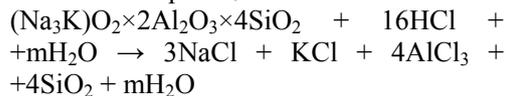
комбината. Предпочтение здесь было отдано нефелин содержащему сырью, преимущества которого по сравнению с другими видами сырья состоит, прежде всего, в значительном содержании глинозема, высокой скорости разложения его кислотами с целью активизации сорбционной способности, а также практически неограниченными запасами.

Химический состав сырья (масс.%): SiO<sub>2</sub> - 45,6; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 20,4; Na<sub>2</sub>O - 13,9; K<sub>2</sub>O - 4,2; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5,6; MgO - 0,32; CaO - 1,5; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 0,7.

Минеральный состав сырья (масс.%): нефелин - 70,5; полевые шпаты - 14,8; эгирин - 14,7; биотит, эвдиалит, магнетит.

Продукты реакции в системе нефелин содержащие дисперсии – соляная кислота - вода определяют устойчивость фазы к кислотной обработке, при этом изменения претерпевает, прежде всего, нефелиновая фаза, а две другие основные минеральные составляющие играют лишь роль наполнителей, в результате образуется вещество, которое можно назвать активированным природным сорбентом (АПС).

В разбавленных растворах HCl происходит растворение нефелина, которое описывается реакцией:



В этом случае степень вскрытия структуры нефелина будет определяться количеством использованной кислоты. Адсорбция фтор-ионов в АПС определяется наличием в продуктах реакции соединений алюминия. Снижение растворимости алюмосодержащих соединений вследствие образования в процессе синтеза малорастворимой фазы алюмокремниевых оксидов, сопровождается увеличением адсорбции фтор-ионов.

Механизм сорбции фтор-ионов определяется pH раствора, который регулирует диссоциации функциональных групп сорбента, заряд его поверхности и процессы комплексообразования в растворе. Сорбция протекает по двум механизмам: ионному обмену (в области pH от 3,5 до 10,5) с образованием малорастворимого AlF<sub>3</sub> и получению практически нерастворимых фтор-алюминиевых солей натрия NaAlF<sub>4</sub> и Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (в области pH от 6 до 10,5). Одновременная реализация двух механизмов сорбции наблюдается в области pH от 6 до 10,5, что сопровождается резким увеличением адсорбции.

Одной из основных характеристик адсорбционно-активных материалов является зависимость сорбционной емкости от равновесной концентрации сорбируемых компонентов, то есть изотерма сорбции, характеризующая избирательность процесса и полноту использования емкости при определенных отношениях в системе адсорбент-сорбат. Для нефелинового адсорбента изотерму сорбции снимали при соотношении 1:100 в интервале концентрации по фтор-иону исходного раствора, присутствующим реальным шахтными водам - до 150 мг/л (pH раствора ≈ 4,5). Температура раствора составляла 20-25 °С, эксперименты проводили с материалом фракции 0,2-0,4 мм. Полученная изотерма представлена на рис. 1. Как следует из рисунка, в использованном интервале концентраций фтор-иона максимальная сорбционная емкость нефелинового адсорбента, равная 5,1-5,3 мг/г, реализуется при равновесных концентрациях, превышающих 20 мг/л.

Изучение кинетических характеристик сорбционного процесса на нефелиновом фторселективном адсорбенте осуществляли также в статических условиях. Соотношение адсорбент-сорбат

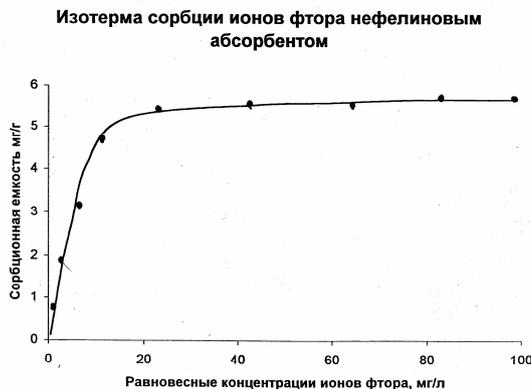
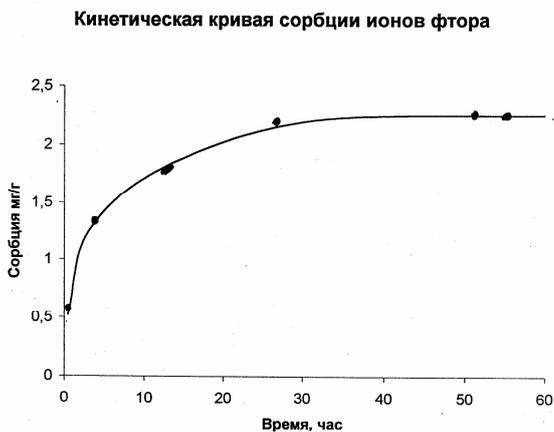


Рис. 1



$$C_{исх} = 15 \text{ мг/л}$$

Рис. 2

составляло 1:200, исходная концентрация ионов фтора – 17-18 мг/л, фракция адсорбента 0.2 – 0.4 мм. Соответствующая кривая кинетики сорбции приведена на рис.2. В данных условиях максимальная емкость равна 2.2 мг/г, время ее реализации около 24 часов. Наиболее интенсивно процесс сорбции в статических условиях идет в течение первых двух ча-

сов. За это время реализуется 1/2 сорбционной емкости.

Были проведены исследования зависимости сорбции ионов фтора нефелиновым адсорбентом и равновесного pH раствора от pH исходного. Эксперименты выполнены в статических условиях при т:ж=1:100, концентрации  $F^-$  - 30 мг/л, pH = 4.5. Для корректировки значения pH использовали концентрированные водные растворы соляной кислоты и гидроксида натрия. Результаты исследований показывают, что наиболее активно сорбционный процесс в указанных выше условиях идет в интервале  $pH_{исх.} = 4.0 \div 11.0$ . При этом значение равновесного pH стабилизируется, изменения его весьма незначительны — 5.0÷6.5. Всплеск активности адсорбента наблюдается при  $pH_{исх.} = 10 \div 11$ : сорбционная емкость увеличивается на 15-20 %.

Лабораторные испытания по дефторизации реальных сточных рудничных вод при фильтрации через АПС показали, что динамическая ёмкость адсорбента до проскока ПДК составляет в среднем

2.2 мг/л. При такой сорбционной ёмкости на очистку всего объема шахтных вод рудника "Карнасурт" (6 млн м<sup>3</sup>) при среднем содержании фтор-иона 16 мг/л, потребуется около 5 тыс. т/год АПС, что вполне выполнимо при общем сбросе нефелинсодержащих хвостов обогащения в пределах 80 тыс. т/год.

**Физико-механические и физико-химические свойства закладочных смесей в зависимости от содержания АПС**

Исходные компоненты	Составы и их характеристики			
	1	2	3	4
Цемент М 400, кг/м <sup>3</sup>	100	100	100	100
Хвосты обогащения, г/м <sup>3</sup>	200	190	180	170
Адсорбент, г/м <sup>3</sup>	-	10	20	30
Вода, г/м <sup>3</sup>	400	400	400	400
Песчаные фракции хвостов обогащения, г/м <sup>3</sup>	750	750	750	750
Предел напряжения сдвига смеси, Па	90	87	83	81
Прочность затвердевших образцов, МПа				
Через 28 суток	6,2	7,8	8,0	8,6
Через 60 суток	7,5	9,3	10,0	11,6
Содержание фтор-иона в воде отделения, мг/л	80	15	8	8

С целью выявления возможности многократного использования АПС проведены исследования по десорбции фтор-ионов. Десорбцию ионов фтора при использовании алюминиевых адсорбентов, а именно таковыми являются АПС, обычно производят растворами гидроксида натрия или сульфата алюминия. Кривая изменения сорбционной емкости АПС после циклов регенерации представлена на рис. 3. Исследования

показали, что после дефторизации, сорбционная емкость АПС падает в среднем на 12 %, после второй — на 20 % от первоначальной. После третьей еще на 15 %. Таким образом, возможное целесообразное количество циклов повторного использования отработанного АПС следует ограничивать тремя. Однако, в случае использования регенерированного АПС, появляется проблема утилизации жидких продуктов регенерации.

Одним из способов использования АПС (в том числе и отработанного) для снижения концентрации фтор-иона в шахтной воде является применение его в составе закладочной смеси. Степень отработки месторождений полезных ископаемых можно существенно повысить за счет закладки отработанного пространства самотвердеющими композициями (вяжущими). К закладочным смесям предъявляются следующие требования:

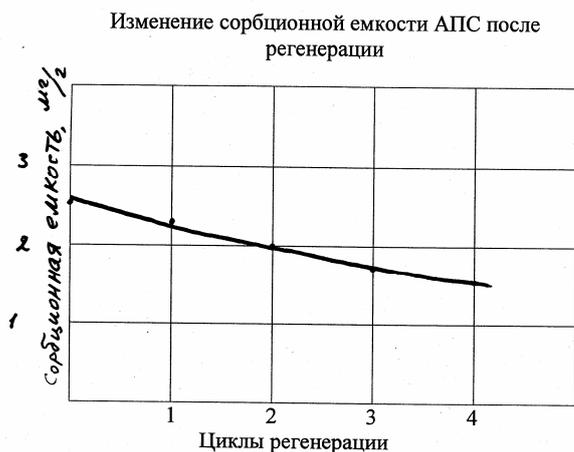


Рис. 3

низкая стоимость, недефицитность используемых для приготовления смеси материалов и их экологическая чистота, под которой понимается минимальное засоление шахтных вод компонентами закладочной смеси. Таким образом, при разработке состава закладочной смеси, целесообразно включать в него такие составляющие, которые могли бы связывать экологически опасные компоненты в малорастворимые соединения, либо разрушать их. Поэтому представляет интерес разработка закладочной смеси на основе портландцемента (существующая технология), которая содержала бы и ад-

сорбент для предотвращения перехода фтор-иона в воду отделения. Результаты лабораторных испытаний по введению АПС в состав закладочной смеси, приведенные в таблице, показали, что введение в состав твердеющей смеси АПС даже в количестве 0,6÷1,8 масс.% улучшает реологические свойства смеси, повышает предел прочности после твердения на 25 % и снижает почти в 10 раз содержание фтор-иона в воде отделения. Таким образом достигается тройной эффект, что указывает на перспективность данного способа использования АПС.

### **Коротко об авторах**

*Хелмицкий Н.Н.* – Московский государственный горный университет.



## **ДИССЕРТАЦИИ**

### **ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ**

<i>Автор</i>	<i>Название работы</i>	<i>Специальность</i>	<i>Ученая степень</i>
<b>ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ им. И.В. ТАНАЕВА</b>			
БЕЛОЗЕРОВА Татьяна Ивановна	Рекультивация золоотвалов тепловых электростанций в условиях Севера	25.00.36	к.т.н.

© М.И. Херсонский, А.Д. Десятов,

УДК 622.765

*М.И. Херсонский, А.Д. Десятов, С.Н. Карнаухов*

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ РАЗДЕЛЕНИЯ  
МЕДНО-МОЛИБДЕНОВО-ПИРИТНОГО ПРОДУКТА  
С ПРИМЕНЕНИЕМ ОРГАНИЧЕСКОГО  
ДЕПРЕССОРА НА ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ  
ФАБРИКЕ КОМБИНАТА "ЭРДЭНЭТ"**

Семинар № 24

**П**роектная технология флотации медно-молибденовых руд на обогатительной фабрике "КОО Эрдэнэт" включала в себя получение коллективного медно-молибденово-пиритного концентрата, выделение из него молибдена и последующую флотацию меди из хвостов молибденовой флотации. Депрессию сульфидов меди и пирита в молибденовой флотации осуществляли путем обработки коллективного концентрата острым паром в окислительной среде. Несмотря на технологическую эффективность этого способа разделения для руд с преобладанием вторичных сульфидов меди, он был чрезвычайно энергоемким. Ежегодно комбинатом на эту операцию расходовалось более 3 млн. долларов США [1]. Кроме того, увеличение доли первичных сульфидов свыше 35 %, по мере отработки карьера, приводило к увеличению затрат на тепловую обработку вследствие снижения эффективности депрессии первичных сульфидов меди.

В настоящее время обогатительная фабрика комбината "Эрдэнэт" работает по "беспропарочной технологии" с получением медного концентрата камерным продуктом. Технологическая схема флотации включает: коллективную флотацию с получением "чернового" медно-молибденово-пиритного концентрата,

медно-молибденовую флотацию при депрессии пирита известью и разделение полученного медно-молибденового концентрата, кондиционного по меди, с применением сернистого натрия. Несмотря на очевидную экономическую и технологическую эффективность новой технологии перевод фабрики на нее привел к снижению извлечения молибдена. При этом основные потери молибдена обусловлены депрессирующим действием извести в медно-молибденовой флотации. Потери молибдена с пиритными хвостами в этой операции составляют около 30 %, а абсолютные потери - около 15 %. Повышенные доли первичных сульфидов меди по мере отработки месторождения "Эрдэнэтийн Овоо" и увеличение, в связи с этим, расхода извести для поддержания необходимого качества концентрата, делает актуальной разработку более эффективной схемы и реагентного режима разделения "черновых" концентратов.

Одним из возможных путей сокращения потерь молибдена является выделение его, при депрессии минералов меди и пирита, до операции доводки коллективного концентрата известью. Применение с этой целью в качестве депрессора сернистого натрия, учитывая его высокий удельный расход (8-12 кг/т питания), экономически нецелесообразно.

но. Кроме того, как показали проведенные исследования, при применении сернистого натрия возникают трудности с получением медного концентрата (из хвостов молибденовой флотации) заданного качества. Исходя из зарубежного и отечественного опыта применения низкомолекулярных органических депрессоров, представлялось перспективным использование этого класса реагентов в операции разделения медно-молибденово-пиритных концентратов на обогатительной фаб-рике комбината "Эрдэнэт". Применение органических депрессоров позволяет проводить разделение медно-молибденовых концентратов без подогрева пульпы и, во многих случаях, без предварительной десорбции собирателя, часто обеспечивая и более высокие технологические показатели. Расход реагентов этого класса, в сравнении с неорганическими депрессорами, в 5-10 раз меньше и составляет в среднем 0,045-1,5 кг/т концентрата [2].

В институте "Гинцветмет" в результате проведенных поисковых исследований разработан низкомолекулярный органический депрессор сульфидов меди и пирита – реагент МФТК и на его основе технология разделения коллективного медно-молибденового и медно-молибденово-пиритного концентратов [3]. МФТК относится к классу тионокарбаматов, экологически безопасен, хорошо растворяется в воде. Производство реагента освоено в промышленном масштабе. Длительное применение реагента на Балхашской обогатительной фабрике при разделении медно-молибденовых и медно-молибденово-пиритных концентратов показало, что расход МФТК составляет 100-150 г/т питания. Наиболее благоприятные условия депрессии минералов меди и пирита

соответствуют области рН 9,5-10. При рН выше 11,5 наблюдается активация сульфидов. Существенным фактором, оказывающим влияние на эффективность депрессии, является продолжительность и интенсивность перемешивания МФТК с пульпой. Технология разделения коллективного медно-молибденово-пиритного концентрата включает следующие основные операции: флотацию молибденита при депрессии сульфидов меди и пирита МФТК; доводку пенного продукта молибденовой флотации сернистым натрием; флотацию минералов меди из хвостов молибденовой флотации в известковой среде с применением собирателя.

Отработка реагентного режима разделения коллективного медно-молибденово-пиритного концентрата проводилась на фабричных продуктах, полученных при флотации руды на обогатительной фабрике комбината "Эрдэнэт". В цикле молибденовой флотации определен расход МФТК, расход дизтоплива, необходимое время перемешивания депрессора с пульпой. Исследована кинетика флотации молибдена. В цикле медной флотации определен необходимый расход извести и собирателя.

Установлено, что эффективная депрессия сульфидов меди и пирита наблюдается при расходе МФТК равном 50-100 г/т. При этом выход пенного продукта молибденовой флотации составляет 8-15 %, а извлечение молибдена соответственно 80-90 % (рис. 1).

Увеличение продолжительности перемешивания пульпы с МФТК с 5 до 20 минут позволяет снизить выход пенного продукта и повысить селек-

тивность молибденовой флотации (табл. 1).

Таблица 1  
*Зависимость технологических показателей молибденовой флотации от продолжительности перемешивания с МФТК*

Продукт	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %			ε <sub>мо</sub> γ <sub>мо</sub>	Время перемешивания
		Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe		
Mo продукт	12,10	21,62	1,83	18,56	16,4	84,8	9,5	7,0	5 мин.
хвосты	87,90	15,13	0,045	24,25	83,6	15,2	90,5		
исх. к-т	100,00	15,92	0,26	23,56	100,0	100,0	100,0		
Mo продукт	10,09	20,97	2,18	17,67	13,6	83,3	7,4	8,3	10 мин.
хвосты	89,91	14,96	0,049	24,83	86,4	16,7	92,6		
исх. к-т	100,00	15,57	0,26	24,11	100,0	100,0	100,0		
Mo продукт	8,80	18,78	2,33	16,64	10,6	80,1	6,2	9,1	15 мин.
хвосты	91,20	15,26	0,056	24,35	89,4	19,9	93,8		
исх. к-т	100,00	15,57	0,26	23,67	100,0	100,0	100,0		
Mo продукт	8,45	18,56	2,41	17,15	10,2	79,6	6,1	9,4	20 мин.
хвосты	91,55	15,11	0,057	24,36	89,8	20,4	93,9		
исх. к-т	100,00	15,40	0,26	23,75	100,0	100,0	100,0		

Таблица 2  
*Зависимость технологических показателей медной флотации от остаточной концентрации извести*

Продукт	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %			CaO, мг/л (ост.)
		Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	
Cu к-т	78,8	19,16	0,123	31,81	99,0	91,0	91,9	300
Pu продукт	21,2	0,75	0,045	10,47	1,0	9,0	8,1	
хв. Mo фл.	100,0	15,26	0,106	27,29	100,0	100,0	100,0	
Cu к-т	71,3	21,43	0,118	29,79	98,7	89,1	80,7	500
Pu продукт	28,7	0,71	0,036	17,69	1,3	10,9	19,3	
хв. Mo фл.	100,0	15,48	0,094	26,32	100,0	100,0	100,0	
Cu к-т	63,1	23,78	0,123	28,24	98,3	85,7	66,7	800
Pu продукт	36,9	0,72	0,035	24,11	1,7	14,3	33,3	
хв. Mo фл.	100,0	15,27	0,091	26,72	100,0	100,0	100,0	
Cu к-т	61,0	24,48	0,120	28,17	97,9	83,2	65,4	1000
Pu продукт	39,0	0,84	0,038	23,29	2,1	16,8	34,6	
хв. Mo фл.	100,0	15,26	0,088	26,27	100,0	100,0	100,0	

При селекции с применением МФТК, в отличие от сернистого натрия, депрессия сульфидов меди и пирита значи-

тельно устойчивее, что следует из кривых кинетики молибденовой флотации (рис. 2). Это стабилизирует

Таблица 3  
Зависимость технологических показателей медной флотации от времени измельчения

Продукт	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %			Время измельч., мин.
		Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	
Си к-т	39,8	29,00	0,075	25,15	98,1	48,8	40,8	0
Ру продукт	60,2	0,38	0,052	24,08	1,9	51,2	59,2	
хв. Мо фл.	100,0	11,77	0,061	24,51	100,0	100,0	100,0	
Си к-т	36,5	30,80	0,086	24,68	97,0	52,3	37,1	5
Ру продукт	63,5	0,54	0,045	24,00	3,0	47,7	62,8	
хв. Мо фл.	100,0	11,58	0,060	24,25	100,0	100,0	100,0	
Си к-т	33,5	31,80	0,095	24,50	96,7	53,9	33,4	10
Ру продукт	66,5	0,55	0,041	24,63	3,3	46,1	66,6	
хв. Мо фл.	100,0	11,02	0,059	24,59	100,0	100,0	100,0	

Таблица 4  
Зависимость технологических показателей медной флотации от расхода собирателя

Продукт	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %			Расход собирателя, г/т
		Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	
Си к-т	36,2	27,64	0,138	30,62	70,0	69,7	35,4	ВК-901-0
Ру продукт	63,8	6,72	0,034	31,72	30,0	30,3	64,6	
хв. Мо фл.	100,0	14,29	0,072	31,32	100,0	100,0	100,0	
Си к-т	51,2	27,21	0,110	27,86	97,6	75,7	46,2	ВК-901-50
Ру продукт	48,8	0,69	0,037	34,09	2,4	24,3	53,8	
хв. Мо фл.	100,0	14,27	0,074	30,90	100,0	100,0	100,0	
Си к-т	55,9	24,91	0,108	28,98	97,8	80,6	53,2	ВК-901-100
Ру продукт	44,1	0,70	0,033	32,37	2,2	19,4	46,8	
хв. Мо фл.	100,0	14,23	0,075	30,47	100,0	100,0	100,0	
Си к-т	67,2	21,79	0,095	30,36	98,8	83,3	65,6	ВК-901-200
Ру продукт	32,8	0,53	0,039	32,65	1,2	16,7	34,4	
хв. Мо фл.	100,0	14,82	0,077	31,11	100,0	100,0	100,0	

процесс, упрощает его ведение и исключает необходимость дополнительной подачи депрессора по фронту флотации. По результатам проведенных исследований рекомендован следующий режим молибденовой флотации: расход МФТК - 100

г/т, дизельного топлива - 200 г/т, вспенивателя (МИБК) - 20-40 г/т, продолжительность перемешивания с МФТК - 15-20 минут.

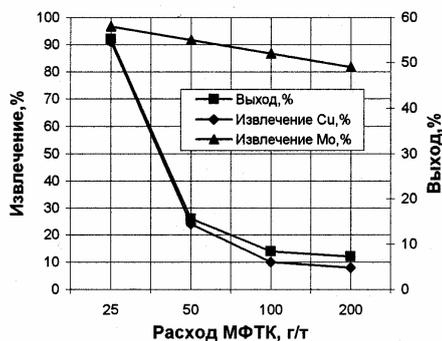


Рис. 1. Зависимость показателей молибденовой флотации от расхода МФТК

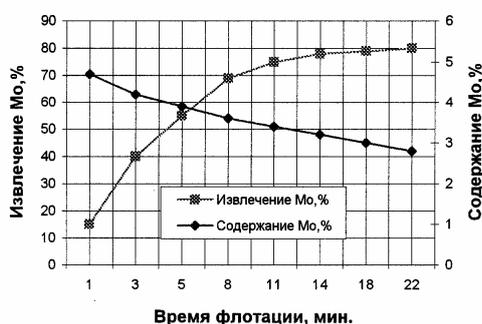


Рис. 2. Кинетика молибденовой флотации

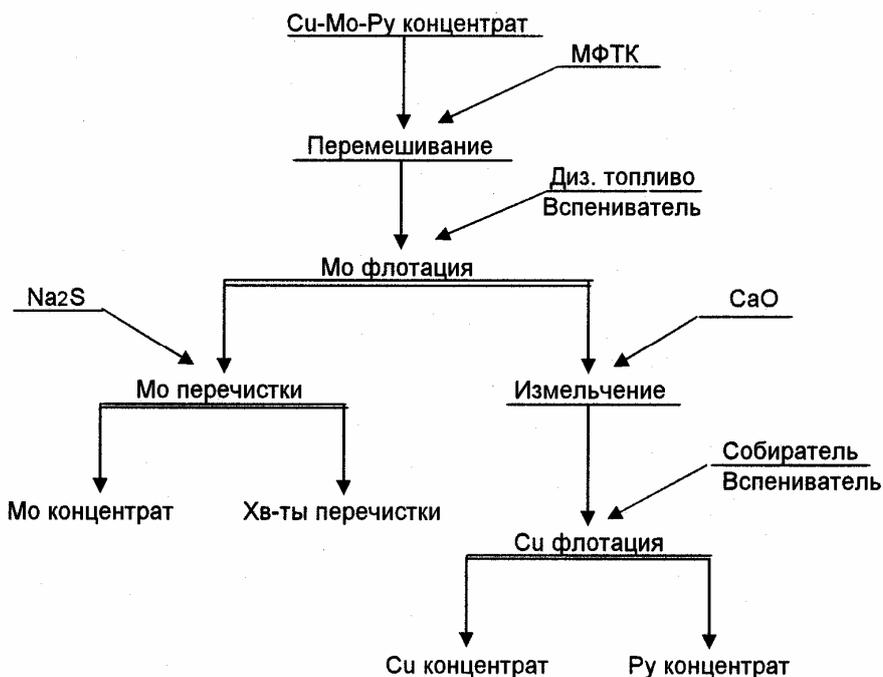


Рис. 3. Схема и реагентный режим проведения флотационных опытов

В условиях рекомендуемого технологического режима молибденовой флотации проведены исследования

по определению оптимальных параметров медной флотации. Показатели медной флотации в значительной сте-

пени зависят от щелочности пульпы (расхода извести) и расхода собирателя в этой операции. Влияние остаточной концентрации извести на показатели медной флотации отражено в табл. 2.

Как следует из приведенных результатов, флотуемость сульфидов восстанавливается уже при концентрации СаО - 300 мг/л. Увеличение остаточной концентрации извести до 800-1000 мг/л, также как и доизмельчение питания медной флотации (табл. 3), позволяет повысить качество медного концентрата. При этом расход собирателя (ВК-901В) в этой операции, для поддержания извлечения меди на уровне 97-98 %, должен составлять около 50 г/т (табл. 4). Увеличение расхода собирателя приво-

дит к снижению качества медного концентрата.

На основании результатов проведенных исследований рекомендована схема и реагентный режим разделения коллективного медно-молибденово-ново-пиритного концентрата с применением подавителя МФТК (рис. 3).

Сравнение показателей флотационных опытов по разработанному и фабричному режимам показало возможность повышения извлечения молибдена в концентрат основной молибденовой флотации с применением МФТК не менее чем на 10 % от операции, или на 4-5 % от руды. При условии содержания молибдена в руде на уровне 0,02 %, ожидаемый экономический эффект на 1 млн. переработанной руды составит около 200 тыс. долларов США.

---

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ганбаатар З., Гээзэгт Ш., Сатаев И.Ш. Горный журнал. - 2003. - N 2. - С. 42-46.

2. Nagaray D.R., Wang S.S., Avotins P.V. and Dowling E. Structure-activity relationships for copper depressants // Trans. Inst. Min. Metall., 95, March, 1986.

3. Десятов А.М., Щербаков В.А., Херсонский М.И., Городецкая Л.А. Разделение медно-молибденово-пиритных концентратов с применением депрессора МФТК-Э // Цветные металлы. - 1988. - N 4. - С. 97-99.

#### Коротко об авторах

Херсонский М.И., Десятов А.Д. – ФГУП "Институт "ГИНЦВЕТМЕТ",  
Карнаухов С.Н. – КОО "Эрдэнэт".



© В.Д. Самыгин, Л.О. Филиппов,  
В.В. Панин, Н.Ю. Стенин,  
Ю.В. Рогачёв, 2006

УДК 622.765

*В.Д. Самыгин, Л.О. Филиппов, В.В. Панин,  
Н.Ю. Стенин, Ю.В. Рогачёв*

**ПРИМЕНЕНИЕ ПНЕВМАТИЧЕСКОЙ  
ФЛОТАЦИОННОЙ МАШИНЫ ТИПА «РЕАКТОР-  
СЕПАРАТОР» ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ  
СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ  
И ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ**

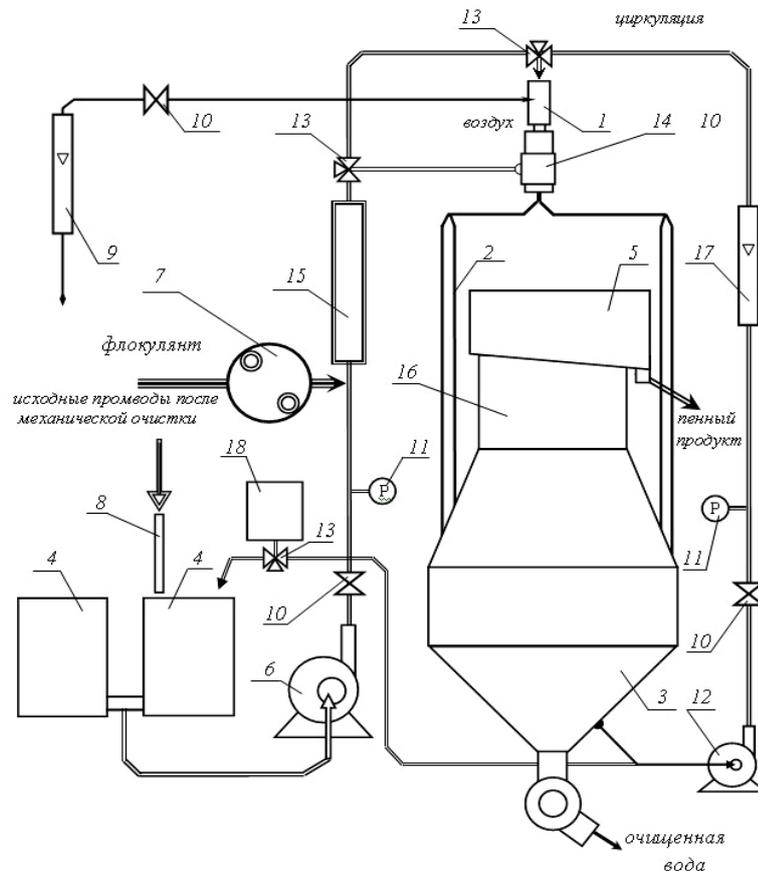
Семинар № 24

**Н**ефтепродукты являются широко распространённым и опасным источником загрязнения промышленных сточных вод. Очистка сточных вод от нефтепродуктов и взвешенных веществ на нефтеперерабатывающих заводах осуществляется, как правило, в напорных флотомашинах с применением коагулянтов и синтетических флокулянтов. Содержание нефтепродуктов при флотационной очистке снижается с  $500 \text{ мг/дм}^3$  и менее до  $10\div 30 \text{ мг/дм}^3$ . Применяемая реагентная подготовка в схеме флотационной очистки исключает непосредственное насыщение воды воздухом из-за разрушения в процессе газонасыщения формирующихся хлопьев и агрегатов частиц. Повышение степени флотационной очистки возможно посредством создания условий, в которых образующиеся флокулы не разрушаются, и применением многокаскадных флотационных схем, где очищенная вода проходит через последовательно соединённые флотаторы. Данные условия реализуются при использовании пневматических флотационных машин ново-

го поколения типа реактор-сепаратор (РС).

Реактор-сепаратор (РС) относится к пневматическим флотационным машинам нового поколения. РС имеют объём от  $2,0$  до  $1000 \text{ м}^3$ , а их производительность составляет от  $10$  до  $5000 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Основное отличие РС от обычных флотомашин состоит в выполнении принципа пространственного разделения характерных зон, в каждой из которых создаются оптимальные для протекающих в них субпроцессов гидродинамические условия [1]. Так, в РС выделены зоны дробления воздуха в аэраторе, закрепления частиц на пузырьках в реакторе, всплывания флотокомплексов и их разгрузки в сепараторе. В обычных флотомашинах имеется лишь две пространственно разделённые зоны.

В Московском государственном институте стали и сплавов разработана конструкция флотомшины реактор-сепаратора для эффективной очистки сточных вод от органических соединений и взвешенных частиц, отличающаяся от зарубежных аналогов системой распределения потоков, позволяющей



**Рис. 1. Схема установки с реактором-сепаратором для водоочистки:** 1 – аэратор; 2 – четырёхтрубный реактор; 3 – сепаратор; 4 – регулирующие ёмкости; 5 – пенный жёлоб; 6 – насос центробежный; 7 – насос перистальтический; 8 – питающий шланг; 9 – ротаметр; 10 – регулировочный кран; 11 – манометр; 12 – циркуляционный насос; 13 – трёхходовой кран; 14 – тройник-смеситель; 15 – камера хлопьеобразования; 16 – пеноотстойник; 17 – ротаметр; 18 – ёмкость с пенообразователем

создать оптимальный гидродинамический режим флотации и достичь высоких технологических показателей [2]. На VI международном салоне промышленной собственности «Архимед» разработка награждена серебряной медалью. Установка РС МИСиС имеет ещё две дополнительные обособленные зоны (флокулообразования и отстаивания пены), что позволило дополнительно повысить технологические показатели процесса очистки.

Создана лабораторная установка для очистки сточных вод с РС объёмом 90

дм<sup>3</sup> и проведены исследования параметров и режимов флотационной водоочистки от нефтепродуктов и взвешенных веществ [3, 4]. Испытания проводились на ОАО «Московский НПЗ», объектом для исследований служили промстоки II системы промышленной канализации сточных вод, прошедшие механическую очистку на отстойных сооружениях завода.

В конструкции РС, использованной при испытаниях, присутствует шесть пространственно разделённых зон, в каждой из которых в оптимальном гидро-

динамическом режиме происходит преимущественно только один процесс (рис. 1). Обработка реагентом и образование флокул происходит в камере флокулообразования 15, эжекция и дробление воздуха на пузырьки осуществляется в аэраторе 1, контакт частиц с пузырьками происходит в реакторах 2, разделение сфлотированных частиц и очищенной воды – в сепараторе 3, отстаивание пены – в пеноотстойнике 16. Степень турбулентности, определённая по значению критерия Рейнольдса, в аэраторе максимальна – до  $10^5$ , в пеноотстойнике минимальна – до 50, в сепараторе и камере флокулообразования степень турбулентности ближе к минимальной –  $10^3$ , в смесителе и в реакторе имеет среднее значение –  $10^3 - 10^4$ .

Флотация может происходить в двух принципиально различных режимах, когда образующиеся флокулы проходят через аэратор или минуя его. В первом случае флотация осуществляется в прямоточном режиме, во втором – в циркуляционном. При прямоточном режиме работы установки порядок соединения зон 15-1-2-3-16, при циркуляционном – 15-14-2-3-16. Смена режимов производится переключением трёхходовых кранов 13. Производительность установки от 0,36 м<sup>3</sup>/ч до 1,3 м<sup>3</sup>/ч по воде регулировалась краном 10, установленным на выходе насоса 6, контролировалась по давлению на манометре 11 и периодически измерялась по времени наполнения мерного цилиндра. Расход воздуха измерялся воздушным ротаметром 9. Пенный продукт разгружался в пенный жёлоб 5. При работе РС в циркуляционном режиме часть очищенной воды самотёком подавалась в насос 12, а из него – в аэратор 1. Расход циркулирующей воды измерялся ротаметром 17.

В качестве флокулянта для очистки нефтесодержащих сточных вод исполь-

зовался реагент «Праестол 852 ВС». Флокулянт приготавливался по методике, рекомендуемой фирмой «Degussa», и подавался с расходом 5 г/м<sup>3</sup> перистальтическим насосом 7 в виде рабочего раствора с концентрацией 0,01 % непосредственно в напорную магистраль на выход насоса 7. Пенообразователь Т-80 применялся в количестве 2,5 мг/дм<sup>3</sup> в виде 10 % раствора и подавался в прямоточном режиме в ёмкость 4 и в циркуляционном режиме на вход насоса 12.

Для определения параметров и показателей водоочистки использовались представленные ниже формулы. Степень очистки вычислялась как извлечение нефтепродуктов в пену:

$$E = 100\% - \frac{C_k}{C_u} \times 100\%, \quad (1)$$

где  $C_k$ ,  $C_u$  – концентрации нефтепродуктов в последней стадии флотации и в исходной воде, мг/дм<sup>3</sup>.

Производительность одного реактора по воде  $W_p$  вычисляется как доля общего потока, идущего в сепаратор:

$$W_p = \frac{W_o}{n}, \quad (2)$$

где  $n$  – число реакторов.

Общая производительность установки  $W_o$  равна сумме потоков воды  $W_{\text{воды}}$  и воздуха  $W_{\text{возд}}$  (в дм<sup>3</sup>/с), идущих в сепаратор:

$$W_o = W_{\text{воды}} + W_{\text{возд}}. \quad (3)$$

Газосодержание  $\Gamma$  определяется как объёмная доля воздуха в воде, поступающей в сепаратор:

$$\Gamma = \frac{W_{\text{возд}}}{W_o} \times 100\%, \quad (4)$$

Скорости потоков определяются с учётом воздуха по общей формуле:

$$v_i = \frac{W_i}{1000 * S_i}, \quad (5)$$

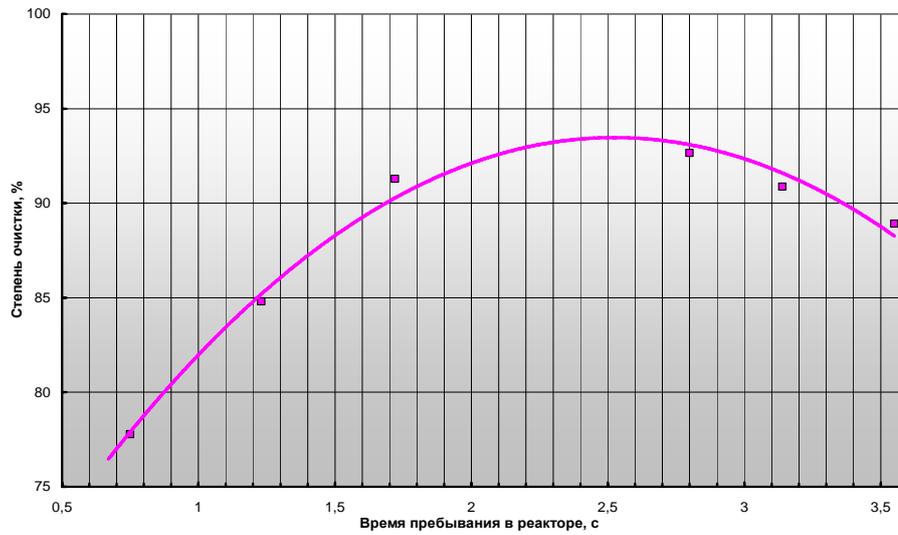


Рис. 2. Влияние времени пребывания в реакторе на степень очистки от нефтепродуктов

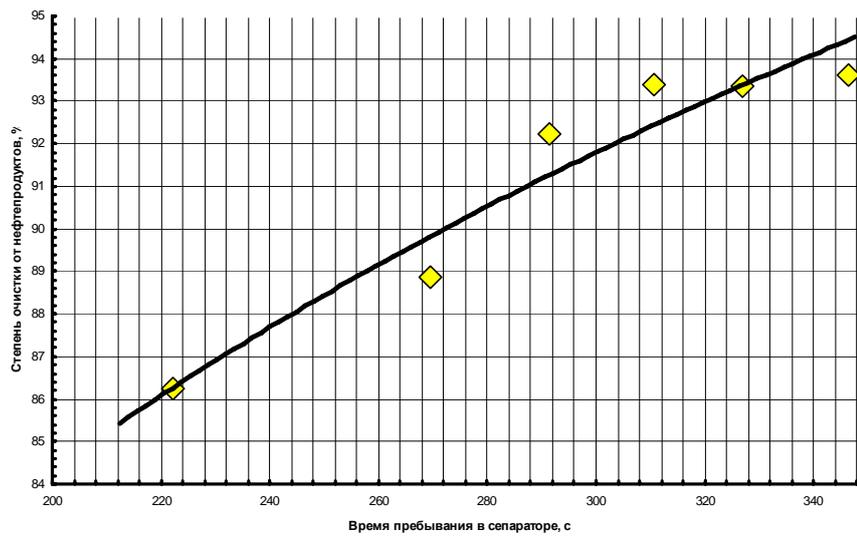
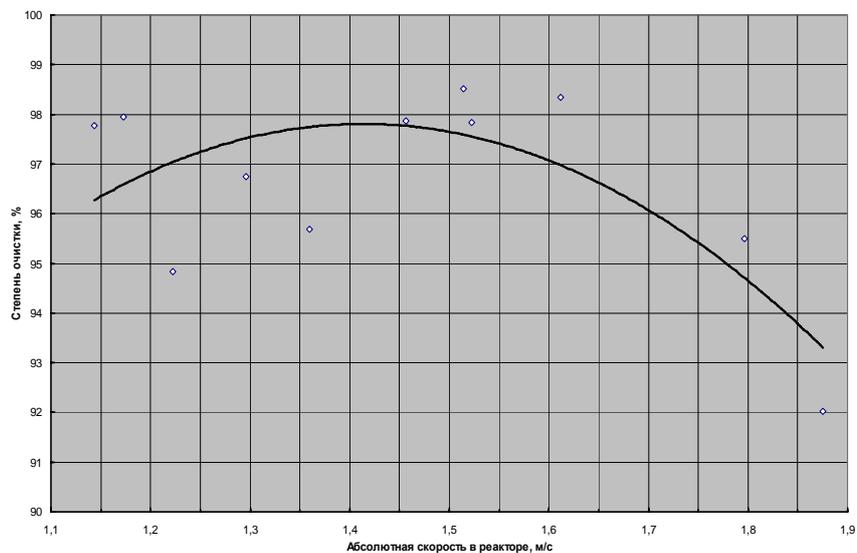


Рис. 3. Влияние времени пребывания в сепараторе на степень очистки от нефтепродуктов

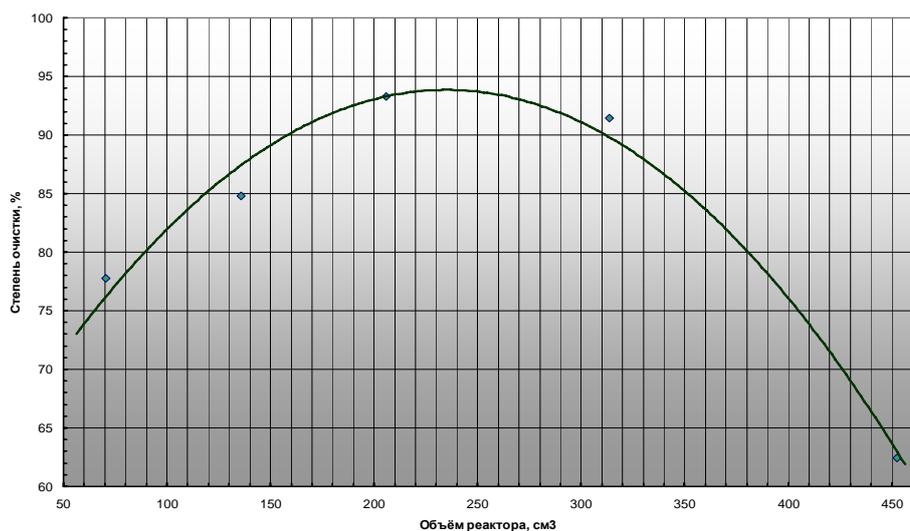
где  $V_i$  – скорость потока, м/с;  $W_i$  – суммарная производительность воды и воздуха на  $i$  участке,  $\text{дм}^3/\text{с}$ ;  $S_i$  – площадь поперечного сечения участка, где рассчитывается скорость,  $\text{м}^2$ .

Время пребывания рассчитывается по формуле:

$$t_i = \frac{V_i}{W_i}, \quad (6)$$



**Рис. 4. Зависимость степени очистки от скорости двухфазного потока в реакторе**



**Рис. 5. Зависимость степени очистки от объёма реактора**

где  $V_i$  – объём участка, реактора или сепаратора,  $\text{дм}^3$ , равный  $L \times S_i$ ,  $L$  – длина реактора, м.

По содержанию нефтепродуктов в очищенной воде доверительный интервал в опытах составил  $\pm 0,72 \text{ мг/дм}^3$ .

В заводских условиях изучено влияние на степень очистки сточных вод II системы ОАО «Московский НПЗ» от нефтепродуктов времени пребывания в реакторе и сепараторе (рис. 2 и 3), скорости движения потоков в реакторе и объёма реакторов (рис. 4 и 5), газосо-

держания (рис. 6), распределения потоков по реакторам (рис. 7 и 8) и влияние типа схемы на степень очистки от нефтепродуктов и взвешенных веществ.

Обобщающими параметрами, определяющими степень очистки, являются время пребывания и скорость движения водовоздушного потока в реакторах и сепараторе. В соответствии с расчётными формулами (1)-(6) время пребывания в реакторе зависит от производительности установки, диаметра, длины и числа реакторов.

Последовательное расположение зон в реакторе-сепараторе и, соответственно, разделение основных этапов флотации качественно изменяет закономерности флотационного процесса [5]. Зависимости степени очистки от времени пребывания в реакторе (рис. 2), от скорости двухфазного потока (рис. 4) и от объёма реактора (рис. 5) носят экстремальный характер. В других конструкциях флотомашин степень очистки с увеличением времени возрастает по экспоненциальной зависимости [6, 7].

Эффективность флотационной очистки зависит от количества и размеров пузырьков воздуха. Частота соударений и прилипания увеличивается при уменьшении размеров пузырьков до 20÷50 мкм. Такие размеры пузырьков образуются при напорной флотации и электрофлотации. В колонных противоточных флотомашинках оптимальный диаметр пузырьков ограничен размером 200÷400 мкм, так как пузырьки меньшего размера увлекаются потоком пульпы в хвосты [6, 7]. В реакторе флотомашинки типа РС потоки воздуха и воды движутся в одном направлении, поэтому минимальный размер пузырьков не ограничен. В объёме сепаратора при отсутствии процесса коалесценции пузырьков, как и при противоточной колонной флотации, возникают затрудне-

ния с отделением газовой фазы в пену. Из экспериментальных данных, представленных на рис. 3, следует, при уменьшении времени пребывания в сепараторе на 1 минуту извлечение нефтепродуктов падает на 4,8 %.

Наличие критической длины реактора и оптимальной скорости движения потока в реакторах определяет существование значения оптимального объёма реактора (рис. 5).

Эффективность очистки в значительной степени зависит от газосодержания (рис. 6), величина которого определяет число и размеры образующихся пузырьков в аэраторе, интенсивность процессов соударения и вероятность прилипания, а также скорость процессов укрупнения пузырьков в сепараторе.

Параметры реакторов, сепаратора и режимы флотации при условии соблюдения всех оптимальных и критических значений флотационной водоочистки вычисляются по формулам (1)-(6). Постоянное время флотации в каждом реакторе при повышении производительности обеспечивается увеличением числа реакторов. На рис. 8 и 9 приведены зависимости концентрации нефтепродуктов после II стадии флотации и производительности установки от числа реакторов. Экспериментальные данные показывают, что при увеличении числа реакторов и, соответственно, производительности качество водоочистки остаётся на высоком уровне – содержание нефтепродуктов не превышает 4,1 мг/дм<sup>3</sup>. Одновременно, увеличение производительности приводит к уменьшению времени пребывания в сепараторе и, как следствие, к ухудшению степени очистки. Следовательно, с увеличением числа реакторов необходимо увеличивать объём сепаратора. Производительность и объём сепаратора в зависи-

*Зависимость оптимальной производительности и объема сепаратора от числа реакторов*

Число реакторов, $n$	Общая производительность $W_o, \text{м}^3/\text{ч.}$	Производительность по воде $W_w, \text{м}^3/\text{ч.}$	Объем сепаратора $V_c, \text{м}^3$
1	0,33	0,28	0,028
2	0,66	0,56	0,056
3	0,99	0,84	0,084
4	1,32	1,12	0,112

мости от числа реакторов представлены в таблице.

Одним из преимуществ новой конструкции реактора-сепаратора является малый объем пенного продукта. В РС предусмотрена зона для отстаивания пены в течение от 3÷5 до 10÷15 минут, после чего значительно обезвоженный пенный продукт импульсно снимается. При этом выход пены не превышает 1 %, а степень концентрации нефтепродуктов в среднем составляет 35 раз. При флотации в напорных флотаторах выход пенного продукта обычно равен 5÷10 %. При использовании РС для флотационной очистки на утилизацию с пеной поступает в среднем в 8 раз меньше шламов, чем после других флотаторов.

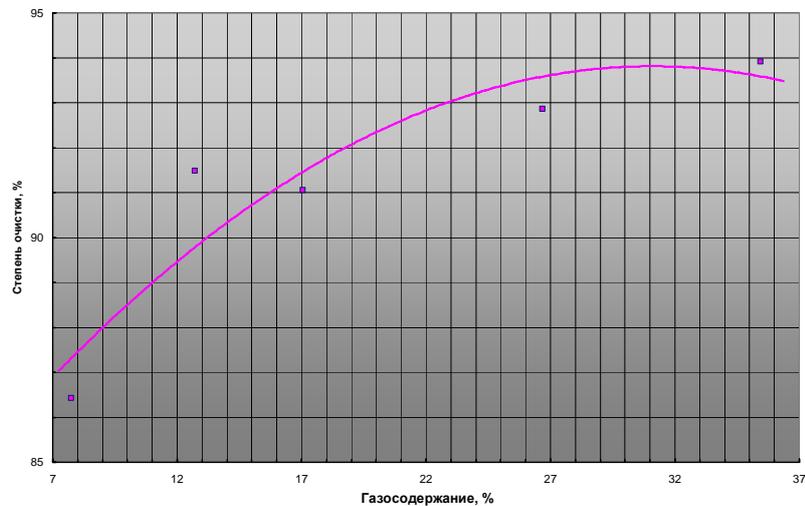
Зависимости содержания примесей в очищенной воде от исходного содержания имеют два характерных участка: на первом участке изменение остаточной концентрации не превышает ошибку опыта, а на втором – происходит ее резкий рост (рис. 9 и 10). Граничной концентрацией для нефтепродуктов является  $100 \text{ мг/дм}^3$ , для взвешенных веществ –  $1000 \text{ мг/дм}^3$ . При высоком содержании примесей в воде, поступающей на очистку (на зависимости второй участок) одной стадии флотации по прямоточной схеме недостаточно.

Недостатком прямоточной схемы является разрушение в аэраторе сформированных крупных, до 4 см в диаметре, флокул турбулентными пульсациями создаваемыми для дробления

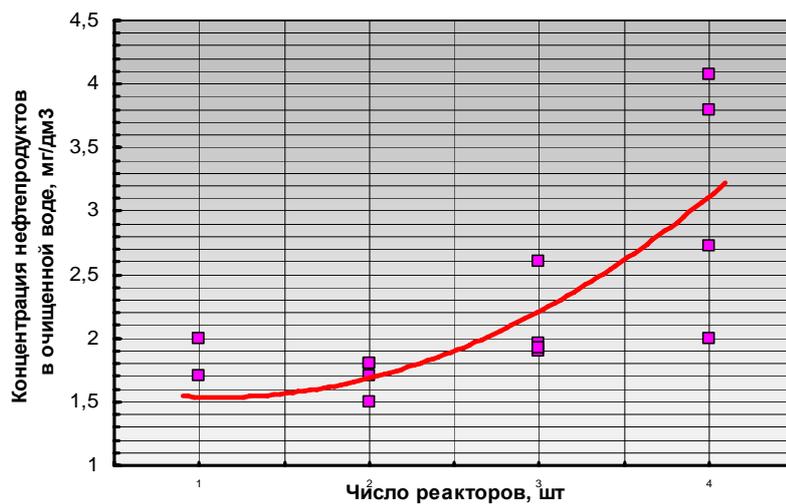
воздушной струи на мелкие пузырьки воздуха. Так как процесс разрушения флокул необратим, образуется большое количество мелких капель эмульсии нефтепродуктов и мелких частиц взвешенных веществ, скорость флотации которых очень низкая.

В циркуляционной схеме применяется косвенная аэрация флокулодержающего потока, когда в аэратор подается уже очищенная вода, не содержащая большого количества взвесей, чувствительных к сильной турбулентности. Водовоздушный поток из аэратора смешивается с флокулодержающим потоком в тройнике 14 (рис. 1) и далее в реакторах сохраненные флокuly флотируются. К недостаткам циркуляционной схемы относятся уменьшение работы разделения за счет смешения очищенных и исходных потоков воды, необходимость использования до-полнительного насоса, что приводит к усложнению схемы и повышению расхода электроэнергии. Схема с циркуляцией обеспечивает более высокое качество очистки, чем прямоточная (рис. 9, 10, 11 и 12), так как сохранение крупности флокул является более важным фактором, чем уменьшение работы разделения.

При использовании схемы очистки с циркуляцией качество очистки меньше зависит от состава исходной воды, содержание примесей в очищенной воде во всех режимах меньше, чем при применении прямоточной. Цирку-



*Рис. 6. Зависимость степени очистки от газосодержания в реакторах*



*Рис. 7. Зависимости концентрации нефтепродуктов в очищенной воде от числа работающих реакторов*

ляционная схема очистки позволяет при невысоком исходном содержании примесей получить концентрацию нефтепродуктов в очищенной воде ниже на  $2\div3$  мг/дм<sup>3</sup>, взвешенных веществ - на  $5\div10$  мг/дм<sup>3</sup>, чем прямоточная. При большом исходном содержании примесей разница концентраций

нефтепродуктов увеличивается до  $9\div12$  мг/дм<sup>3</sup>, взвешенных веществ до  $40\div50$  мг/дм<sup>3</sup>. Циркуляция потоков, как обратная связь, стабилизирует работу всей схемы. Степень очистки от нефтепродуктов и взвешенных веществ при использовании циркуляционной схемы на 8-10 % выше,

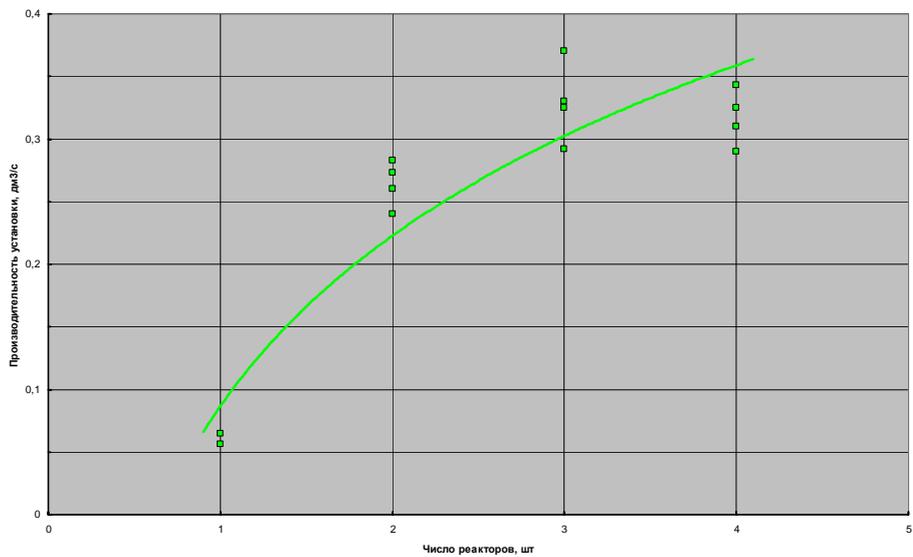


Рис. 8. Зависимость производительности установки от числа реакторов

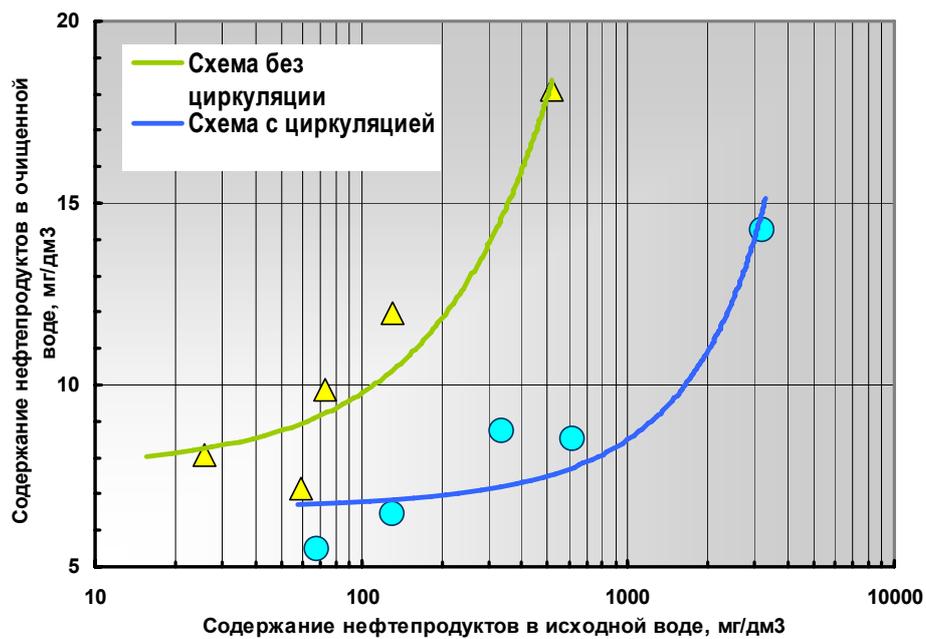


Рис. 9. Зависимость содержания нефтепродуктов в очищенной воде от содержания нефтепродуктов в поступающих на очистку промстоках

чем при работе по прямоточной схеме, и достигает 99,3 %

Флотационная схема водоочистки с применением реакторов-сепараторов

зависит от содержания нефтепродуктов и взвешенных веществ в сточных водах. При увеличении содержания примесей схема должна изменяться от



Рис. 10. Зависимость содержания взвешенных веществ в очищенной воде от их содержания в исходных потоках

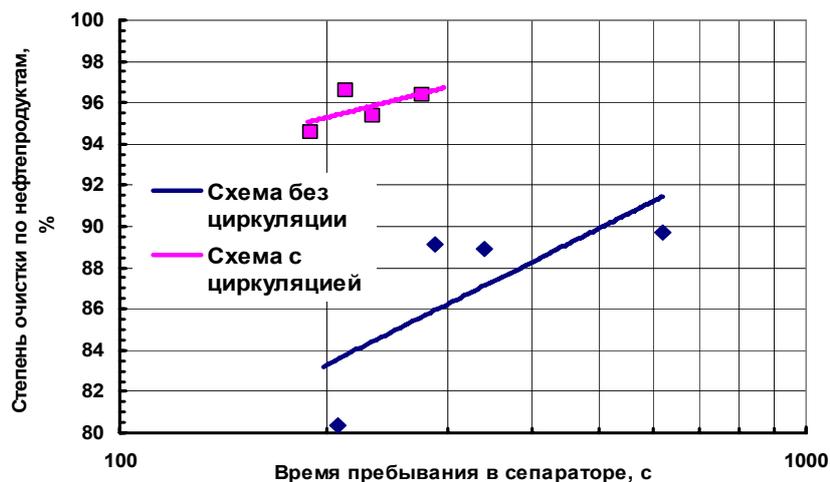


Рис. 11. Зависимость степени очистки от нефтепродуктов от времени пребывания в сепараторе для различных схем организации потоков

одностадийной проточной до двухстадийной

крупности флокул в циркуляционных схемах. Применение в

циркуляционной. Усложнение схемы флотации компенсируется улучшением качества очистки при больших содержаниях примесей за счёт сохранения

исследованиях двухстадийной схемы позволило снизить концентрацию нефтепродуктов с 2500 до 12,4 мг/дм<sup>3</sup>, при

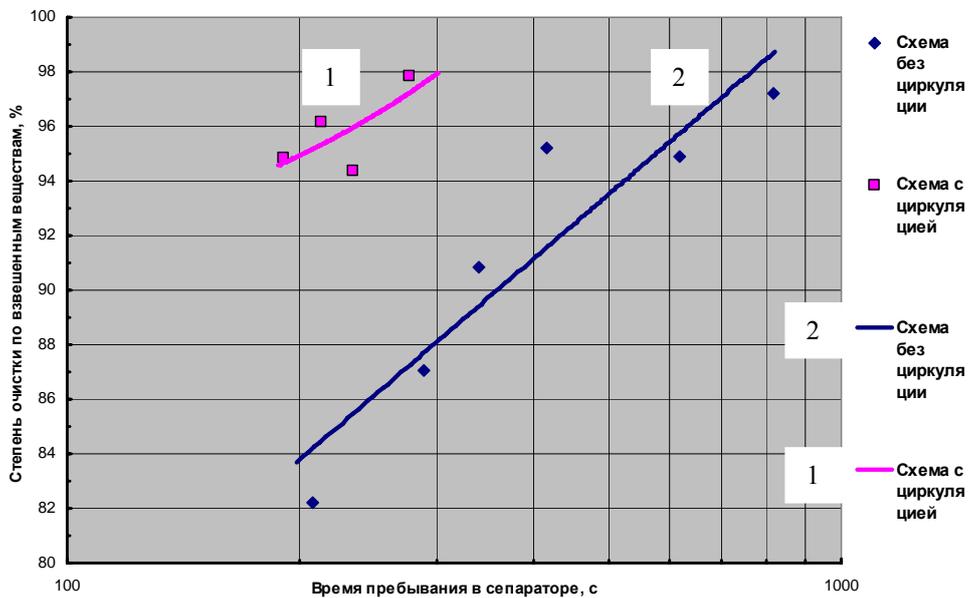


Рис. 12. Зависимость степени очистки от взвешенных веществ от времени пребывания в сепараторе для различных схем организации потоков

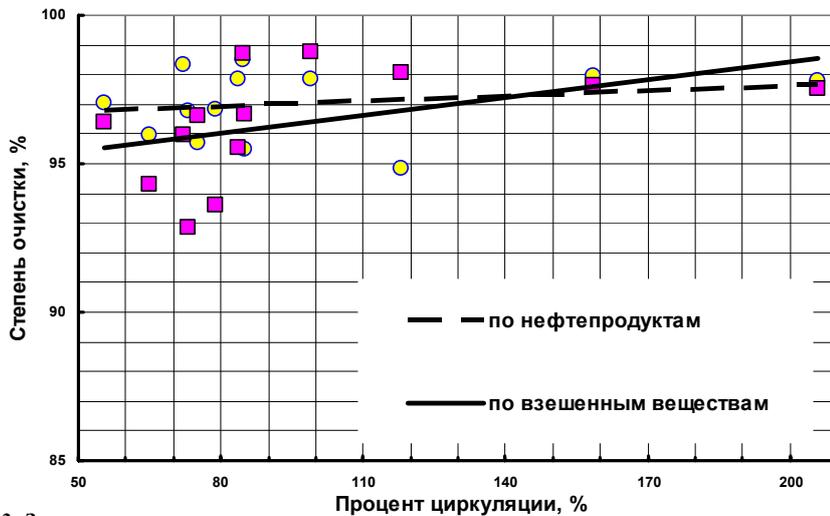


Рис. 13. Зависимость степени очистки промышленных стоков от циркуляции

флотации в две стадии по циркуляционной схеме – с 5400 до 14,3 мг/дм<sup>3</sup>.

В настоящее время на ОАО «Московский НПЗ» проводятся испытания автоматизированной опытно-промыш-

ленной флотационной установки производительностью до 12 м<sup>3</sup>/час,

включающей две стадии флотации в реакторах-сепараторах новой конструкции по схеме с циркуляцией для очистки

сточных вод от нефтепродуктов и твёрдых взвесей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патенты US 4,938,865, US 5,332,100, AU 7 6108/91, AU 8 3980/91
2. Патент РФ № 2214871 приоритет 17.12.2002, ноу-хау №75-009-2004 от 30.11.2004, ноу-хау №76-009-2004 от 30.11.2004.
3. Закономерности флотационной очистки сточных вод от нефтепродуктов и взвешенных веществ в реакторе-сепараторе /Самыгин В. Д., Филиппов Л. О., Панин В. В., Стенин Н. Ю./ - Материалы V конгресса обогатителей стран СНГ, том I. Москва, 2005. – с. 200-204.
4. Показатели флотационной очистки сточных вод от нефтепродуктов и взвешенных веществ при применении реактора-сепаратора /Самыгин В. Д., Филиппов Л. О., Панин В. В., Стенин Н. Ю., Рогачёв Ю. В./ - Материалы V конгресса обогатителей стран СНГ, том I. Москва, 2005. – с. 205-207.
5. Kanel J. S. et al. патент US 5,951,875 (1999)
6. Finch, J.A. Column Flotation: A Selected Review, Part IV – Novel Flotation Devices, Minerals Engineering, 1995.-Vol. 8.- №6.- pp. 587-602.
7. Манцев А.И. Очистка сточных вод флотацией. Киев, Будівельник, 1976. - 132 с.

#### Коротко об авторах

Самыгин В.Д., Филиппов Л.О., Панин В.В., Стенин Н.Ю., Рогачёв Ю.В. – Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет).



#### ДИССЕРТАЦИИ

##### ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ

Автор	Название работы	Специальность	Ученая степень
<b>САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ им. Г.В. ПЛЕХАНОВА</b>			
ГЛУШЕНКОВ Евгений Владимирович	Обоснование эффективных ресурсосберегающих технологических схем обработки склонных к самовозгоранию мощных крутых пластов угля	25.00.22	к.т.н.
ЗЫКОВ Денис	Геомеханическое обоснование устойчивости выработок в рыхлых рудах	25.00.20	к.т.н.

УДК 622.765

*Т.В. Недосекина, Т.А. Иванова, В.В. Степанова***ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕАГЕНТОВ-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ С ПЛАТИНОЙ В УСЛОВИЯХ ФЛОТАЦИИ**

Семинар № 24

**В** настоящее время существует проблема повышения извлечения МПГ из сульфидных медно-никелевых руд. Так как платиновые металлы извлекаются попутно с основными минералами, то часть благородных металлов теряются с отвальными хвостами, что связано с низкой флотиремостью минералов платиновой группы собирателями, используемыми в настоящее время в существующих технологиях, причем основные потери связаны с тонкими классами этих минералов. Для решения проблемы повышения извлечения МПГ нами предлагается использование селективных реагентов – собирателей для флотации и создание новых методов концентрирования платиноидов из тонкоизмельченных продуктов на основе использования аналитических реагентов-комплексобразователей.

Известно, что платиновые металлы имеют очень сильную тенденцию к образованию различных комплексов. Однако в аналитической химии концентрирование и определение платиновых металлов с серо- и азот – содержащими комплексобразователями, как правило, осуществляется в сильноокислых средах, либо в среде органических растворителей, поэтому сведения о возможности комплексобразования с ними в нейтральных и щелочных водных растворах не обнаружены.

Данная работа предполагает изучение свойств реагентов-комплексобразователей, содержащих функциональные группы селективные к платиноидам, в условиях флотации. Для оценки их собирательных свойств, была разработана методика, по которой мономинеральную, свободную от примесей разность пирротина обрабатывали водным раствором платинохлористоводородной кислоты (ПХВК –  $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ ), с целью адсорбции на поверхности пирротина катионов платины.

Раствор платинохлористоводородной кислоты при концентрации 1 мг катионов платины в 1 мл раствора является кислым ( $pH \approx 2,0$ ). При обработке минерала таким раствором происходит изменение его поверхностных, а, следовательно, и флотационных свойств. Чтобы этого не происходило  $pH$  раствора хлористоводородной платины повышали с помощью щелочи. Раствор, содержащий в 1 миллилитре 1 мг катионов платины ( $Pt^{+4}$ ), нейтрализовали 0,1 н раствором едкого натра до  $pH$  10-10,5. В щелочных растворах по литературным данным [1] постепенно образуются гидросокомплексы различного состава  $[Pt(OH)_5Cl]^{2-}$ ,  $[Pt(OH)_2Cl_4]^{2-}$ ,  $[Pt(OH)_4Cl_2]^{2-}$  или  $[Pt(OH)_6]^{2-}$ . Раствор выдерживали не менее суток, периодически контролируя его  $pH$  и, добавляя щелочь, если значение  $pH$  было ниже 10,0.

Подготовленным таким образом раствором ПХВК обрабатывали навески пирротина крупностью  $-0,16+0,063$  мкм перед флотацией. Параллельно проводились опыты без предварительной обработки поверхности минерала раствором ПХВК.

Для определения сорбции поверхности минерала использовали наиболее простой и доступный метод, в котором определение платины в растворе проводится при помощи хлорида олова [2]. Раствор, содержащий от 1–25 мг/л платины, помещают в колбу емкостью 100 мл, добавляют 10 мл концентрированной HCl и 20 мл 1 M SnCl<sub>2</sub> в 3,5 M HCl. Раствор разбавляют до метки водой, перемешивают и оставляют на 10 минут. Измеряют оптическую плотность при 403 нм по отношению к раствору холостого опыта. Закон Бера соблюдается вплоть до концентрации платины 30 мг/л. Окраска устойчива несколько суток. Относительная ошибка определения составляет 1%.

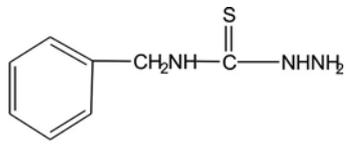
Таким образом, было определено, что на 1 грамме пирротина, после перемешивания его в течение 5 минут с 50 мл раствора ПХВК с концентрацией 20 мг/л, закрепляется 135 мг платины. Для определения прочности закрепления платины на поверхности пирротина, навеску минерала после обработки ПХВК перемешивали 3 минуты с 50 мл дистиллированной воды и определяли концентрацию платины в этой воде. Установлено, что платина прочно удерживается на поверхности минерала – в промывной воде обнаружено 3 мг платины. Флотация пирротина первоначально проводилась без собирателя с одним вспенивателем – метилизобутилкарбинолом (МИБК).

В результате было установлено, что адсорбция комплексных соединений четырехвалентной платины на поверхно-

сти пирротина вызывает снижение его флотируемости. Возможно, поверхность пирротина становится гидрофильной в связи с образованием в растворе гидроксокомплексов платины. В связи с этим взаимодействие реагентов-комплексобразователей и собирателей с адсорбированной на поверхности пирротина платиной оценивали по приросту извлечения, полученному при введении в процесс флотации различных реагентов, по сравнению с результатами, полученными при флотации с одним вспенивателем.

Для исследований использовали реагенты, которые были отобраны нами в ходе анализа литературных данных как наиболее эффективные и селективные комплексобразователи, которые, возможно, способны образовывать комплексные соединения с платиной в условиях флотационного обогащения. В таблице приведены химические формулы и краткая характеристика реагентов.

Результаты флотации пирротина с различными реагентами – комплексобразователями (при концентрации 10 мг/л) представлены на рис. 1. Из которого видно, что из всех 3-х реагентов только при использовании 2-(этилтио)-этиламина (ЭТЭА) прирост извлечения пирротина, активированного комплексом четырехвалентной платины оказался выше, чем прирост извлечения пирротина, не обработанного раствором платины. Причем прирост извлечения составил 8,5 %. При добавлении реагента формиатосульфата натрия (ронгалит) извлечение активированного и неактивированного пирротина повышается на 8,0 и 8,8 % соответственно. Реагент бензилтиосемикарбазид (БТСК) не проявил в данных условиях собирательные свойства, прирост извлечения активированного и неактивированного пирротина составил не более 2 %.

№ п/п	Название реагента	Формула	Свойства реагента	pH и условия образования соединений с платиной
1	4-Бензил-3-тиосемикарбазид (БТСК)	 М.в. 181,26	Белое крист. вещество, огр. раств. в гор. воде, обладает восстановительными свойствами	Образует два комплексных соединения с ионами Pt Pt:БТСК=1:1 (2,5-7,0) и Pt:БТСК=1:2 (3,6,-11)
2	2-(Этилтио)-этиламин (ЭТЭА)	М.в. 105,20 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Прозрачная, бесцв. жидкость, раств. в воде Обладает резким запахом	
3	Формиатосульфид натрия (ронголит)	$\text{NaHSO}_2 \cdot \text{HCHO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ М.в. 154	Белый порошок. Обладает сильными восстановительными свойствами	

Таким образом, можно сказать, что в данных условиях реагент ЭТЭА активнее образует комплексные соединения с четырехвалентной платиной, по сравнению с другими реагентами-комплексобразователями.

Платинохлористоводородная кислота, как и другие хлорокомплексы платины, обладает устойчивостью и кинетической инертностью, но реакции с ними можно ускорять с помощью восстановителей, например аскорбиновой кислоты или солей меди [3, 4].

Дальнейшие исследования были направлены на изучение образования комплексных соединений двухвалентной платины и их влияния на флотиремность минерала-носителя (пирротина). Перевод адсорбированной на минерале четырехвалентной платины в двухвалентное состояние, достигался при помощи введения аскорбиновой кислоты (АК), которая обладает восстановительными свойствами. Затем добавляли реагент-комплекс-образователь и вспениватель, после чего проводили флотацию. Результаты этой серии опытов оформлены в виде диаграммы, представленной на

рис. 2. Максимальное извлечение в данном опыте получено с ронгалитом, однако известно, что этот комплексобразователь так же, как и аскорбиновая кислота обладает восстановительными свойствами. Поэтому прирост извлечения активированного платиной пирротина, при использовании данного реагента, по сравнению с БТСК и ЭТЭА, может быть связан с переходом четырехвалентной платины в «0» - валентное состояние при совместном воздействии аскорбиновой кислоты и ронгалита.

Было изучено также влияние концентрации восстановителя на процесс образования комплексных соединений платины. Поставлены 2 серии опытов с пирротинном активированным и неактивированным платиной, в присутствии реагентов этилтиоэтиламина и бензилтиосемикарбазида. По результатам этих опытов построены графики, представленные на рис. 3. Из рисунка видно, что в присутствии этилтиоэтиламина с увеличением концентрации аскорбиновой кислоты равномерно повышается извлечение

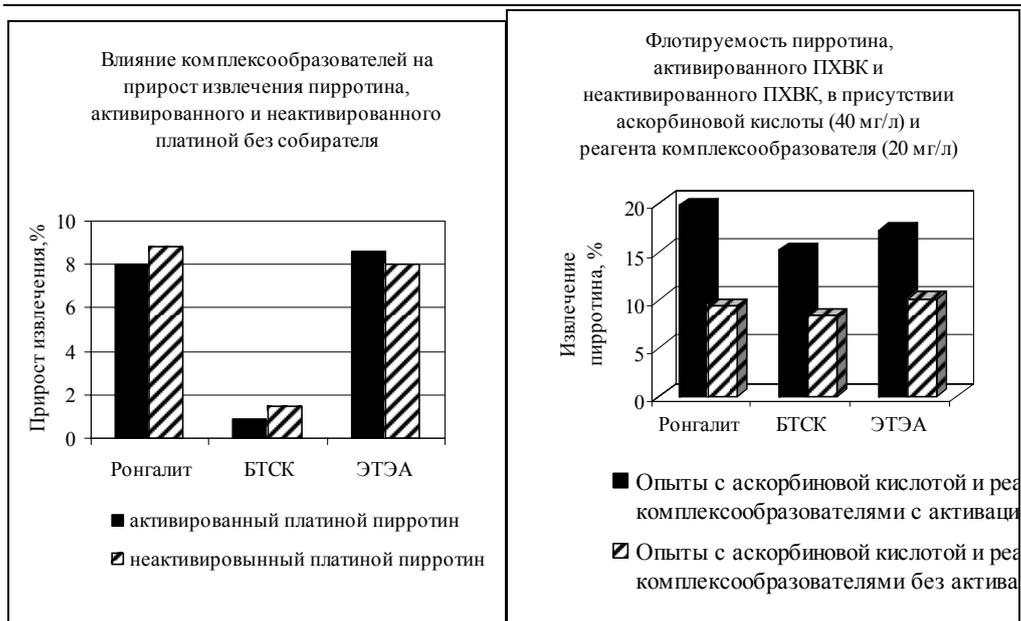


Рис. 1

Рис. 2

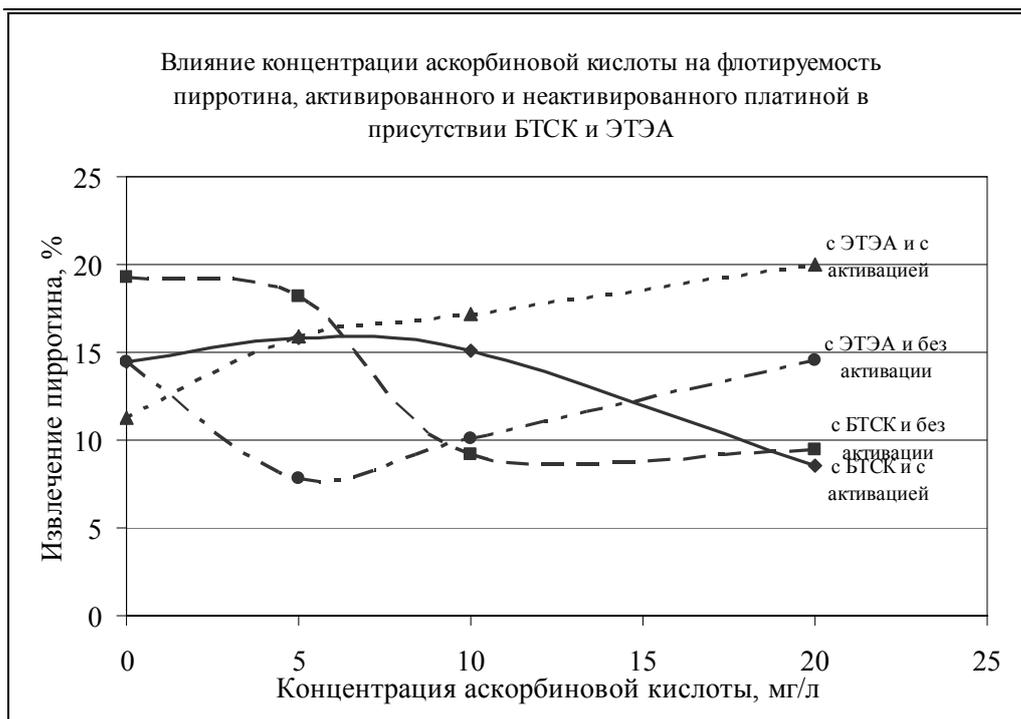


Рис. 3

пирротина, активированного катионами платины. Флотируемость же неактивированного платиной пирротина после добавления аскорбиновой кислоты сначала снижается, но затем опять повышается и при концентрации АК 30 мг/л его извлечение равняется извлечению, полученному с ЭТЭА, но без АК. В случае с 4-Бензил-3-тиосемикарбазидом флотируемость активированного и неактивированного пирротина платиной снижается. Таким образом, реагент 2-

(этилтио)-этиламина активнее взаимодействует с восстановленными формами платины, чем реагент 4-Бензил-3-тиосемикарбазид.

Полученные нами результаты позволяют сделать вывод о том, что наиболее эффективно взаимодействует с платиной реагент этилтиоэтиламин, причем взаимодействие усиливается при восстановлении катиона платины до двухвалентного состояния.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буслаева Т.М., Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в растворах // Сб. обзорных статей. Аналитическая химия металлов платиновой группы. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 592 с.
2. Аналитическая химия платиновых металлов. С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, И.В. Прокофьева и др. – М. – Наука. – 1972. – 612 с.
3. Аналитическая химия металлов платиновой группы. Составитель и редакция Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. – М. – Едиториал УРСС. – 2003. – С. 22.
4. Некрасов Б.Ф. Основы общей химии. Том 3. – М. – Химия. – 1970. – С. 197.

#### Коротко об авторах

Недосекина Т.В., Иванова Т.А., Степанова В.В. – ИПКОН РАН.



#### ДИССЕРТАЦИИ

##### ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ

Автор	Название работы	Специальность	Ученая степень
<b>САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ им. Г.В. ПЛЕХАНОВА</b>			
КАРАСЕВ Максим	Геомеханическое обоснование размещения в подземном пространстве хранилищ радиоактивных отходов	25.00.20	к.т.н.

Анатолевич			
------------	--	--	--