

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

На правах рукописи

Прохорова Евгения Олеговна



РАЗВИТИЕ КОМПЛЕКСНОГО ПОДХОДА К ОЦЕНКЕ ФЛОТИРУЕМОСТИ
МЕЛКИХ КЛАССОВ ВЫСОКОЗОЛЬНЫХ УГЛЕЙ ДЛЯ ИХ ЭФФЕКТИВНОГО
ОБОГАЩЕНИЯ

Специальность 2.8.9. Обогащение полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
член-корреспондент РАН
доктор технических наук, профессор
Александрова Т.Н.

Санкт-Петербург – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ УГЛЕДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	9
1.1 Мировое состояние рынка угледобывающей промышленности.....	9
1.2 Международные и отечественные исследования в области обогащения углей	15
1.3 Классификация углей и требования к концентратам	28
1.4 Выводы по главе 1	30
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	32
2.1 Методика фракционного анализа проб	32
2.2 Методика определения влажности и зольности образцов	33
2.3 Методика определения элементного состава пробы	34
2.4 Методика определения гранулометрического состава.....	34
2.5 Методика термогравиметрического анализа.....	35
2.6 Методика определения динамической вязкости	36
2.7 Методика определение поверхностных характеристик материала (равновесного краевого угла смачивания, свободной поверхностной энергии и работы адгезии).....	36
2.8 Методика определения скорости растекания аполярного собирателя	38
2.9 Методика проведения флотационного метода обогащения углей	39
2.10 Методика проведения дифрактометрического анализа	40
2.11 Характеристика объекта исследования.....	40
2.12 Выводы по главе 2.....	45
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ УГЛЕЙ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ.....	46
3.1 Теоретические исследования поверхностных свойств материалов	46
3.2 Практические исследования поверхностных свойств материалов	57
3.3 Выводы по главе 3.....	81
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ОБОГАТИМОСТИ УГЛЯ	83
4.1 Исследование технологических свойств углей	83
4.2 Исследование флотационного обогащения высокозольных углей	90
4.3 Исследование применения пенной флотогравитации	93
4.4 Исследование применения пленочной флотогравитации	95
4.5 Выводы по главе 4.....	99

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА И ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ОБОГАЩЕНИЯ ВЫСОКОЗОЛЬНЫХ УГЛЕЙ МЕЛКИХ КЛАССОВ МЕТОДОМ ФЛОТАЦИИ	101
5.1 Экономические показатели эффективности разработанной схемы обогащения высокозольных углей	103
5.2 Выводы по главе 5.....	109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	112
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт о внедрении результатов кандидатской диссертации в деятельность АО «Механобр инжиниринг».....	124
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Патент на изобретение № 2812378	125
ПРИЛОЖЕНИЕ В Патент на изобретение № 2837504	126

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Ключевым технологическим сырьем для металлургической промышленности является уголь, являющийся осадочной породой, которая служит важнейшим источником энергии. Ввиду этого на стадии обогащения особенно важно получать угольные концентраты высокого качества.

В последние годы качество добываемого угля заметно ухудшается, а горно-геологические условия добычи становятся все более сложными. В этих условиях актуальной становится задача разработки новых эффективных технологий обогащения, которые позволят получать концентраты с минимальным содержанием вредных примесей.

Для флотационного обогащения углей, ввиду их природной гидрофобности, применяют в качестве собирателей аполярные реагенты, такие как керосин, дизельное топливо и др., флотационная активность которых определяется дисперсностью в пульпе, что делает актуальным исследование технологических характеристик эмульсии для повышения эффективности процессов флотации. Разнообразный состав и наличие большого количества форм минералов породы в совокупности с ее флотационной активностью предопределяют актуальность применения реагентов-депрессоров при флотации углей, в то же время широкий спектр флотационных реагентов и многофакторность процесса флотации усложняют выбор реагента, что показывает перспективность разработки нового подхода к выбору флотационных реагентов, позволяющих селективно подавлять извлечение ненужных минералов в концентраты.

Свободная поверхностная энергия является характеристикой поверхностных свойств минералов и определяется на основе измерений равновесного краевого угла смачивания. Определение значений свободной поверхностной энергии и ее составляющих дает возможность количественной оценки изменения поверхностных свойств, показывающих изменение поверхности после воздействия реагентов.

Степень разработанности темы исследования

Вопросом переработки углеродсодержащего сырья, а также гравитационными и флотационными методами обогащения занимались и продолжают заниматься такие отечественные и зарубежные ученые, как Б. Берд, Г.Ю. Гольберг, Ф. Майер, П.А. Ребиндер, П. Риттингер, Р. Ричард, Р. Ханкок, А. Хирст, А.А. Абрамов, В.М. Авдохин, Т.Н. Александрова, В.Ю. Бажин, Т.Е. Вахонина, С.Р. Исламов, М.С. Клейн, С.А. Кондратьев, А.А. Лавриненко, А.Е. Матвеев, Н.Н. Орехова, Н.В. Фадеева, В.А. Чантурия, С.А. Эпштейн и др.

Основным методом обогащения углей в настоящее время является гравитационный, однако, по причине склонности угля к ошламованием в процессах рудоподготовки, а также низкой эффективности традиционных гравитационных процессов при обогащении мелких классов углей, актуальным для исследования является метод флотации, позволяющий подавить

минералы породы при одновременном высоком извлечении в концентрат горючей массы. Комбинирование методов флотации и гравитации позволяет повысить извлечение ценных компонентов посредством вовлечения в переработку мелких классов углей при снижении экономических затрат на процесс обогащения, за счет дополнительного воздействия реагентов.

Таким образом, обоснование возможности направленного регулирования поверхностных свойств материалов в процессе флотационного обогащения на основе комплексной оценки изменения поверхностных свойств материала, является актуальной задачей и имеет народнохозяйственное значение для минерально-сырьевого и металлургического комплекса.

Объект исследования - каменные угли марок К, Г и Д, а также мономинералы кварца и кальцита, вовлекаемые в процессы флотации и флотогравитации угольного сырья.

Предмет исследования - поверхностные свойства углей и минералов породы, их изменение под воздействием флотационных реагентов и влияние этих изменений на флотируемость и эффективность процессов обогащения.

Цель работы – обоснование и разработка технологических решений, обеспечивающих получение низкозольных угольных концентратов.

Идея заключается в том, что повышение эффективности обогащения углей достигается за счет направленного регулирования поверхностных свойств на границе раздела фаз и научно обоснованного выбора флотационных реагентов в процессах флотации и флотогравитации.

Поставленная в диссертационной работе цель достигается посредством решения нижеуказанных **задач**:

1. Проведение анализа современного состояния переработки угля в отечественной и зарубежной практике и систематизация данных о влиянии флотационных реагентов на поверхностные свойства материалов.

2. Разработка алгоритма и обоснование методик проведения исследования для оценки флотируемости мелких классов высокозольных углей с учетом их минералого-технологических свойств.

3. Проведение экспериментально-теоретических исследований поверхностных свойств материалов при обработке реагентами и установление их связи с флотируемостью материалов для разработки комплексного подхода, включающего методики определения поверхностных свойств, к оценке флотируемости для улучшения технологических параметров процессов обогащения углей.

4. Разработка технологических решений в области переработки угольного сырья с применением процессов флотации и флотогравитации, позволяющих повысить качество концентратов за счет вовлечения мелких классов угля в переработку.

Научная новизна работы:

1. Разработан и обоснован алгоритм методики выбора аполярного собирателя и депрессора для направленного регулирования поверхностных свойств материалов, поступающих на обогащение методами флотации.

2. Предложен и обоснован коэффициент смачивания материалов $k = \frac{\sqrt{\sigma_1^D \cdot \sigma_2^D} + \sqrt{\sigma_1^{SP} \cdot \sigma_2^{SP}}}{\sigma_1^D + \sigma_1^{SP}}$, основанный на оценке поверхностных свойств через определение свободной поверхностной энергии материала до и после применения флотационных реагентов, позволяющий количественно оценить селективность действия флотационных реагентов.

3. Установлены зависимости зольности и выхода угольного концентрата, получаемые с применением флотогравитации, от расхода аполярного собирателя и частотой колебания деки, что позволяет прогнозировать качество получаемых концентратов.

Соответствие паспорту специальности

Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности 2.8.9. Обогащение полезных ископаемых по пунктам: п.3. «Повышение контрастности технологических свойств разделяемых минералов. Физические, физико-химические и химические процессы разделения, концентрации и переработки минералов, руд, промежуточных продуктов переработки природного и техногенного сырья»; п.5. «Технологии и аппараты физико-механической, физико-химической, химической, биохимической, химико-металлургической переработки и обогащения полезных ископаемых».

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Разработан и обоснован комплексный подход к выбору эмульсии аполярного собирателя в растворе неионогенного ПАВ, состоящий из трех этапов и заключающийся в установлении влияния соотношения компонентов на значение динамической вязкости реагента, определения скорости растекания реагента и поверхностных свойств материала, позволяющих повысить извлечение угля при флотации.

2. Разработана и обоснована методика оценки поверхностных свойств, внедренная в деятельность АО «Механобр инжиниринг» при проведении научно-исследовательских работ (акт о внедрении результатов диссертации от 21.05.2025 г., Приложение А).

3. Разработаны способы обогащения угля, защищенные патентами на изобретение № 2812378, № 2837504 (Приложение Б, В).

4. Разработана принципиальная технологическая схема обогащения высокозольных углей мелких классов, экономическая эффективность которой подтверждена положительным индексом доходности.

5. Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 23-47-00109 "Умный уголь" - создание научных основ обогащения углеродсодержащих материалов).

Методология и методы исследования

Методологическую основу исследования составляет комплексный подход, включающий теоретический анализ существующих оценок поверхностных свойств материалов, проведение исследований поверхностных свойств угля и минералов породы через измерение равновесного краевого угла смачивания с определением свободной поверхностной энергии и ее характеристик с последующим расчетом работы адгезии и предложенного коэффициента смачивания, влияющего на флотуруемость материалов, а также серии опытов исследования на обогатимость угольного материала при применении методов флотационного и гравитационного обогащения со статистической обработкой и анализа экспериментальных данных при анализе характеристик исходного материала.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработанный комплексный подход к оценке флотуемости мелких классов высокозольных углей, основанный на количественном определении свободной поверхностной энергии и ее составляющих с последующим расчетом коэффициента смачивания исходных и обработанных реагентами образцов сырья позволяет обосновать выбор флотационных реагентов направленного действия для получения угольных концентратов с требуемой зольностью.

2. Научно обоснованная и разработанная схема обогащения высокозольных углей крупностью $-6+0$ мм, включающая последовательные операции флотогравитации и флотации с использованием эмульсии, обработанной ультразвуковой кавитацией, позволяет обеспечить получение угольных концентратов с требуемой зольностью менее 10 % и формирование двух товарных продуктов (концентрата флотогравитации и концентрата флотации) с достижением высоких технико-экономических показателей процесса с положительным индексом доходности.

Степень достоверности результатов исследования подтверждается достаточным объемом проведенных экспериментальных исследований, их представительностью и сходимостью; применением современного оборудования и средств измерения, а также апробацией полученных результатов на международных и всероссийских конференциях.

Апробация результатов диссертации проведена на 12 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 7 международных. За последние 3 года принято участие в 10 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 6 международных: XIX Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, май 2023 года); Международная конференция «Современные проблемы комплексной и глубокой переработки природного и нетрадиционного минерального сырья (Плаксинские чтения – 2023)» (г. Москва, октябрь 2023 года); 16-я

Международная научная школа молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» (г. Москва, октябрь 2023 года); Международная конференция «Инновационные процессы обогащения и глубокой переработки редкометаллического и горнохимического сырья и комплексных руд цветных и черных металлов (Плаксинские чтения – 2024)» (г. Апатиты, сентябрь 2024 года); Научная конференция студентов и молодых ученых «Полезные ископаемые России и их освоение» (г. Санкт-Петербург, октябрь 2024 года); XX Всероссийская конференция-конкурс студентов выпускного курса и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, декабрь 2024 года); XIX Всероссийская молодежная научно-практической конференция «Проблемы недропользования» (г. Екатеринбург, февраль 2025 года); VI Всероссийская научно-практическая конференция «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности» (г. Санкт-Петербург, апрель 2025 года); 2025 CUMT-SPMI Symposium on Progress on Mineral Processing Technology (г. Суючжоу, май 2025 года); 17-я Международная научная школа молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» (г. Москва, октябрь 2025 года).

Личный вклад автора заключается в проведении исследований в области направленного регулирования поверхностных свойств материалов и обогащения угольного сырья, сформулированы и решены научно-исследовательские задачи, обоснованы научные положения. Выполнение лабораторных исследований с определением элементного состава проб, поверхностных свойств материалов, исследований по флотации и флотогравитации с последующей обработкой и анализом полученных результатов. Разработка и обоснование технологии обогащения угольного сырья мелких классов на основании подбора селективных реагентов и проведенных исследований в области обогащения угольного сырья.

Публикации. Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 10 печатных работах (пункты списка литературы № 5, 7-9, 32, 43-46, 51), в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в 2 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получены 2 патента на изобретение (пункт списка литературы № 40, 41, Приложение Б, В).

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, 5 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 119 наименований, и 3 приложений. Диссертация изложена на 126 страницах машинописного текста, содержит 79 рисунков и 39 таблиц.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ УГЛЕДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

1.1 Мировое состояние рынка угледобывающей промышленности

Несмотря на тенденции к переходу на альтернативные источники энергии, мировой угольный рынок продолжает играть значительную роль в обеспечении энергетических потребностей планеты, покрывая приблизительно 26 % глобального энергобаланса. Общие запасы угля оцениваются в 3,9 триллиона тонн, из которых разведанные составляют около 2,7 триллионов тонн [16].

Россия располагает значительными запасами угля, что позволяет ей занимать третье место среди экспортеров этого вида топлива. Однако по объемам добычи страна находится на шестом месте (приблизительно 4,4 % от мирового производства). В 2023 году добыча угля в мире выросла на 3,2 % и достигла 8,9 миллиардов тонн.

Крупнейшим производителем угля является Китай (более половины мирового производства), за ним следуют Индия и Индонезия. Азиатско-Тихоокеанский регион концентрирует около 80 % мирового спроса на уголь, который продолжает расти. Так, добыча в Китае увеличилась на 7 %, а в Индии – на 9 %. В то же время, потребление угля в Европе и США сократилось на 23 % и 17 % соответственно [16].

Несмотря на глобальные тенденции декарбонизации, Китай сохраняет статус крупнейшего потребителя угля в мире, обеспечивая около 36 % мирового производства электроэнергии. За период с 2020 по 2022 год добыча угля в Китае увеличилась с 3,9 млрд тонн до 4,45 млрд тонн, однако темпы роста замедлились. Внутренняя Монголия остается наиболее динамичным регионом, где добыча достигла 1,23 млрд тонн в 2021 году, укрепив позицию автономного района как ключевого поставщика угля [16].

Импорт угля в Китай, хотя и значительный, демонстрирует колебания: после пика в 2021 году (323,3 млн тонн) последовал спад до 325 млн тонн в 2022 году, который продолжился в 2023 году. Снижение импорта связано с ростом собственной добычи и ограничениями работы морских терминалов, создавая возможности для альтернативных поставщиков.

Россия, обладающая приблизительно 16 % мировых запасов угля, имеет потенциал для усиления позиций на китайском рынке, особенно в сравнении с австралийскими и индонезийскими конкурентами. Конкурентоспособность российской продукции повышается благодаря относительно низкой стоимости улавливания и хранения CO₂ (50-100 долларов США за тонну) и потенциалу внедрения технологий CCS, позволяющих снизить выбросы до 90 % [15].

Рост экспорта российского угля зависит, однако, от соблюдения ужесточенного контроля безопасности шахт после ряда серьезных происшествий в 2019 году. В связи с этим, стратегия российских экспортеров должна ориентироваться на партнерство с внутренними цепочками

Внутренней Монголии, внедрение экологически чистых технологий и гибкое реагирование на меняющуюся политику импорта Китая [49].

В 2023 году цены на уголь существенно снизились: средняя стоимость энергетического угля упала с 271 доллара за тонну до 121 доллара за тонну. Российский уголь остается конкурентоспособным благодаря ценовым скидкам, достигающим 40 % по сравнению с Newcastle FOB и 25 % по сравнению с Richards Bay FOB. Однако экспортные возможности ограничены недостаточной развитостью железнодорожной и портовой инфраструктуры [16].

Перспективы развития рынка угля зависят от геополитической обстановки, темпов перехода к более чистым источникам энергии и развития транспортных коридоров, особенно в Восточном и Арктическом регионах России.

В условиях усиливающегося санкционного давления Россия нуждается в современной информационной базе, позволяющей отслеживать технологический прогресс угольной промышленности – одной из стратегических отраслей страны; и обеспечивать ее технологический суверенитет. На текущий момент для мониторинга используется система из 67 статистических показателей, объединенных в 11 тематических групп, с детализацией по 30 видам экономической деятельности и 25 субъектам РФ, что обеспечивает гибкость, но не охватывает новые технологические направления. Основные пробелы проявляются в отсутствии индикаторов цифровизации, искусственного интеллекта и автоматизации, что ограничивает оценку внедрения передовых решений. При этом наблюдается рост производительности труда в 3–4,3 раза и увеличение доли вводимых основных производственных фондов с 5,5 % до 8,3–10,5 %, однако эти изменения не фиксируются в существующей системе. Критически важным является отсутствие показателей состояния материально-технической базы и единственного индикатора модернизации, что препятствует объективной оценке инвестиций в оборудование. Выдвигаются предложения о включении в базу индексы фиксированных капиталовложений и физического объема инвестиций, а также показатели износа и обновления основных фондов, что позволит своевременно выявлять угрозы и корректировать стратегию развития. Дополнительно рекомендуется добавить метрики уровня внедрения цифровых и роботизированных технологий, чтобы обеспечить полноту мониторинга технологических тенденций. Такие изменения улучшат качество государственного управления, ускорят модернизацию угольной промышленности и сохранят ее конкурентоспособность в долгосрочной перспективе [38].

Российская Федерация обладает одним из крупнейших в мире запасов угольного сырья (рисунок 1.1). По состоянию на 1 января 2024 года балансовые запасы (категории A+B+C₁+C₂) составляют 272,7 млрд тонн, из которых бурый уголь составляет 53,5%, каменный – 43,2 %, а антрацит – 3,3 %. Запасы коксующегося каменного угля находятся в забалансовом фонде в объеме около 48,1 млрд тонн, при этом около 41 % из них пригодны для коксования. Прогнозные

ресурсы (категории P_1+P_2) превышают текущие запасы в 1,2 раза и составляют приблизительно 3,9 трлн тонн, причем около 66% – каменные угли, в основном в Кузнецком бассейне [16].

Основные угольные бассейны расположены в Сибири: 68 % запасов сосредоточены в Канско-Ачинском и Кузнецком бассейнах, где находятся крупнейшие месторождения – Бородинское, Березовское, Назаровское и Переяславское (общим объемом около 22,6 млрд тонн). Южно-Якутский бассейн также содержит значительные коксующиеся ресурсы и характеризуется более удобным расположением в отношении портов Дальнего Востока.



Рисунок 1.1 – Распределение запасов угля между регионами Российской Федерации, млрд т [16]

В 2023 году валовая добыча составила 438,7 млн тонн (рисунок 1.2), однако использование производственных мощностей снизилось до 78,6 % из-за ограничений железнодорожной и портовой инфраструктуры. Доля коксующегося угля в общей добыче составила 24,4 %, а антрацита – около 6 %.



Рисунок 1.2 – Распределение добычи угля между регионами Российской Федерации, млн т [16]

Экспорт российского угля ограничен удаленностью угледобывающих центров от морских портов и санкционным давлением. Внутреннее потребление угля занимает четвертое место, обеспечивая около 50 % производства электроэнергии и 22 % потребностей коксохимической промышленности.

Российская угольная промышленность, занимая шестое место в мире по объему добычи (примерно 4,4 % от мирового производства), сохраняет свою стратегическую роль на глобальном рынке. Несмотря на геополитические и экологические вызовы, страна стремится укрепить свои позиции за счет ряда ключевых факторов [16].

1. Развитие новых месторождений – планируется введение в эксплуатацию 138 новых предприятий к 2025 году, из которых 47 будут шахтами, а 91 – разрезами. Значительная часть этих объектов (47 шахт и 91 разрез) будет расположена в Кемеровской области, остальные – на Дальнем Востоке, в Арктике и европейской части России.

2. Модернизация транспортной инфраструктуры – проект предусматривает модернизацию Транс-Сибирской и Байкало-Амурской магистралей, а также строительство новых морских терминалов. Эти меры позволят почти вдвое увеличить добычу в восточных регионах, где географическая близость к портам стран Азиатско-Тихоокеанского региона (АТР) снижает транспортные расходы.

3. Рост инвестиций в геологоразведку – в 2023 году финансирование геологоразведочных работ составило 2,2 миллиарда рублей, с фокусом на Сибирь и Дальний Восток. Планируется увеличить эти затраты до 5,6 миллиарда рублей к 2024 году.

4. Проект «Эльга-Чумикан» является ключевым драйвером развития отрасли. Он предусматривает строительство 500-километровой железной дороги и собственного морского порта, что позволит увеличить пропускную способность до 30 миллионов тонн в год и решить проблему логистики.

Угольная промышленность России переживает период трансформации, обусловленный возрастающими экономическими ограничениями и ужесточающимися экологическими требованиями. Доля угля в глобальном производстве электроэнергии снизилась с начала 2000-х годов с более чем 40 % до 35,4 % в 2022 году, а в развитых странах – до 20 % и ниже. Это ведет к сокращению спроса на традиционный угольный продукт.

Введение санкционных ограничений и механизма трансграничного углеродного регулирования (СВАМ) Евросоюзом привело к переориентации экспорта российского угля: доля азиатского рынка выросла с 84 % до 95 % в 2023 году, в то время как поставки в Европу сократились до 20 %.

В ответ на эти вызовы отрасль активно внедряет цифровизацию, автоматизацию и новые технологии: подземную газификацию, производство синтетического газа и метанола, а также

системы улавливания и хранения CO₂. Однако текущий уровень улавливания CO₂ в России остается ниже 5 %.

Для ускорения внедрения CCUS (улавливание, хранение и использование углерода), развития альтернативных способов использования угля и оптимизации логистики авторы предлагают комплекс мер: государственное финансирование, трансфер технологий и рыночные стимулы. Такой комплексный подход позволит совместить экономическую эффективность угольной отрасли с ее экологической устойчивостью, что обеспечит сохранение конкурентоспособности российского угля на глобальном рынке без значительных экономических потерь [3].

На сегодняшний день основные компании российского угольного рынка – «СУЭК», «Кузбассразрезуголь», «А-Проперти Холдинг», «Evraz plc» и «En+ Group» – контролируют более половины отечественного производства, причем «СУЭК» обеспечивает около четверти всей добычи. Государственная программа развития угольной отрасли до 2035 года предвидит создание «Восточного полигона» железных дорог и новых морских терминалов, что должно ускорить экспорт и сократить себестоимость продукции [16].

Внутренний рынок потребления демонстрирует устойчивый спрос на российский уголь, обеспечивая около 50 % потребностей в электроэнергии и 22 % - в коксохимии. Это обстоятельство поддерживает базовую нагрузку на отрасль.

Исследование [14], охватывающее 106 российских угледобывающих компаний за период 2019-2023 годов, анализирует влияние негативных факторов на отрасль, таких как падение мировых цен, санкционные ограничения и рост логистических издержек. Эти факторы привели к сокращению экспортных объемов и общей выручки.

Авторы исследования применили метод DEA (Data Envelopment Analysis) с двумя моделями: TE_{in} (консервативная стратегия, ориентированная на минимизацию затрат) и TE_{out} (агрессивная стратегия, направленная на максимизацию результата). Результаты показали, что консервативная стратегия позволила технологическим лидерам увеличить выручку более чем на 100 % и чистую прибыль на 347 % (рост в 4,5 раза). В свою очередь, агрессивная стратегия привела к незначительному росту выручки и увеличению прибыли лишь на 130 %.

Ключевым фактором роста стала эмерджентность новых крупных и мелких лидеров, половина которых расположена в восточных регионах России (Якутия, Сахалин, Чукотка). Это свидетельствует о переориентации экспорта на азиатские рынки.

Сравнительный анализ показал, что стратегия, направленная на сокращение издержек, обеспечивает более устойчивое финансовое развитие в условиях экономической нестабильности, чем попытки быстрого роста объемов при фиксированных затратах. Таким образом, в

сложившейся кризисной ситуации российским угольным предприятиям выгодно консервативное лидерство, сочетающее технологическое обновление с жестким контролем расходов.

Успешная реализация запланированных инфраструктурных проектов позволит России укрепить позиции третьего по величине экспортера угля в мире и обеспечить долгосрочную экономическую жизнеспособность угольной промышленности.

Важной задачей для развития российской угольной сырьевой базы является не только наличие запасов, но и их доступность для дальнейшей разработки. Стратегия развития отрасли до 2035 года предусматривает создание «Восточного полигона» железнодорожных путей, строительство новых морских терминалов и ускоренное освоение месторождений на Дальнем Востоке и в Арктике.

Ожидается, что эти меры приведут к почти двукратному увеличению добычи угля на востоке страны к 2025 году. При условии реализации этих инфраструктурных проектов более 60 % прогнозируемых ресурсов (преимущественно каменный уголь) смогут быть эффективно введены в эксплуатацию, что гарантирует воспроизводимость сырьевой базы на длительный период.

Анализ инвестиционной привлекательности российской угольной отрасли, представленной в работе [34], свидетельствует о значительном влиянии как внешних, так и внутренних факторов. Глобальный тренд на ESG-инвестиции и "зеленую" экономику сужает доступ к капиталу, поскольку угольные проекты часто не соответствуют современным экологическим стандартам.

Внутренние факторы, такие как экспортные ограничения и снижение спроса из Китая, привели к сокращению отечественного производства угля на 1 % в 2023 году до 4,3 млн тонн. Несмотря на значительные запасы угля (оцениваемые в 200 лет), реальный "угледобывающий горизонт" составляет лишь 70-80 лет, что подчеркивает необходимость диверсификации и технологической модернизации отрасли.

Стратегические документы на период 2012-2035 гг. предусматривают значительные инвестиции в угледобывающую промышленность (64,6-89,4 млрд рублей в 2024-2028 гг., с пиковым уровнем 89,4 млрд рублей в 2029-2030 гг.). Однако средний возраст оборудования в добывающем секторе превышает нормативы более чем на 12 %, а транспортный парк – на 7 %, что указывает на ускоренное старение технической базы.

Для привлечения инвестиций предлагаются меры государственной поддержки, такие как концессионные схемы и льготное финансирование. Необходимы также реформа регуляторной среды и масштабная модернизация оборудования. Важно отметить, что мультипликативный эффект от развития угледобычи (рост сопутствующих отраслей – химии, металлургии, логистики) остается ключевым драйвером экономического роста.

Таким образом, устойчивость угольной отрасли напрямую зависит от сочетания государственной поддержки, обновления технологической базы и адаптации к международным экологическим требованиям.

1.2 Международные и отечественные исследования в области обогащения углей

Современные проблемы угольного обогащения включают низкое извлечение ценных компонентов. Существующие гравитационные методы (тяжелосредная сепарация, отсадка) демонстрируют недостаточную эффективность при переработке мелких и тонких классов угля (менее 1–3 мм), что приводит к значительным потерям полезного ископаемого с хвостами. Угольные шламы (фракции менее 1 мм) не поддаются гравитационному обогащению, что обуславливает формирование больших объемов шламовых вод и необходимость их складирования в хвостохранилищах. Данные объекты занимают значительные территории, выступая источниками пылеобразования, и химического загрязнения почв и подземных вод.

Высокая водо- и энергоемкость традиционных технологий обогащения (флотация, тяжелосредная сепарация) увеличивает операционные расходы и требует создания сложных систем оборотного водоснабжения и очистных сооружений. Отсутствие экономически эффективных технологий утилизации и переработки отходов обогащения является предпосылками к образованию техногенных массивов (терриконы, хвостохранилища), выведших из хозяйственного оборота плодородные земли.

Экологический аспект переработки угля остается крайне актуальным: выбросы CO, CO₂ и других загрязняющих веществ оказывают негативное влияние на экологическую обстановку в районах расположения УОФ.

Обогащение угля представляет собой критически важный этап в угольной промышленности, направленный на повышение его товарных свойств, таких как теплотворная способность, снижение зольности, серы и влажности, а также на оптимизацию его гранулометрического состава. В СССР проблемой обогащения угля занимались Юденич Александр Александрович – один из основоположников флотационного метода обогащения углей в СССР. Замятин Михаил Васильевич и Плаксин Игорь Николаевич – их фундаментальные исследования в области физико-химии флотации (изучение реагентных режимов, свойств реагентов-собирателей и пенообразователей) позволили резко повысить селективность и эффективность флотации угольных шламов.

В условиях ужесточающихся экологических требований, растущих запросов рынка на качественное топливо и истощения легкообогатимых запасов, международный опыт в этой области приобретает особую актуальность, демонстрируя постоянную эволюцию технологий и подходов. Исторически обогащение угля начиналось с относительно простых гравитационных методов, таких как отсадка и тяжелосредная сепарация, применяемых преимущественно для

крупнозернистых фракций. С развитием промышленности и увеличением доли тонкодисперсного угля в добываемом сырье, а также с ростом требований к качеству конечного продукта, особенно для коксующегося угля в металлургии, возникла необходимость в более сложных и высокоэффективных технологиях.

В настоящее время обогатительные фабрики представляют собой комплексные инженерные сооружения, способные обрабатывать уголь в широком диапазоне крупности и с различным минеральным составом. Основными задачами современного обогащения угля являются: максимальное извлечение органической массы, достижение требуемой зольности и содержания серы, минимизация влажности, а также обеспечение заданного гранулометрического состава, что напрямую влияет на эффективность его использования в теплоэнергетике и металлургии.

Ключевые технологии обогащения угля, применяемые на международном уровне, можно разделить на несколько основных групп. Гравитационные методы по-прежнему играют доминирующую роль, особенно для обогащения углей средней и крупной крупности. Отсадочные машины остаются популярными благодаря своей относительно низкой стоимости эксплуатации и простоте обслуживания, активно используются в странах с развивающейся угольной промышленностью, таких как Китай, Индия, Россия, для обогащения энергетических углей. Однако их эффективность снижается для тонких фракций.

Тяжелосреднее обогащение (Dense Medium Separation, DMS) является одним из наиболее высокоэффективных и точных методов, обеспечивающим практически идеальное разделение частиц по плотности. Существуют различные конфигурации тяжелосредних сепараторов: тяжелосредние гидроциклоны для мелких фракций (до 0,5-0,1 мм) и тяжелосредние ванны/конусы для крупнозернистого угля. Эта технология широко применяется в развитых странах, таких как США, Австралия, Канада и Европа, где производят высококачественные коксующиеся и термические угли, поскольку обеспечивает низкую погрешность разделения и позволяет получать продукты с высокой чистотой.

Использование магнетитовой суспензии в качестве тяжелой среды позволяет точно регулировать плотность разделения и эффективно извлекать магнетит из отходов для повторного использования. Для обработки тонкодисперсных классов угля (обычно менее 0,5-0,2 мм), которые все чаще составляют значительную часть добываемой горной массы, доминирующей технологией является флотация. Селективная гидрофобизация частиц угля с помощью аполярных собирателей и последующее прикрепление их к пузырькам воздуха позволяют извлекать уголь в пенный продукт. Применение флотации особенно распространено в США, Австралии, Южной Африке и Китае, где активно перерабатываются угли с высоким содержанием тонкодисперсных фракций.

В работе [87] представлен коэффициент separation entropy (S') - безразмерный показатель, основанный на формуле Больцмана, для количественной оценки упорядоченности продуктов разделения крупного угольного шлама. При идеальном разделении S' варьируется от (-727,5 полное отделение) до (-593,9 полное смешивание), что определяет три уровня эффективности: «отлично» -666,5 – -727,5; «хорошо» -603,0 – -666,5; «плохо» -593,9 – -603,0.

Экспериментальное исследование, проведенное на сепараторе Тибер-Бед в Xiqu Coal Preparation Plant, показало повышение эффективности разделения с $S'=-618,1$ «хорошо» до $S'=-676,3$ «отлично», что составляет 9,5 % разницы между показателями до и после. Данные демонстрируют увеличение выхода угля с 69,3 % до 84,9 % и уменьшение зольности с 14,7 % до 11,3 %, что согласуется с изменением S' .

Для подтверждения универсальности показателя, были проанализированы семь наборов данных с различных предприятий. Значения S' в диапазоне (-590,5) – (-647,5) отражают различную степень эффективности разделения, при этом наилучший результат был достигнут на Xiegou Plant ($S'=-647,53$).

В заключение, S' объединяет качественные (зольность) и количественные (выход) параметры, обладает физической основой и высокой чувствительностью к изменениям технологических условий. Он обеспечивает быстрый и объективный способ оценки, мониторинга и оптимизации процессов разделения угольного шлама как на одном предприятии, так и при сравнении нескольких фабрик.

Исследование [114] посвящено повышению флотуемости угольного сырья, характеризующегося пониженной гидрофобностью вследствие обилия гидрофильных кислородсодержащих функциональных групп на его поверхности.

Авторы применили молекулярно-динамическое моделирование для сравнительного анализа адсорбции неполярного (додекан) и полярного (додекановая кислота) собирателей, а также их смеси на модели угольного материала с кислородсодержащими группами.

Моделирование показало, что использование только додекана приводит к покрытию лишь углеродных атомов, оставляя кислородные группы незащищенными. Додекановая кислота образовывала мицеллы, что снижало эффективность покрытия поверхности. Смесь собирателей обеспечила равномерное распределение, позволяя неполярным молекулам адсорбироваться непосредственно на кислородсодержащих группах под "направлением" полярных молекул. В результате значительно увеличивалось покрытие и гидрофобность поверхности.

Экспериментальное подтверждение показало рост краевых углов воды, что свидетельствует о повышении гидрофобности при применении смеси собирателей. Флотационные испытания выявили максимальную эффективность извлечения горючего вещества при массовом соотношении додекановой кислоты 40% (при постоянном расходе 2 кг/т

сухого угля) и одновременном снижении потребного количества традиционного масляного собирателя.

Таким образом, однокомпонентные собиратели неэффективно покрывают кислородные группы, что ограничивает эффективность флотации. Синергическое взаимодействие полярных и неполярных реагентов улучшает адсорбцию, гидрофобность и эффективность флотации. Оптимальное соотношение полярного компонента составляет порядка 40 % и обеспечивает максимальный выход чистого угля при одновременной экономии собирателей.

Основные вызовы при флотации включают: высокую долю глинистых минералов, которые могут заиливать поверхность угольных частиц и ухудшать флотационные показатели; необходимость использования дорогостоящих реагентов; и сложности с последующим обезвоживанием тонкодисперсных флотационных концентратов. Решение этих проблем часто достигается за счет использования специализированных флотационных машин (например, колонные флотационные машины), оптимизации реагентных режимов и применения современных флокулянтов.

В работе [111] приводится применение натриевого флюосиликата (SSF) в качестве селективного модификатора при флотации ультрамелкого антрацитового угля с использованием олеата натрия (NaOL) в качестве собирателя.

Применение SSF в процессе флотации привело к существенному повышению выхода концентрата с 17,7 % до 29,3 % и уменьшению содержания золы с 2,10 % до 1,93 %. Данный селективный эффект обусловлен способностью SSF одновременно физически (через водородные связи) и химически (образованием ковалентных связей с вновь образованными Al-связями) фиксироваться на поверхности каолинита. В результате образуется плотный гидрофильный слой, который снижает краевой угол каолинита до 23,6 °, не изменяя при этом гидрофобность угля (краевой угол увеличивается до 103,2 °).

При pH=8 дзетапотенциал каолинита заметно смещается в отрицательную сторону, в то время как потенциал угля остается практически неизменным. Это свидетельствует о селективном покрытии SSF на поверхности каолинита. FTIR-спектры показывают усиление Si-OH и Al-OH групп после введения SSF. Анализ SEM-EDS и XPS подтверждает снижение адгезии мелкой глины к углю и рост содержания C-связей, что повышает гидрофобность угля.

Таким образом, SSF эффективно депрессирует каолинит, усиливает разницу в гидрофобности фаз и позволяет получить ультранизкозольный уголь с высоким выходом и минимальной зольностью.

Параллельно с основными методами развиваются и комбинированные, а также специализированные подходы. Магнитная сепарация применяется для удаления парамагнитных минеральных примесей, включая пиритную серу, что особенно актуально для углей с высоким

содержанием серы. Масляная агломерация демонстрирует эффективность для обогащения ультратонких шламов, где традиционная флотация сталкивается с трудностями.

В работе [24] рассматривается состояние и перспективы развития технологий переработки угольных отходов. Авторами были определены наиболее востребованные методы: гравитационная сепарация, пенная флотация, масляная агломерация, брикетирование, газификация и низкотемпературный пиролиз.

Гравитационная сепарация – метод, характеризующийся низкими капитальными и эксплуатационными затратами, демонстрирует высокую эффективность при обработке крупных фракций (0,15-3 мм). Однако его недостатками являются ограниченная эффективность при обогащении руд с высоким коэффициентом обогатимости, необходимость использования чистой воды и установки систем пылеулавливания и осушения.

Флотация, в особенности, пенная флотация, достигает высокой степени извлечения (90-95 %) при работе с мелкодисперсными частицами (до 0,5 мм) и позволяет гибко регулировать процесс с помощью реагентов. Несмотря на это, технология требует дальнейшего совершенствования, поскольку сопровождается высоким расходом химических реагентов и потерей части угля в хвостах, что увеличивает экологическую нагрузку.

Масляная агломерация – метод обеспечивает селективное извлечение угля, эффективность извлечения превышает 90 %, что позволяет получать углемасляный концентрат с низкой зольностью. Основным недостатком является значительное потребление аполярных реагентов, что повышает себестоимость процесса, а также ограниченность применения из-за необходимости подбора оптимальных связующих.

Флотационный метод обогащения основан на различиях в физико-химических поверхностных свойствах материала, а именно на его смачивании. Данный параметр характеризуется величиной краевого угла, с помощью которого возможно оценить адсорбцию различных реагентов на поверхности минералов. В результате появляется возможность выбора более селективнодействующего реагента для дальнейшего выбора эффективного реагентного режима.

Поверхностная энергия играет ключевую роль в смачиваемости минералов, что имеет решающее значение в процессе разделения методом флотации. Определение равновесного краевого угла, характеризующего смачивание, осуществляется различными методами в зависимости от области применения. В работе [117] представлены методы измерения равновесного краевого угла: подводный сбор микрокапель масла, сбор тумана и движение капель жидкости. Разработка новых методов позволит повысить точность оценки свойств минералов. В работе [99] исследовалось определение поверхностной энергии различных необработанных реагентами минералов путем измерения энтальпии для модели VGC. Особое внимание было

уделено влиянию типа минерала на его поверхностную энергию. Результаты исследования открывают перспективы изучения смачиваемости не только мономинералов, но и минеральных смесей, комплексных частиц и руд в целом. Такой подход позволяет прогнозировать действие различных реагентов на руды с целью оптимизации реагентного режима. Работы [67, 68] выявили влияние направления кристалла и порядка плотности разорванных связей на краевой угол и гидрофильные свойства кальцита. Краевой угол также зависит от различных факторов (таблица 1.1) и методов измерения, процедур подготовки образцов, происхождения и структуры поверхности образца [79, 80, 109].

Таблица 1.1 – Изменение краевых углов смачивания при разных факторах воздействия на поверхность минералов (составлено автором)

Минерал	Краевой угол смачивания θ , °	Параметр обработки	Ссылки
Кварц	20,0 ÷ 67,1	без обработки	[10], [60], [29]
	34,0 ÷ 43,0	влияние шероховатости поверхности образцов	[60]
	15,0 ÷ 38,0	влияние температуры и относительной влажности	[10]
	44,2 → 85,1	обработка ПАВ	[39], [98]
	9,0 ÷ 80,0	влияние pH	[98], [18], [4]
	29,9 → 26,9	добавление ионов Ca^{2+} и CO_2^{3-}	[97]
Кальцит	40,0 ÷ 80,0	без обработки	[98], [13], [11]
	50,0 ÷ 77,0	обработка ПАВ	[98]
	40,0 ÷ 53,0	влияние pH	[98]
	53,0 ÷ 65,0	обработка олеатом натрия	[10], [48]
	73,0 ÷ 82,0	олеат натрия + кислород	[10]
	82,0 → 56,0	ПАВ + декстрин	[57]

Смачиваемость материала чаще всего анализируют с помощью оптических приборов измерения равновесного краевого угла, в которые встроены программы расчета свободной энергии поверхности. Существуют разные методы расчета данной энергии, одним из которых является метод ОВРК (Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле) [20], основанный на расчете полярной и дисперсионной составляющих свободной поверхностной энергии [70, 94] через измерение равновесных краевых углов смачивания. Чаще всего наибольшую роль в оценке поверхности материала играет полярная составляющая [78]. Полярная составляющая имеет большое значение в увеличении общего значения поверхностной энергии для условия оценки адгезионных свойств поверхностного слоя анализируемых материалов. Не смотря на основополагающую оценку полярной составляющей для расчетов свободной поверхностной энергии необходимо учитывать также дисперсионную составляющую. В работе [64, 65] данный параметр рассматривается как важная составляющая, которую необходимо учитывать для более точных расчетов не только поверхностной энергии, но и поверхностного и межфазного натяжения, контактных углов, теплоты и свободной энергии адсорбции, а также Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения. В работе [77] произведены сравнение и оценка поверхностных свойств органических материалов с точки

зрения дисперсионно-полярных составляющих, которые имеют основу в классической теории Ван-дер-Ваальских взаимодействий. Численные значения полярной и дисперсионной составляющих могут быть вычислены исходя из параметров полученного графика [78, 33] или при решении системы двух уравнений [6]. Помимо измерения равновесного краевого угла смачивания и последующей оценки флотуемости минерала используют и другие методы анализа – инверсионная газовая хроматография [95].

В статье [54] рассматриваются свойства кальцита, влияющие на флотационный процесс. В результате проведенных опытов была выбрана модель DLM, представляющая собой наиболее эффективный подход к предсказанию экспериментальных наблюдений; с меньшим количеством настраиваемых параметров. Подобные исследования позволяют спрогнозировать поведение и влияние минералов на процесс, с помощью чего можно улучшить показатели флотационного разделения минералов.

В статье [112] для подтверждения уменьшения гидрофобности талька при добавлении сульфата цинка с жидким стеклом в процесс флотации также было использовано измерение контактного угла. В результате данных исследований было получено подтверждение физической адсорбции реагентов на поверхности талька, а также исследован механизм депрессии. Последующие результаты флотации показали, что смесь реагентов, состоящая из сульфата цинка и жидкого стекла, проявили хорошие селективные свойства по отношению к тальку, что может способствовать улучшению процесса флотации и повышению качества концентрата.

Во время флотации собиратель оказывает гидрофобизирующее действие не только на извлекаемый минерал, но и на попутные минералы. Поэтому необходимо учитывать взаимовлияние реагентов на процесс обогащения. Таким образом, в работе [105] был подобран депрессор, который увеличил разницу в поверхностных свойствах полезного компонента и породообразующего минерала, тем самым обеспечив селективное действие собирателя. Подобным образом были получены различия в краевых углах магнезита и доломита, которые имеют одинаковые поверхностные свойства в воде без добавления реагентов, что сделало возможным их флотационное разделение [69]. Для повышения селективного разделения угля от минералов кварца и коалинита было исследовано влияние поливинилпирролидона, что позволяет увеличить качество получаемого угольного концентрата [110].

В работах [88, 89] рассматривается возможность применения криогенной рентгено-фотоэмиссионной спектроскопии в целях изучения льдостойкости и гидрофобности твердых частиц, а также возможности последующей адсорбции бутилового ксантогена калия на их поверхности. Поскольку руды арктической зоны в силу природных условий претерпевают различные изменения, то изучение различий в адсорбции различных реагентов дает возможность спрогнозировать (оценить) результаты флотации данных руд.

Одним из методов повышения извлечения полезных компонентов является подбор реагентного режима. Так как содержание порообразующих минералов в руде растет, то необходим подбор депрессора, селективно действующего на минералы, разубоживающие концентрат. В работах [31, 47, 53] рассматривается повышение качества получаемого концентрата за счет снижения извлечения порообразующих минералов посредством подбора новых депрессоров. Так, для полиметаллической группы был использован депрессор Stypres 504 с расходом 300 г/т, который проявил селективность действия относительно плагиоклаза. Для золото-медно-мышьяковистой руды месторождения «Тарор» был использован такой депрессор, как карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), а для снижения извлечения флотоактивных силикатов при флотации малосульфидной платинометалльной руды лучшие результаты показал депрессор Depramin 347. Поэтому имеет смысл изучения действия реагентов депрессоров на отдельные порообразующие минералы, селективнодействующие в различных рудах. В статье [86] рассматривается применение смеси депрессоров: жидкое стекло и карбоксиметилцеллюлоза. Данное решение позволило повысить содержание ценного компонента при сульфидной флотации за счет изменения поверхностных свойств серпентина под действием жидкого стекла и селективной адсорбции КМЦ на поверхности талька. В работах [90, 91] рассматривается подбор депрессоров с учетом уровня pH, адсорбции реагентов и других переменных факторов. Особое внимание уделяется не только депрессии порообразующих минералов, но и взаимодействию реагентов с ценными минералами. В работе [52] рассматривается взаимодействие собирателя, содержащего алкилгироксамовую кислоту, и депрессор силикат натрия на флотацию порообразующих минералов: кальцита, доломита и анкерита. В результате оценки их свойств были подобраны условия, для их эффективного подавления в процессе флотации. Ведутся исследования в области воздействия на реагенты для улучшения их селективного действия [116].

На извлечение порообразующих минералов в концентрат также влияет механический вынос, который является одним из параметров оценки флотируемости минералов [61]. Результаты исследования показали, что при увеличении времени флотации возрастает коэффициент механического выноса. Также степень механического выноса зависит от характеристик самого материала, участвующего в процессе флотации [113]. Учитывая данный фактор, возможно обосновать время флотационного обогащения, что и было сделано для сульфидных руд по анализу извлечения кремния [6]. Помимо времени флотации регулирование механического выноса пустой породы может регулироваться с помощью нескольких методов, рассмотренных в статье [103]. Один из таких методов – управление пеной: распыление воды и увеличенная высота пены. Также применяется управление интенсивностью турбулентного режима под слоем пены непосредственно в пульпе. В работах [72, 81] применение

полиэтиленоксида позволило снизить механический вынос кварца в коллективный концентрат. В результате проведенных исследований были получены концентраты с более высоким содержанием меди и золота. В работе [85] для снижения механического выноса глинистого шлама, ухудшающего концентрат золота, был использован биополимер DP-1777, который снизил негативное воздействие глинистых минералов на флотацию золота. В работах [102, 104] для тонких и сверхтонких минеральных частиц были предложены различные методы, способствующие повышению эффективности флотации: использование двухстадийной флокуляции или применение полиалюминийхлорида в качестве реагента для селективной агрегации мелкого кварца.

Помимо изучения действия реагентов на порообразующие минералы необходимо рассматривать также их взаимодействие между собой. В работе [59] рассматривается влияние кальцита на извлечение кварца во флотационный концентрат. По результатам исследования было выявлено, что кальцит не влияет на флотационное поведение кварца. Но отмечается, что при его ошламование идет покрытие поверхности кварца частицами кальцита, на которые свободно садятся ионы собирателя. Поэтому был подобран реагент селективно действующий на кальцит, чтобы предотвратить ухудшение качества концентрата путем снижения извлечения кварца в пенный продукт.

Ошламование руд и порообразующих минералов также оказывает свое влияние на флотацию минералов. Поэтому необходимо учитывать подготовку сырья к обогащению. Исследования [93, 56] показали, что применение сухого измельчения снижают износ мелющей среды и футеровок, однако ухудшает флотационное извлечение полезных компонентов по сравнению с мокрым измельчением. Результаты, представленные в данной работе, свидетельствуют о том, что стремление снизить экономические затраты на подготовительные процессы может привести к снижению качества получаемой продукции или повышению затрат на основные процессы обогащения руд. Для снижения влияния процесса ошламования на процесс флотации применяются воздействия химических реагентов. В работе [36] рассматривается применение новых реагентов для селективной флокуляции ультратонких классов в шламовой суспензии. Воздействие триамина циануровой кислоты (ТЦК) и термоморфного полимера (ТМПФ) в результате адсорбции на поверхности галенита и пирита, обогащенного серебром, способствовало образованию минеральных агрегатов и привело к улучшению показателей флотации. В работе [50] рассматривается возможность применения модели предела текучести для медных хвостов на примере кварца. Данная модель рассматривает взаимодействие частиц в пульпе, что может помочь спрогнозировать взаимодействие частиц.

Порообразующие минералы можно отделить от полезного компонента методом прямой или обратной флотации. Для каждой из флотаций необходим подбор селективнодействующих

реагентов [115, 96]. Для кальцита при обратной флотации с извлечением данного минерала в пенный продукт наиболее селективным собирателем является олеат натрия с извлечением кальцита более 90 % [66, 75, 84]. Из анализа данных [63] видно, что лучшим депрессором для данного минерала является полиакрилат натрия [62], за исключением наличия информации по взаимодействию данного реагента с ионогенными анионными собирателями.

Брикетиrowание – превращение мелких и влажных отходов в топливные брикеты с улучшенной калорийностью и транспортировкой, что является преимуществом данного метода. Разнообразие прессов (гидравлических, шнековых, ударных) и возможность использования различных связующих также являются плюсами. Однако, высокие капитальные и организационные затраты, энергозатратность некоторых прессов, а также ограничение на крупность исходного сырья (до 6-10 мм) являются существенными недостатками.

Газификация – преобразование угольных отходов в синтез-газ и метан с минимальными выбросами загрязняющих веществ, являющееся ключевым преимуществом этого метода. Эффективность зависит от крупности фракции (от 0,1 мм до 80 мм) и типа газификатора. Недостатками являются сложность оборудования, необходимость высоких давлений (до 4 МПа), риск загрязнения подземных вод и высокие инвестиционные затраты.

Пиролиз – получение биоугля, газов и жидких продуктов при почти нулевых выбросах. Метод применим для фракций до 6 мм. К проблемам относятся значительные капитальные вложения, сложность процесса, необходимость специализированного оборудования и потребность в утилизации зольного остатка.

В свете дефицита водных ресурсов и ужесточения экологических стандартов все большую популярность набирает сухое обогащение угля, особенно в странах с засушливым климатом, таких как Индия, Китай и некоторые регионы Австралии. Эти технологии, включая воздушные отсадочные машины, пневматические столы и электростатические сепараторы, позволяют значительно снизить или полностью исключить использование воды в процессе обогащения, сокращая затраты на водоснабжение и водоотведение, а также на обезвоживание конечных продуктов.

Региональные особенности оказывают значительное влияние на применяемые технологии и стратегии обогащения. Китай, будучи крупнейшим мировым производителем и потребителем угля, активно инвестирует в модернизацию и строительство крупных обогатительных фабрик. Здесь наблюдается тенденция к укрупнению предприятий, внедрению высокопроизводительных тяжелосредних гидроциклонов и флотационных комплексов, а также активному развитию технологий сухого обогащения для решения проблем водоснабжения и сокращения образования отвалов.

Сортировка с помощью датчиков (SBS) – это процесс, при котором отдельные частицы идентифицируются и отбраковываются в зависимости от их физических характеристик, фиксируемых датчиком, принцип чего представлен на рисунке 1.3 [73].

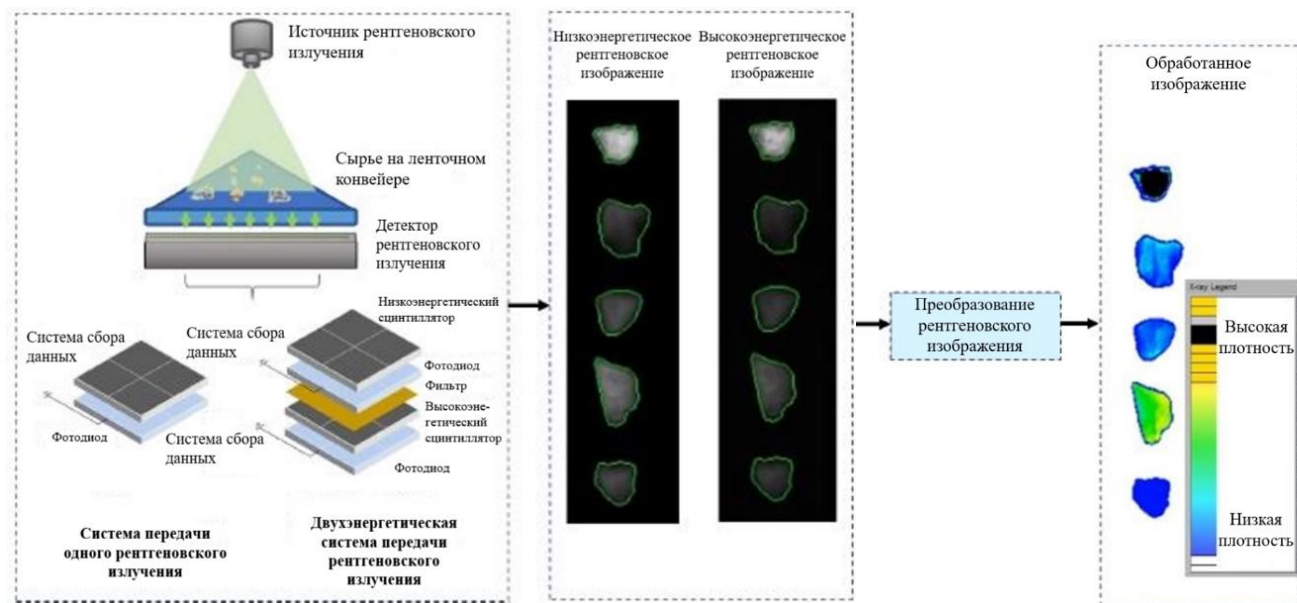


Рисунок 1.3 – Принцип работы сортировки угля с помощью датчиков [73]

В отрасли добычи угля SBS нашел широкое применение благодаря разнообразию методов обнаружения и мощным вычислительным возможностям современных систем. Наиболее часто в угольной отрасли используется двойная-энергетическая рентгеновская томография (DE-XRT), которая работает по принципу измерения проникновения твердых рентгеновских лучей через материал: более плотные части передают меньше излучения, что позволяет отличать их от легких. При этом система излучает лучи в виде массивов с различными относительными энергиями, что нивелирует влияние различной толщины материала и обеспечивает более точное определение плотности. Полученные сигналы преобразуют серый цвет в изображении, где разные цвета соответствуют различным плотностям (желтый – высокая, зеленый – средняя, синий – низкая), после чего программный алгоритм сортирует материал, используя воздушные или механические выбрасывающие устройства. Такая технология позволяет не только концентрировать уголь, но и выполнять аналитический контроль его возгораемости и плотностных характеристик, а также использовать 3-D-сканирование (например, система RhoVol [55]) для оценки формы и объема отдельных частиц. Тем не менее эффективность DE-XRT снижается при обработке мелких частиц и при высоких скоростях подачи, что требует балансировать между точностью сортировки и производительностью [73]. Схема установки представлена на рисунке 1.4.

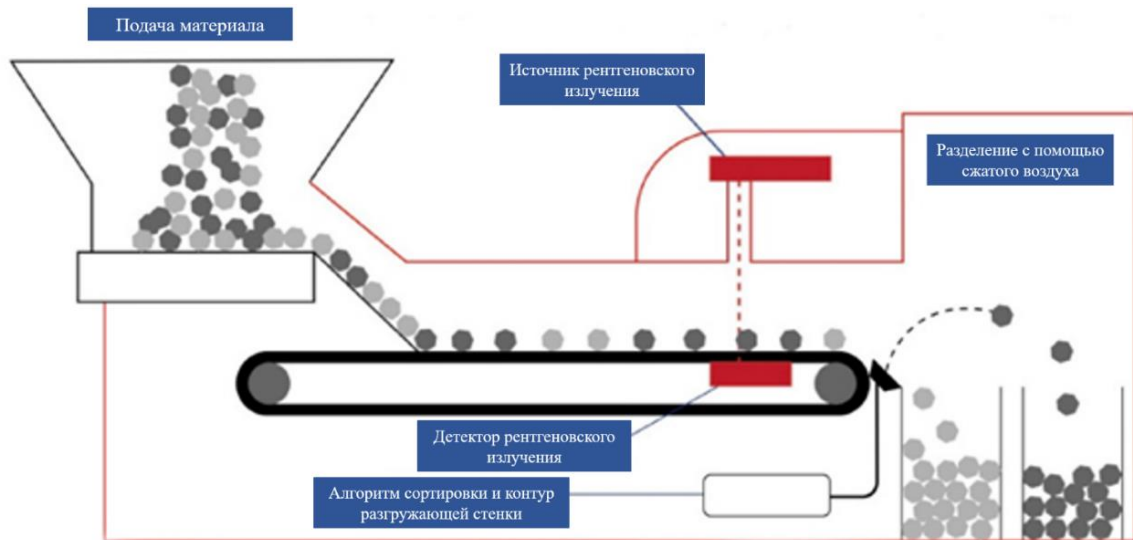


Рисунок 1.4 – Схема установки для обогащения угля с использованием датчиков [73]

Гравитационные методы сухой очистки угля используют различия в плотности частиц, создавая условия, при которых более тяжелый материал оседает, а легкие части «плывут» в поднимающемся потоке воздуха или в псевдожидкой среде. К основным типам относятся отсадочные машины (All Air Jig), воздушные столы (Standard, KAT, AKAFLOW), автогенно-средние сепараторы (FGX) и воздушные плотностные пластиночные установки (ADMFB). Каждый из них работает в определенном диапазоне размеров: отсадочные машины и ADMFB эффективны при 6 – 300 мм, воздушные столы 0 – 75 мм, а FGX покрывает 6 – 80 мм.

Эффективность измеряется показателем EPM - у большинства гравитационных систем он лежит в диапазоне 0,15 – 0,30, тогда как у ADMFB достигает 0,03 – 0,13, что делает его самым точным среди сухих методов. При этом ADMFB требует использования плотной среды (магнетита) и последующей его очистки, что повышает капитальные и эксплуатационные расходы. Схема сухого обогащения угля в системе кипящего слоя плотной воздушной среды (ADMFB) и ее полупромышленная система представлена на рисунке 1.5 [119].

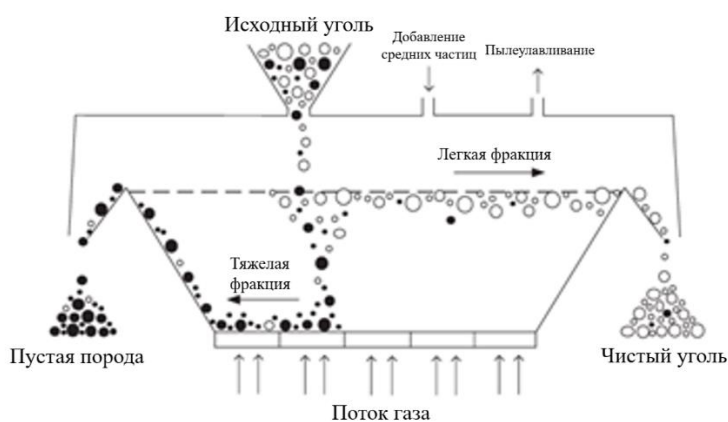


Рисунок 1.5. – Принципиальная схема сухого обогащения угля в системе кипящего слоя плотной воздушной среды (ADMFB) и ее полупромышленная система [119]

Скорость подачи, влажность и ширина распределения частиц сильно влияют на результаты: при размере частиц < 6 мм эффективность большинства систем резко падает, а повышенная влажность может вызвать агрегацию и ухудшить разделение.

Плюсом отсадочных машин и столов является высокая пропускная способность и отсутствие необходимости в плотном средстве, но их сортировочная четкость ограничена, особенно при наличии «почти-плотных» материалов, которые вызывают рост потерь и увеличение количества «средних» фракций.

Таким образом, выбор гравитационного метода определяется размерным диапазоном угля, требуемой точностью (EPM), уровнем влаги и экономическими ограничениями: ADMFB обеспечивает наивысшую чистоту, но требует больших вложений, в то время как отсадочные машины и столы подходят для крупнокусковых, менее требовательных к качеству операций.

Индия сталкивается с проблемой высокого содержания золы в своих углях и стремится улучшить их качество для энергетики и металлургии, что стимулирует внедрение различных методов обогащения, включая отсадку и тяжелосреднюю сепарацию. Однако здесь важную роль играет стоимость обогащения, что обуславливает поиск экономически эффективных решений и технологий с низкими капитальными и операционными затратами.

Южная Африка активно использует тяжелосреднее обогащение для своих углей, характеризующихся высокой зольностью, что позволяет значительно повысить их теплотворную способность для использования в энергетике.

В США и Австралии, где исторически сложился высокий уровень технологий и строгие экологические нормы, акцент делается на производство высококачественного угля для экспорта и внутреннего потребления. Здесь широко применяются сложные схемы обогащения с многостадийной тяжелосредней сепарацией, высокоэффективной флотацией тонких классов и передовыми системами обезвоживания. Эти страны также являются лидерами в области автоматизации и цифровизации процессов обогащения. В Европейском Союзе, на фоне общего снижения объемов угледобычи, оставшиеся предприятия фокусируются на максимальной эффективности и минимизации экологического воздействия, часто используя передовые, но капиталоемкие технологии.

Россия имеет разнообразную сырьевую базу и постепенно модернизирует свои обогатительные мощности, уделяя внимание повышению качества коксующихся углей для металлургии и улучшению экологических показателей. Отечественные научные изыскания в сфере обогащения угля демонстрируют всесторонний подход к решению насущных проблем отрасли. Их охват охватывает широкий спектр технологических направлений, от фундаментального изучения поверхностных явлений и гидродинамики до разработки и внедрения передовых аппаратных решений и систем автоматического управления.

Этот научно-технологический потенциал играет ведущую роль в обеспечении конкурентоспособности российской угольной промышленности. Он позволяет эффективно перерабатывать сложное сырье, получать высококачественные угольные концентраты и минимизировать негативное воздействие на окружающую среду. Непрерывные исследования и разработки будут способствовать дальнейшему развитию технологий обогащения, приближая отрасль к концепции "умной фабрики" и безотходного производства.

1.3 Классификация углей и требования к концентратам

Образование угля весьма длительный и стадийный процесс (рисунок 1.6). Данный вид полезных ископаемых может иметь сильно отличающиеся параметры в зависимости от особенностей образования в недрах земли.



Рисунок 1.6 – Образование угля в недрах земли [22]

Поэтому данный вид сырья имеет собственную классификацию:

- по составу;
- по особенностям происхождения;
- по размеру;
- по влажности;
- по наличию примесей и др. характеристики.

В зависимости от происхождения угля, он подразделяется на гумусовый уголь (древесина, листья) и сапропелитовый уголь (остатки низких растений).

Классификация угля по размеру четка определена государственным стандартом – ГОСТ Р 51586-2000, по которому уголь подразделяется на сорта. Так, по размеру кусков, добываемых подземным способом, существуют такие сорта, как плитный (П), который имеет размер от 100 мм; крупный (К) 50-100 мм; орех (О) 25- 50 мм; мелкий (М) 13-25 мм; семечко (С) 6-13 мм и штыб (Ш) до 6 мм.

Существует три вида угля: бурый уголь, каменный уголь и антрацит, которые отличаются по среднему показателю отражения витринита, теплоте сгорания на влажное беззольное состояние и выходу летучих веществ.

В зависимости от состава угля и сочетания его технологических свойств, а также от концентрации летучих веществ, влажности, содержания углерода, теплоты сгорания и других характеристик, уголь подразделяется на технологические марки, группы и подгруппы:

- бурый уголь (Б) – самая молодая марка угля с удельной теплотой сгорания 13-25 МДж/кг, низким содержанием углерода, высокой влажностью, а также с большим количеством летучих веществ и минеральных примесей;

- длиннопламенный уголь (Д) – содержание углерода 70-80 %, влажностью порядка 15 % и выходом летучих веществ 41,7 %;

- газовый уголь (Г) – отличается от марки Д пониженной влажностью и высокой скоростью горения;

- жирный уголь (Ж) – обладает высокой удельной теплотой сгорания, порядка 35 МДж/кг, содержит большое количество летучих веществ;

- коксовый уголь (К) – имеет достаточно большую глубину залегания, с содержанием летучих веществ в пределах 22-27 % и углерода 88- 90 %;

- отощенно-спекающийся уголь (ОС) – имеет такие же характеристики как уголь марки К, но имеет более высокую теплоту сгорания, порядка 36 МДж/кг;

- тощий уголь (Т) – добывается из относительно тонких пластов, имеет большую глубину залегания и высокое давление. Не обладает способностью к спеканию, но имеет высокую удельную теплоту сгорания, до 40 МДж/кг;

- антрацит (А) – имеет высокую теплоту сгорания, до 40 МДж/кг, и высокое содержание углерода, до 98 %. Обладает высокой электропроводностью и термостойкостью;

- газовый жирный отощенный уголь (ГЖО);

- газовый жирный уголь (ГЖ);

- коксовый отощенный уголь (КО);

- коксовый спекающийся низкометаморфизованный уголь (КСН);

- коксовый слабоспекающийся уголь (КС);

- отощенный спекающийся уголь (ОС);

- слабоспекающийся уголь (СС).

На сегодняшний день, для определения марки угля используется ГОСТ 25543-2013 взамен ГОСТ 25543-88. Новый ГОСТ учитывает такой параметр, как средний показатель отражения витринита R , который возможно определить петрографическим методом с применением микроскопа при отраженном свете от образца отполированной поверхности шлифа/аншлифа при увеличении в 300 раз. Данный метод является точечным, определяющий содержание составляющих образцов угля (групп мицералов).

Для углей предусмотрены технические условия, применяемые для продуктов обогащения, предназначенных для технологических целей. Данные технические условия описываются ГОСТом Р 51588-2000. В него входят такие показатели, как зольность, массовую долю общей влаги, выход летучих веществ, массовые доли серы, мышьяка и фосфора продуктов. Показатели для марко угля К, Г и Д представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Технические условия к концентратам каменных углей для коксования и полукоксования (ГОСТ Р 51588-2000) (составлено автором)

Марка угля	Зольность A^d , %	Массовая доля общей влаги W_t^r , %*	Массовая доля общей серы S_t^d , %	Массовая доля мышьяка As^d , %
К	не более 10,5	не более 7-9,5	не более 1,0	не более 0,3
Г				
Д	не более 5,5	не более 10		

*В зависимости от периода. Массовую долю фосфора P^d (%) устанавливают индивидуально с учетом согласования между поставщиком и потребителем.

Таким образом, анализ современного состояния переработки угля и систематизация данных о влиянии флотационных реагентов в области обогащения углеродсодержащего сырья является актуальной задачей для минерально-сырьевого и металлургического комплекса.

1.4 Выводы по главе 1

Россия располагает одной из наиболее мощных в мире сырьевых баз каменного и бурого угля. По состоянию на начало 2024 года балансовые запасы категорий А+В+С₁ оцениваются в 194,8 млрд тонн. Основные ресурсы сосредоточены в Сибирском и Дальневосточном федеральных округах, прежде всего в Кузнецком и Канско-Ачинском бассейнах. Несмотря на санкционные ограничения и инфраструктурные сложности, угольная отрасль сохраняет стабильность и высокий потенциал развития. В 2023 году добыча угля составила 391,6 млн тонн, при этом продолжилось увеличение доли открытого способа разработки и объёмов обогащения. Перспективы отрасли связаны с активным освоением новых месторождений на востоке страны и в Арктической зоне, что должно укрепить позиции российского угля на рынках Азиатско-Тихоокеанского региона. Ключевым сдерживающим фактором остаётся недостаточная пропускная способность железнодорожной и портовой инфраструктуры. В целом уголь

продолжает играть стратегическую роль в обеспечении энергетической безопасности России и сохранении её значительного экспортного потенциала при условии дальнейшей технологической модернизации и развития транспортной логистики.

Установлено, что мировой угольный рынок в настоящее время продолжает обеспечивать приблизительно 26 % глобального энергобаланса из всех энергетических потребностей планеты. Россия занимает 3 место в мире по экспорту угольной продукции за счет расположения значительных запасов данного вида сырья. В условиях современной экономики и политики применяется ряд мер и создаются проекты для обеспечения стабильных добычи, экспорта и развития в угольной промышленности.

Выявлен ряд проблем в области обогащения угольного сырья: способы обогащения гравитационными методами (тяжелосредная сепарация, отсадка) показали недостаточную эффективность при обогащении мелких и тонких классов углей, что влечет экономические потери и экологические проблемы, связанные со складированием большого количества шламов переработанного угольного сырья.

Показано, что предлагаемые решения международных и отечественных исследований предполагают замену гидравлических методов гравитационного обогащения на пневматические методы гравитационного обогащения угольного сырья, что снизит воздействие на экологические аспекты обогащения.

Проведенный анализ имеющейся литературы свидетельствует о необходимости интенсификации процессов обогащения мелких и тонких классов углей для повышения как технологических показателей обогащения, так и улучшения экономических показателей переработки.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе были проведены подготовительные, аналитические и прикладные исследования в области обогащения каменных углей. Для анализа и получения первичной информации о материале были проведены такие исследования, как фракционный анализ, определение гранулометрического состава, определение влажности и зольности проб, дифрактометрический и термогравиметрический анализ. При проведении экспериментально-теоретических исследований поверхностных свойств образцов были проведены исследования по определению поверхностных характеристик материала (равновесный краевой угол смачивания, свободная поверхностная энергия и работа адгезия), по определению скорости растекания аполярных реагентов и их динамической вязкости. Исследования обогатимости углей проводились с применением гравитационных и флотационных методов обогащения. Для исходных проб и продуктов обогащения были проведены исследования элементного состава и зольности.

2.1 Методика фракционного анализа проб

Фракционный анализ материала проводили согласно ГОСТ 4790 – 2017. «Топливо твердое. Определение и представление показателей фракционного анализа» с применением хлористого цинка, применяемого для получения пяти жидкостей разной плотности: 1,3; 1,4; 1,5; 1,6 и 1,8 г/см³. Схема проведения фракционного анализа представлена на рисунке 2.1. Для фракционного анализа проб была взята крупность класса -6+0,5 мм.

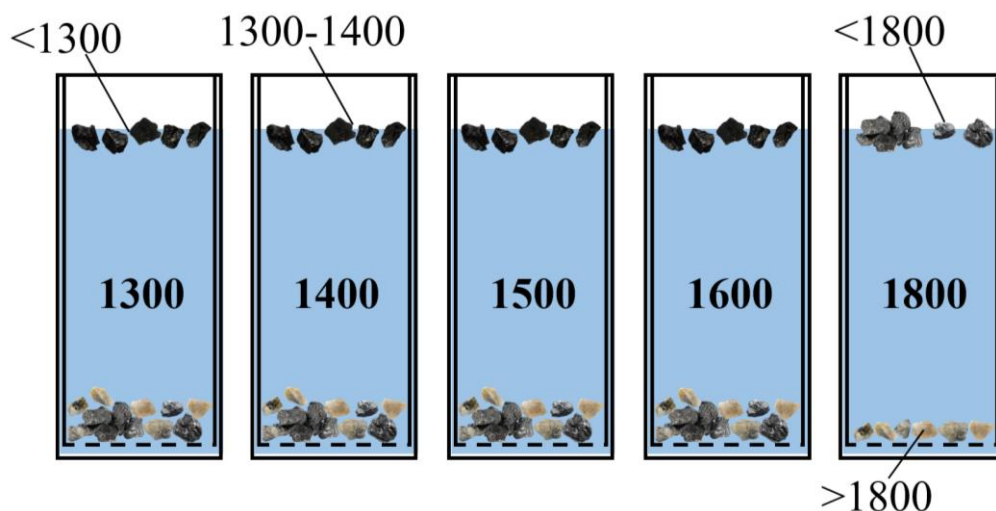


Рисунок 2.1 – Схема проведения фракционного анализа (составлено автором)

Материал помещали в жидкость с наименьшей плотностью (1,3 г/см³), после чего материал, оставшийся на поверхности жидкости снимали емкостью с перфорированным дном, жидкость сливали, а утонувшую часть пробы доставали, промывали водой и помещали в более плотную жидкость. В результате проведенных действий получали шесть фракций разной плотности: меньше 1,3; 1,3-1,4; 1,4-1,5; 1,5-1,6; 1,6-1,8 и больше 1,8. Полученные пробы

промывались, высушивались и отправлялись на определение зольности. Полученные данные были использованы для построения кривых обогатимости.

2.2 Методика определения влажности и зольности образцов

Определение зольности материала проводилось согласно ГОСТ 11022-95 «Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности». Для проведения анализа используют муфельную печь, представленную на рисунке 2.2, куда ставят лодочку или тигель с предварительно подготовленным материалом. Пробу отбирают порядка 1-2 г с классом крупности -200 мкм. Лодочку или тигель предварительно взвешивают, после чего насыпают в нее материал, равномерно его распределив. Материал помещают в муфельную печь (рисунок 2.2) при комнатной температуре и повышают температуру до сжигания навески до постоянной массы.



Рисунок 2.2 – Электропечь камерная СНО-17П [21]

Лодочку с зольным остатком охлаждают, а после взвешивают, проводя контрольное прокалывание при температуре ~815 °С. Вычисление зольности пробы вычисляют по формуле (2.1):

$$A = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100, \quad (2.1)$$

где m_1 – масса тигля, г;

m_2 – масса тигля с пробой, г;

m_3 – масса тигля с золой, г [16].

Влажность материала определяли по ГОСТ Р 52911-2020 «Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги». Данный анализ проводили по методу с высушиванием пробы при температуре 105-110 °С на воздухе. Емкость первоначально взвешивают без пробы, после чего помещают в нее ровным слоем материал и взвешивают перед тем, как отправить в сушилку. Сушку прекращают, когда масса перестает изменяться от потери общей массы не более чем на 0,2 %. Емкость с материалом после сушки взвешивают и вычисляют общую влажность по формуле (2.2):

$$W_t = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100, \quad (2.2)$$

где m_1 – масса пустой емкости, г;

m_2 – масса емкости с материалом до сушки, г;

m_3 – масса емкости с материалом после сушки, г [17].

2.3 Методика определения элементного состава пробы

Пробу предварительно истирают, после чего ее помещали в спектрометр рентгенофлуоресцентный EDX-7000P фирмы «Shimadzu», представленный на рисунке 2.3. После определения элементного состава данные выводились на монитор и сохранялись на носитель в виде оксидов с дальнейшим пересчетом на элементы.



Рисунок 2.3 – Спектрометр рентгенофлуоресцентный EDX-7000P фирмы «Shimadzu» [21]

2.4 Методика определения гранулометрического состава

Для гранулометрического состава угля использовали два метода: ситовой анализ с использованием набора сит и при помощи анализатора размеров частиц лазерный Mastersizer 2000, представленный на рисунке 2.4. Из материала отбирали представительную пробу методом квадротавания после подготовительных операций. Представительную пробу загружали в набор сит. Два нижних класса объединяли и отправляли на исследование гранулометрического анализа в анализатор размеров частиц лазерный Mastersizer 2000.



Рисунок 2.4 – Анализатор размеров частиц лазерный Mastersizer 2000 [21]

Исследования гранулометрического анализа методом ситового анализа проводили согласно методике ситового анализа, регламентированного ГОСТ 2093-82 «Топливо твердое. Ситовый метод определения гранулометрического состава», с последующим анализом элементного состава по классам крупности.

Анализ с применением анализатора размеров частиц лазерный Mastersizer 2000 проводился для двух мелких классов крупности. После подготовки проб и калибровки с фоновыми измерениями прибора пробу добавляли в резервуар с применением ультразвука для диспергирования. По завершению измерений программа выдает распределение частиц по классам крупности.

2.5 Методика термогравиметрического анализа

Для термогравиметрического анализа использовались образцы углеродсодержащих минералов массой до 7 мг, предварительно истертые до класса крупности -50 мкм. Нагрев осуществлялся с тремя скоростями нагрева 5, 10 и 15 °/мин до максимальной температуры 950 °С с окислением на воздухе при применении термоанализатора SDT Q600, представленного на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Термоанализатор SDT Q600 [21]

Перед началом опыта проводится настройка системы по эталонным материалам для минимизации погрешностей измерения массы и температуры. Взвешивается точно определенное количество исходного вещества в несколько миллиграмм. Подготовленный образец помещают в платиновый или керамический тигель, который загружают в камеру прибора. Определяют температуру старта, конечную температуру (как правило, до 1000 °С или выше), скорость нагрева (5, 10, 15 °С/мин) и состав газовой среды.

Для определения энергии активации кинетических процессов разложения E_a посредством термического анализа были применены две методики: Фридмана (дифференциальной) и Озавы–Флинна–Уолла (OFW, интегральной).

Для метода Фридмана необходимо провести серию термогравиметрических экспериментов при различных скоростях термического разложения. Для каждой фиксированной степени превращения α извлекаются соответствующие температурные точки T_α . Линеаризация дифференциальной формы кинетического уравнения, принимающей вид $\ln(d\alpha/dt) = \ln[f(\alpha)] -$

$(E_a/R) \cdot (1/T_a)$, достигается построением графика $\ln(d\alpha/dt)$ как функции от $(1/T)$. Энергия активации вычисляется по соотношению: $E_a = -R \cdot k$.

Метод OFW использует интегральное приближение, где $\log(\beta)$ является функцией от $(1/T)$ для постоянного α : $\log(\beta) = \log(Rg(\alpha)/A) - 2,315 - 0,4567 \cdot (E_a/R) \cdot (1/T)$. В этом случае E_a определяется по наклону построенной прямой: $E_a = -0,4567 \cdot R \cdot k$.

Концептуальное различие методов заключается в том, что метод Фридмана оперирует скоростью превращения $d\alpha/dt$ и более чувствителен к шумам в данных, тогда как OFW опирается на интегральную аппроксимацию, что обеспечивает повышенную устойчивость к погрешностям, однако требует принятия допущений о функции $g(\alpha)$. Для построения зависимости $E_a(\alpha)$ обе процедуры повторяются для всех интересующих значений α .

2.6 Методика определения динамической вязкости

Измерения динамической вязкости аполярных собирателей и их эмульсий производили на синусоидальном вибровискозиметре SV-10, представленном на рисунке 2.6. В кювету наливают исследуемую жидкость до отметки 35 мл и закрепляют на штативе. Штатив с кюветой поднимают до необходимой отметки на сенсорной пластине. После на мониторе запускается процесс измерения динамической вязкости с постоянной частотой 30 Гц, что обеспечивает постоянную вибрацию сенсорных пластин, опущенных в жидкости. Данные выводятся на монитор и фиксируются.



Рисунок 2.6 – Синусоидальный вибровискозиметр SV-10 [21]

2.7 Методика определение поверхностных характеристик материала (равновесного краевого угла смачивания, свободной поверхностной энергии и работы адгезии)

Для исследований поверхностных свойств угля были использованы монофракции образцов кварца, кальцита и углей 3 марок: Г, Д и К. Измерения проводились с применением фотофиксации капли жидкости на поверхности материала, с последующим определением

равновесного краевого угла смачивания с помощью программы ImageJ. Полученные результаты обрабатываются в программе Microsoft Excel с вычислением свободной поверхностной энергии через определение дисперсионной и полярной составляющих по методу ОВРК (метод Оуэнса, Вендта, Рабеля и Кьельбле) [117]. Данный метод определения характеристики поверхности основан на решении уравнения (2.3):

$$\frac{\sigma_1(\cos\theta+1)}{2\sqrt{\sigma_1^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_2^{SP}} \cdot \sqrt{\sigma_1^{SP}}}{\sqrt{\sigma_1^D}} + \sqrt{\sigma_2^D}, \quad (2.3)$$

где σ_1 – поверхностное натяжение используемой жидкости, мН/м;

σ_1^D и σ_1^{SP} – дисперсионная и полярная составляющие поверхностного натяжения жидкости, мН/м;

σ_2^D и σ_2^{SP} – дисперсионная и полярная составляющие свободной поверхностной энергии исследуемой поверхности, мН/м.

После вычисления составляющих возможно вычисление полной свободной поверхностной энергии материала путем сложения составляющих [117].

Поверхностные свойства минералов оценивались через свободную поверхностную энергию, определяемую по методу ОВРК, с замером равновесного краевого угла смачивания двух или более жидкостей с известным поверхностным натяжением и ее полярной и дисперсионной составляющими. Измерение проводили до и после обработки образцов с фотофиксацией капли на поверхности, после чего полученные изображения обрабатывались с помощью программы ImageJ на компьютере. Образец помещали в емкость до его полного погружения с временем контактирования 3-5 минут. Для аполярного собирателя и его эмульсии использовали расход 50 мг/л, для депрессора 100 мг/л. Для точности определения равновесного краевого угла смачивания воспроизводили замер одной жидкости не менее 10 раз (10 капель). Стандартно для замеров используются две жидкости: дистиллированная вода и дийодометан. Для определения вводятся дополнительные жидкости, которые уточняют полярную составляющую свободной поверхностной энергии и корректируют значения обеих составляющих, отсутствия наличия у данных жидкостей обеих составляющих в отличие от дийодометана, имеющего только дисперсионную составляющую. Примеры обработанных изображений представлены на рисунке 2.7.

По результатам измерения равновесного краевого угла смачивания производятся вычисления работ адгезии и когезии, с последующим определением коэффициента смачиваемости поверхности водой.

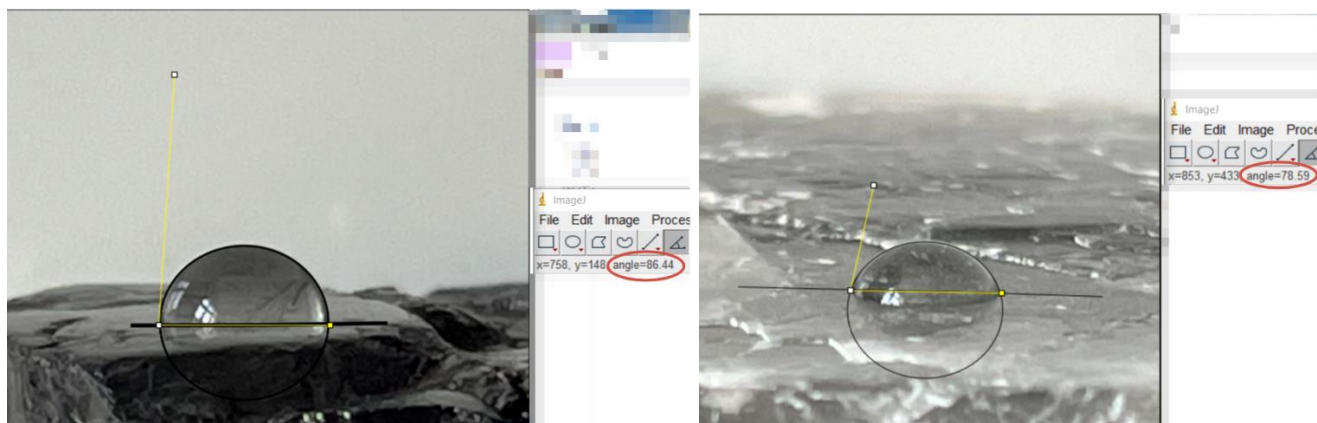


Рисунок 2.7 – Пример измерения равновесного краевого угла смачивания на поверхности угля и кальцита (фото автора)

Адгезия характеризует работу внутреннего межмолекулярного взаимодействия молекул соприкасающихся фаз, и выражается формулой (2.4), согласно теории Оуэнса и Вендта:

$$W_a = \sigma_1(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\sigma_2^D \cdot \sigma_1^D} + 2\sqrt{\sigma_2^{SP} \cdot \sigma_1^{SP}}, \quad (2.4)$$

где σ_1 – свободная поверхностная энергия (натяжение) жидкости, мН/м;

θ – равновесный краевой угол смачивания, °;

σ_2^D и σ_2^{SP} – дисперсионная и полярная составляющие свободной поверхностной энергии поверхности материала, мН/м;

σ_1^D и σ_1^{SP} – дисперсионная и полярная составляющие свободной поверхностной энергии жидкости, мН/м, соответственно.

Формула для работы адгезии, выраженная через составляющие поверхностного натяжения жидкости и составляющие свободной поверхностной энергии твердого, получена исходя из выражения (2.5), преобразованного из уравнения (2.4):

$$\sigma_1(1 + \cos \theta) = \frac{\sqrt{\sigma_2^{SP} \cdot \sigma_1^{SP}} + \sqrt{\sigma_2^D \cdot \sigma_1^D}}{\sqrt{\sigma_1^D}} \cdot 2\sqrt{\sigma_1^D} = 2\sqrt{\sigma_2^D \cdot \sigma_1^D} + 2\sqrt{\sigma_2^{SP} \cdot \sigma_1^{SP}}. \quad (2.5)$$

Работа когезии – это количество энергии, необходимое для преодоления сил сцепления внутри вещества. Работу когезии выражают следующей формулой (2.6):

$$W_k = 2\sigma_1 = 2(\sigma_1^D + \sigma_1^{SP}), \quad (2.6)$$

где σ_1 - поверхностное натяжение жидкости (воды) на поверхности раздела жидкость-газ, мН/м.

2.8 Методика определения скорости растекания аполярного собирателя

Для определения скорости растекания аполярного реагента и оценки эффективности прорыва гидратной прослойки были проведены исследования по растеканию применяемых аполярных реагентов по поверхности воды с мелкодисперсным порошком талька. Фотофиксация кадров растекания реагента представлена на рисунке 2.8.

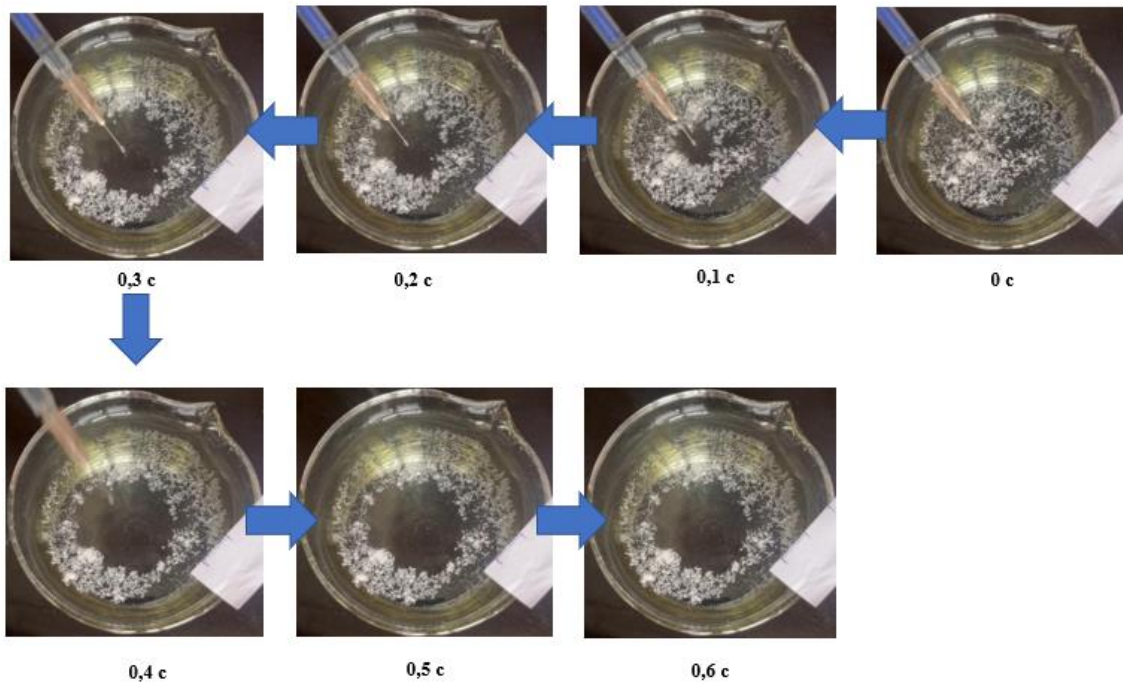


Рисунок 2.8 – Фотофиксация растекания керосина по поверхности воды с порошком талька
(составлено автором)

По полученным фотографиям оценивали время растекания аполярного собирателя для последующего вычисления его скорости растекания.

2.9 Методика проведения флотационного метода обогащения углей

Исследования флотационного процесса углей производили на угле марки К с крупностью материала $-0,5+0$ мм. В качестве реагентного режима использовали эмульсию и смесь депрессоров. Исследования проводились на флотационной машине Вэктис. В качестве концентрата снимали пенный продукт с последующей сушкой и анализом продуктов.

Исследования по обогащению углей при применении метода флотогравитации проводились на искусственной навеске, состоящей из угля и кварца крупностью $-6+0$ мм, и на угле марки К с зольностью порядка 30 % крупностью $-6+0$ мм. Для проведения исследований был использован концентрационный стол, представленный на рисунке 2.9, с предварительной обработкой материала реагентами.



Рисунок 2.9 – Лабораторный концентрационный стол (фото автора)

После отстаивания продуктов обогащения они подвергались дальнейшей сушке и анализу посредством определения зольности и рентгенофлуоресцентного анализа.

2.10 Методика проведения дифрактометрического анализа

Опыты по получению дифрактограмм для получения информации по структурным свойствам минералов проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре фирмы «Shimadzu» XRD-7000 X-ray powder, представленном на рисунке 2.10. Работа данного прибора основана на дифракции рентгеновского излучения в образце, которая происходит по закону отражения определенной длины волны луча от граней кристалла при определенном угле падения на него. Пробу, предварительно измельченную до 20 мкм, помещали в кювету по 700 мг, плотно спрессовывая в форме таблетки. После чего прибор фиксировал изменения интенсивности данного излучения и графически отображал данные изменения в зависимости от угла 2θ . Положение пиков и их интенсивность позволяют произвести качественный и количественный анализ, а также параметры решетки с учетом ее несовершенств.



Рисунок 2.10 – Рентгеновский порошковый дифрактометр фирмы «Shimadzu» XRD-7000 X-ray powder [21]

После проведения замеров в программе Match! 3 были построены дифрактограммы по полученным пикам интенсивности линий.

2.11 Характеристика объекта исследования

На рисунке 2.11 представлены монофракции углей трех марок, используемых в экспериментально-теоретические исследования поверхностных свойств.



Рисунок 2.11 – Образцы монофракций углей: а) – марка К, б) – марка Д и в) – марка Г (фото автора)

Были проведены петрографические исследования углей марки К, Д и Г с целью подтверждения принадлежности углей заявленным маркам (ГОСТ Р 55659-2013 «Методы петрографического анализа углей. Часть 5. Метод определения показателя отражения витринита с помощью микроскопа»). Показатели отражения витринита представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Результаты исследования показателей отражения витринита (по данным автора)

Марка угля	R_o, n	СКО	$R_{o\min}$	$R_{o\max}$	ΔR_o
К	1,4196	0,0077	1,4013	1,4292	0,028
Г	0,7866	0,0075	0,7738	0,7955	0,0218
Д	0,6956	0,0089	0,678	0,7077	0,0297

Проведенные исследования дифрактометрического анализа угля марки К, представленные на рисунке 2.12, показали о присутствии кварца и кальцита, определенным по пикам интенсивности, как о минералах породы в пробе угля.

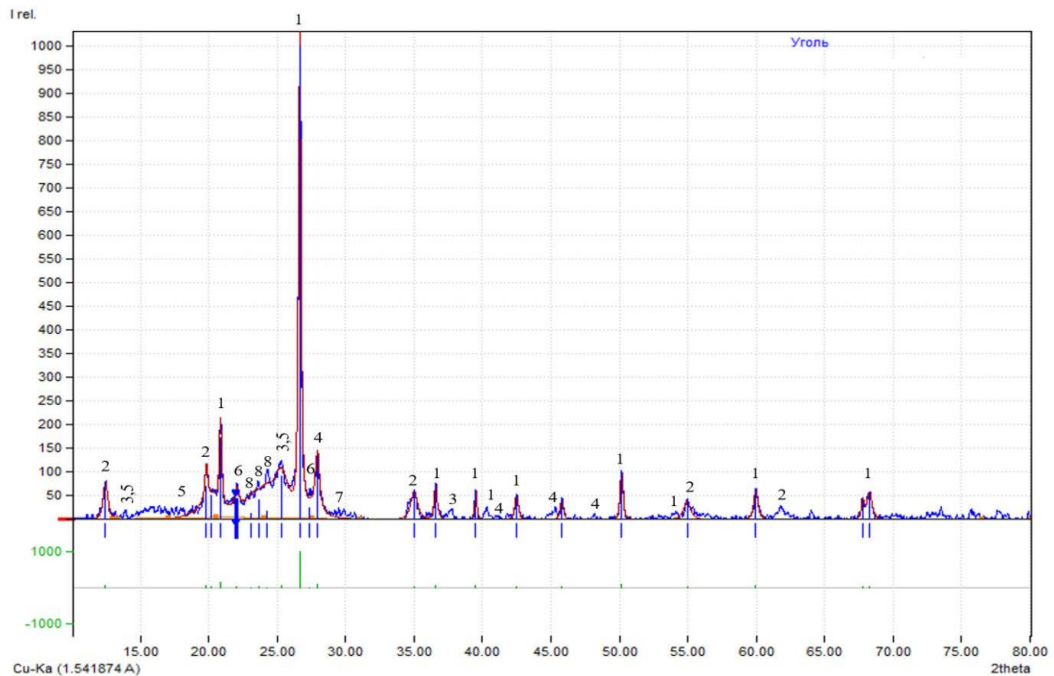


Рисунок 2.12 – Дифрактометрический анализ угля марки К (1 – кварц, 2 – слюда, 3 – каолинит, 4 – кальцит, 5 – хлорит, 6 – альбит, 7 – ортоклаз, 8 – органическая часть) (составлено автором)

По результатам дифрактометрического анализа, представленного на рисунке 2.12, было выявлено, что основными минералами породы являются кварц и кальцит. Также было отмечено присутствие в пробе наличие железа.

Были проведены исследования технологических свойств высокозольных углей посредством определения гранулометрического состава с определением зольности и влажности материала, представленных в таблице 2.2, а также с применением термогравиметрического анализа для классов крупности -18+6 мм (средний и мелкий класс обогащения каменных углей), -6+2 мм (мелкий класс обогащения каменных углей на концентрационных столах) и -2+0 мм (мелкий и тонкий класс обогащения каменных углей).

Таблица 2.2 – Гранулометрический состав угля (по данным автора)

Класс крупности, мм	Выход, %	Зольность, % (ГОСТ Р 55661-2013)	Влажность, % (ГОСТ Р 52917)
-18+6	60,99	37,01	1,25
-6+2	20,70	25,24	1,49
-2+0	18,31	28,34	1,38
Итого:	100,00	30,20	1,32

Результаты исследований гранулометрического состава показали, что в классы крупности -6+2 мм и -2+0 мм перешло 39,01% от исходного материала с зольностью 25,24% и 28,34% соответственно.

Для класса крупности -1 (0,5) мм, поступающего на флотационный метод обогащения, был проведен ситовой анализ с определением зольности и элементного состава, представленный в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Гранулометрический и элементный состав питания флотации угля (по данным автора)

Класс крупности, мм	Выход, %	Зольность, %	Распределение, %								
			Зола	Si	Fe	S	Al	Ca	K	Ti	Sr
-1,0+0,5	1,41	22,99	1,12	1,24	1,18	1,48	1,48	0,61	1,22	1,30	0,27
-0,5+0,25	37,98	22,99	29,98	30,07	35,01	41,52	25,98	21,72	28,44	32,74	12,84
-0,25+0,16	18,64	27,81	17,80	16,87	17,83	22,77	21,52	15,86	17,01	21,00	11,68
-0,16+0,071	19,16	29,16	19,18	15,78	17,16	17,54	17,54	24,82	19,88	19,90	20,72
-0,071+0	22,81	40,74	31,92	36,04	28,83	16,68	33,48	36,98	33,45	25,06	54,49
Итого:	100,00	29,12	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Анализ полученных результатов показал, что наибольшей зольностью обладает класс крупности -0,071+0 мм. Интерпретация результатов свидетельствует, что при подготовительных процессах зольная часть в большей степени переходит в тонкие классы и может извлекаться в пену за счет ошламования и прикрепления к частицам угля. Для уточнения состава мелких классов крупности был проведен гранулометрический анализ последних объединенных двух классов крупности (-0,16+0,071 мм и -0,071+0 мм) на анализаторе размера частиц Mastersizer 2000 от Malvern (рисунок 2.13).

По результатам анализа объединенных двух классов крупности (-0,16+0,071 мм и -0,071+0 мм), проведенных на анализаторе размера частиц Mastersizer 2000, установлено, что

80 % от них заключено в крупности класса – 46,053 мкм, что свидетельствует об ошламовании, что негативно сказывается на процессе флотации.

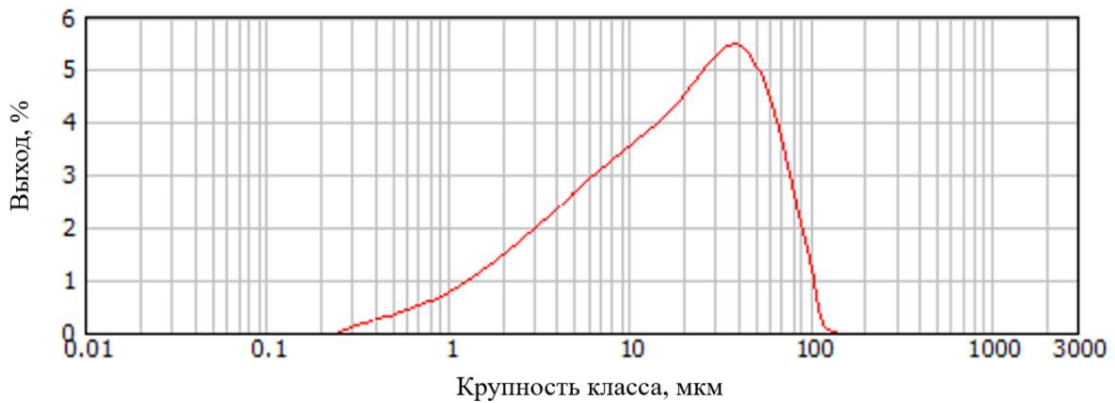


Рисунок 2.13 – Гранулометрический состав объединенной пробы класса крупности -0,16+0 мм
(фото автора)

В результате исследования технологических свойств были изучены гранулометрический и элементный состав высокочольных углей, поступающих на обогащение методом флотации, определены зольность и влажность углей, поступающих на обогащение методом флотогравитации.

Алгоритм проведения исследования по диссертационной работе к оценке флотируемости мелких классов углей представлена на рисунке 2.14.

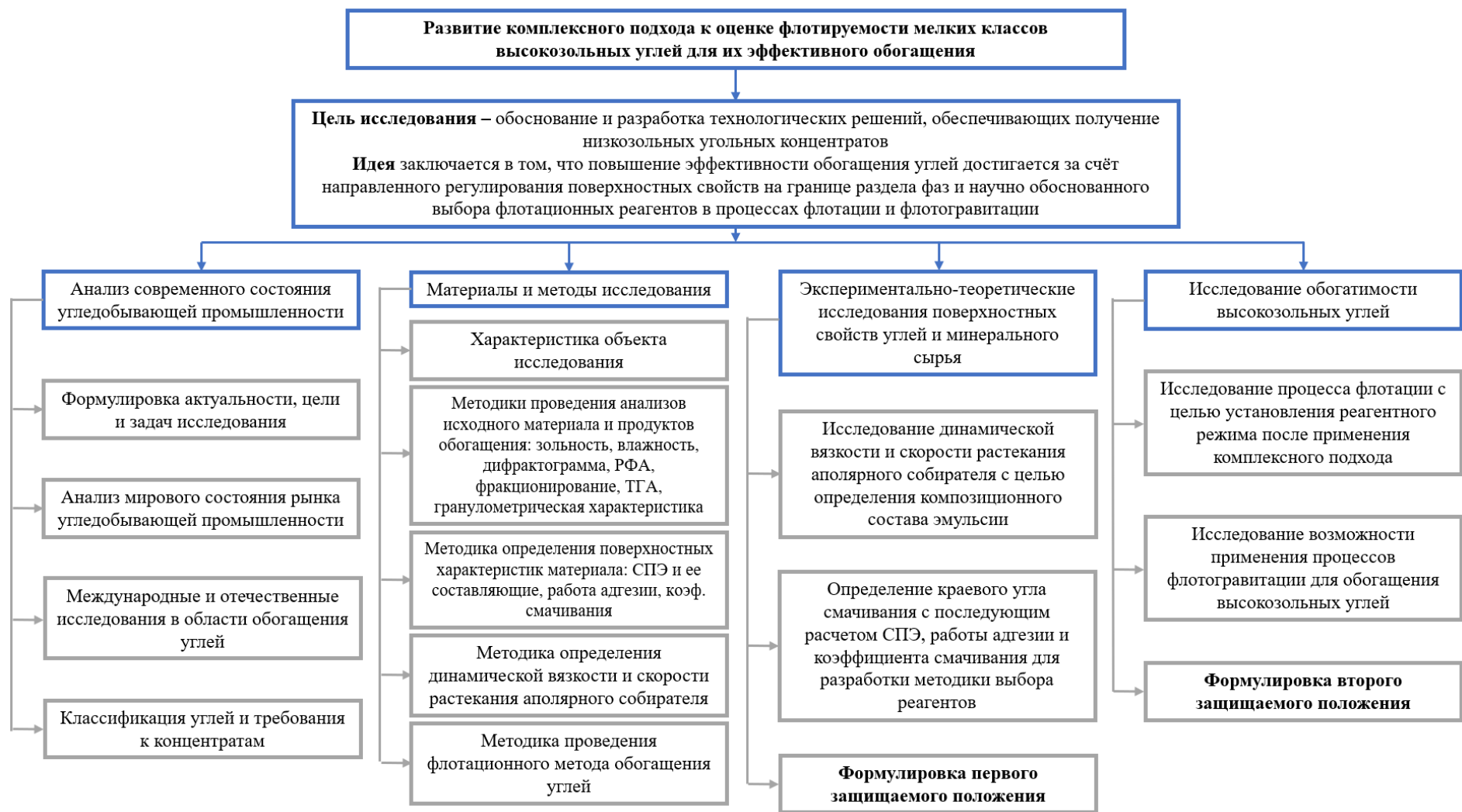


Рисунок 2.14 – Алгоритм проведения исследования по диссертационной работе к оценке флотиремости мелких классов углей (составлено автором)

2.12 Выводы по главе 2

1. Установлено, что используемые монофракции углей с зольностью менее 3 % каждый относятся к маркам К, Г и Д посредством их петрографического анализа. Полученные результаты свидетельствуют, что данный материал может быть использован для анализа и прогноза направленного воздействия на конкретные виды материала с выявлением более селективного реагента.

2. По результатам дифрактометрического анализа выявлено, что основными минералами породы являются такие минералы как кварц и кальцит. По имеющимся пикам выявлено присутствие также таких минералов в исследуемых пробах, как слюда, каолинит, хлорит, альбит, ортоклаз.

3. Установлено, что при процессах рудоподготовки происходит переход в мелкие классы крупности не только угля, но и минералов породы. Зольность классов крупности $-0,16+0,071$ мм и $-0,071+0$ мм составляет 29,16 % и 40,74 %, соответственно, что свидетельствует об ошламовании минералов породы.

4. Обоснован комплекс методов по исследованию поверхностных свойств материалов, свойств эмульсий и исследованию обогатимости высокозольных углей мелких классов, включающих определение свободной поверхностной энергии и ее составляющих с последующих расчетом параметров поверхности и процессов флотации и флотогравитации. Разработан алгоритм исследования для обоснованного выбора флотационных реагентов с последующим применением исследованием процессов флотации и флотогравитации.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ УГЛЕЙ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

3.1 Теоретические исследования поверхностных свойств материалов

Определение термодинамических характеристик поверхности

Поверхностная энергия, физическая природа которой в нескомпенсированности поля межмолекулярных сил на межфазных поверхностях, является частью свободной энергии системы в целом. Чем сильнее межмолекулярные связи в веществе, тем больше поверхностное натяжение на его межфазной поверхности. Изменять поверхностные свойства могут поверхностно-активные вещества. Поверхностно-активные вещества имеют дифильное строение, что является причиной процесса их адсорбции. В их строении имеется полярная часть в виде гидрофильного компонента и неполярная (углеводородная) часть, являющаяся гидрофобной составляющей [35].

В материалах [12] разбирается характер взаимодействия поверхности материала с водой. В данном источнике утверждается, что определяющее влияние на характер взаимодействия поверхности с водой оказывает величина свободной поверхностной энергии. В работе отмечается, что наименьшее взаимодействие поверхности с водой наблюдается у минералов с малой поверхностной энергией. Также указано, что с увеличением поверхностной энергии возрастают силы сцепления молекул воды с поверхностью минерала, в результате чего улучшается смачиваемость поверхности минерала водой, и ухудшается флотуемость минералов. В разделе про депрессоры автор упоминает, что данные вещества, как и активаторы, изменяют состав поверхностного слоя минералов.

В работе [58] затрагивается понимание закономерности исследований поверхностных свойств материала. Был сделан вывод, что экспериментальные исследования свободной поверхностной энергии зависят в некоторой степени от жидкости, используемой для замеров равновесного краевого угла смачивания и теоретического подхода для расчета. Следовательно, полученные результаты являются относительной величиной. Также затрагивается тема исследования неполярных поверхностей. Результаты исследований показали увеличение свободной поверхностной энергии при увеличении поверхностного натяжения используемой жидкости (метод определения СПЭ по Чибовски и Переа-Карпио, в котором используется только одна жидкость, но два угла), рисунок 3.1. Был сделан вывод, что полное поверхностное натяжение исследуемой жидкости не подходит для определения реального значения свободной энергии поверхности твердого тела. Отмечается данная зависимость даже в случае таких относительно простых систем, как неполярный полимер/аполярный n-алкан, где взаимодействуют только дисперсионные силы. Это происходит из-за молекулярной ориентации более длинных n-алканов, которая приводит к увеличению сил сцепления между параллельно

ориентированными цепями молекул. Этот эффект устраняется, если для расчетов используются коррелированные значения поверхностного натяжения алканов [58].

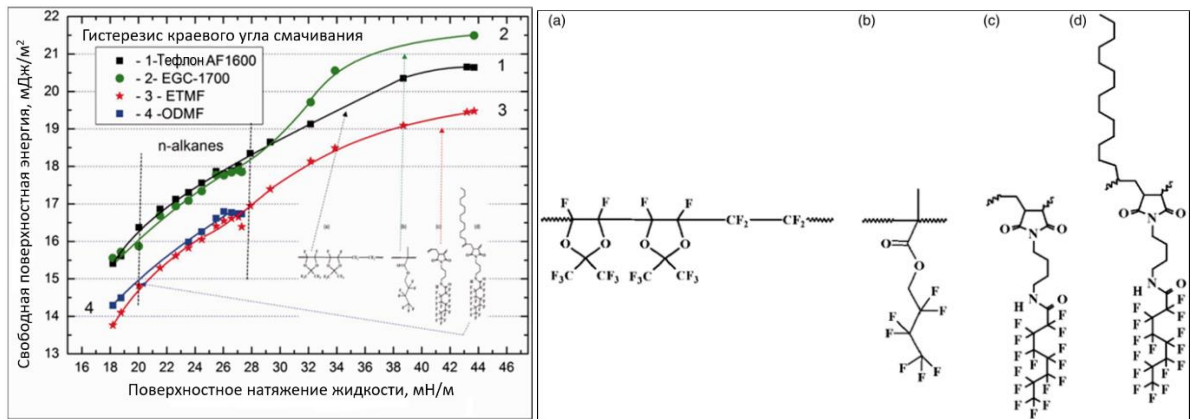


Рисунок 3.1 – Графическая зависимость увеличения свободной поверхностной энергии при увеличении поверхностного натяжения жидкости [58]

В работе [76] отмечается, что на смачиваемость поверхности влияют различные параметры поверхности материала, одними из которых являются поверхностное натяжение и свободная поверхностная энергия (рисунок 3.2).

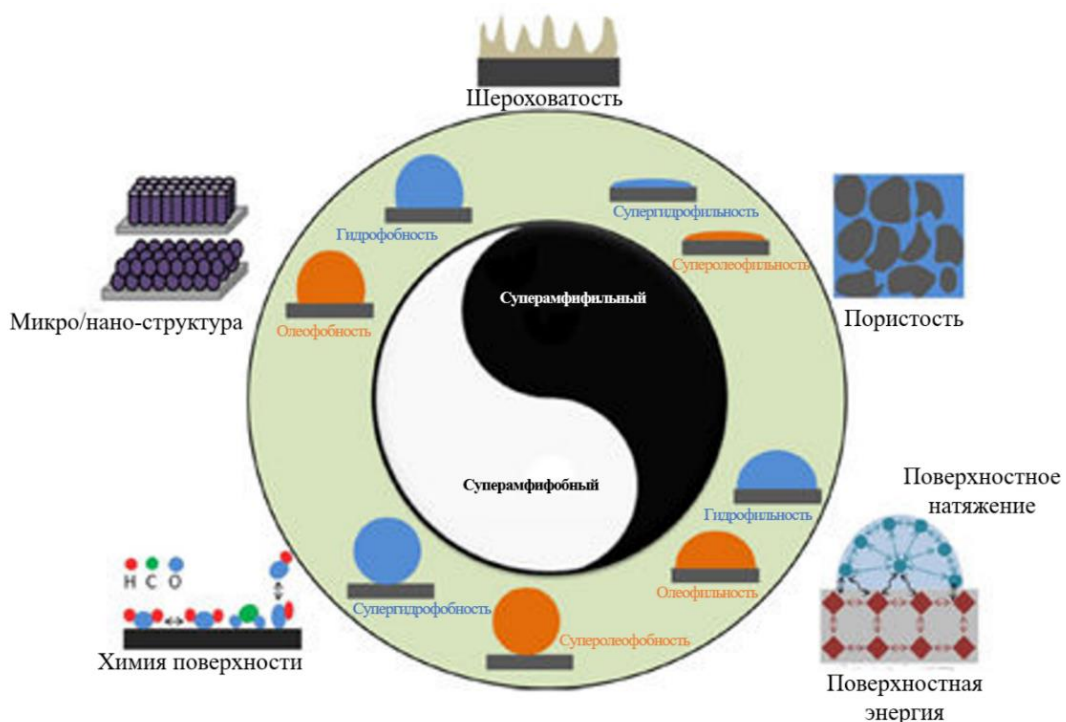


Рисунок 3.2 – Параметры поверхности твердого, влияющие на свойства поверхности [76]

Увеличение способности к растеканию свидетельствуют о силе адгезии различных жидкостей. По материалам, представленным в работе был сделан вывод, что высокая поверхностная энергия и низкое поверхностное натяжение жидкости приводят к гидрофильности, а низкая поверхностная энергия и высокое поверхностное натяжение - к гидрофобности (рисунок 3.3).

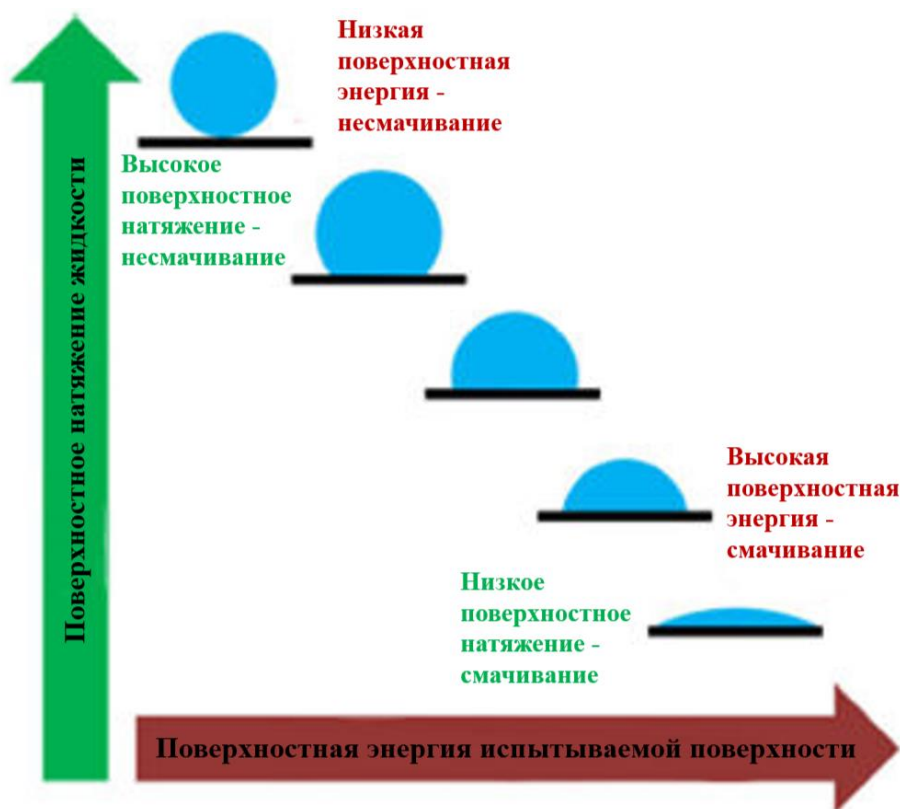


Рисунок 3.3 – Влияние поверхностной энергии и поверхностного натяжения на изменение смачиваемости [76]

Отмечается влияние химии поверхности на изменение смачиваемости материала. При изменении химического состава поверхности возможно увеличение поверхностной энергии. В работе отмечается регулирование поверхностных свойств за счет олеиновой кислоты. В работе описывается наличие у данного реагента гидрофильной и гидрофобной молекул, которые и помогают в создании антисмачиваемой поверхности [76].

В ряде работ для определения поверхностных характеристик естественно гидрофобных материалов используется более двух жидкостей. В работе [71] отмечается, что для более точного определения поверхностных свойств данных материалов чем больше жидкостей для измерения, тем более точные значения поверхностных характеристик возможно получить. Также в данной работе приводится зависимость свободной поверхностной энергии от равновесного краевого угла смачивания: при его увеличении свободная поверхностная энергия растет вне зависимости от применяемой жидкости (рисунок 3.4).

В работе [108] для измерения свободной поверхностной энергии использовался метод Оуэнса с использованием трех жидкостей (две из трех используемых жидкостей были полярными), в основу которого легло уравнение Юнга. Прописывается изменение свободной поверхностной энергии: при ее увеличении возрастает смачиваемость материала и равновесный краевой угол становится меньше; при снижении равновесный краевой угол становится больше. Также отмечается, что при увеличении концентрации собирателя равновесный краевой угол

смачивания снижается, что свидетельствует о повышении смачиваемости и, как следствие, повышении свободной поверхностной энергии.

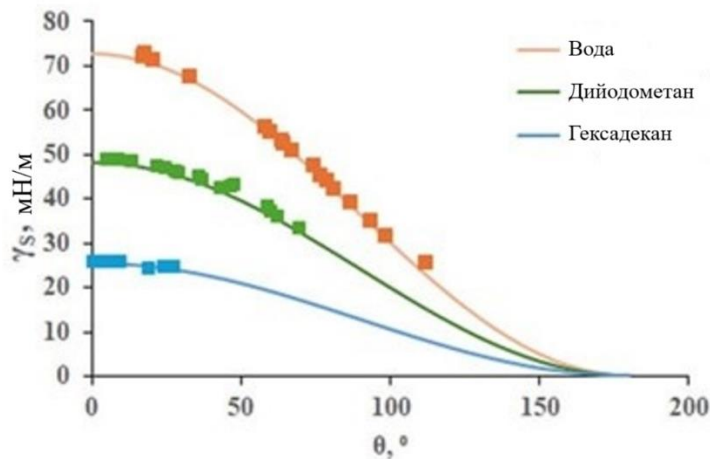


Рисунок 3.4 – Зависимость свободной поверхностной энергии от равновесного краевого угла [71]

В работе [118] выделяют реагент КМЦ как эффективный депрессор гематита. Отмечается, что химическое взаимодействие реагента с поверхностью прочнее, чем водородные связи, поэтому на поверхности гематита адсорбируется большое количество КМЦ, а на поверхности кварца - небольшое. В работе указывается, что в результате адсорбции КМЦ на поверхности гематита образуются многочисленные гидрофильные группы. Это приводит к упорядоченному строению воды, прилегающей к поверхности, в результате чего создается сильная отталкивающая сила гидратации, которая препятствует взаимодействию частиц гематита и пузырьков (рисунок 3.5).

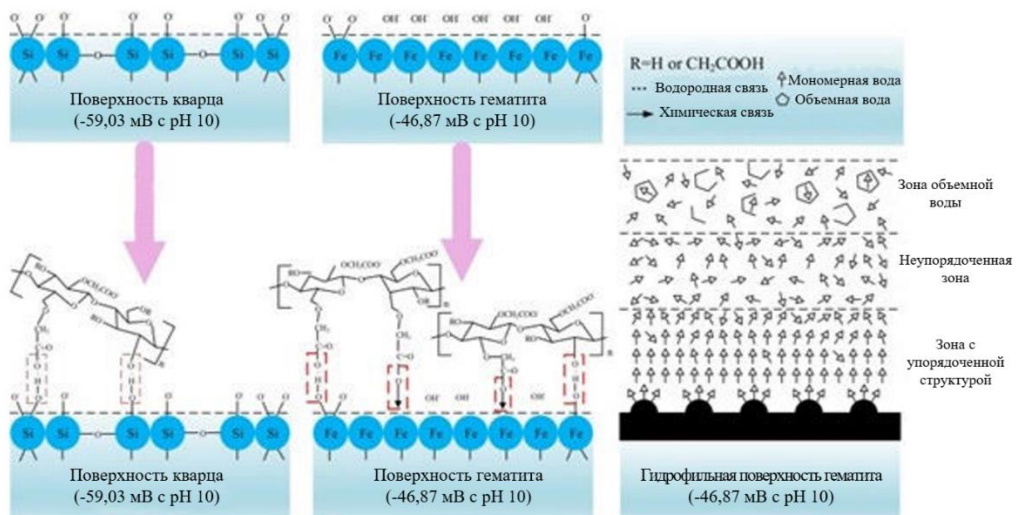


Рисунок 3.5 – Взаимодействие КМЦ с поверхностью кварца и гематита [118]

В работе [107] отмечают свойства угля, усложняющие процесс его флотации. К ним относят окисление поверхности угля, пористую структуру и высокое содержание минералов пустой породы. Отмечается, что окисление поверхности приводит к увеличению гидрофильных свойств угля, а гидратационная пленка мешает закреплению пузырька на поверхности. Также

уточняется, что для флотации угля более эффективно использовать мелкие пузырьки воздуха. В работе утверждается, что применение аполярного собирателя в виде эмульсий улучшает эффективность контакта и адсорбции реагента с минералом. В работе [82] проводится анализ влияния применения керосина и трех его разных эмульсий на флотационное извлечение угля. Были составлены три эмульсии: керосин с алкилполиглюкозид (APG); керосин с алкилполиглюкозид (APG) и лаурилсульфонатом натрия (SLS); керосин с алкилполиглюкозид (APG) и Span65. По результатам исследования было определено, что последняя эмульсия обладает наибольшим значением дисперсности и стабильности, что привело к улучшению извлечения низкосортного угля в концентрат.

Помимо работ с флотацией угля существует ряд работ по флотации графита и молибденита. Так, в работе [83] отмечается увеличение свободной энергии поверхности молибденита при применении собирателя. В данной работе использовались три жидкости для замера краевых углов: дистиллированная вода, дийодометан и формаид. Были проведены исследования влияние применения эмульсии, состоящей из двух собирателей (метилнафталин/нафталин и керосин), на флотационный процесс обогащения молибденита. Результаты исследований показали, что смесь собирателей улучшила процесс флотации с увеличением извлечения молибденита в концентрат.

Определение свободной поверхностной энергии

В данной диссертационной работе свободная поверхностная энергия рассматривается как количественная оценка, характеризующая наличие связей на поверхности материала и их возможные взаимодействия с водой до и после обработки реагентами. Данный принцип имеет место быть, поскольку анализируются только поверхности до применения флотационных реагентов и после их применения.

Из второго принципа термодинамики делается заключение, что при самопроизвольно протекающих процессах в системе свободная поверхностная энергия стремится к минимальному значению. При помещении капли воды на поверхность материала с гидрофильными свойствами происходит вытеснение воздуха водой и образуется поверхность раздела материал-вода вместо поверхности раздела материал-воздух. Такой самопроизвольный процесс возможен поскольку разность полярностей материал-вода меньше, чем материал-воздух. Таким образом, межфазное натяжение раздела материал-вода будет меньше межфазного натяжения раздела материал-воздух. В результате смачивания гидрофильной поверхности водой происходит уменьшение свободной поверхностной энергии системы на величину, равную разнице межфазных натяжений поверхностей раздела материал-воздух и материал-вода. [19]

В данной диссертационной работе оценивается количественное значение свободной поверхностной энергии и ее полярной и дисперсионной составляющих с последующими

вычислениями с их применением образцов с гидрофильной и гидрофобной поверхностью, вычисляемые через равновесный краевой угол смачивания, а не межфазные натяжения поверхностей раздела. Таким образом, для создания более гидрофильной поверхности необходимо увеличение полярной составляющей свободной поверхностной энергии, через количество нескомпенсированных связей на поверхности материала [1], что приводит к уменьшению межфазного натяжения раздела поверхность твердого-вода и увеличения смачивания поверхности водой.

Различные минералы отличаются по своему химическому составу и структуре кристаллической решетки. Это, в свою очередь, обуславливает различия в величине удельной поверхностной энергии на границах раздела "минерал-газ" и "минерал-жидкость". Согласно второму закону термодинамики, система флотации достигает минимальной свободной энергии при контакте разных минералов с различными фазами. Минералы с полярной поверхностью стремятся к контакту с полярными жидкостями (например, водой), в то время как минералы с аполярной поверхностью предпочитают контакт с аполярными веществами (например, маслом или газом). Таким образом, различные минералы обладают различной способностью адсорбироваться на поверхности межфазных границ.

В работе [100] затрагивается тема применения взаимодействия флотационных реагентов с минеральными поверхностями через расчет энергии взаимодействия реагентов с поверхностью, которая рассматривается в качестве разницы между энергией поверхности, вступившей в реакцию с реагентом и суммой энергии поверхности и энергии реагента отдельно (3.1):

$$\Delta E_{ads} = E_{surface+reagent} - (E_{surface} + E_{reagent}), \quad (3.1)$$

где ΔE_{ads} – энергия адсорбции;

$E_{surface+energy}$ – полная энергия поверхности минерала с флотационным реагентом;

$E_{surface}$ – поверхностная энергия минерала;

$E_{reagent}$ – энергия флотационного реагента.

Энергия ионов в объеме кристаллической решетки расходуется на взаимодействие с соседними ионами противоположного заряда. В отличие от этого, энергия ионов, расположенных на поверхности кристалла, проявляется только по отношению к нижележащим слоям ионов и соседним ионам данного поверхностного слоя. Часть энергии ионов поверхности остается нескомпенсированной и доступной для взаимодействия – это и есть свободная поверхностная энергия. Обычно ее величину относят к единице площади поверхности и называют удельной поверхностной энергией. Данную характеристику поверхности можно вычислить разными способами. Один из методов основан на решении уравнения (3.2):

$$\frac{\sigma_1(\cos\theta+1)}{2\sqrt{\sigma_1^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_2^{SP}} \cdot \sqrt{\sigma_1^{SP}}}{\sqrt{\sigma_1^D}} + \sqrt{\sigma_2^D}, \quad (3.2)$$

где σ_1 – поверхностное натяжение используемой жидкости, мН/м;

σ_1^D и σ_1^{SP} – дисперсионная и полярная составляющие поверхностного натяжения жидкости, мН/м;

σ_2^D и σ_2^{SP} – дисперсионная и полярная составляющие свободной поверхностной энергии исследуемой поверхности, мН/м

После вычисления составляющих возможно вычисление полной свободной поверхностной энергии материала путем сложения составляющих.

Свободная поверхностная энергия и ее составляющие дают первое представление о состоянии поверхности до воздействия и после, какие связи начинают преобладать, и каким будет поведение минерала во время флотационного процесса. Дисперсионная составляющая отвечает за физическую форму сорбции и включает в себя такие силы, как силы Ван-дер-Ваальса и другие неспецифические взаимодействия, а полярная за химическую форму сорбции и включает в себя сильные взаимодействия и водородные связи. Данные составляющие определяли по методу ОВРК (метод Оунса, Вендта, Рабеля и Къельбле).

Определение работы адгезии и работы когезии

Адгезия характеризует работу внутреннего межмолекулярного взаимодействия молекул соприкасающихся фаз, и выражается формулой (3.3), согласно теории Оуэнса и Вендта:

$$W_a = \sigma_1(1+\cos\theta) = 2\sqrt{\sigma_2^D \cdot \sigma_1^D} + 2\sqrt{\sigma_2^{SP} \cdot \sigma_1^{SP}}, \quad (3.3)$$

где σ_1 – свободная поверхностная энергия (натяжение) жидкости, мН/м;

θ – равновесный краевой угол смачивания, °;

σ_2^D и σ_2^{SP} – дисперсионная и полярная составляющие свободной поверхностной энергии поверхности материала, мН/м;

σ_1^D и σ_1^{SP} – дисперсионная и полярная составляющие свободной поверхностной энергии жидкости, мН/м, соответственно.

Формула для работы адгезии, выраженная через составляющие поверхностного натяжения жидкости и составляющие свободной поверхностной энергии твердого, получена исходя из выражения (3.4), преобразованного из уравнения (3.3):

$$\sigma_1(1+\cos\theta) = \frac{\sqrt{\sigma_2^{SP}} \cdot \sqrt{\sigma_1^{SP}} + \sqrt{\sigma_2^D} \cdot \sqrt{\sigma_1^D}}{\sqrt{\sigma_1^D}} \cdot 2\sqrt{\sigma_1^D} = 2\sqrt{\sigma_2^D \cdot \sigma_1^D} + 2\sqrt{\sigma_2^{SP} \cdot \sigma_1^{SP}} \quad (3.4)$$

В процессе прямой флотации работа адгезии – это, в основном, взаимодействие поверхности минерала с водой. Для извлечения ценного компонента необходимо понизить его

адгезию для лучшего взаимодействия поверхности минерала с пузырьком воздуха путем применения реагентов- собирателей, которые снижают значение одной из составляющих свободной поверхностной энергии материала. А также повысить адгезию породообразующих минералов, применяя реагенты-депрессоры, которые, как правило, повышают значение составляющих и общую поверхностную энергию, не давая возможности минералу оторваться от жидкой фазы.

Работа когезии – это количество энергии, необходимое для преодоления сил сцепления внутри вещества. Работу когезии выражают следующей формулой (3.5):

$$W_k = 2\sigma_1 = 2(\sigma_1^D + \sigma_1^{SP}), \quad (3.5)$$

где σ_1 - поверхностное натяжение жидкости (воды) на поверхности раздела жидкость-газ, мН/м.

Возможные виды смачивания поверхности водой представлены на рисунке 3.6 [30].



Рисунок 3.6 – Возможные варианты смачивания поверхности (составлено автором)

Вывод формулы коэффициента смачивания поверхности через составляющие свободной поверхностной энергии поверхности

Для оценки смачивания был использован коэффициент смачивания материала (3.6) [5, 45], полученный из отношения работы адгезии к работе когезии, выведенный с учетом полярной и дисперсионных составляющих поверхностного натяжения жидкости и свободной поверхностной энергии твердого:

$$k = \frac{\sqrt{\sigma_1^D \cdot \sigma_2^D} + \sqrt{\sigma_1^{SP} \cdot \sigma_2^{SP}}}{\sigma_1^D + \sigma_1^{SP}} \quad (3.6)$$

Поскольку для улучшения смачиваемости необходим рост работы адгезии, то коэффициент смачивания $k = W_a/W_k$ [2] должен стремиться к 1. Границы коэффициента смачивания с его характеристикой смачивания представлено на рисунке 3.7.

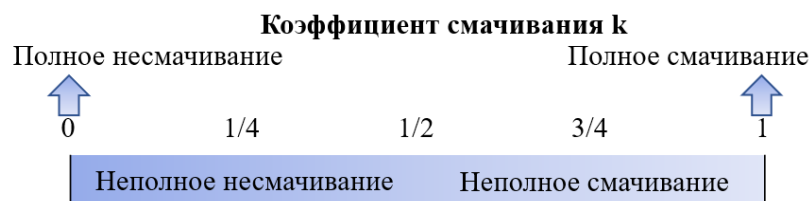


Рисунок 3.7 – Границы коэффициента смачивания с его характеристикой смачивания (составлено автором)

Разработанный коэффициент смачивания схож с определением коэффициент растекания по Гаркинсу (f) [23]. Однако данный коэффициент количественно характеризует растекание

одной жидкости по поверхности другой или по твердому телу при равновесном краевом угле $\theta \approx 0^\circ$ (полное смачивание) (формула 3.7):

$$f = W_a - W_k = \sigma_{13} + \sigma_{23} - 2\sigma_{12} \quad (3.7)$$

где W_a - работа адгезии жидкости 2 к жидкости 3;

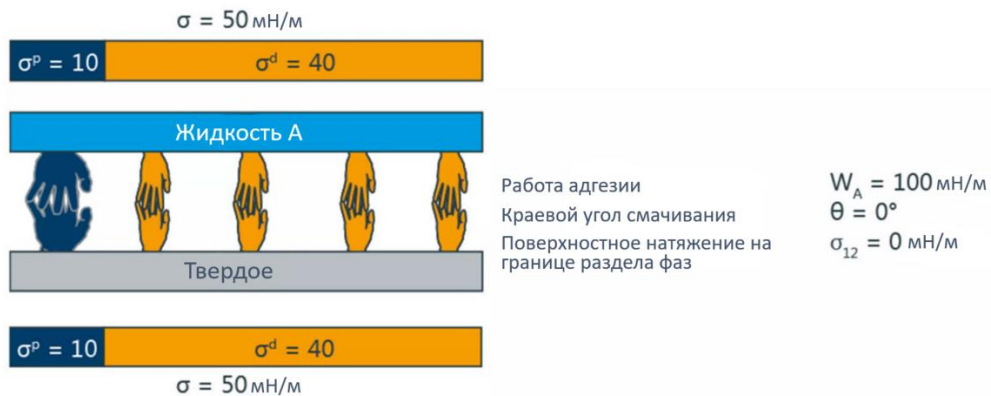
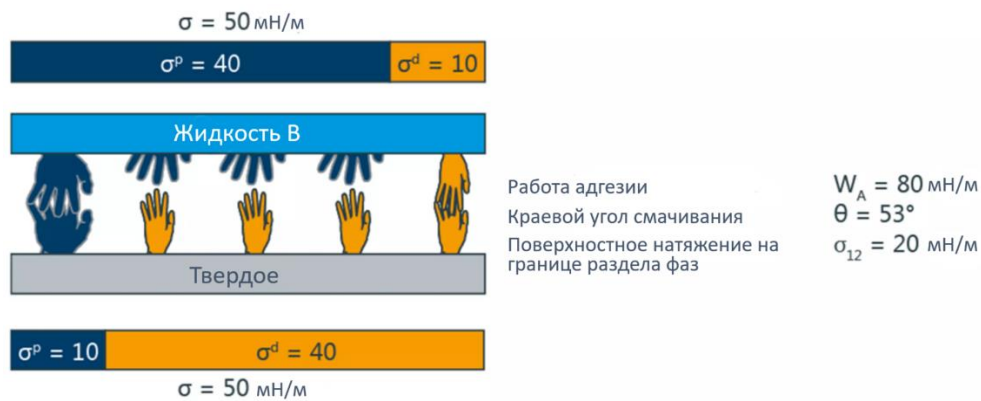
W_k - работа когезии жидкости 2;

σ_{ij} - поверхностные натяжения на границах раздела.

При $f > 0$ — растекание; $f < 0$ — образование капли.

В контексте флотации коэффициент оценивает способность собирателей (керосин, масла) растекаться по пузырьку для гидрофобизации.

На рисунках 3.8 и 3.9 представлены различные виды взаимодействия жидкости с твердой поверхностью.



Представленный пример на рисунке 3.8 неполного взаимодействия жидкости с твердой поверхностью соответствует о неполном смачивании и показывает, что для создания гидрофобных поверхностей необходимо сильное различие между значениями полярных и дисперсионных составляющих σ жидкости и твердого тела. В свою очередь, пример, представленный на рисунке 3.9 показывает картину полного смачивания, когда жидкость полностью растекается по поверхности, а дисперсионные и полярные составляющие σ жидкости и твердого тела полностью совпадают.

Следовательно, для создания гидрофобной поверхности необходимо создать свободную поверхностную энергию с максимально различающимися полярной и дисперсионной составляющими воды и твердого тела, то есть с максимальной разностью полярности поверхности. Для создания гидрофильной поверхности составляющие свободной поверхностной энергии твердого тела должны лучше совпадать количественно с составляющими поверхностного натяжения воды, то есть стремиться к минимальной разнице полярности поверхности твердого тела и воды. Визуализация изменения поверхностных свойств при обработке поверхности реагентами представлена в виде схемы на рисунке 3.10.

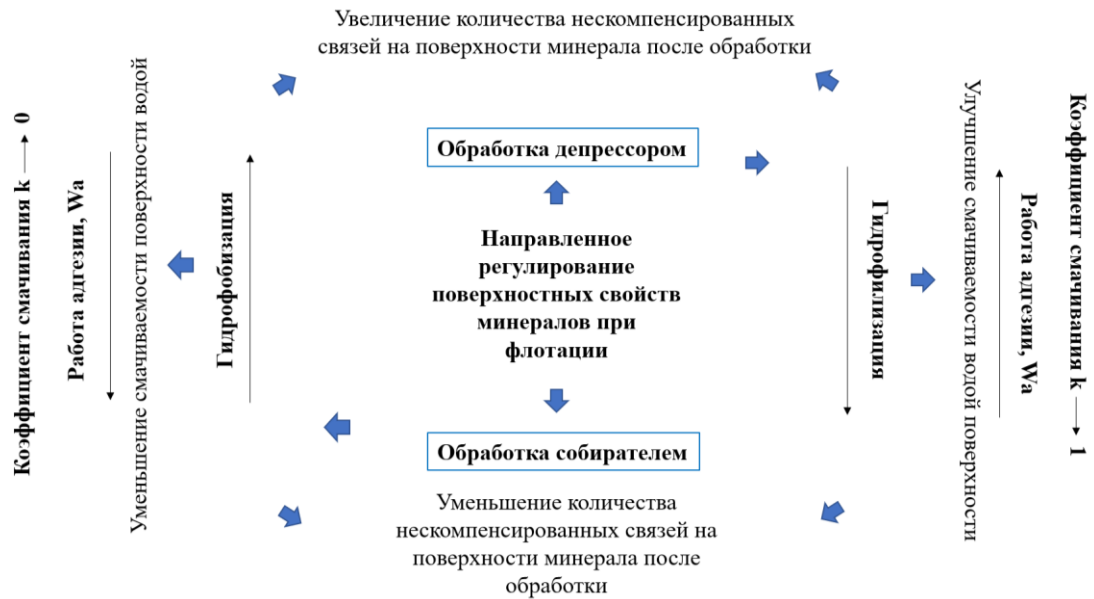


Рисунок 3.10 – Схема изменения поверхностных свойств при обработке поверхности реагентов (составлено автором)

Определение скорости растекания аполярного реагента

Аполярные реагенты в пенной флотации помогают закрепиться частицам извлекаемого материала на пузырьке и перейти в пенный продукт посредством прорыва гидратного слоя. Для оценки эффективности прорыва данного гидратного слоя были проведены исследования по растеканию применяемых аполярных реагентов по поверхности воды, посыпанной порошком талька.

В работе [26] было проведено исследование взаимосвязи скорости растекания аполярных собирателей с эффективностью обогащения угольного сырья. Выявлено, что чем выше скорость растекания, тем лучше эффективность извлечения угля в концентрат за счет более быстрого прорыва гидратного слоя (рисунок 3.11). Однако также отмечается, что необходимо подбирать расход реагента, чтобы извлекать более высококачественный уголь.

Концепция автора сводится к тому, что во флотации важна не только химическая связь собирателя с минералом, но и его физическая форма сорбции: способность реагента

образовывать на границе раздела тонкую поверхностно-активную пленку, растекаться, снижать поверхностное натяжение и тем самым помогать закреплению частицы на пузырьке газа [25, 27].

В работах рассматривается собиратель как систему, у которой флотационная эффективность определяется балансом двух механизмов: химического закрепления на поверхности минерала и физической сорбции, проявляющейся через растекание и поверхностную активность на границе газ–жидкость. Если минерал относительно гидрофобен, то особенно возрастает роль физической формы сорбции; если минерал более гидрофилен, требуется более сильная химическая связь собирателя с поверхностью [32].

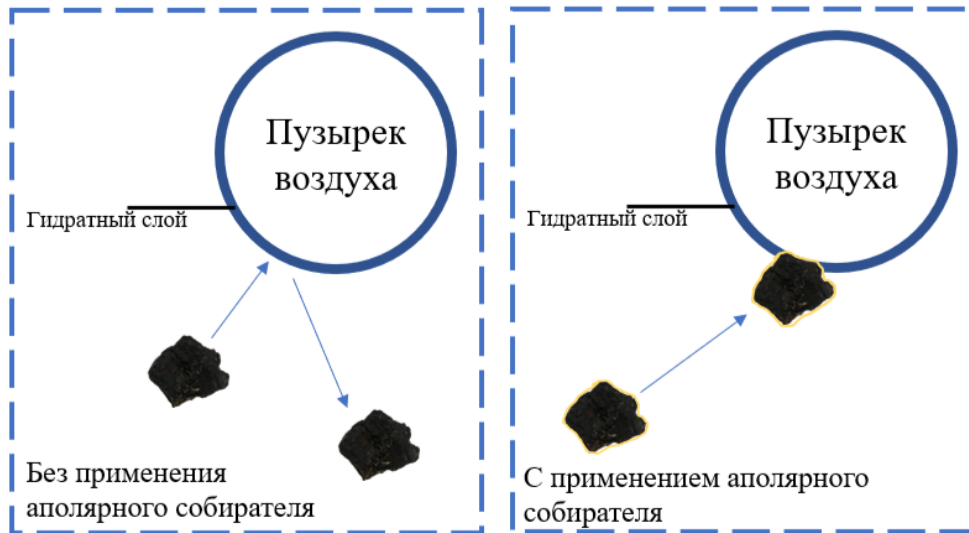


Рисунок 3.11 – Схематическое представление прорыва гидратного слоя (составлено автором)

В этой логике главный показатель - не просто расход реагента, а способность реагента быстро формировать поверхностную пленку и обеспечивать контакт частицы с пузырьком газа в элементарном акте флотации. Поэтому в работе связывается собирательная активность с поверхностной активностью реагента, временем индукции и характером растекания пленки [28].

Для повышения селективности и качества концентрата в работах предлагается подбирать не только отдельный собиратель, но и композиции реагентов: ионогенный с неионогенным или сочетания разных ионогенных собирателей. Идея состоит в том, чтобы настроить баланс сил так, чтобы физическая форма сорбции усиливала извлечение нужного минерала, не ухудшая селективность разделения.

Таким образом, увеличение скорости растекания повышает технологические показатели обогащения угля за счет увеличения скорости прорыва гидратного слоя, поскольку данный показатель для гидрофобных частиц является одним из главных при флотационном обогащении.

Влияние динамической вязкости эмульсии аполярных собирателей на показатели флотации

Применение аполярных собирателей с низкой вязкостью приводит к разрушению флотокомплексов, ввиду перемещения капель аполярного собирателя с раздела фаз «минерал –

вода» в фазу «воздух – вода», из-за чего происходит ухудшение технологических параметров флотационного обогащения гидрофобных материалов. Результаты исследования [37] показали, что на показатели флотации влияет как равновесный краевой угол смачивания поверхности материала, так и динамическая вязкость аполярного собирателя. При высоких значениях равновесного краевого угла смачивания и относительно высоких значениях динамической вязкости аполярного собирателя удалось достичь более высокие технологические показатели флотационного обогащения.

Повышение динамической вязкости аполярных реагентов и/или их эмульсий, как и равновесного краевого угла смачивания поверхности, приводит к созданию более устойчивого флотокомплекса, что повышает технологические показатели обогащения методом флотации при применении аполярных собирателей и/или их эмульсий.

3.2 Практические исследования поверхностных свойств материалов

Для депрессоров и аполярных собирателей применялись два подхода, алгоритмы и методики подбора реагентов, для которых представлены на рисунках 3.12, 3.31 и 3.13, 3.32 соответственно.



Рисунок 3.12 – Алгоритм проведения подхода к оценке поверхностных свойств при применении депрессоров (составлено автором)

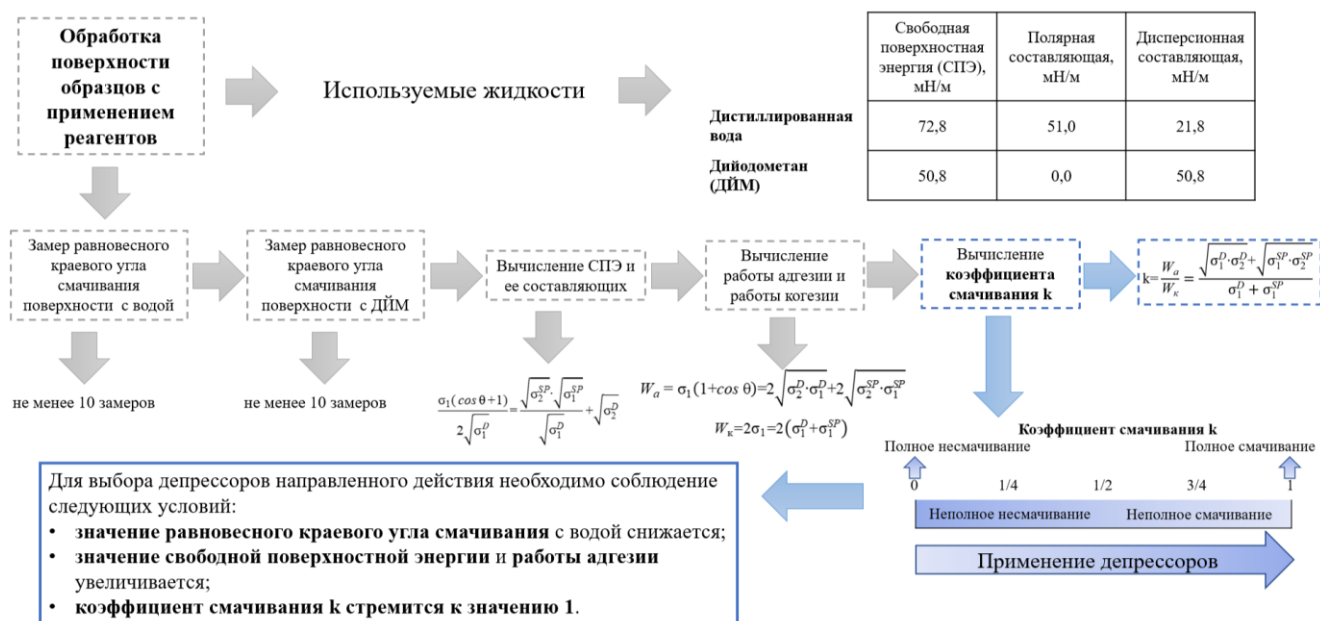


Рисунок 3.13 – Методика подбора реагента депрессора (составлено автором)

Определение свободной поверхностной энергии

Для измерения равновесного краевого угла смачивания при воздействии реагентов-депрессоров использовали две жидкости: дийодометан и дистиллированную воду. В качестве депрессоров были взяты жидкое стекло, карбоксиметилкрахмал (КМК), карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), пирофосфат натрия и органический депрессор группы полисахариды.

Механизм действия исследуемых реагентов депрессоров

Пирофосфат натрия применяют как депрессоров минералов породы. Преимущественно депрессия осуществляется за счет фосфатных соединений, взаимодействующих с катионами поверхности, с образованием труднорастворимых продуктов на поверхности. Пирофосфат натрия химически адсорбируется на поверхности минералов через фосфатные ионы (PO_4^{3-}), образуя комплексы с катионами. Это усиливает полярные взаимодействия, такие как водородные связи и кислотно-основные, увеличивая электронно-донорные (σ^-) и электронно-акцепторные (σ^+) компоненты. В результате поверхность становится более гидрофильной, с ростом полярной составляющей. Это создает гидратный барьер, препятствующий адсорбции собирателей на поверхности. Образующиеся мостиковые группы Р-О-Р (фосфатные мостики) могут образовывать дополнительные дисперсионные взаимодействия за счет поляризуемости фосфора и кислорода. Это приводит к локальному усилению Ван-дер-Ваальсовых сил на поверхности. Таким образом, фосфатные цепи могут создавать упорядоченный слой, повышающий дисперсионную составляющую.

Жидкое стекло является солью поликремниевых кислот с разным модулем и сложным механизмом действия. В водном растворе жидкое стекло диссоциирует на $\text{Si}(\text{OH})_4$ (нейтральный

мономер), $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ (анион), полимерные силикаты (Si-O-Si) и коллоидный кремнезем. Эти виды адсорбируются на поверхности минералов, создавая гидрофильный барьер, который предотвращает адсорбцию собирателей и снижает флотуруемость. Механизм действия жидкого стекла может включать разные виды механизмов одновременно на одной поверхности. Химическая адсорбция происходит за счет нейтральных $\text{Si}(\text{OH})_4$ и полимерных видов, адсорбирующихся на поверхности минералов через обмен электронными парами с поверхностными атомами. В щелочной среде доминируют анионы $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, которые взаимодействуют с положительно заряженными частями на поверхности минералов, снижая ζ -потенциал. Адсорбция силикатов ($\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$) на катионах усиливает водородные связи и кислотно-основные взаимодействия, снижая θ и повышая гидрофильность. Помимо этого, возможен механизм через водородные связи и физическую адсорбцию. $\text{Si}(\text{OH})_4$ и полимеры образуют водородные связи с гидроксильными группами на поверхности минерала, создавая гидратный слой. Также, жидкое стекло может как диспергировать тонкие шламы, так и флокулировать гидрофильные частицы.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) относится к ионогенным анионным депрессорам с преобладанием закрепления не только за счет водородных связей (гидроксильные группы), но также и за счет химической формы сорбции со взаимодействием ионных групп с катионами поверхности материала. КМЦ адсорбируется на поверхности через химические взаимодействия карбоксильных групп с катионами, формируя гидрофильный слой. Это включает водородные связи, электростатические взаимодействия и флокуляцию тонких частиц, снижая флотуруемость за счет создания гидрофильной поверхности. Отмечается возможность роста дисперсионной составляющей за счет перераспределения энергии на гетерогенных участках поверхности и усиления Ван-дер-Ваальсовых сил в гидратном слое. Карбоксиметилкрахмал (КМК) и органический депрессор группы полисахаридов относятся к неионогенным депрессорам. Для данного типа реагентов выделяют наиболее вероятное закрепление на поверхности за счет образования водородных связей. КМК селективно адсорбируется на минералах через физическую и химическую формы сорбции, преимущественно водородные связи с гидроксильными группами на поверхности. Это создает гидрофильный барьер, блокирующий адсорбцию собирателей на поверхности материала и снижающий флотуруемость сырья. Дисперсионная составляющая может увеличиваться при изменении электронной плотности и усилении дисперсионных сил в слое. Полисахариды адсорбируются на поверхности минералов через комбинацию взаимодействий, создавая гидрофильный барьер, который предотвращает адсорбцию собирателей и снижает флотуруемость нежелательных компонентов. Гидроксильные группы (-ОН) и другие функциональные группы (-СООН в модифицированных формулах реагентов) образуют химические связи с катионами или оксигидроксидами на поверхности.

Формирование водородных связей с кислородом на поверхности создает сетчатый гидратный слой [106], что повышает гидрофильность, снижая равновесный краевой угол смачивания. Дисперсионная составляющая свободной поверхностной энергии может увеличиваться за счет изменения электронной плотности и усиления Ван-дер-Ваальсовых сил в упорядоченном гидратном слое. Помимо всего перечисленного, органические депрессоры могут закрепляться на поверхности материала в виде ассоциатов, блокирующих и экранирующих углеводородные цепи собирателей.

Результаты измерений и вычислений представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Результаты исследования влияния реагентов-депрессоров на поверхностные свойства угля марки Д, кварца и кальцита [7] (по данным автора)

Минерал	Обработка	Свободная поверхностная энергия, мН/м		
		СПЭ	Полярная составляющая	Дисперсионная составляющая
Уголь марки Д	без обработки	46,56	7,47	39,09
	Жидкое стекло	50,19	9,47	40,45
	КМК	59,63	21,27	38,36
	КМЦ	47,61	13,18	34,43
	Пирофосфат натрия	46,95	9,66	37,29
	Органический депрессор группы полисахариды	52,66	15,85	36,81
Кварц	без обработки	37,78	12,18	25,61
	Жидкое стекло	55,13	17,08	38,05
	КМК	58,87	23,44	35,42
	КМЦ	53,17	18,24	34,92
	Пирофосфат натрия	64,31	27,91	36,40
	Органический депрессор группы полисахариды	52,42	15,99	36,43
Кальцит	без обработки	33,98	1,97	32,01
	Жидкое стекло	34,90	6,34	28,56
	КМК	35,47	4,54	30,93
	КМЦ	34,55	2,13	32,42
	Пирофосфат натрия	47,17	10,08	37,10
	Органический депрессор группы полисахариды	41,42	4,57	36,85

Результаты исследований, представленные в таблице 3.1, показали, что при применении депрессоров, свободная поверхностная энергия образцов угля марки Д, кварца и кальцита увеличилась. Для оценки эффективности депрессоров на угле, кварце и кальците необходимо анализировать динамику изменения общей свободной поверхностной энергии [9] и рассчитанный коэффициент смачивания, поскольку предложенный коэффициент смачивания опирается на соотношение отдельных компонент свободной поверхностной энергии. Для углей марки Д наблюдается увеличение значения полярной составляющей при применении КМК, КМЦ и органического депрессора группы полисахаридов [44, 46]. По результатам, представленным в

таблице 3.1, были построены графические интерпретации, представленные на рисунках 3.14 - 3.17.

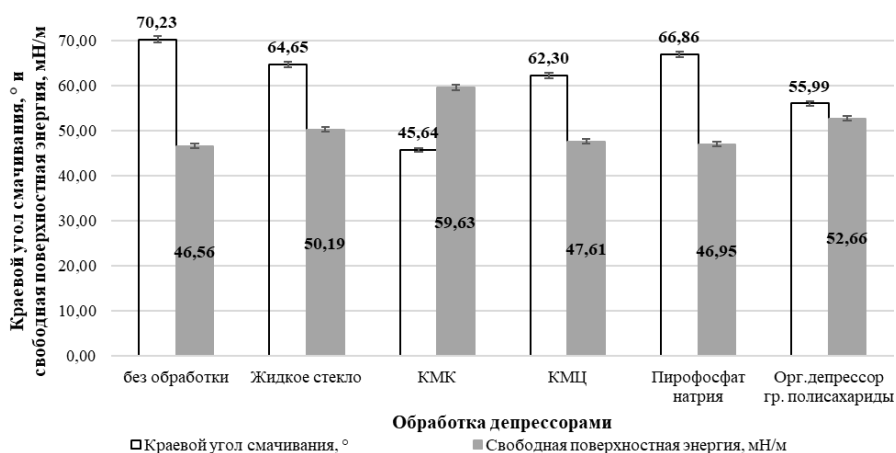


Рисунок 3.14 – Графическое представление изменения поверхностных свойств угля марки Д при обработке депрессорами (составлено автором)

Анализ результатов, представленных на рисунке 3.14, показал, что применение КМК и органического депрессора группы полисахариды при обработке образца угля марки Д значительно снизили равновесный краевой угол смачивания, что свидетельствует об улучшении смачиваемости и ухудшении флотирiuемости. Интерпретация результатов при применении реагентов жидкого стекла, КМЦ и пирофосфата натрия показала снижение равновесного краевого угла смачивания, но в меньших числовых значениях, чем КМК и органический депрессор группы полисахариды.

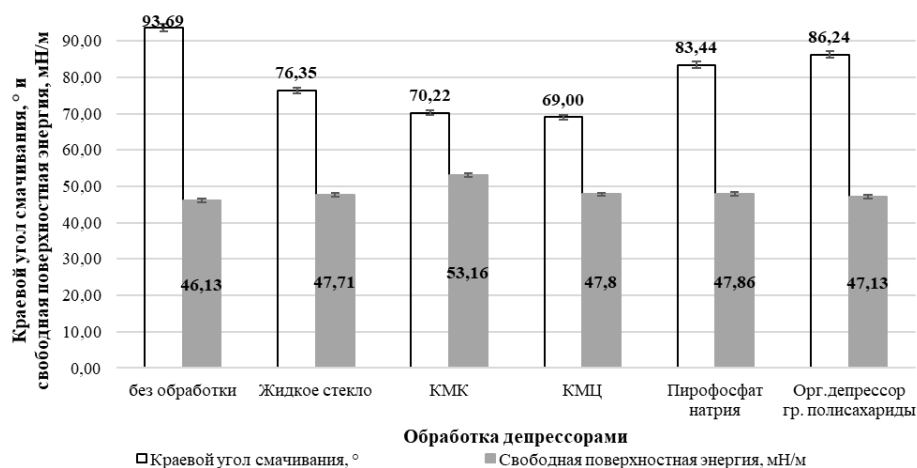


Рисунок 3.15 – Графическое представление изменения поверхностных свойств угля марки Г при обработке депрессорами (составлено автором)

Анализ результатов, представленных на рисунке 3.15, показал, что применение КМК и КМЦ при обработке образца угля марки Г значительно снизили равновесный краевой угол смачивания, что свидетельствует об улучшении смачиваемости и ухудшении флотирiuемости. Интерпретация результатов при применении реагентов органического депрессора группы полисахариды и пирофосфата натрия показала снижение равновесного краевого угла

смачивания, но в меньших числовых значениях, чем КМК и КМЦ. Реагент жидкое стекло показало меньшее снижение равновесного краевого угла смачивания, чем КМК и КМЦ, но большее, чем при применении органического депрессора группы полисахариды и пирофосфат натрия.

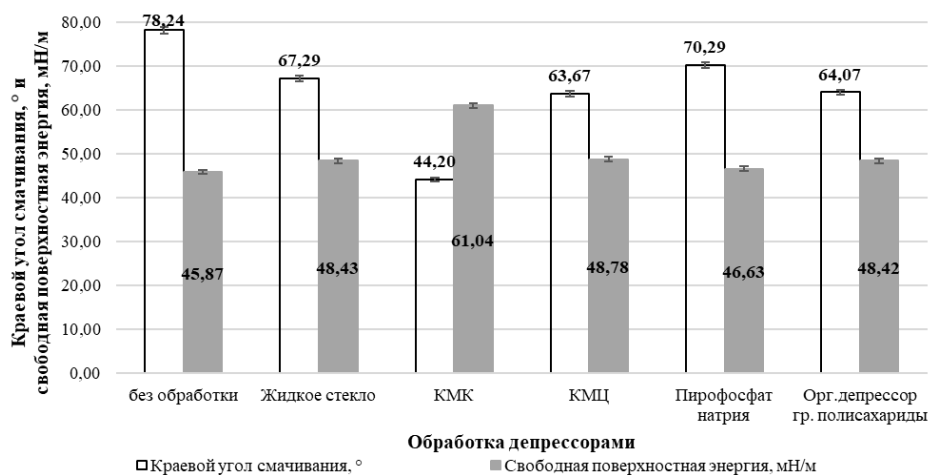


Рисунок 3.16 – Графическое представление изменения поверхностных свойств угля марки К при обработке депрессорами (составлено автором)

Интерпретация результатов, представленных на рисунке 3.16, показала, что применение КМК при обработке образца угля марки К значительно снизил равновесный краевой угол смачивания, что свидетельствует об улучшении смачиваемости и ухудшении флотуруемости. Анализ результатов при применении реагентов жидкого стекла и пирофосфата натрия показала снижение равновесного краевого угла смачивания, но в меньших числовых значениях, чем другие депрессоры. Реагенты органический депрессор группы полисахаридов и КМЦ показали промежуточные числовые значения между КМК и жидким стеклом с пирофосфатом натрия.

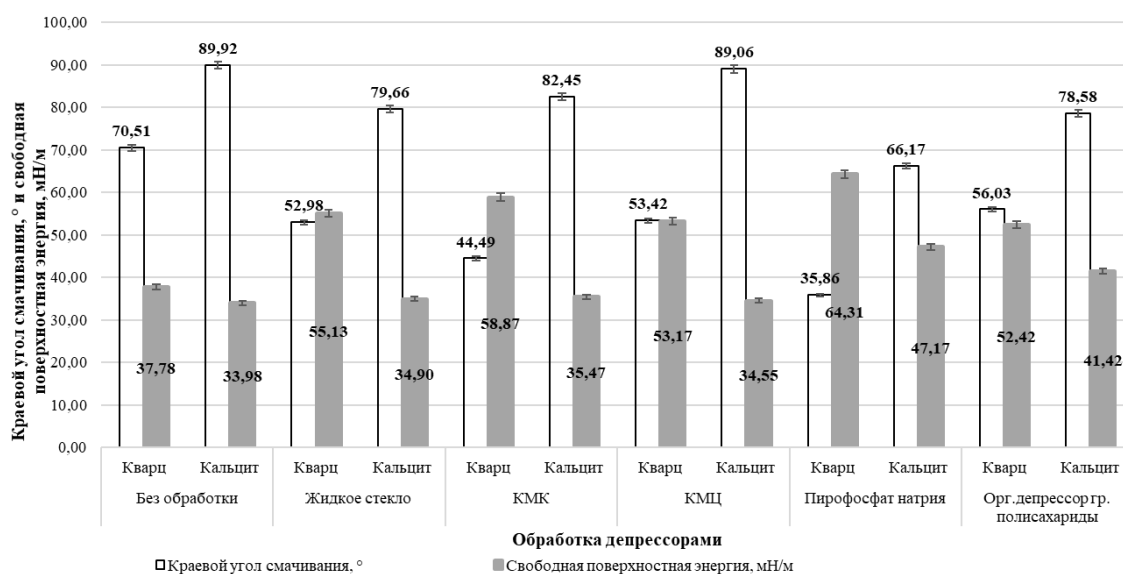


Рисунок 3.17 – Графическое представление изменения поверхностных свойств минералов породы при обработке депрессорами (составлено автором)

Анализ полученных данных, представленных в таблице 3.1 и на рисунках 3.14 - 3.17, свидетельствует об увеличении обеих составляющих свободной поверхностной энергии. На поверхностные свойства угля незначительное воздействие оказали жидкое стекло и пирофосфат натрия. Данные виды реагентов значительно снизили значение равновесного краевого угла смачивания кварца, что свидетельствует об их селективном гидрофилизирующем действии на поверхность кварца [9]. Применение селективно действующих депрессоров приводит к улучшению технологических показателей за счет снижения извлечения минералов породы в концентрат [8]. На поверхность кальцита значительное воздействие из данных реагентов оказали только жидкое стекло и пирофосфат натрия.

Вычисление работы адгезии и определение коэффициента смачивания

По результатам, представленным в таблице 3.1, было произведено вычисление работы адгезии и определение коэффициента смачивания. Результаты представлены в таблице 3.2.

По результатам анализа данных таблицы 3.2 была построена графическая зависимость, представленная на рисунке 3.18.

Таблица 3.2 – Результаты вычисления изменения поверхностных свойств угля марки Д при обработке депрессорами (по данным автора)

Параметры обработки	Поверхностное натяжение воды σ_1 , мН/м	σ_1^D , мН/м	σ_1^{SP} , мН/м	Работа когезии, W_k	Краевой угол (равновесный) θ , град	σ_2^D , мН/м	σ_2^{SP} , мН/м
Без обработки	72,8	21,8	51,0	145,60	70,23	39,09	7,47
Пирофосфат натрия					66,86	37,29	9,66
КМЦ					62,30	34,43	13,18
Жидкое стекло					64,65	40,45	9,74
Органический депрессор группы полисахаридов					55,99	36,81	15,85
КМК					45,64	38,36	21,27

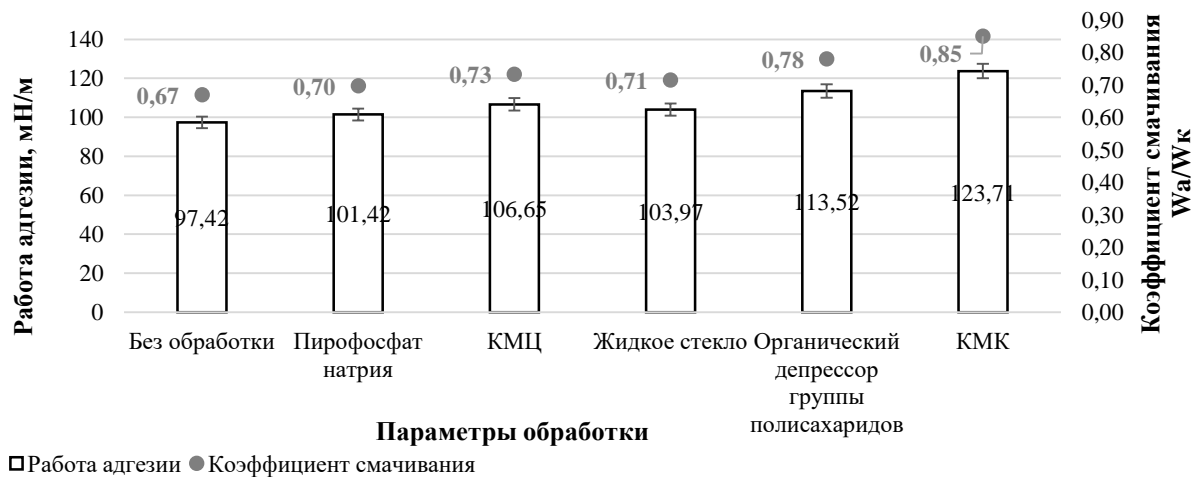


Рисунок 3.18 – Графическая зависимость изменения работы адгезии при применении депрессоров для угля марки Д (составлено автором)

Поскольку для улучшения смачиваемости необходим рост работы адгезии, то коэффициент смачивания k должен стремиться к 1. Анализ полученных результатов показал, что реагент карбоксиметилкрахмал (КМК) и органический депрессор группы полисахаридов имеют наивысший коэффициент смачивания 0,85 и 0,78, соответственно, что ведет к ухудшению флотуемости угля. Однако реагенты пирофосфат натрия, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и жидкое стекло имеют незначительный рост работы адгезии (не более 7 мН/м) и коэффициента смачивания (не более 0,06).

Анализ полученных результатов, представленных на рисунке 3.19, показал, что реагент карбоксиметилкрахмал (КМК) и карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) имеют наивысший коэффициент смачивания 0,67 и 0,68, соответственно, что ведет к ухудшению флотуемости угля. Однако реагенты пирофосфат натрия, органический депрессор группы полисахаридов и жидкое стекло имеют незначительный рост работы адгезии и коэффициента смачивания по сравнению со значениями КМЦ и КМК.

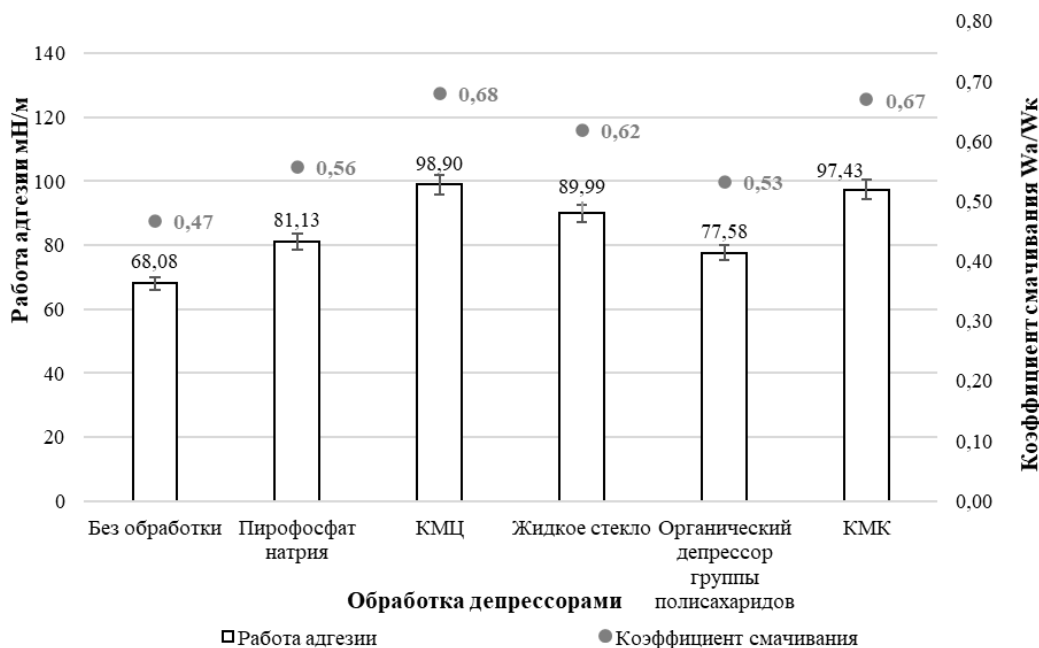


Рисунок 3.19 – Графическая зависимость изменения работы адгезии при применении депрессоров для угля марки Г (составлено автором)

Интерпретация полученных результатов, представленных на рисунке 3.20, показала, что реагент карбоксиметилкрахмал (КМК) имеет наивысший коэффициент смачивания, равный 0,86, соответственно, что ведет к ухудшению флотуемости угля.



Рисунок 3.20 – Графическая зависимость изменения работы адгезии при применении депрессоров для угля марки К (составлено автором)

Реагенты пирофосфат натрия и жидкое стекло имеют незначительный рост работы адгезии, на 9,7 мН/м и 13,24 мН/м, соответственно, и коэффициента смачивания, на 0,07 и 0,09, соответственно, по сравнению с остальными депрессорами. Реагенты КМЦ и органический депрессор группы полисахаридов имеют промежуточные значения.

Таким образом, так как депрессоры КМЦ, жидкое стекло и пирофосфат натрия не оказали значительного влияния на поверхностные свойства углей марок К и Д, а также на угле марки Г жидкое стекло и пирофосфат натрия показали средние значения, они были исследованы на минералах породы для определения направленно действующих депрессоров. Результаты проведенных исследований представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Результаты вычисления изменения поверхностных свойств минералов породы при обработке депрессорами (по данным автора)

Минерал	Параметры обработки	Поверхностное натяжение воды σ_1 , мН/м	σ_1^D , мН/м	σ_1^{SP} , мН/м	Работа когезии, W_k	Краевой угол (равновесный) θ , град	σ_2^D , мН/м	σ_2^{SP} , мН/м
Кварц	Без обработки	72,8	21,8	51,0	145,60	70,51	25,6	12,18
	КМЦ					53,42	34,93	18,24
	Жидкое стекло					52,98	38,05	17,08
	Пирофосфат натрия					35,86	36,4	27,91
Кальцит	Без обработки	72,8	21,8	51,0	145,60	89,92	32,01	1,97
	КМЦ					89,06	32,42	2,13
	Жидкое стекло					79,66	28,56	6,34
	Пирофосфат натрия					66,17	37,09	10,08

По данным, представленным в таблице 3, были рассчитаны работа адгезии и коэффициент смачивания. Для данных показателей построена графическая зависимость, представленная на рисунке 3.21.

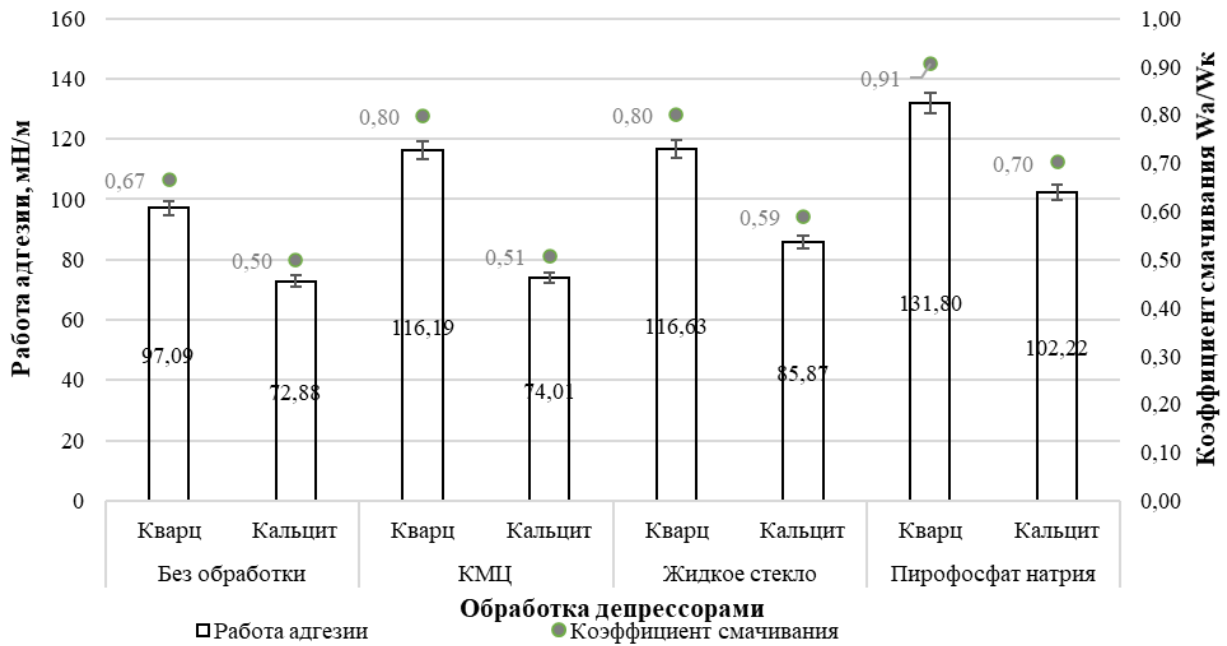


Рисунок 3.21 – Графическая зависимость изменения работы адгезии при применении депрессоров для минералов породы (составлено автором)

Применение депрессоров КМЦ, жидкого стекла и пиррофосфата натрия было исследовано на поверхности минералов породы. Анализ полученных результатов показал, что для кварца данные депрессоры имеют сильное воздействие, увеличивая коэффициент смачивания более чем на 0,13 относительно исходной поверхности. Для кальцита наибольшее воздействие оказали депрессоры жидкое стекло и пиррофосфат натрия, увеличивая коэффициент смачивания относительно исходной поверхности на 0,09 и 0,20, соответственно.

Влияние соотношения аполярного собирателя и раствора неолола на динамическую вязкость эмульсии аполярных собирателей

Были проведены исследования по определению динамической вязкости эмульсий керосина и веретенного масла, представленные на рисунках 3.22 – 3.25, которые позволили выявить закономерность повышения вязкости при создании стабильных эмульсий.

Анализ результатов, представленных на рисунках, свидетельствует о возможности применения веретенного масла в составе эмульсии как более эффективного аполярного реагента ввиду наибольшего значения вязкости, равного 39,9 мПа·с при соотношении веретенного масла и раствора неолола 40:60, что даст наиболее устойчивый флотокомплекс, состоящий из частиц угля и пузырьков воздуха [37].

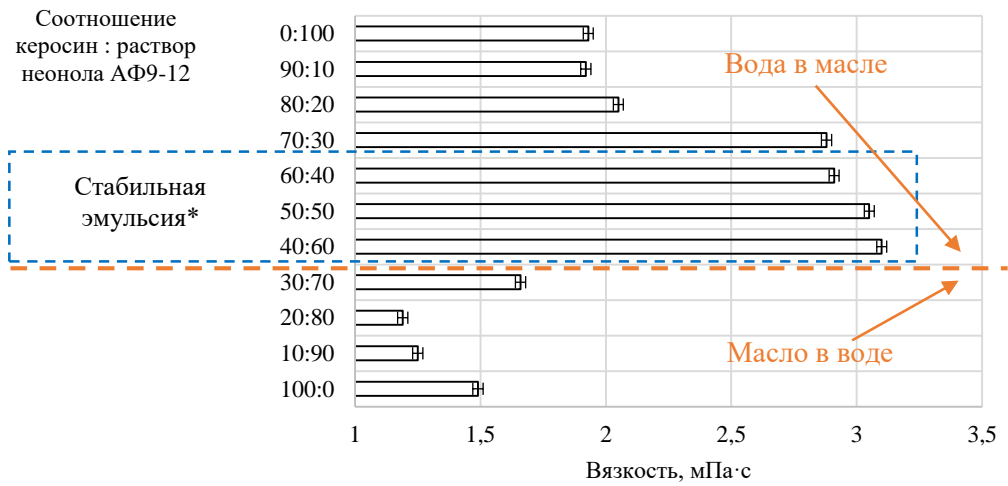


Рисунок 3.22 – Зависимость вязкости эмульсии керосина от соотношения реагентов (* устойчивость эмульсии выше 20 минут) (составлено автором)

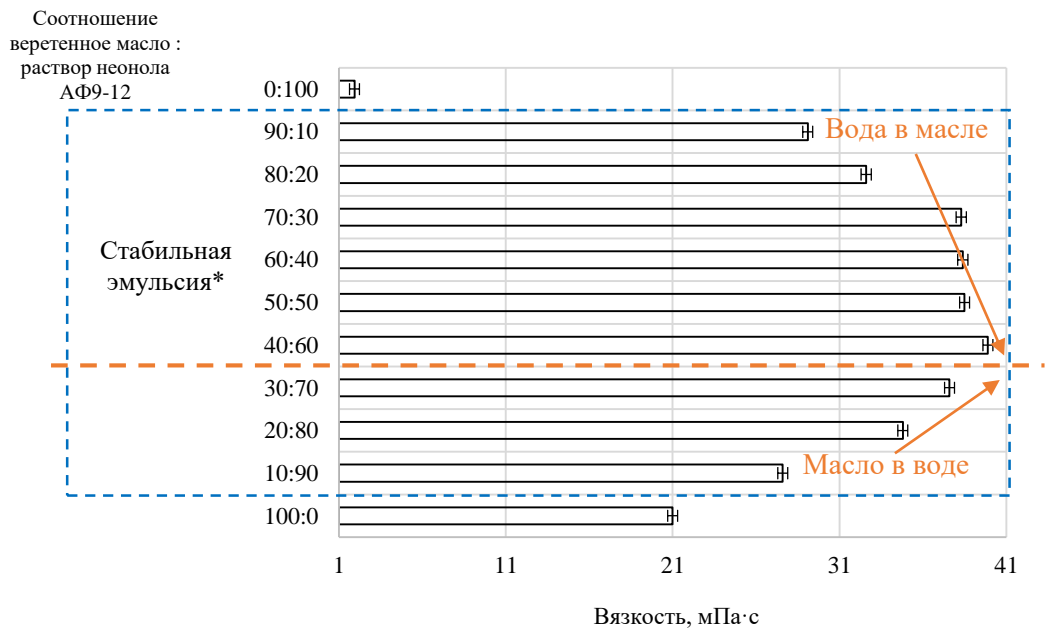


Рисунок 3.23 – Зависимость вязкости эмульсии веретенного масла от соотношения реагентов (* устойчивость эмульсии выше 20 минут) (составлено автором)

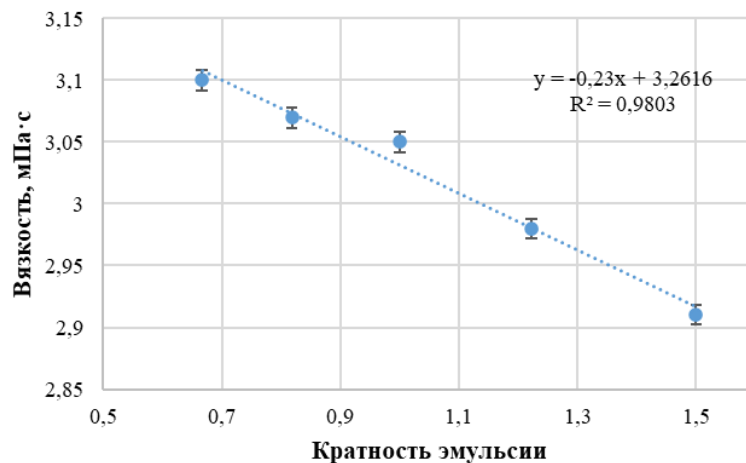


Рисунок 3.24 – Зависимость вязкости эмульсии керосина от кратности эмульсии (составлено автором)

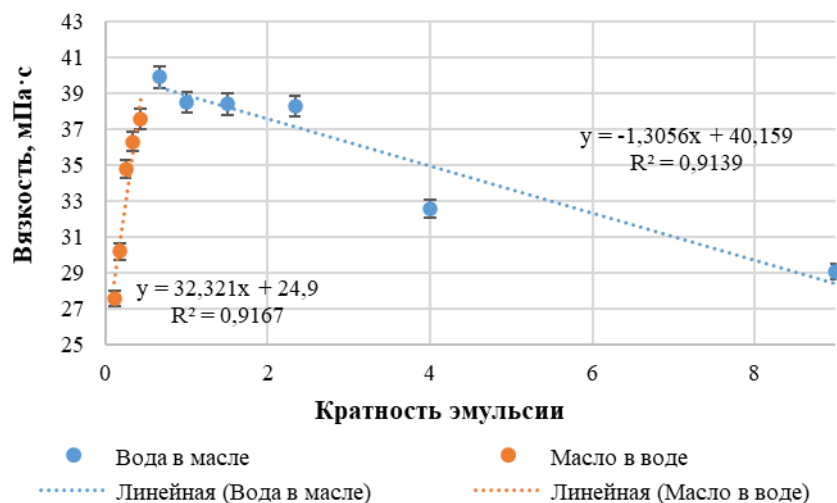


Рисунок 3.25 – Зависимость вязкости эмульсии веретенного масла от кратности эмульсии (составлено автором)

Интерпретация полученных результатов свидетельствует, что применение эмульсии веретенного масла с раствором неонола при соотношении 40:60 будет иметь возможность показать наиболее высокие значения технологических показателей за счет наиболее высокой динамической вязкости, увеличения скорости растекания и равновесного краевого угла на поверхности угля.

Определение скорости растекания аполярного реагента

На основании оценки поверхностных свойств материала было выбрано веретенное масло в качестве аполярного реагента.

Была проведена оценка скорости растекания аполярных собирателей: дизельного топлива, керосина и веретенного масла. Интерпретация полученных данных представлена в виде графических зависимостей, представленных на рисунках 3.26 – 3.28.

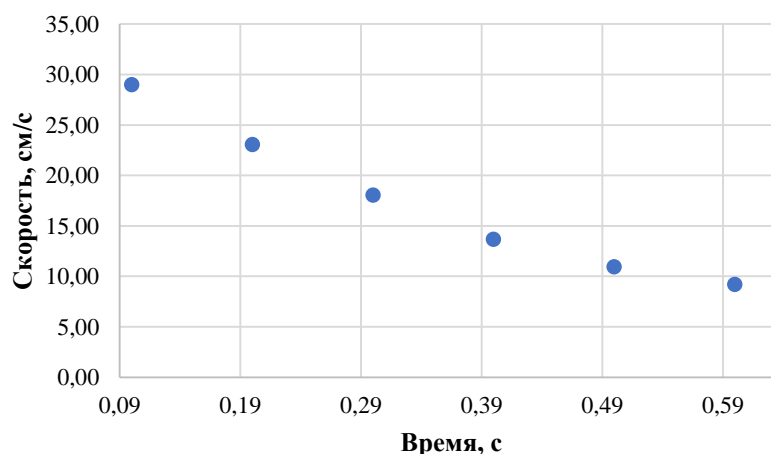


Рисунок 3.26 – Графическая зависимость скорости растекания от времени для дизельного топлива (составлено автором)

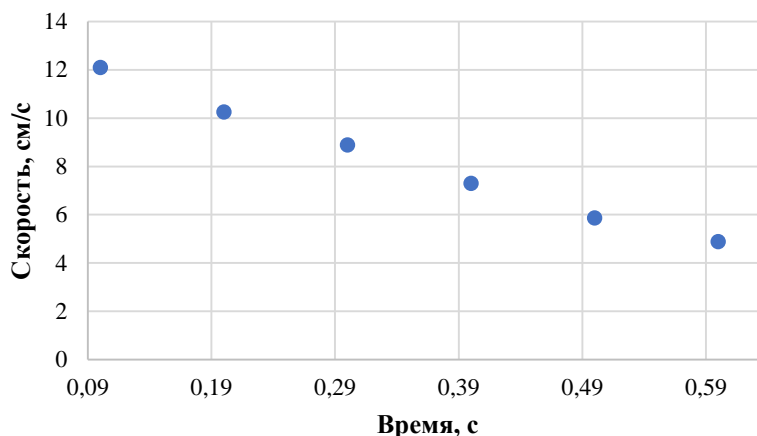


Рисунок 3.27 – Графическая зависимость скорости растекания от времени для керосина (составлено автором)

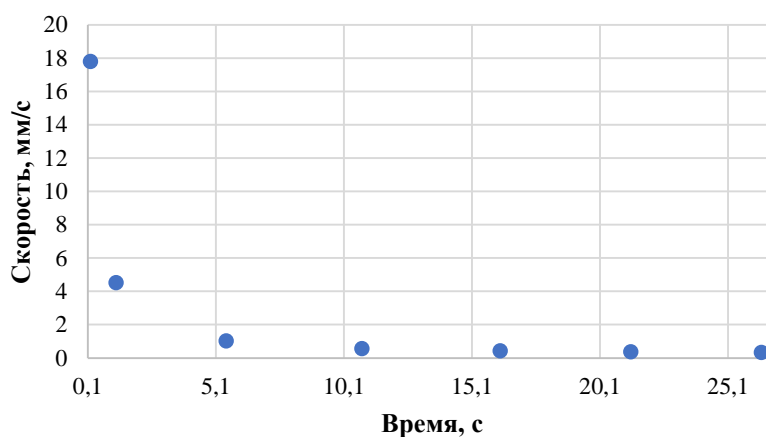


Рисунок 3.28 – Графическая зависимость скорости растекания от времени для веретенного масла (составлено автором)

Анализ результатов показал, что наивысшее значение скорости растекания аполярного реагента соответствует дизельному топливу, равную 28,99 см/с. Для веретенного масла скорость растекания показала наименьшее значение, равное 18 мм/с. Полученные данные свидетельствуют, что из исследуемых аполярных реагентов дизельное топливо более эффективно для прорыва гидратного слоя.

Для улучшения свойств веретенного масла для процесса прорыва гидратного слоя было проведено исследование характеристик эмульсии с раствором неонола при соотношении 40:60. Была исследована динамическая вязкость эмульсии, которая возросла с 21,0 мПа·с до 34,8 мПа·с. Полученная эмульсия оказалась относительно устойчивая, что говорит о возможности ее применения в промышленности.

Также было проведено исследование скорости растекания эмульсии веретенного масла и керосина с раствором неонола. Результаты исследования представлены в виде графической зависимости, представленной на рисунках 3.29 и 3.30.

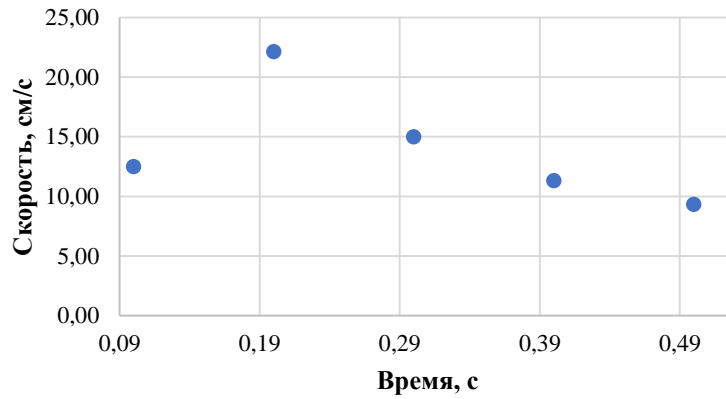


Рисунок 3.29 – Графическая зависимость скорости растекания от времени для эмульсии веретенного масла (составлено автором)

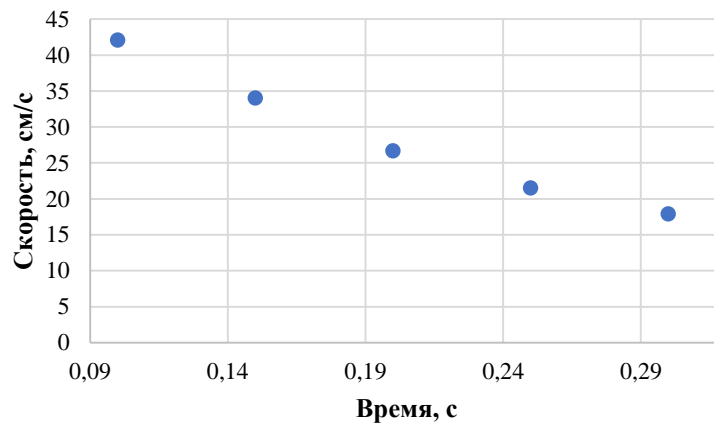


Рисунок 3.30 – Графическая зависимость скорости растекания от времени для эмульсии керосина (составлено автором)

Максимальная скорость растекания выбрана главной характеристикой как момент пика динамического равновесия поверхностных сил и вязкого торможения [42, 74, 101]. Для дизельного топлива и керосина, для которых характерна низкая вязкость, максимум достигается при $t=0,1$ с; веретенное масло, имеющее высокую вязкость, дает пик при $t=0,2$ с из-за замедленного разгонного этапа. Экстремум обусловлен переходом от инерционного к вязкостному режиму, характерному для неньютоновских эмульсий.

Анализ полученных результатов показал пик в точке 0,2 с, что может быть связано с высокой вязкостью реагента и объяснено тем, что для данной эмульсии необходимо время для контактирования с материалом.

Результаты исследования показали увеличение скорости растекания при применении эмульсий. Интерпретация полученных результатов показала, что создание эмульсии веретенного масла привело к увеличению скорости растекания в 12,45 раз и составила 22,17 см/с, что выше скорости растекания керосина и сравнительно недалеко от значений скорости растекания дизельного топлива. Полученные показатели свидетельствуют, что веретенное масло в качестве

эмульсии будет эффективнее прорывать гидратный слой, что увеличит прочность прикрепления частиц к пузырьку воздуха.

Алгоритм для проведения комплексного подхода к оценке поверхностных свойств при применении аполярных реагентов представлен на рисунке 3.31. Методика подбора реагента аполярного собирателя представлена на рисунке 3.32.

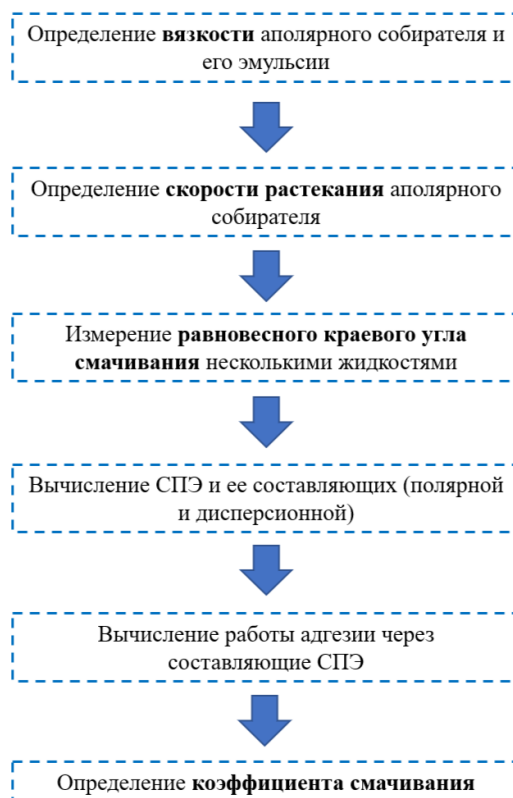


Рисунок 3.31 – Алгоритм проведения комплексного подхода к оценке поверхностных свойств при применении аполярных собирателей (составлено автором)

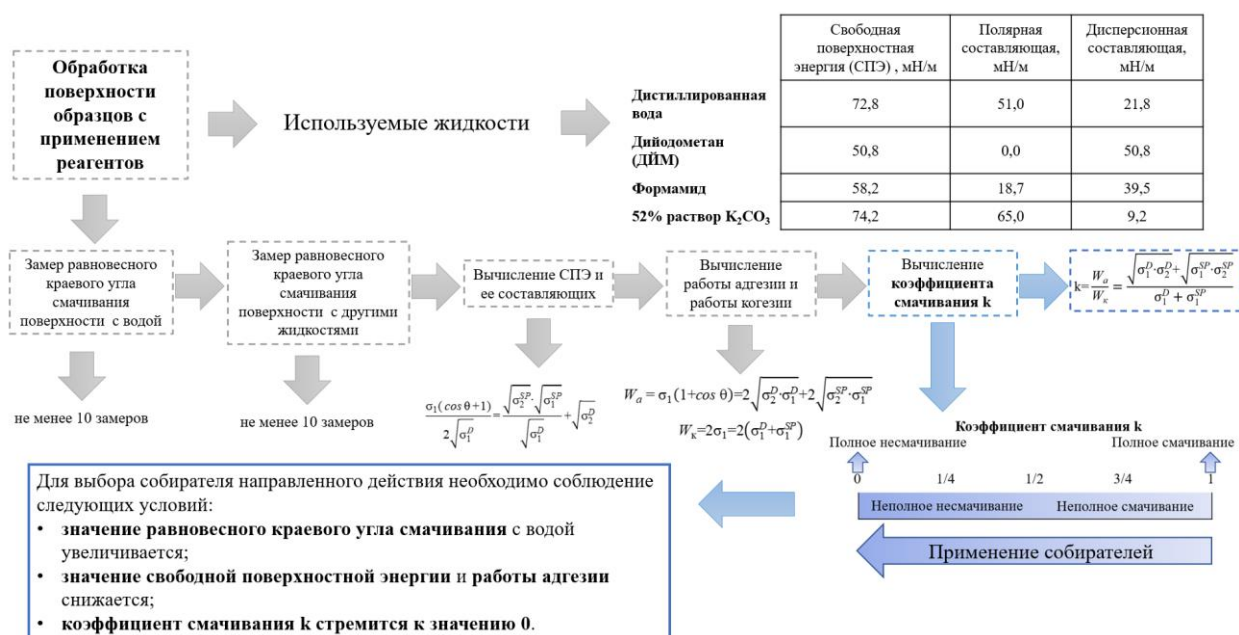


Рисунок 3.32 – Методика подбора реагента аполярного собирателя (составлено автором)

Определение характеристик поверхности

Были проведены исследования в области использования собирателей. Для углей были проанализированы несколько аполярных собирателей, для минералов породы подобраны по одному селективно действующему собирателю: для кварца – собиратель группы амины; для кальцита – хвойное талловое масло (ХТМ). Для определения свободной поверхностной энергии при применении аполярного собирателя были использованы 4 жидкости: дистиллированная вода, дийодометан, формамид и 52 %-й раствор K_2CO_3 . Третья и четвертая жидкость были взяты для уточнения получаемых данных при проведениях замеров на углях. Результаты проведенных исследований представлены в таблицах 3.4 и 3.5.

Таблица 3.4 – Результаты исследования влияния селективно действующих собирателей на поверхностные свойства кварца и кальцита (по данным автора)

Минерал	Обработка	Краевой угол смачивания (равновесный), град		Свободная поверхностная энергия, мН/м		
		Вода	ДЙМ	СПЭ	Полярная составляющая	Дисперсионная составляющая
Кварц	без обработки	70,51	65,17	37,78	12,18	25,61
	собиратель группы амины	89,46	65,60	28,79	3,43	25,36
Кальцит	без обработки	89,92	54,02	33,98	1,97	32,01
	хвойное талловое масло	94,50	58,92	30,55	1,35	29,20

Таблица 3.5 – Результаты исследования влияния аполярных собирателей на поверхностные свойства угля марки Д (по данным автора)

Вид обработки	Равновесные краевые углы, °				СПЭ и составляющие		
	Вода	ДЙМ	Формамид	52% K_2CO_3	СПЭ	Дисперсионная	Полярная
Исходный	70,23	41,03	-	-	46,56	39,09	7,47
	70,23	41,03	54,32	-	46,45	39,06	7,38
	70,23	41,03	54,32	89,53	45,65	39,14	6,50
Дизельное топливо	84,34	33,64	-	-	44,42	42,65	1,77
	84,34	33,64	67,16	-	41,72	41,71	0,00
	84,34	33,64	67,16	107,59	40,80	40,73	0,07
Веретенное масло	86,44	37,94	-	-	42,18	40,63	1,55
	86,44	37,94	77,44	-	37,97	37,72	0,25
	86,44	37,94	77,44	110,18	36,94	36,83	0,12
Керосин	82,54	25,46	-	-	47,74	45,99	1,76
	82,54	25,46	55,81	-	47,26	45,79	1,47
	82,54	25,46	55,81	103,25	47,25	45,80	1,44

Анализ результатов проведенных исследований, представленных в таблице 3.4, по влиянию собирателей на поверхностные свойства минералов породы свидетельствуют о понижении свободной поверхностной энергии кварца за счет существенного снижения ее полярной составляющей на 8,75 мН/м. Для кальцита снижению свободной поверхностной энергии происходит за счет уменьшения дисперсионной составляющей на 2,81 мН/м.

Интерпретация полученных результатов показывает, что разный механизм действия реагентов имеет разную количественную характеристику изменения поверхности материалов.

Интерпретация полученных данных, представленных в таблице 3.5, свидетельствует об уменьшении свободной поверхностной энергии всех аполярных собирателей, кроме керосина, что может быть вызвано его способом закрепления или ориентации закрепленных молекул на поверхности, растеканием по поверхности. Данный вид реагента значительно повышает дисперсионную составляющую при меньшем, чем у других реагентов, понижении полярной составляющей. Результаты по расчетам работы адгезии и коэффициента смачивания при обработке аполярными собирателями угля марки Д представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Результаты вычисления изменения поверхностных свойств угля марки Д при обработке аполярными собирателями (по данным автора)

Параметры обработки	Поверхностное натяжение воды σ_1 , мН/м	σ_1^D , мН/м	σ_1^{SP} , мН/м	Работа когезии, W_k	Краевой угол (равновесный) θ , град	σ_2^D , мН/м	σ_2^{SP} , мН/м
Без обработки	72,8	21,8	51,0	145,60	70,23	39,14	6,50
Дизельное топливо					84,34	40,73	0,07
Веретенное масло					86,44	36,83	0,12
Керосин					82,54	45,80	1,44

Анализ результатов, представленных в таблице 3.6, показал увеличение равновесного краевого угла смачивания при обработке всеми аполярными реагентами. Наибольшее значение равновесного краевого угла смачивания соответствует веретенному маслу при росте на 16,21 °. По результатам таблицы 3.6 была построена графическая зависимость, представленная на рисунке 3.33.

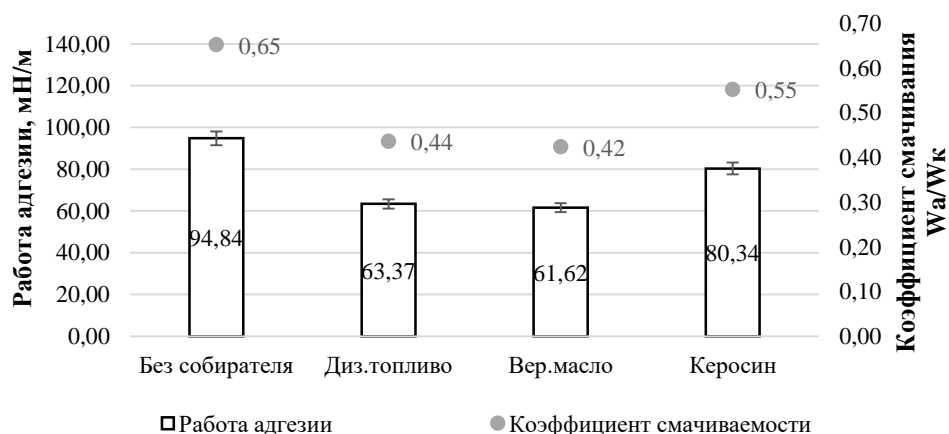


Рисунок 3.33 – Графическая зависимость изменения работы адгезии при применении аполярных собирателей для угля марки Д (составлено автором)

Анализ результатов исследования влияния аполярных реагентов на работу адгезии и коэффициент смачивания углей марки Д показал, что данные реагенты снижают смачиваемость поверхности угля водой, что способствует увеличению флотуруемости угля. Наиболее

селективным реагентом является веретенное масло с понижением работы адгезии на 33,22 мН/м и коэффициента смачивания на 0,23.

Были проведены исследования поверхностных свойств при применении эмульсий аполярных собирателей. Результаты исследований представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Результаты исследования влияния эмульсий аполярных собирателей на поверхностные свойства угля марки Д (по данным автора)

Вид обработки	Равновесные краевые углы, °				СПЭ и составляющие		
	Вода	ДЙМ	Формаимид	52% K ₂ CO ₃	СПЭ	Дисперсионная	Полярная
Исходный	70,23	41,03	-	-	46,56	39,09	7,47
	70,23	41,03	54,32	-	46,45	39,06	7,38
	70,23	41,03	54,32	89,53	45,65	39,14	6,50
Эмульсия с дизельным топливом	97,00	27,63	-	-	45,18	45,17	0,01
	97,00	27,63	60,58	-	45,22	45,18	0,04
	97,00	27,63	60,58	95,00	45,28	45,15	0,12
Эмульсия с веретенным маслом	96,58	39,54	-	-	39,99	39,84	0,15
	96,58	39,54	54,30	-	40,82	40,14	0,67
	96,58	39,54	54,30	105,19	40,88	40,09	0,79
Эмульсия с керосином	89,30	27,11	-	-	45,94	45,37	0,57
	89,30	27,11	64,20	-	45,21	45,21	0,00
	89,30	27,11	64,20	105,20	44,75	44,70	0,06

Интерпретация результатов, представленных в таблице 3.7, показала снижение полярной составляющей при применении всех исследуемых эмульсий. Вследствие чего наблюдается снижение свободной поверхностной энергии для всех реагентов. Отмечается значительный рост значения равновесного краевого угла смачивания при применении эмульсий дизельного топлива и веретенного масла на 26,77 мН/м и 26,35 мН/м соответственно. По результатам таблицы была построена графическая зависимость изменения работы адгезии и коэффициента смачивания, представленная на рисунке 3.34.

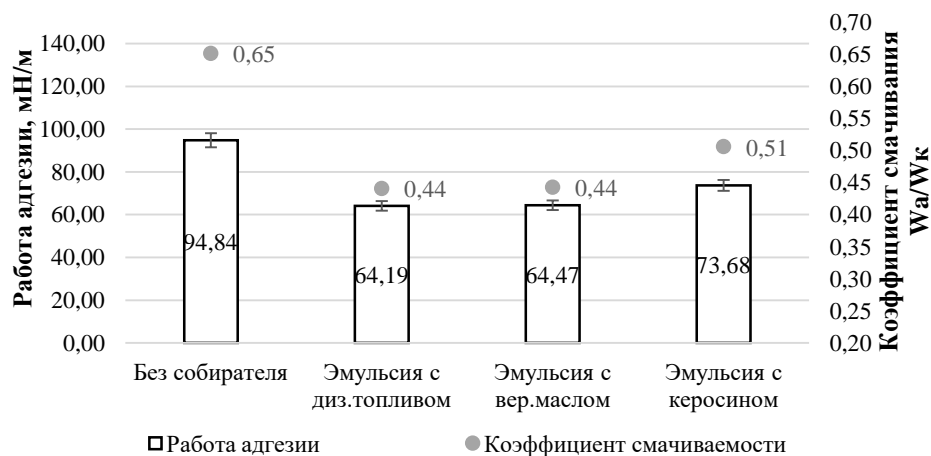


Рисунок 3.34 – Графическая зависимость изменения работы адгезии и коэффициента смачивания при применении аполярных собирателей для угля марки Д (составлено автором)

Анализ результатов, представленных на рисунке 3.34, свидетельствует о повышении гидрофобных свойствах поверхности угля марки Д при применении эмульсий дизельного топлива и веретенного масла. Значение коэффициента смачивания снижается на 0,21 для обеих эмульсий, значение работы адгезии снижается на 30,65 мН/м для эмульсии дизельного топлива и на 30,37 мН/м для эмульсий веретенного масла.

Были проведены исследования для углей марки Г при применении аполярных собирателей [43]. Результаты исследования поверхностных свойств представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Результаты исследования влияния аполярных собирателей на поверхностные свойства угля марки Г (по данным автора)

Вид обработки	Равновесные краевые углы, °				СПЭ и составляющие		
	Вода	ДЙМ	Формаид	52% K ₂ CO ₃	СПЭ	Дисперсионная	Полярная
Исходный	93,69	25,38	-	-	46,13	46,02	0,11
	93,69	25,38	49,05	-	47,47	46,04	1,43
	93,69	25,38	49,05	102,68	47,43	46,04	1,39
Дизельное топливо	101,36	22,54	-	-	47,14	46,99	0,15
	101,36	22,54	83,81	-	44,85	44,76	0,09
	101,36	22,54	83,81	102,11	44,74	44,65	0,09
Веретенное масло	99,5	35,17	-	-	41,95	41,95	0,00
	99,5	35,17	85,41	-	41,77	41,45	0,32
	99,5	35,17	85,41	109,29	41,00	40,99	0,01
Керосин	96,28	20,87	-	-	47,52	47,52	0,00
	96,28	20,87	78,12	-	48,80	46,00	2,80
	96,28	20,87	78,12	116,47	48,31	45,67	2,64

Интерпретация результатов, представленных в таблице 3.8, показала снижение полярной составляющей при применении дизельного топлива и веретенного масла. Для данной марки угля наблюдается увеличение полярной составляющей и снижение дисперсионной составляющей при применении керосина, что может быть связано со структурой самого образца, а также закреплении на данном образце полярных примесей, присутствующих в аполярных собирателях. Таким образом, отмечается рост свободной поверхностной энергии для образца марки Г при применении керосина. Для дизельного топлива и веретенного масла наблюдается снижение свободной поверхностной энергии. Отмечается рост значения равновесного краевого угла смачивания при применении дизельного топлива и веретенного масла на 7,67 мН/м и 5,81 мН/м соответственно. По результатам таблицы была построена графическая зависимость изменения работы адгезии и коэффициента смачивания, представленная на рисунке 3.35.

Анализ результатов исследования влияния аполярных реагентов на работу адгезии и коэффициент смачивания углей марки Г показал, что дизельное топливо и веретенное масло снижают смачиваемость поверхности угля водой, что способствует увеличению флотуемости угля. Наиболее селективным реагентом является веретенное масло с понижением работы адгезии на 18,99 мН/м и коэффициента смачивания на 0,13. Однако для керосина наблюдается

повышение работы адгезии и коэффициента смачивания, что может быть связано с особенностями самого образца угля марки Г или закреплением керосина на поверхности.

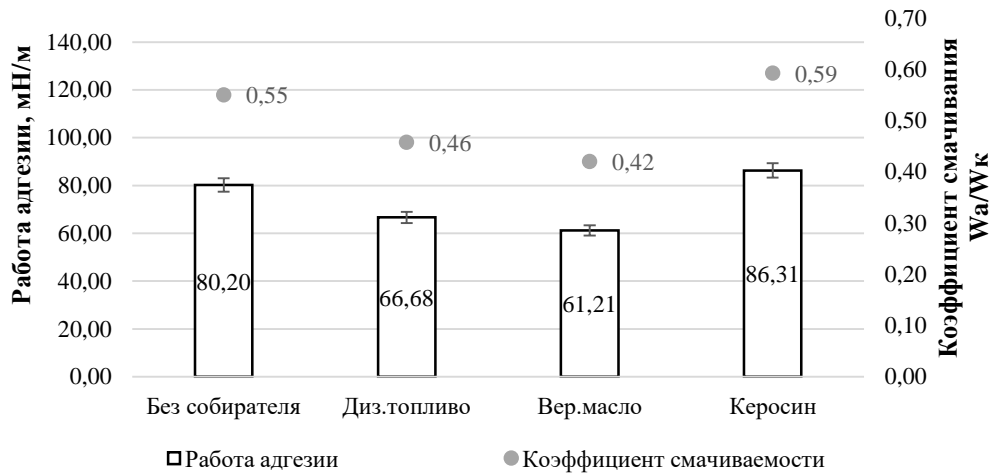


Рисунок 3.35 – Графическая зависимость изменения работы и коэффициента смачивания адгезии при применении аполярных собирателей для угля марки Г (составлено автором)

Также были проведены исследования для углей марки Г при применении эмульсий аполярных собирателей. Результаты исследования поверхностных свойств представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Результаты исследования влияния эмульсий аполярных собирателей на поверхностные свойства угля марки Г (по данным автора)

Вид обработки	Равновесные краевые углы, °				СПЭ и составляющие		
	Вода	ДЙМ	Формаид	52% K ₂ CO ₃	СПЭ	Дисперсионная	Полярная
Исходный	93,69	25,38	-	-	46,13	46,02	0,11
	93,69	25,38	49,05	-	47,47	46,04	1,43
	93,69	25,38	49,05	102,68	47,43	46,04	1,39
Эмульсия с дизельным топливом	100,79	30,18	-	-	44,19	44,15	0,04
	100,79	30,18	63,83	-	44,17	44,16	0,01
	100,79	30,18	63,83	110,16	44,14	44,14	0,00
Эмульсия с веретенным маслом	101,36	39,9	-	-	39,66	39,66	0,00
	101,36	39,9	57,21	-	45,61	45,61	0,01
	101,36	39,9	57,21	106,51	45,58	45,59	0,01
Эмульсия с керосином	97,37	25,53	-	-	45,96	45,96	0,00
	97,37	25,53	52,06	-	46,22	46,21	0,02
	97,37	25,53	52,06	109,86	46,21	46,19	0,02

Интерпретация результатов, представленных в таблице 3.9, показала снижение полярной составляющей при применении всех исследуемых эмульсий аполярных реагентов, что привело к снижению свободной поверхностной энергии. Для эмульсии веретенного масла отмечается больший рост равновесного краевого угла смачивания на 7,67 мН/м. Также на поверхности образца угля марки Г наблюдается снижение свободной поверхностной энергии при применении исследуемых аполярных реагентов. По результатам таблицы была построена графическая

зависимость изменения работы адгезии и коэффициента смачивания, представленная на рисунке 3.36.

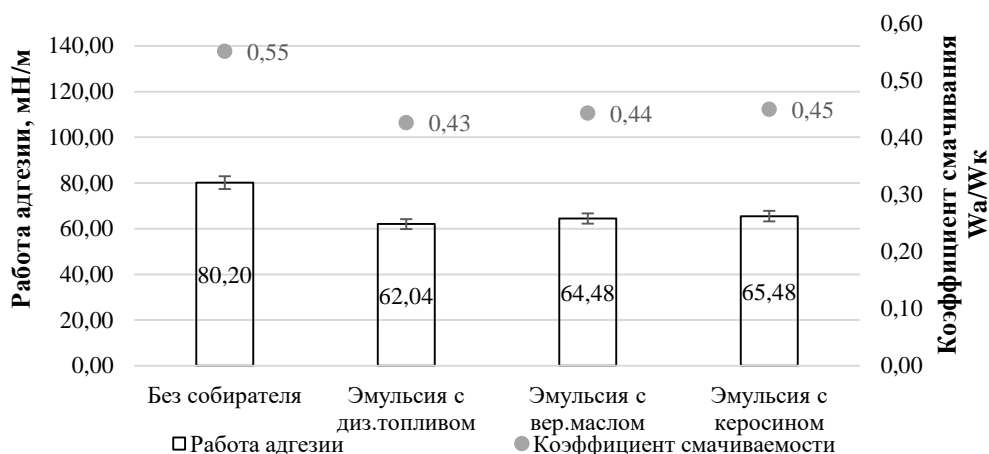


Рисунок 3.36 – Графическая зависимость изменения работы адгезии и коэффициента смачивания при применении эмульсий аполярных собирателей для угля марки Г (составлено автором)

Анализ результатов, представленных на рисунке 3.36, свидетельствует о повышении гидрофобных свойствах поверхности угля марки Г при применении всех эмульсий. Значения коэффициента смачивания и значения работы адгезии снижаются для всех исследуемых эмульсий примерно в одинаковых значениях, что свидетельствует о возможности применения любой из этих эмульсий.

Были проведены исследования для углей марки К при применении аполярных собирателей. Результаты исследования поверхностных свойств представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Результаты исследования влияния аполярных собирателей на поверхностные свойства угля марки К (по данным автора)

Вид обработки	Равновесные краевые углы, °				СПЭ и составляющие		
	Вода	ДЙМ	Формаид	52% K ₂ CO ₃	СПЭ	Дисперсионная	Полярная
Исходный	78,24	34,36	-	-	45,87	42,32	3,55
	78,24	34,36	48,84	-	45,82	42,31	3,51
	78,24	34,36	48,84	98,87	45,82	42,31	3,51
Дизельное топливо	98,32	21,57	-	-	47,32	47,3	0,02
	98,32	21,57	83,31	-	41,22	39,90	1,32
	98,32	21,57	83,31	97,94	40,26	39,19	1,07
Веретенное масло	107,09	30,21	-	-	44,69	44,13	0,55
	107,09	30,21	77,09	-	44,74	44,08	0,66
	107,09	30,21	77,09	115,08	43,72	43,7	0,03
Керосин	90,79	28,62	-	-	45,21	44,78	0,42
	90,79	28,62	77,93	-	42,27	42,26	0,00
	90,79	28,62	77,93	113,14	41,89	41,89	0,01

Интерпретация результатов, представленных в таблице 3.10, показала снижение полярной составляющей при применении всех исследуемых аполярных реагентов, что привело к снижению

свободной поверхностной энергии. Для веретенного масла отмечается значительный рост равновесного краевого угла смачивания на 28,85 мН/м. Также на поверхности образца угля марки К наблюдается снижение свободной поверхностной энергии при применении исследуемых аполярных реагентов. По результатам таблицы была построена графическая зависимость изменения работы адгезии и коэффициента смачивания, представленная на рисунке 3.37.

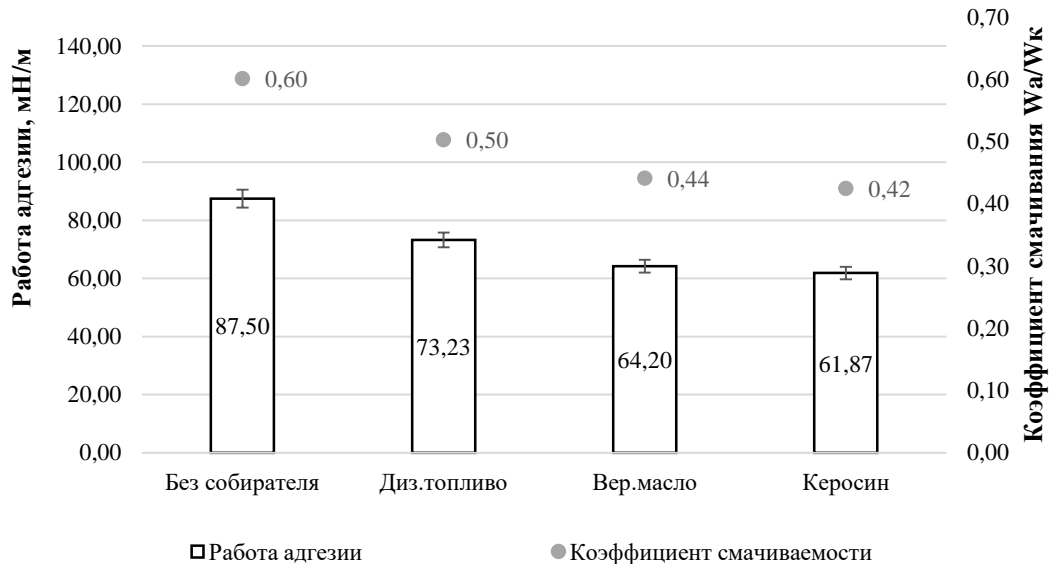


Рисунок 3.37 – Графическая зависимость изменения работы адгезии при применении аполярных собирателей для угля марки К (составлено автором)

Анализ результатов исследования влияния аполярных реагентов на работу адгезии и коэффициент смачивания углей марки К показал, что веретенное масло и керосин снижают смачиваемость поверхности угля водой, что способствует увеличению флотуемости угля. Наиболее селективным реагентом является керосин с понижением работы адгезии на 25,63 мН/м и коэффициента смачивания на 0,18.

Также были проведены исследования для углей марки К при применении эмульсий аполярных собирателей. Результаты исследования поверхностных свойств представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Результаты исследования влияния эмульсий аполярных собирателей на поверхностные свойства угля марки К (по данным автора)

Вид обработки	Равновесные краевые углы, °				СПЭ и составляющие		
	Вода	ДЙМ	Формаид	52% K_2CO_3	СПЭ	Дисперсионная	Полярная
Исходный	78,24	34,36	-	-	45,87	42,32	3,55
	78,24	34,36	48,84	-	45,82	42,31	3,51
	78,24	34,36	48,84	98,87	45,82	42,31	3,51
Эмульсия с дизельным топливом	100,26	20,41	-	-	47,77	47,66	0,11
	100,26	20,41	73,29	-	47,88	47,66	0,22
	100,26	20,41	73,29	114,48	47,65	47,64	0,00

Продолжение таблицы 3.11

Вид обработки	Равновесные краевые углы, °				СПЭ и составляющие		
	Вода	ДЙМ	Формаид	52% К ₂ СО ₃	СПЭ	Дисперсионная	Полярная
Эмульсия с веретенным маслом	105,24	28,58	-	-	45,18	44,80	0,38
	105,24	28,58	76,87	-	45,11	44,67	0,44
	105,24	28,58	76,87	119,66	44,57	44,41	0,17
Эмульсия с керосином	102,25	23,25	-	-	45,21	44,78	0,42
	102,25	23,25	63,35	-	42,27	42,26	0,00
	102,25	23,25	63,35	114,04	46,80	46,75	0,04

При анализе применения эмульсий аполярных реагентов на поверхностные свойства образца угля марки К выявлено, что при применении эмульсии веретенного масла происходит рост равновесного краевого угла смачивания на 27 °, что является наиболее высоким значением среди исследуемых эмульсий. По результатам таблицы была построена графическая зависимость изменения работы адгезии и коэффициента смачивания, представленная на рисунке 3.38.

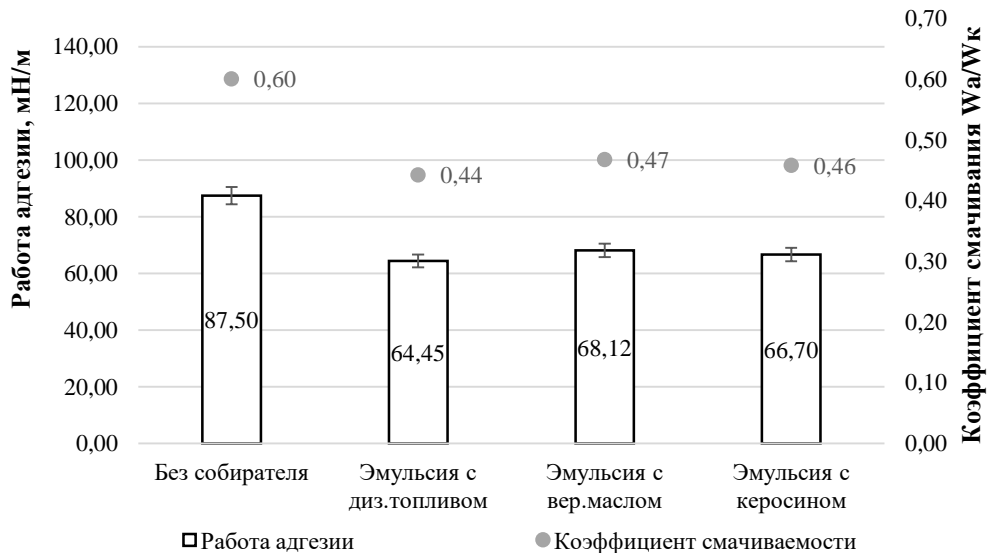


Рисунок 3.38 – Графическая зависимость изменения работы адгезии при применении эмульсий аполярных собирателей для угля марки К (составлено автором)

Анализ результатов, представленных на рисунке 3.38, свидетельствует о повышении гидрофобных свойствах поверхности угля марки К при применении всех эмульсий. Значения коэффициента смачивания и значения работы адгезии снижаются для всех исследуемых эмульсий примерно в одинаковых значениях, что свидетельствует о возможности применения любой из этих эмульсий. Учитывая повышение равновесного краевого угла смачивания и свободной поверхностной энергии, для данной марки наиболее сильное действие имеет эмульсия веретенного масла.

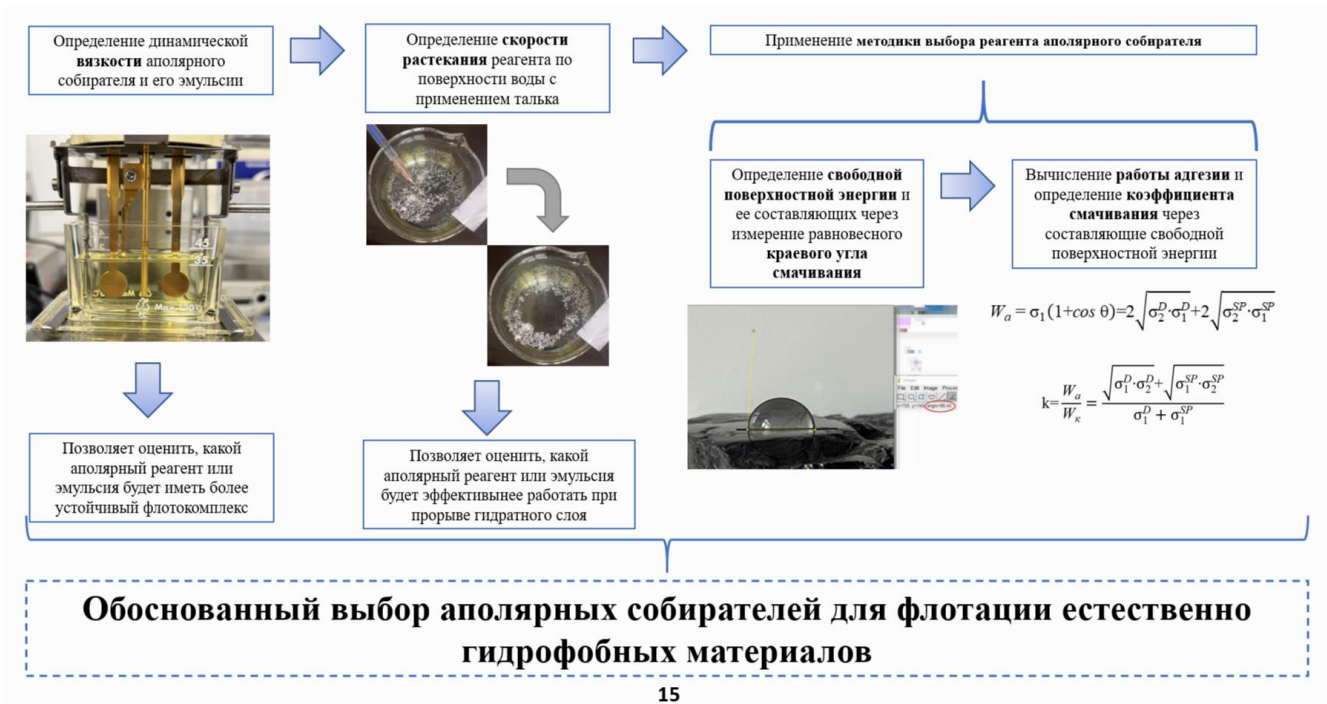
Таким образом, для проведения процессов флотационного обогащения необходимо выбрать направленно действующие реагенты по отношению к извлекаемому материалу и минералов породы. Для угля, исходя из анализа полученных результатов, наиболее селективным

аполярным собирателем оказалось веретенное масло. Для минералов породы наиболее селективными депрессорами, не значительно влияющим на поверхностные свойства угля, оказались пирофосфат натрия и жидкое стекло. Депрессор КМЦ оказал значительное влияние только на поверхностные свойства кварца. Результаты изменения поверхностных свойств углей марок Д, Г и К, а также кварца и кальцита представлены в таблице 3.12 (представлен депрессор пирофосфат натрия как более селективный).

Таблица 3.12 – Результаты изменения смачивания для селективных реагентов (по данным автора)

Объект	Параметры обработки	Краевой угол смачивания (равновесный), град	Работа адгезии	Работа когезии	Коэффициент смачивания k	Интерпретация
Уголь марки Д	Без обработки	70,23	94,84	145,60	0,65	При применении собирателей работа адгезии должна уменьшаться, а коэффициент стремиться к 0 ($k \rightarrow 0$), смачиваемость минерала водой снижается
	Собиратель (Веретенное масло)	96,58	64,47↓		0,44↓	
Уголь марки К	Без обработки	78,24	87,50		0,60	
	Собиратель (Веретенное масло)	105,24	68,12↓		0,47↓	
Уголь марки Г	Без обработки	93,69	80,20		0,55	
	Собиратель (Дизельное топливо)	100,79	62,04↓		0,43↓	
Кварц	Без обработки	70,51	97,09		0,67	При применении депрессоров работа адгезии должна возрастать, а коэффициент стремиться к 1 ($k \rightarrow 1$), смачиваемость минерала водой увеличивается
	Депрессор (Пирофосфат натрия)	35,86	131,80↑		0,91↑	
Кальцит	Без обработки	89,92	72,88		0,50	
	Депрессор (Пирофосфат натрия)	66,17	102,2↑		0,70↑	

Комплексный метод подбора собирателя, представленный на рисунке 3.39, состоит из 4 этапов, которые в совокупности дают более полное представление, какой реагент будет улучшать технологические показатели обогащения. Для депрессоров данный комплексный метод состоит из первых двух этапов, так как не оценивается на устойчивость присоединения к пузырьку воздуха.



15

Рисунок 3.39 – Комплексный подход подбора собирателя (составлено автором)

3.3 Выводы по главе 3

1. Установлено влияние реагентов депрессоров и собирателей, применяемых при флотации углей, на поверхностные свойства минералов породы и углей. При применении собирателей выявлено преимущественное снижение свободной поверхностной энергии. Полимолекулярная адсорбция аполярных собирателей (керосин, масла) приводит к росту дисперсионной составляющей свободной поверхностной энергии за счет формирования гидрофобного слоя с повышенной поляризуемостью, что количественно описывается моделью Оунса-Вендта при учете дисперсионной составляющей поверхностей минерал-собиратель. Для депрессоров выявлено увеличение свободной поверхностной энергии, что свидетельствует о росте некомпенсированных связей на поверхности, за счет чего происходит взаимодействие поверхности частицы с водой и ее последующая депрессия, что в дальнейшем снизит межфазное натяжение между поверхностью частицы и воды и приведет к уменьшению энергии системы.

2. Выведен коэффициент смачивания через составляющие свободной поверхностной энергии. Выявлено, что при применении собирателей коэффициент смачивания стремится к 0, и при применении депрессоров имеет противоположное действие, при котором коэффициент должен стремиться к 1.

3. Дополнена и обоснована методика выбора реагентов селективного действия через замер равновесного краевого угла смачивания с последующим определением свободной поверхностной энергии и ее составляющих, которые затрачиваются на взаимодействие с водой, и определением работы адгезии и коэффициента смачивания.

4. Установлено, что создание эмульсии веретенного масла с раствором неонола при соотношении 40:60 привело к увеличению ее вязкости в 1,9 раз относительно веретенного масла не в составе эмульсии, и равного 39,9 мПа·с, что будет влиять на создание более стабильного флотокомплекса.

5. Установлено, что при создании эмульсии веретенного масла с раствором неонола при соотношении 40:60 его скорость растекания достигает показателей керосина, увеличив ее в 12,45 раз, что свидетельствует о возможности его применения в качестве альтернативного аполярного реагента для гидрофобного материала.

6. Установлено, что на угли марок К и Д значительное влияние на поверхностные свойства оказала эмульсия веретенного масла с раствором неонола, понизив их коэффициенты смачивания на 0,13 и 0,21, соответственно. На уголь марки Г более значительное влияние оказала эмульсия дизельного топлива с раствором неонола, понизив коэффициент смачивания на 0,12.

7. Разработан комплексный подход для обоснованного выбора аполярного собирателя для флотации естественно гидрофобных материалов, состоящий из трех этапов: определение динамической вязкости эмульсий, вычисление и анализ скорости растекания реагентов и применение дополненной методики определения поверхностных свойств материалов.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ОБОГАТИМОСТИ УГЛЯ

Для разработки и научного обоснования технологической схемы обогащения высокозольных углей методами флотационного обогащения были исследованы технологические свойства углей и их обогатимость. Также представлены исследования обогащения углей методом флотации, пенной флотогравитации и пленочной флотогравитации. На основании проведенных исследований представлена схема обогащения углей крупности –6 мм с применением комбинирования метода флотогравитации и флотации с получением двух концентратов и хвостов обогащения.

4.1 Исследование технологических свойств углей

Термогравиметрический анализ (ТГА) угля проведен для оценки термических свойств, таких как массопотери при нагреве и содержание золы, что позволяет оценить поведение в сжигании или газификации. Вычисление энергии активации E_a по кинетическим моделям из данных ТГА определяет реакционную способность угля, минимизируя риски спонтанного возгорания и повышая эффективность энергетических процессов. На рисунке 4.1 представлено графическое изображение потери массы подготовленных проб для класса крупности +6 мм. Зольность материала данного класса составила 36,83 % с влажностью 1,25 %.

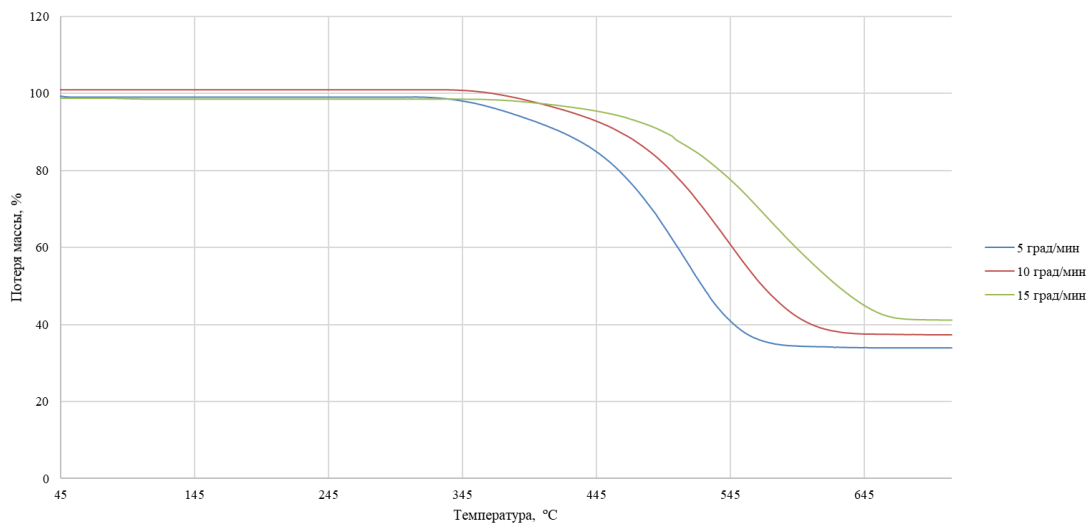


Рисунок 4.1 – Графическое изображение потери массы пробы при увеличении температуры при трех скоростях нагрева для класса крупности -18+6 мм (составлено автором)

Анализ результатов, представленных на рисунке показал, что потеря массы для класса крупности -18+6 мм происходит в промежутке температур от 345 °C до 645 °C при трех скоростях нагрева. Также подтверждается зольность пробы, находящаяся в пределах 35-42 %. По полученным данным были построены графические зависимости логарифма скорости реакции от обратной температуры при скоростях нагрева 5 К/мин, 10 К/мин и 15 К/мин для расчета энергии активации методами Фридмана и методом Озавы-Флинна-Уолла (рисунки 4.2 и 4.3).

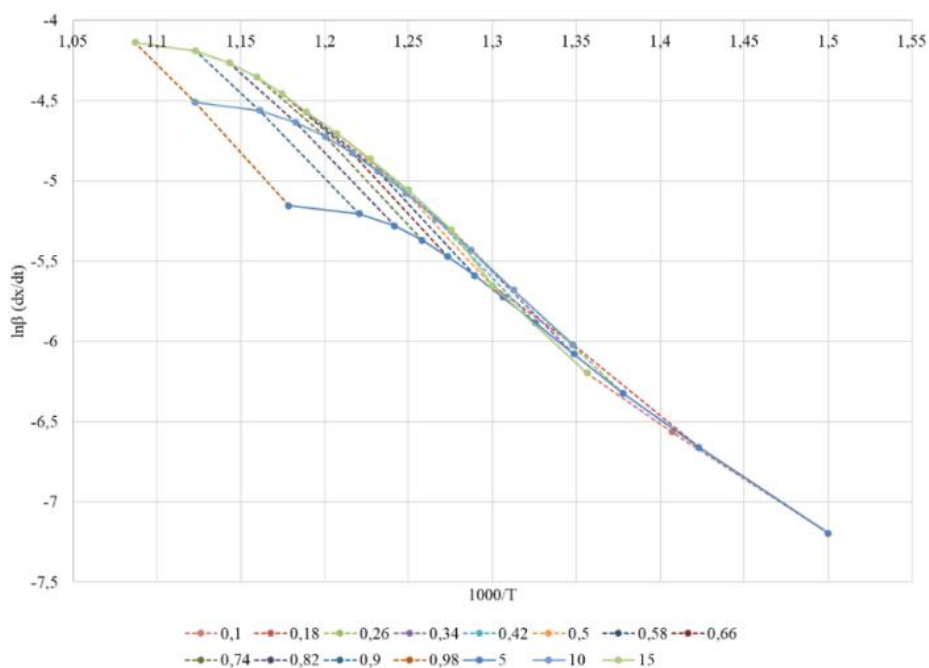


Рисунок 4.2 – Графическая зависимость для расчета энергии активации методом Фридмана, где 0,1-0,98 – степени превращения (составлено автором)

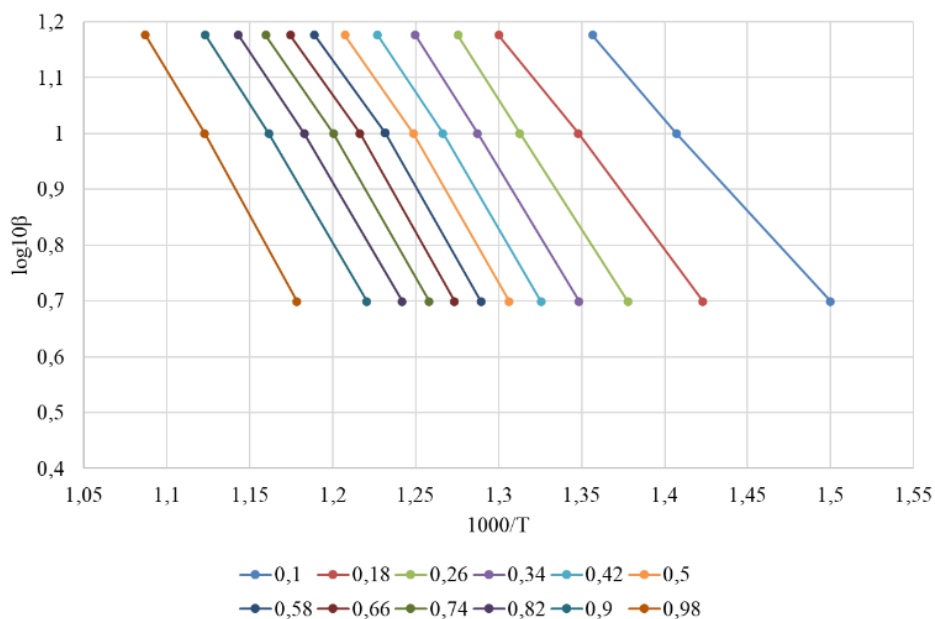


Рисунок 4.3 – Графическая зависимость для расчета энергии активации методом Озавы-Флинна-Уолла, где 0,1-0,98 – степени превращения (составлено автором)

После нахождения тангенса угла наклона была вычислена энергия активации и построена зависимость энергии активации от степени превращения, представленная на рисунке 4.4. По полученным данным было рассчитано среднее значение энергии активации для данного класса крупности двумя методами, по Озаве-Флинну-Уоллу она составила 78,377 кДж/моль, по Фридману – 76,018 кДж/моль.

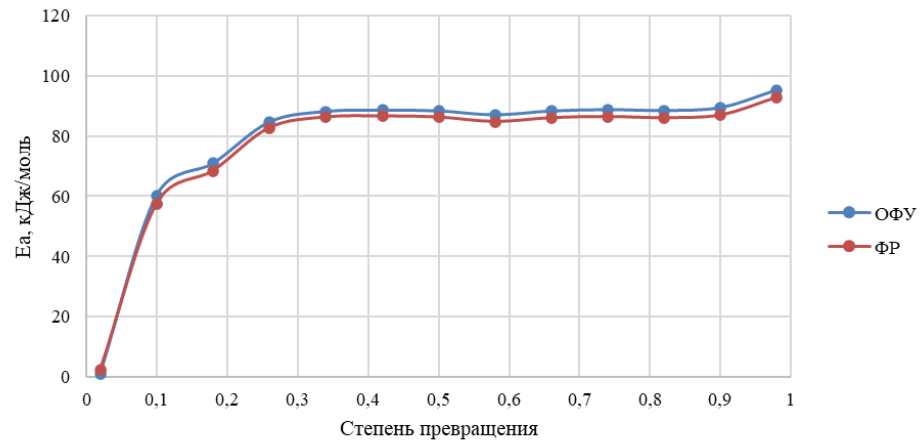


Рисунок 4.4 – Зависимость энергии активации от степени превращения для класса крупности -18+6 мм: ОФУ – энергия активации, рассчитанная по Озаве-Флинну-Уолла; ФР – энергия активации, рассчитанная по Фридману (составлено автором)

Интерпретация данных, представленных на рисунке 4.4, показала сопоставимость результатов расчета энергии активации двумя способами, что свидетельствует о возможности использования обоих методов для расчета. Выявлено, что для класса крупности -18+6 мм наибольшее значение энергии активации соответствует степени превращения 0,98, равное 95 кДж/моль.

На рисунке 4.5 представлено графическая интерпретация потери массы подготовленных проб для класса крупности -6+2 мм. Зольность материала данного класса составила 25,11, % с влажностью 1,49 %.

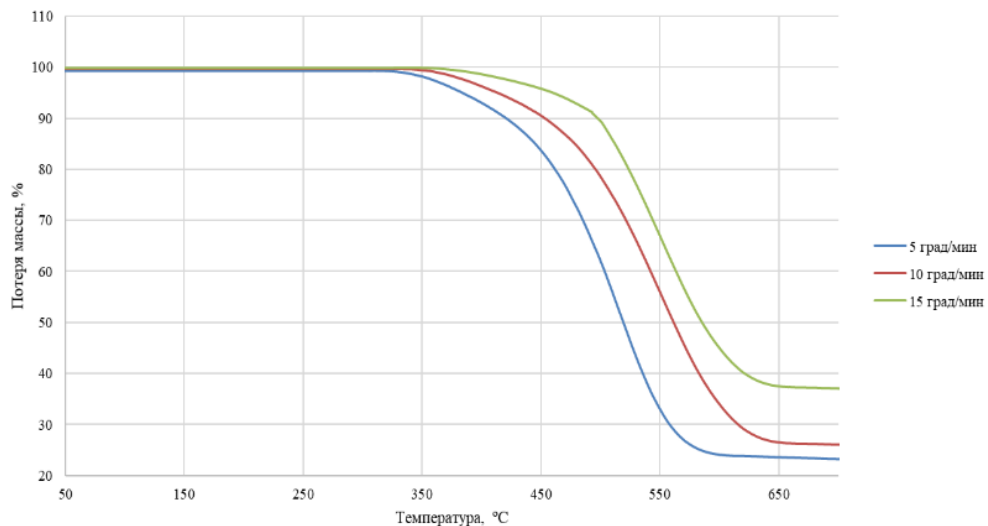


Рисунок 4.5 – Графическое изображение потери массы пробы при увеличении температуры при трех скоростях нагрева для класса крупности -6+2 мм (составлено автором)

Анализ результатов, представленных на рисунке показал, что потеря массы для класса крупности -6+2 мм происходит в промежутке температур от 350°C до 625°C при трех скоростях нагрева. Также подтверждается зольность пробы, находящаяся в пределах 23-36 %. Для расчета

энергии активации были построены зависимости логарифма скорости реакции от обратной температуры при скоростях нагрева 5 К/мин, 10 К/мин и 15 К/мин для расчета энергии активации методами Фридмана и методом Озавы-Флинна-Уолла (рисунки 4.6 и 4.7).

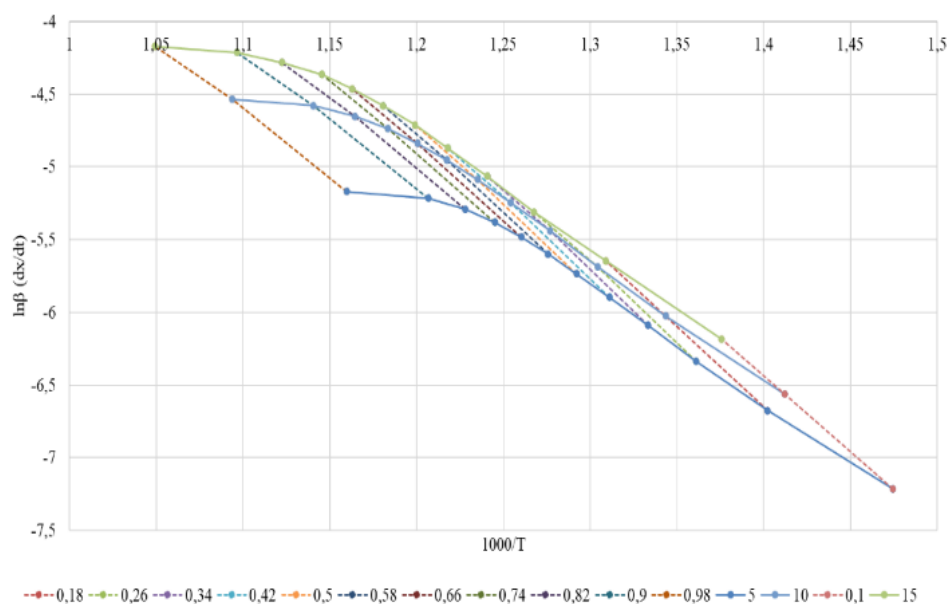


Рисунок 4.6 – Графическая зависимость для расчета энергии активации методом Фридмана, где 0,1-0,98 – степени превращения (составлено автором)

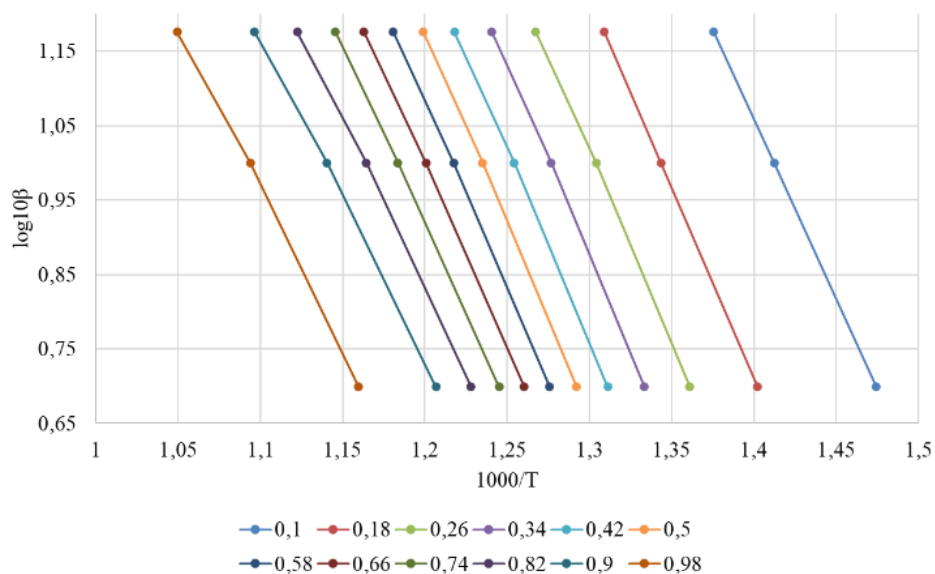


Рисунок 4.7 – Графическая зависимость для расчета энергии активации методом Озавы-Флинна-Уолла, где 0,1-0,98 – степени превращения (составлено автором)

По полученным данным была построена зависимость энергии активации от степени превращения, представленная на рисунке 4.8. По полученным данным было рассчитано среднее значение энергии активации для данного класса крупности двумя методами, по Озаве-Флинну-Уоллу она составила 82,189 кДж/моль, по Фридману – 79,941 кДж/моль.

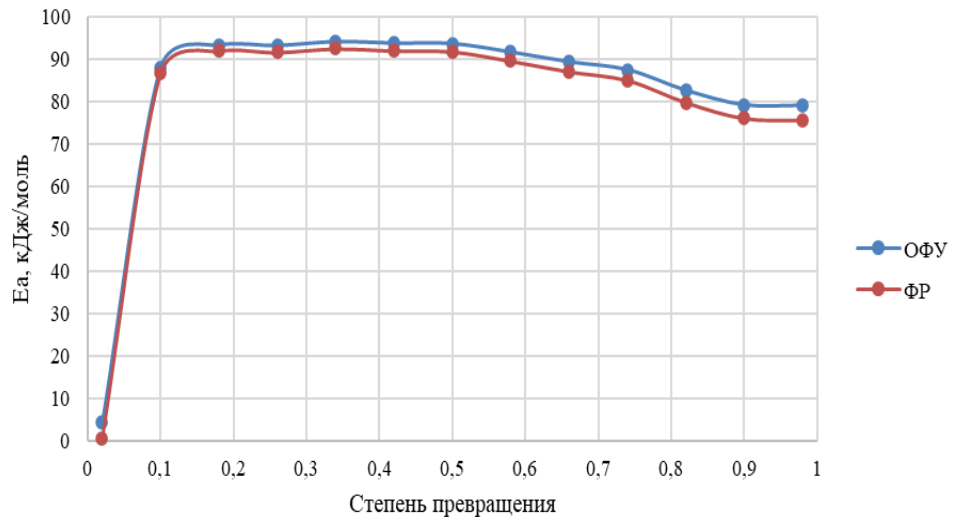


Рисунок 4.8 – Зависимость энергии активации от степени превращения для класса крупности -6+2 мм: ОФУ – энергия активации, рассчитанная по Озаве-Флинну-Уолла; ФР – энергия активации, рассчитанная по Фридману (составлено автором)

Интерпретация данных, представленных на рисунке 4.8, показала сопоставимость результатов расчета энергии активации двумя способами, что свидетельствует о возможности использования обоих методов для расчета. Выявлено, что для класса крупности -6+2 мм наибольшее значение энергии активации соответствует степени превращения 0,34, равное 97 кДж/моль.

На рисунке 4.9 представлено графическое изображение потери массы подготовленных проб для класса крупности -2+0 мм. Зольность материала данного класса составила 28,20, % с влажностью 1,38 %.

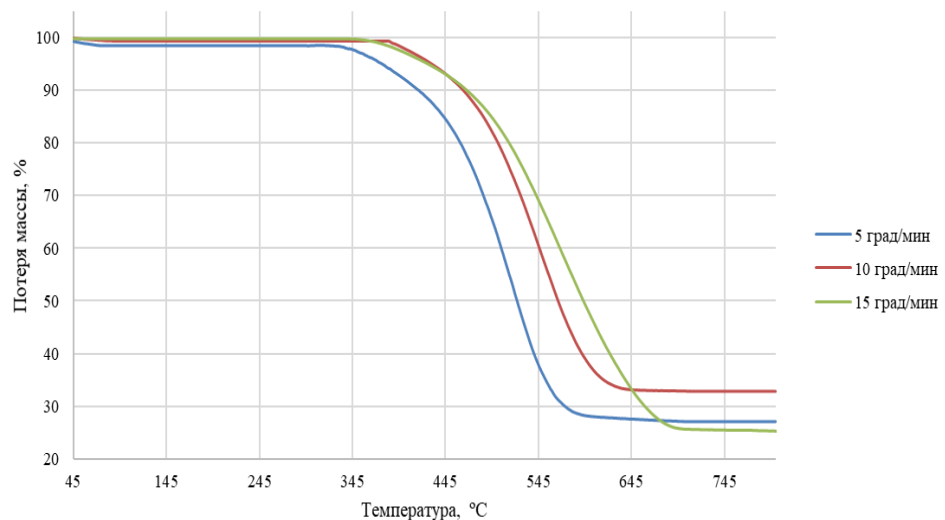


Рисунок 4.9 – Графическое изображение потери массы пробы при увеличении температуры при трех скоростях нагрева для класса крупности -2+0 мм (составлено автором)

Анализ результатов, представленных на рисунке показал, что потеря массы для класса крупности -18+6 мм происходит в промежутке температур от 345°C до 695°C при трех скоростях

нагрева. Также подтверждается зольность пробы, находящаяся в пределах 26-34 %. Для расчета энергии активации были построены зависимости логарифма скорости реакции от обратной температуры при скоростях нагрева 5 К/мин, 10 К/мин и 15 К/мин для расчета энергии активации методами Фридмана и методом Озавы-Флинна-Уолла (рисунки 4.10 и 4.11).

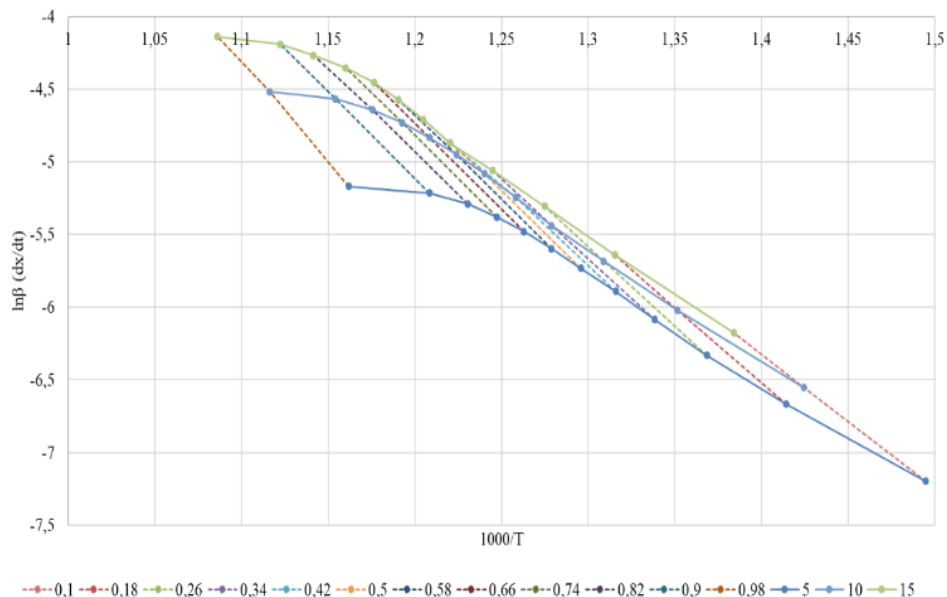


Рисунок 4.10 – Графическая зависимость для расчета энергии активации методом Фридмана, где 0,1-0,98 – степени превращения (составлено автором)

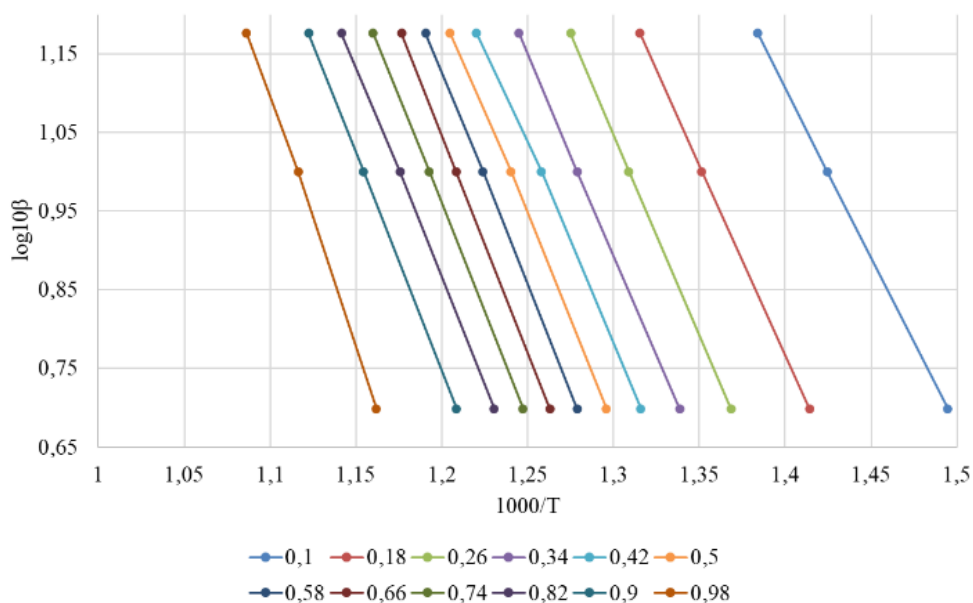


Рисунок 4.11 – Графическая зависимость для расчета энергии активации методом Озавы-Флинна-Уолла, где 0,1-0,98 – степени превращения (составлено автором)

По полученным данным была построена зависимость энергии активации от степени превращения, представленная на рисунке 4.12. По полученным данным было рассчитано среднее значение энергии активации для данного класса крупности двумя методами, по Озаве-Флинну-Уоллу она составила 88,96 кДж/моль, по Фридману – 87,12 кДж/моль.

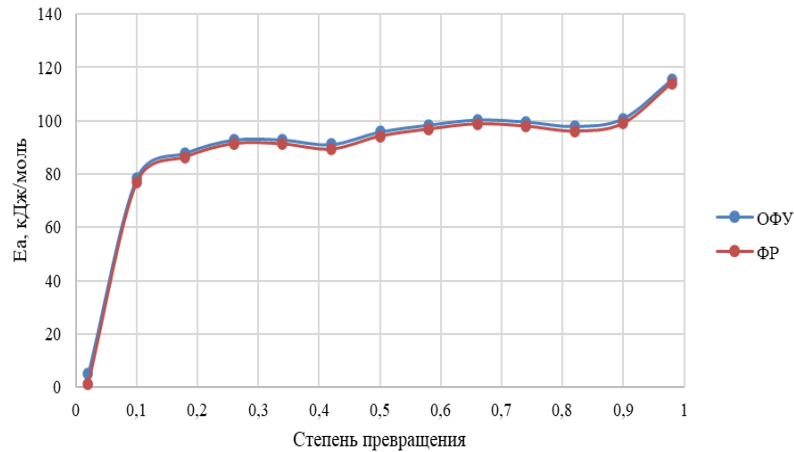


Рисунок 4.12 – Зависимость энергии активации от степени превращения для класса крупности -2+0 мм: ОФУ – энергия активации, рассчитанная по Озаве-Флинну-Уолла; ФР – энергия активации, рассчитанная по Фридману (составлено автором)

Интерпретация данных, представленных на рисунке 4.12, показала сопоставимость результатов расчета энергии активации двумя способами, что свидетельствует о возможности использования обоих методов для расчета. Выявлено, что для класса крупности -2+0 мм наибольшее значение энергии активации соответствует степени превращения 0,98, равное 117 кДж/моль.

Исследования термогравиметрическим анализом показали, что зольность проб, посчитанная по ГОСТ Р 55661-2013, лежит в пределах зольности, полученной по ТГА. Полное сгорание всех трех проб заканчивается при температуре, равной 700 °С. Для трех классов крупности выявлено две степени превращения, соответствующие максимальным значениям энергии активации: 0,34 для класса крупности -6+2 мм и 0,98 для классов крупности -18+6 мм и -2+0 мм.

Были проведены исследования фракционного анализа угля марки К, результаты которого представлены в таблице 4.1, для теоретического расчета качественно-количественных показателей обогащения методом гравитации.

Таблица 4.1 – Фракционный анализ угля марки К (по данным автора)

Плотность фракции, кг/м ³	Выход γ_i , %	Зольность λ_i , %	$\gamma_i \cdot \lambda_i$	Всплывшая фракция			Утонувшая фракция		
				$\sum \gamma_i \downarrow$	$\sum \gamma_i \cdot \lambda_i \downarrow$	$\beta_i = \frac{\sum \gamma_i \cdot \lambda_i \downarrow}{\sum \gamma_i \downarrow}$	$\sum \gamma_i \uparrow$	$\sum \gamma_i \cdot \lambda_i \uparrow$	$\nu_i = \frac{\sum \gamma_i \cdot \lambda_i \uparrow}{\sum \gamma_i \uparrow}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<1300	43,12	3,55	153,1	43,1	153,1	3,6	100,0	2739,8	27,4
1300-1400	10,91	6,05	66,0	54,0	219,1	4,1	56,9	2586,7	45,5
1400-1500	9,52	11,05	105,2	63,6	324,3	5,1	46,0	2520,7	54,8
1500-1600	4,96	24,70	122,5	68,5	446,8	6,5	36,5	2415,5	66,3
1600-1800	6,26	41,45	259,5	74,8	706,3	9,4	31,5	2293,0	72,8
>1800	25,23	80,60	2033,5	100,0	2739,8	27,4	25,2	2033,5	80,6
Итого:	100,00	27,40	2739,8		2739,8				

По результатам исследования фракционного анализа строятся кривые обогатимости, представленные на рисунке 4.13.

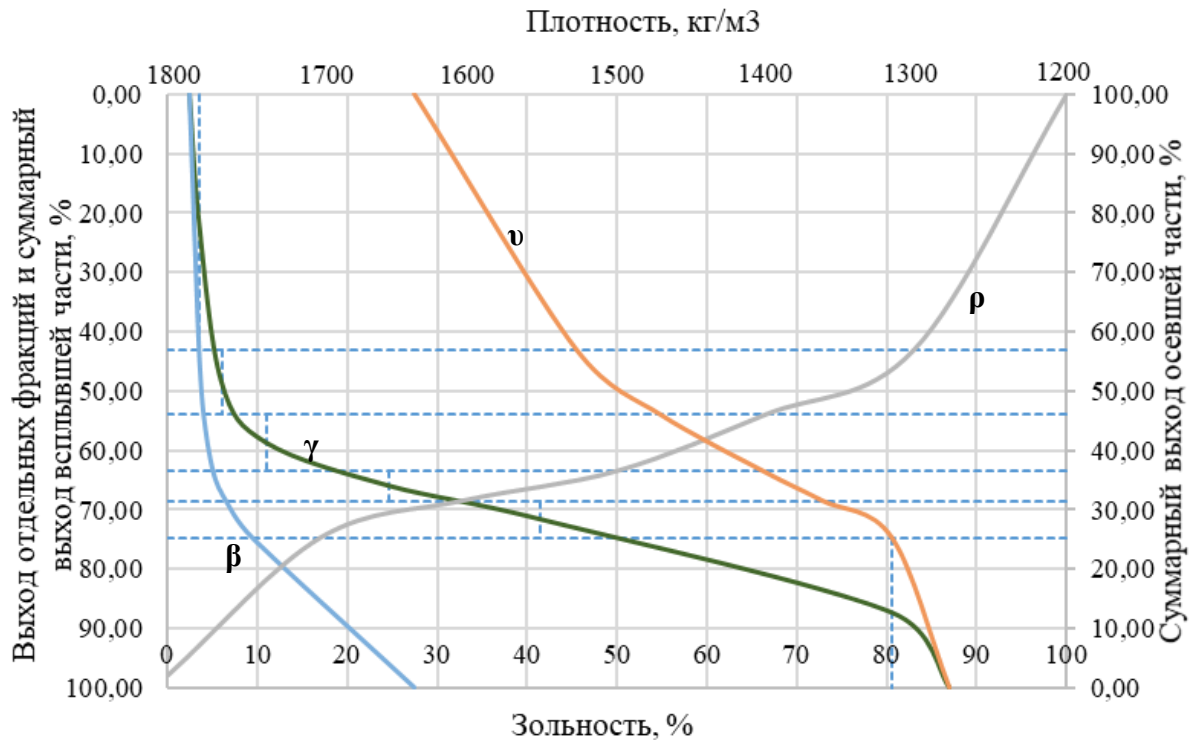


Рисунок 4.13 – Кривые обогатимости для угля марки К (λ – кривая зольности элементарной фракции; β – кривая зольности концентрата; ν – кривая зольности хвостов; ρ – кривая плотностей) (составлено автором)

Показатель обогатимости (T) вычисляется согласно ГОСТ 10100-84 по данным фракционного анализа как отношение выхода фракций промпродуктов к беспородной массе. Для исследуемого угля показатель обогатимости равен 15, из чего следует, что уголь относится к труднообогатимому. Таким образом, для исследуемого коксующегося угля необходимо применение комбинированных схем обогащения с использованием гравитационных методов для средних и мелких классов крупности и флотационных методов для класса крупности $-0,5$ мм (угольный шлам).

Были проведены исследования термогравиметрического анализа высоkozольных углей, дающие представление о его реакционной способности. Исследования фракционного анализа выявили, что материал относится к труднообогатимому, что свидетельствует о необходимости использования комбинированных схем обогащения, включающих методом флотации.

4.2 Исследование флотационного обогащения высоkozольных углей

Исследования флотационного обогащения высоkozольных углей были проведены в несколько этапов. Первоначально было проведено исследование флотации материала при базовом расходе эмульсии без добавления депрессоров. После чего была проведена серия опытов с добавлением депрессоров для снижения зольности получаемого концентрата и варьировании

расхода добавляемой эмульсии. В завершении исследования опытов флотации были проведены исследования с двумя эмульсиями. В первой эмульсии в качестве аполярного собирателя был взят базовый реагент керосин, во второй исследуемый и выбранный по результатам, представленным в главе 3, веретенное масло. Заверочные опыты проводились на базовом режиме для обогащения методом флотации коксующего угля.

С учетом проведенных исследований изменения поверхностных характеристик при применении аполярных собирателей и их эмульсий для проведения опытов флотации угля была выбрана эмульсия веретенного масла с раствором неонола АФ 9-12 при соотношении 40:60 с выбранным базовым расходом, равным 1 кг/т. Крупность питания флотации составляла -1+0 мм при содержании твердого 25 %. Время флотации составило 5 минут, при предварительном контактировании с эмульсией 30 с. Результаты исследования опытов флотации представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты опыта флотации угля с применением эмульсии веретенного масла и раствора неонола (по данным автора)

Название продуктов	Выход, %	Содержание, %				Извлечение, %			
		Зольность	SiO ₂	CaO	SO ₃	Зольность	SiO ₂	CaO	SO ₃
Концентрат	78,30	16,13	6,92	3,02	0,92	44,98	53,27	32,63	52,84
Хвосты	21,70	71,20	21,90	22,51	0,83	55,02	46,73	67,37	47,16
Итого	100,00	28,08	10,17	7,25	0,9	100,00	100,00	100,00	100,00

Интерпретация полученных результатов свидетельствует о высоком выходе концентрата, 77,23 %. Однако, в нем наблюдается высокое содержание зольной (минеральной) части, 16,13 %. Для снижения зольности в концентрате были проведены исследования флотации угля с применением депрессоров жидкого стекла и пирофосфата натрия с соотношением 2:1 с расходом 100 г/т при разных расходах эмульсии (500, 1000 и 1500 г/т). Результаты исследования приведены в таблице 4.3. [51]

Таблица 4.3 – Результаты опытов флотации угля с применением эмульсии и смеси депрессоров (по данным автора)

Расход эмульсии 500 г/т									
Название продуктов	Выход, %	Содержание, %				Извлечение, %			
		Зольность	SiO ₂	CaO	SO ₃	Зольность	SiO ₂	CaO	SO ₃
Концентрат	68,62	11,04	4,92	2,18	0,80	26,98	33,20	20,66	61,02
Хвосты	31,38	65,34	21,65	18,33	1,12	73,02	66,80	79,34	38,98
Итого	100,00	28,08	10,17	7,25	0,9	100,00	100,00	100,00	100,00
Расход эмульсии 1000 г/т									
Название продуктов	Выход, %	Содержание, %				Извлечение, %			
		Зольность	SiO ₂	CaO	SO ₃	Зольность	SiO ₂	CaO	SO ₃
Концентрат	79,52	11,47	5,15	2,22	0,84	32,48	40,27	24,40	73,82
Хвосты	20,48	92,57	29,66	26,76	1,15	67,52	59,73	75,60	26,18
Итого	100,00	28,08	10,17	7,25	0,9	100,00	100,00	100,00	100,00

Продолжение таблицы 4.3

Расход эмульсии 1500 г/т									
Название продуктов	Выход, %	Содержание, %				Извлечение, %			
		Зольность	SiO ₂	CaO	SO ₃	Зольность	SiO ₂	CaO	SO ₃
Концентрат	82,27	13,32	5,83	2,38	0,91	39,03	47,12	26,97	83,51
Хвосты	17,73	96,57	30,33	29,86	0,84	60,97	52,88	73,03	16,49
Итого	100,00	28,08	10,17	7,25	0,9	100,00	100,00	100,00	100,00

Исходя из интерпретации полученных результатов можно сделать вывод, что расход эмульсии в 1000 г/т является достаточным для получения относительно высоких показателей флотационного обогащения угля при применении эмульсии веретенного масла.

Были проведены исследования флотации угля с применением керосина и веретенного масла. Схема проведения опытов флотации и подачи реагентов представлена на рисунке 4.14.

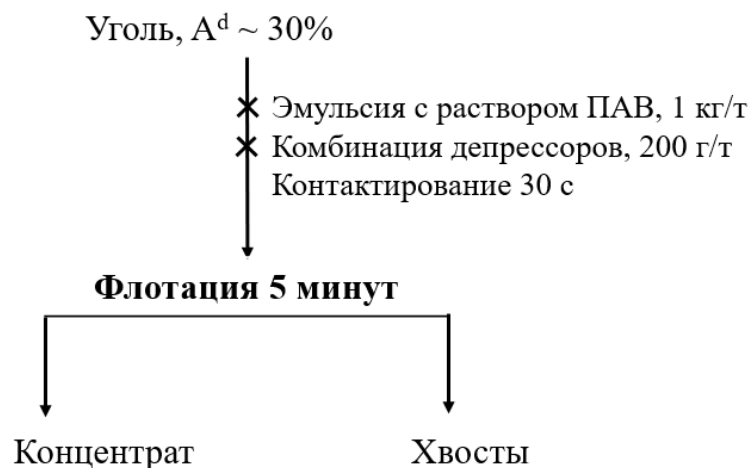


Рисунок 4.14 – Схема проведения опытов флотации (составлено автором)

Аполярные собиратели подавали в процесс в виде эмульсии с раствором неонола в соотношении 40:60 и при базовом расходе 1 кг/т. В качестве депрессоров использовали смесь, состоящую из жидкого секла и пирофосфата натрия с расходом 200 г/т. Результаты исследований представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Результаты опытов флотации угля с применением эмульсий (по данным автора)

Эмульсия керосина с раствором неонола							
Название продуктов	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		A ^d	SiO ₂	CaO	A ^d	SiO ₂	CaO
Концентрат	60,59	8,54	0,59	5,31	19,41	3,80	37,06
Хвосты	39,41	54,52	22,85	13,86	80,59	96,20	62,94
Итого	100,00	26,66	9,36	8,68	100,00	100,00	100,00
Эмульсия веретенного масла с раствором неонола							
Название продуктов	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		A ^d	SiO ₂	CaO	A ^d	SiO ₂	CaO
Концентрат	64,18	6,57	0,43	4,04	15,82	2,92	29,84
Хвосты	35,82	62,66	25,37	17,00	84,18	97,08	70,16
Итого	100,00	26,66	9,36	8,68	100,00	100,00	100,00

Анализ полученных результатов показал, что применение эмульсии веретенного масла снижает зольность концентрата на 1,97 % по сравнению с применением эмульсии с керосином. Таким образом, учитывая, что выход концентрата при применении веретенного масла на 3,59 % выше, то веретенное масло целесообразно использовать при флотации угольного сырья.

Эффективность процесса обогащения методом флотации при разделении на два продукта была посчитана по формуле Ханкока-Луйкена (4.1):

$$E = \frac{\varepsilon - \gamma_k}{100 - \alpha} \cdot 100\%, \quad (4.1)$$

где α – содержание горючей массы в исходном угле, %;

ε – извлечение горючей массы в концентрат, %;

γ_k – выход концентрата, %.

По результатам расчета эффективность обогащения угля методом флотации при применении эмульсии веретенного масла равна 65,94 %, что свидетельствует об эффективности применяемого процесса.

4.3 Исследование применения пенной флотогравитации

Были проведены опыты флотогравитации посредством совмещения пенной флотации на концентрационном столе (рисунок 4.15) при предварительном контактировании водно-угольной суспензии с флотационными реагентами. Аполярный собиратель подавался в виде эмульсии с ПАВ, создаваемая путем ультразвуковой кавитации. В качестве депрессоров использовалась смесь из жидкого стекла и пирофосфата натрия.



Рисунок 4.15 – Флотогравитация с применением пенной флотации (фото автора)

Анализ полученных данных позволил выявить наиболее эффективные технологические параметры процесса, представленные в таблице 4.5 [40].

Таблица 4.5 – Оптимальные параметры технологического процесса обогащения угля и их влияние на результат (Патент №2812378 РФ) (по данным автора)

Параметр	Оптимальное значение	Выход концентрата γ_k , %	Зольность концентрата A^d , %
Аполярный собиратель	2500 г/т (расход 2200–2800 г/т)	65,8	8,2
Депрессор (жидкое стекло + пирофосфат)	550 г/т (соотношение 1:1-2:1)	65,4	8,2
Вспениватель (Неонол АФ 9-10 + Verol 556)	150 г/т (соотношение 1:1-1,5:1)	62,2	7,9
Время ультразвуковой кавитации	3,5 мин (2-5 мин)	65,9	7,1
Частота ультразвуковой кавитации	22 кГц (20-22 кГц)	65,7	7,2

Предлагаемый метод обеспечивает достижение более высокой селективности при разделении материала, чем существующие аналогичные технологии. Это достигается за счет повышения эффективности процесса разделения сырьевых материалов, обусловленного увеличением различий в их плотности и флотуемости.

Были проведены опыты с применением флотогравитации на технологическом режиме, упомянутом выше, с применением двух разных эмульсий: веретенное масло с раствором неонола и керосин с раствором неонола. Результаты исследований представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Результаты исследований пенной флотогравитации (по данным автора)

Пенная флотогравитация с веретенным маслом							
Название продуктов	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		A^d	SiO_2	CaO	A^d	SiO_2	CaO
Концентрат	63,77	8,10	3,29	0,28	17,10	20,65	2,50
Промпродукт	12,57	29,12	8,14	8,98	12,12	10,06	15,58
Хвосты	23,66	90,34	29,78	25,10	70,78	69,29	81,92
Итого	100,00	30,20	10,17	7,25	100,00	100,00	100,00
Пенная флотогравитация с керосином							
Название продуктов	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		A^d	SiO_2	CaO	A^d	SiO_2	CaO
Концентрат	62,57	9,20	5,33	1,58	19,06	32,80	13,61
Промпродукт	13,08	28,48	7,69	9,32	12,34	9,89	16,81
Хвосты	24,35	85,09	23,94	20,72	68,60	57,31	69,58
Итого	100,00	30,20	10,17	7,25	100,00	100,00	100,00

Интерпретация результатов исследования показали, что процесс пенной флотогравитации дает три продукта, из которых концентрат имеет значения по зольности и сере, удовлетворяющие требованиям для обогащенных углей марки К для коксования по ГОСТу Р 51588-2000. Промпродукт выделяется с зольностью порядка 30 %, и может быть отправлен на дальнейшее обогащение методом флотации. Опыты с применением эмульсии веретенного масла показали результаты со снижением зольности концентрата до 8,1 % при его выходе 63,77 %.

Эффективность процесса обогащения методом флотации при разделении на два продукта была посчитана по формуле Ханкока-Луйкена (4.2):

$$E = \frac{\varepsilon - \gamma_k}{100 - \alpha} \cdot 100\%, \quad (4.2)$$

где α – содержание горючей массы в исходном угле, %;

ε – извлечение горючей массы в концентрат, %;

γ_k – выход концентрата, %.

Общая эффективность обогащения при разделении на три продукта будет высчитываться по формуле (4.3):

$$E = \sqrt{E_1 E_2}, \% \quad (4.3)$$

где E_1 – показатель эффективности при разделении угля на концентрат и смесь промежуточного продукта и хвостов;

E_2 – показатель эффективности при разделении исходного угля на хвосты и смесь промежуточного продукта и концентрата.

По результатам расчета эффективность обогащения угля методом пенной флотогравитации при применении эмульсии веретенного масла равна 67,18 %, что свидетельствует об эффективности применяемого процесса.

Также были проведены исследования с усовершенствованным способом обогащения мелких угольных шламов, сочетающий флотацию с одновременной гравитационной концентрацией в свободнотвижущемся центробежном поле [41]. Главной особенностью метода является использование комплексной эмульсии, состоящей из аполярного собирателя и раствора неионогенного ПАВ и получаемой путем ультразвуковой кавитации (частота 18-24 кГц, продолжительность 4-6 минут).

Аэрация пульпы осуществляется подачей ее под давлением в коническую чашу тангенциально, что обеспечивает эффективное закрепление воздушных пузырьков на агломератах уголь - эмульсия. В качестве селективного депрессора породобразующих минералов применяется пирофосфат натрия.

Основные технологические параметры: расход веретенного масла 1,5-3,0 кг/т; расход неонола АФ 9-10 150-250 г/т; расход пирофосфата натрия 150-300 г/т.

Разработанный способ позволяет существенно повысить эффективность разделения тонкодисперсных высокозольных шламов за счет улучшения селективности и флотируемости угольных частиц при упрощении реагентного режима по сравнению с известными аналогами.

4.4 Исследование применения пленочной флотогравитации

Были проведены опыты флотогравитации посредством совмещения пленочной флотации на концентрационном столе (рисунок 4.16). Исследования проводились на искусственных

навесках из угля и кварцевого песка при соотношении 70:30 с применением аполярного собирателя, состоящего из керосина и веретенного масла с соотношением 80:20 соответственно.



Рисунок 4.16 – Флотогравитация с применением пленочной флотации (фото автора)

На рисунке 4.16 четко видно разделение кварцевого песка и угля путем создания веера на концентрационном столе. Мелкие угольные частицы, оставались на поверхности воды за счет создания пленки и уходили в сборники, не оседая на рейки, в отличие от частиц кварцевого песка.

Для проведения исследования был составлен двухфакторный план эксперимента с частотой колебания деки и расходом аполярного реагента в качестве варьируемых параметров. Частота колебаний деки варьировалась от 180 до 260 об/мин, а расход аполярного собирателя от 0 до 1000 г/т. Варьируемые факторы представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Выбранные факторы варьирования (по данным автора)

Факторы варьирования	Обозначение	Уровень фактора		
		-1	0	1
Частота колебаний деки концентрационного стола, об/мин	X ₁	180	220	260
Расход собирателя, г/т	X ₂	0	500	1000

Матрица проведенных исследований процесса пленочной флотогравитации и результаты представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Матрица эксперимента процесса пленочной флотогравитации обогащения с выходными параметрами (по данным автора)

№ опыта	Уровни факторов		Выходные параметры,	
	X ₁	X ₂	γ_k , %	A ^d _k , %
1	1	1	79,52	19,44
2	-1	1	81,73	20,25
3	1	-1	82,21	21,20
4	-1	-1	82,27	21,82
5	1	0	76,64	17,70
6	-1	0	74,00	16,84
7	0	-1	68,57	15,72
8	0	0	65,77	10,20
9	0	1	68,62	12,36

Интерпретация результатов исследования проводилась по зольности и выходу получаемого концентрата. Поверхности отклика зависимости зольности и выхода концентрата от частоты колебаний деки и расхода собирателя представлена на рисунках 4.17 и 4.18.

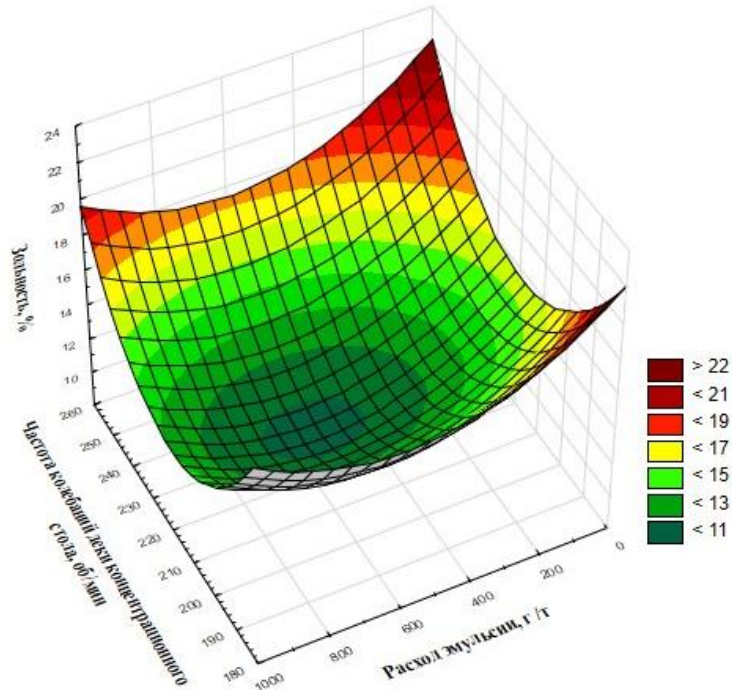


Рисунок 4.17 – Графическая зависимость зольности от частоты колебаний деки концентрационного стола и расхода собирателя (составлено автором)

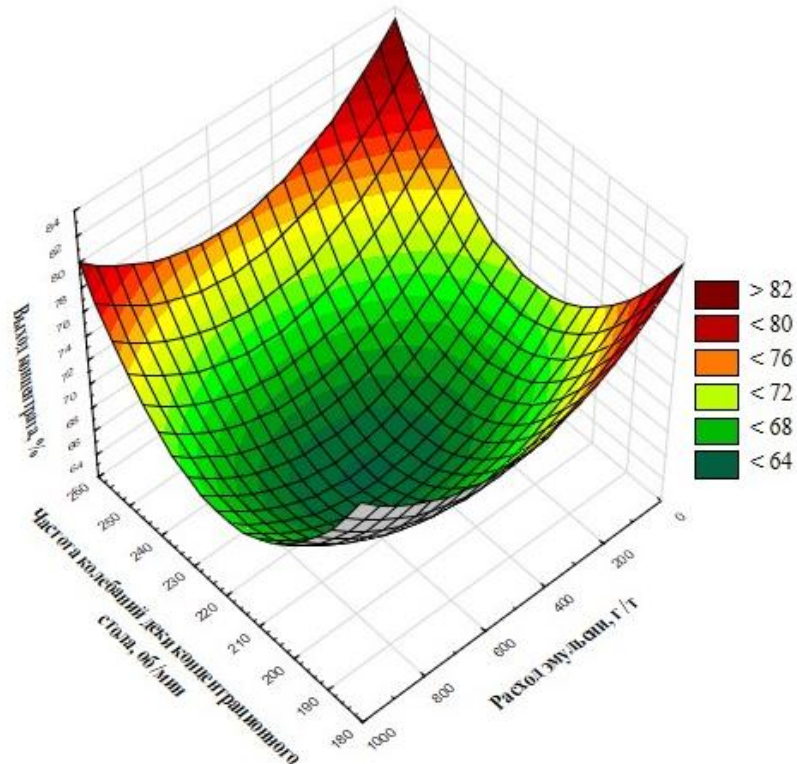


Рисунок 4.18 – Графическая зависимость выхода концентрата от частоты колебаний деки концентрационного стола и расхода собирателя (составлено автором)

По результатам проведенных исследований была получена математическая модель для зольности концентрата при пленочной флотогравитации (4.4):

$$Y = 10,39 - 0,1 \cdot X_1 - 1,12 \cdot X_2 - 0,05 \cdot X_1 \cdot X_2 + 6,78 \cdot X_1^2 + 3,55 \cdot X_2^2 \quad (4.4)$$

При решении уравнения были получены значения экстремумов: $X_1 = 219,72$ об/мин; $X_2 = 580$ г/т. Для полученных результатов была произведена проверка равнозначности дисперсий по критерию Кохрена. Результаты показали, что дисперсии однородны, критерий Кохрена равен 0,469. Также проведена проверка адекватности модели по критерию Фишера. Результаты показали, что модель адекватна, критерий Фишера равен 1,83. Проверка относительных погрешностей для фактического и расчетного выхода концентрата представлена в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Проверка относительных погрешностей расчетных результатов (по данным автора)

A^d_k фактическое	A^d_k расчетное	Относительная погрешность, %
19,44	19,47	0,14
20,25	19,75	2,45
21,2	21,79	2,80
21,82	21,89	0,31
17,7	17,08	3,51
16,84	17,27	2,55
15,72	15,06	4,21
10,20	10,39	1,88
12,36	12,82	3,79

Полученные результаты вычисления относительной погрешности показали отсутствие превышения результатов фактических от расчетных более чем на 5%, что свидетельствует об адекватности проводимых исследований.

По результатам проведенных исследований была получена математическая модель для выхода концентрата при пленочной флотогравитации (4.5):

$$Y = 65,28 + 0,06 \cdot X_1 - 1,04 \cdot X_2 - 0,54 \cdot X_1 \cdot X_2 + 11,69 \cdot X_1^2 + 3,64 \cdot X_2^2 \quad (4.5)$$

При решении уравнения были получены значения экстремумов: $X_1 = 219,99$ об/мин; $X_2 = 539,5$ г/т. Для полученных результатов была произведена проверка равнозначности дисперсий по критерию Кохрена. Результаты показали, что дисперсии однородны, критерий Кохрена равен 0,1969. Также проведена проверка адекватности модели по критерию Фишера. Результаты показали, что модель адекватна, критерий Фишера равен 2,726. Проверка относительных погрешностей для фактического и расчетного выхода концентрата представлена в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Проверка относительных погрешностей расчетных результатов (по данным автора)

γ_k фактическое	γ_k расчетное	Относительная погрешность, %
79,52	79,09	0,53
81,73	80,05	2,06

Продолжение таблицы 4.10

γ_k фактическое	γ_k расчетное	Относительная погрешность, %
82,21	82,25	0,04
82,27	81,05	1,49
76,64	77,03	0,51
74,00	76,91	3,93
68,77	69,96	1,72
68,57	65,28	4,80
65,77	67,88	3,21

Полученные результаты вычисления относительной погрешности показали отсутствие превышения результатов фактических от расчетных более чем на 5%, что свидетельствует об адекватности проводимых исследований.

Интерпретация полученных результатов исследования свидетельствует о повышении качества получаемого угольного концентрата при применении частоты деки в 220 об/мин и расходе аполярного собирателя в диапазоне 540 – 580 г/т.

По результатам расчета по формуле 4.1 эффективность обогащения угля методом пленочной флотогравитации равна 61,17 %, что свидетельствует об эффективности применяемого процесса.

4.5 Выводы по главе 4

1. Установлено, что процесс потери массы проб заканчивается при температуре, равной 700 °С. Для трех классов крупности выявлено две степени превращения, соответствующие максимальным значениям энергии активации: 0,34 для класса крупности -6+2 мм и 0,98 для классов крупности -18+6 мм и -2+0 мм.

2. Выявлено, что уголь марки К, исследуемый методами флотации имеет зольность порядка 30 %, энергия активации порядка 80 кДж/моль, а также показатель обогатимости, равный 15, что относит данное сырье к труднообогатимому.

3. Обосновано применение веретенного масла в качестве эмульсии при расходе его эмульсии 1 кг/т с соотношением к раствору неонола 40:60 и применении смеси депрессоров жидкого стекла и пирофосфата натрия с расходом 200 г/т при обогащении высокозольных высокозольных углей методами флотации с улучшением технологических показателей – снижение зольности получаемого концентрата до 6,57 % при его выходе 64,18 %.

4. Выявлено, что применение метода флотогравитации может быть использовано в качестве метода обогащения мелких и тонких классов с получением трех продуктов обогащения: концентрата с зольностью в 8,1 % при выходе 63,77 %; промпродукта с зольностью в 29,12 % при выходе 12,57 % и хвостов с зольностью 90,34 % при выходе 23,66 %.

5. Получены математические модели, адекватно описывающие зависимость выхода и зольности концентрата от частоты колебаний деки концентрационного стола и расхода аполярного собирателя при применении флотогравитации:

$$A^d = 10,39 - 0,1 \cdot X_1 - 1,12 \cdot X_2 - 0,05 \cdot X_1 \cdot X_2 + 6,78 \cdot X_1^2 + 3,55 \cdot X_2^2$$

$$\gamma_k = 65,28 + 0,06 \cdot X_1 - 1,04 \cdot X_2 - 0,54 \cdot X_1 \cdot X_2 + 11,69 \cdot X_1^2 + 3,64 \cdot X_2^2,$$

где A^d и γ_k – зольность и выход концентрата, соответственно;

X_1 – уровень фактора – частота колебаний деки концентрационного стола;

X_2 – уровень фактора – расход аполярного собирателя.

6. Получено, что при применении пленочной флотогравитации необходимая частота колебаний деки составляет 220 об/мин и расход аполярного собирателя лежит в диапазоне 540 – 580 г/т для получения концентрата зольностью меньше 10,5 % для последующего коксования.

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА И ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ОБОГАЩЕНИЯ ВЫСОКОЗОЛЬНЫХ УГЛЕЙ МЕЛКИХ КЛАССОВ МЕТОДОМ ФЛОТАЦИИ

По результатам проведенных исследований методов флотогравитации и флотации была обоснована схема обогащения высокозольных углей, представленная на рисунке 5.1.

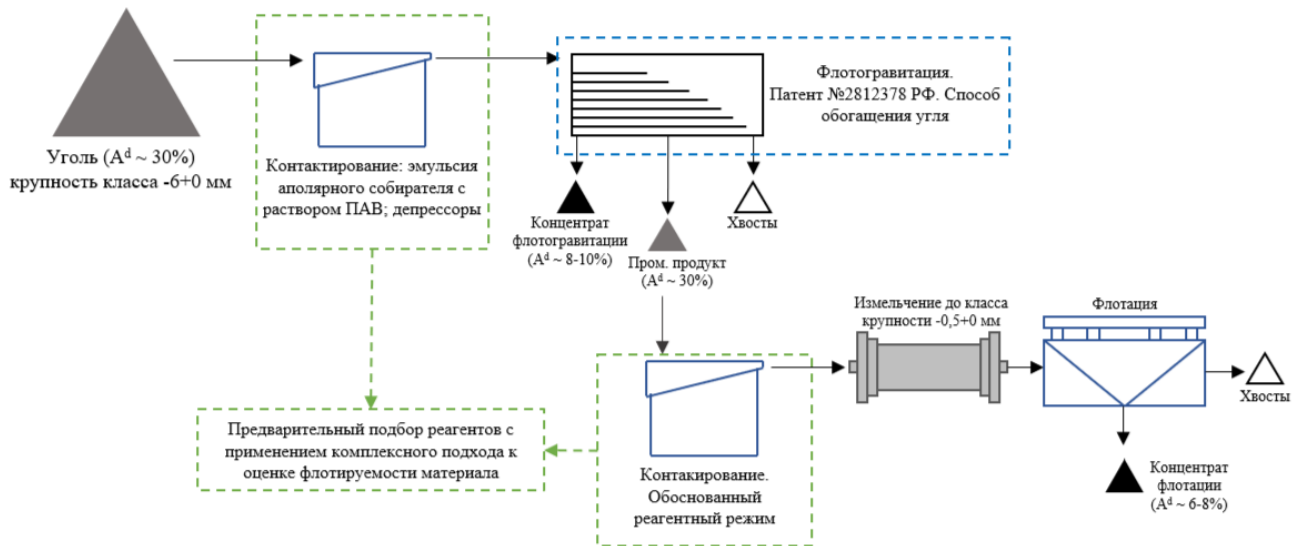


Рисунок 5.1 – Разработанная схема переработки углей (составлено автором)

Схема состоит из участка флотогравитации с предварительным контактированием реагентов и получением трех продуктов. Промпродукт участка флотогравитации подвергается процессу измельчения до класса крупности $-0,5+0$ мм и отправляется на стадию флотации с получением двух продуктов обогащения. Конечными продуктами схемы являются флотогравитационный концентрат с зольностью порядка 8-10 %, флотационный концентрат с зольностью 6-8 % и хвосты обогащения.

Качественно-количественная схема для разработанной схемы обогащения каменного угля с применением флотогравитации представлена на рисунке 5.2.

Схема обогащения высокозольных углей крупности класса $-6+0$ мм предполагает предварительную рудоподготовку и обогащение крупных классов коксующегося угля методами гравитации. Получаемые продукты с зольностью порядка 30 % поступают на контактирование с реагентами. Реагентные режимы с расходами представлены в таблице 5.1.

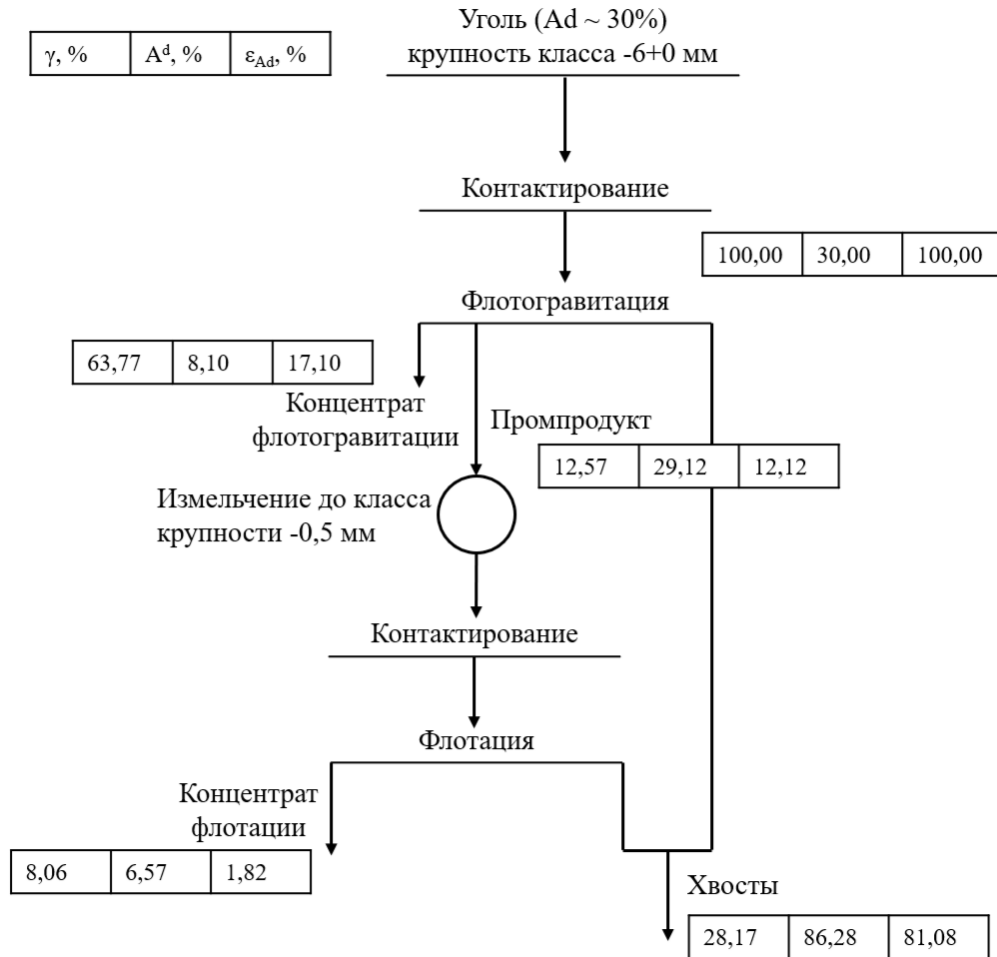


Рисунок 5.2 – Качественно-количественная схема для разработанной схемы обогащения каменного угля с применением флотогравитации (составлено автором)

Таблица 5.1 – Реагентный режим для флотогравитации (по данным автора)

Наименование реагента	Пенная флотогравитация	Пленочная флотогравитация
Эмульсия аполярного собирателя с раствором ПАВ	2,2 – 2,8 кг/т	539,5 – 580 г/т
Комбинация депрессоров	550 г/т	-

После контактирования с реагентами материал поступает на флотогравитацию либо пенную, либо пленочную. В результате получают три продукта обогащения: концентрат флотогравитации с зольностью 8,1-10 % и выходом 63,77 %; промпродукт с зольностью 25-30 % при выходе 12,57 % и хвосты. Промпродукт процесса флотогравитации поступает на доизмельчение для дораскрытия сростков угля с минералами породы и создания флотационной крупности -1(0,5) мм. Измельченный продукт поступает на стадию контактирования с реагентами для процесса флотации. Реагентный режим представлен в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Реагентный режим для флотации (по данным автора)

Наименование реагента	Расход реагентов
Эмульсия аполярного собирателя с раствором ПАВ	1,0 кг/т
Комбинация депрессоров	200 г/т

После контактирования промпродукт поступает на стадию флотации. В результате выделяют флотационный концентрат с зольностью 6,57 % при выходе 8,06 %. Хвосты процесса флотогравитации объединяются с хвостами флотации и поступают на хвостохранилище с зольностью 86,28 % при выходе 28,17 %. Итоговый баланс продуктов разработанной технологической схемы обогащения коксующегося угля представлен в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Баланс продуктов разработанной технологической схемы обогащения углей класса крупности -6+0 мм (по данным автора)

Наименование продукта	Выход продукта γ , %	Зольность продукта A^d , %	Извлечение зольной части ε_{Ad} , %
Концентрат флотогравитации	63,77	8,10	17,10
Концентрат флотации	8,06	6,57	1,82
Хвосты	28,17	86,28	81,08
Исходный материал	100,00	30,00	100,00

Таким образом, разработанная схема является технологически выгодной, в результате которой возможно выделить два концентрата с зольностью, удовлетворяющей требованиям ГОСТу Р 51588-2000.

5.1 Экономические показатели эффективности разработанной схемы обогащения высокозольных углей

Исходные данные для расчета экономических показателей обогащения высокозольных углей представлены в таблице 5.4. В таблицах 5.5 – 5.10 представлены расчеты экономических показателей.

Таблица 5.4 – Исходные данные для расчета экономических показателей (по данным автора)

Показатель	Единицы измерения	Значение
Производительность фабрики по классу крупности -6+0 мм	т/год	4000000
Количество рабочих дней	сут	330
Зольность исходного угля	%	30
Количество концентрата	т/год	2873200
Зольность концентрата	%	6,57-8,10
Стоимость коксующегося угля за тонну	тыс. руб.	9,22

Таблица 5.5 – Капитальные затраты на строительство цеха флотогравитации и флотации (по данным автора)

Цех	Параметры здания D*L*H, м	Объем здания, м ³	Стоимость здания, тыс. руб.
Обогащение класса крупности -6+0 мм	15*60*10	9000	36000
30% СМР и 10% транспортные затраты			14400
ВСЕГО			50400

Таблица 5.6 – Капитальные затраты на оборудование цеха флотогравитации и флотации (по данным автора)

Наименование оборудования	Количество	Общая стоимость оборудования, тыс. руб.
Концентрационные столы СКО-22	37	185000
Мельница 3900*5800	1	60000
Контактный чан для флотогравитации	1	5000
Контактный чан для флотации	1	3000
Флотомашина ОК-1,5	4	10000
Всего основного оборудования		263000
Вспомогательное оборудование, 20% от основного		52600
ВСЕГО оборудования		315600
СМР и транспортные расходы, 30% от стоимости всего оборудования		94680
ИТОГО		410280

Таблица 5.7 – Расчет потребляемой электроэнергии (по данным автора)

Наименование оборудования	Номинальная мощность, кВт	Количе- ство	Суммарная номинальная мощность, кВт	Суммарная потребляемая мощность, кВт	Число часов работы в год	Расход электроэнергии, кВт*ч
Концентрацион- ные столы СНО- 22	1,1	37	40,7	32,56	7920	257875,2
Мельница 3900*5800	1250	1	1250	1062,5	7920	8415000
Контактный чан для флотогравитации	7,5	1	7,5	6,75	7920	53460
Контактный чан для флотации	2,2	1	2,2	1,98	7920	15681,6
Флотомашина ОК-1,5	5,5	4	22	18,7	7920	148104
ВСЕГО						8890120,8
Прочее электропотребление (20%)						1778024,16
ИТОГО						10668144,96
Удельный расход электроэнергии на 1 т угля						2,67

15 руб. за кВт·ч, за переработку 1 т угля 40,05 руб.

Таблица 5.8 – Расчет заработной платы (по данным автора)

Группа	Общий списочный состав	Месячная заработная плата, тыс. руб.	Общие затраты в месяц, тыс. руб.
ИТР	3	150	450
Рабочие	9	100	900
Отчисления в социальные фонды, 29%			391,5
ВСЕГО на заработную плату			1741,5

Таблица 5.9 – Расчет расхода реагентов (по данным автора)

Название процесса	Название реагента	Расход, кг/т	Цена, тыс. руб. за тонну	Стоимость тыс. руб./сутки
Флотогравитация пенная	Неонол АФ 9-12	1,5	206	3386,33
	Веретенное масло	1,0	311	3408,25
	Жидкое стекло	0,37	10	40,55
	Пирофосфат натрия	0,18	800	1578,10
Флотация	Неонол АФ 9-12	0,6	206	170,26
	Веретенное масло	0,4	311	171,37
	Жидкое стекло	0,13	10	17,91
	Пирофосфат натрия	0,07	800	77,14
ИТОГО				8849,91
Прочее (10%)				884,99
Транспортно-заготовительные расходы (25%)				2212,48
ВСЕГО				11947,38
Удельная стоимость реагентов на переработку 1 тонны угля				1,09

Таблица 5.10 – Расчет себестоимости переработки 1 тонны угля (по данным автора)

Статья расходов	Сумма, руб./тонну
Электроэнергия	40,05
Реагенты	1090
Заработная плата с отчислениями	5,23
Амортизация (15% от капитальных затрат)	17,28
Текущий ремонт (35% от амортизации)	6,05
ВСЕГО	1158,61
Цеховые (10% от учтенных)	115,86
ИТОГО	1274,47

Получено, что себестоимость переработки 1 тонны угля составляет 1274,47 рублей. Однако также необходимо учесть себестоимость добычи и обогащения крупных классов угольного сырья, равное в среднем 4600 рублей. В таблице 5.11 и 5.12 приведены данные и расчеты для определения индекса доходности и срока окупаемости предполагаемых внедрений. Таблица 5.11 – Условия для расчета индекса доходности и срока окупаемости предполагаемых внедрений (по данным автора)

Общие условия	Показатель
Срок полезного использования, месяцев	120
Годовая производительность по углю крупностью -6+0 мм, т	4 000 000

Продолжение таблицы 5.11

Общие условия	Показатель
Выход до мероприятия, доли ед.	0,65
Выход после мероприятия, доли ед.	0,7183
Цена 1 т концентрата, долл. за тонну	119
Курс доллара	77,50
Цена концентрата, тыс. руб. за тонну	9,22
Себестоимость производства и реализации концентрата, долл. за тонну	75,80
Себестоимость производства и реализации концентрата, тыс. руб. за тонну	5,87
Норма дисконта	0,15
Затраты на ЗИП на год эксплуатации, тыс. руб.	393 000

Исследование показателей рентабельности предлагаемых технологических решений свидетельствует о высокой эффективности проекта. Рассчитанный индекс доходности составляет 4,64. Срок окупаемости вложений оценивается без дисконтирования в 2,8 года и дисконтированный срок окупаемости в 3,5 года.

Таблица 5.12 – Сводная таблица оценки предполагаемых решений (по данным автора)

Показатель	Значение									
	2028	2029	2030	2031	2032	2033	2034	2035	2036	2037
Отток от инвестиционной деятельности	460680,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Капитальные вложения, тыс. руб.	460680,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Приток от операционной деятельности	855218,33	2565655,00	2565655,00	2565655,00	2565655,00	2565655,00	2565655,00	2565655,00	2565655,00	1710436,67
Прирост выручки за счет увеличения объема концентрата, тыс. руб.	839862,33	2519587,00	2519587,00	2519587,00	2519587,00	2519587,00	2519587,00	2519587,00	2519587,00	1679724,67
Прирост амортизационных отчислений, тыс. руб.	15356,00	46068,00	46068,00	46068,00	46068,00	46068,00	46068,00	46068,00	46068,00	30712,00
Отток от операционной деятельности	713031,99	2139095,96	2139095,96	2139095,96	2139095,96	2139095,96	2139095,96	2139095,96	2139095,96	1426063,98
Увеличение себестоимости за счет увеличения объема концентрата, тыс. руб.	534968,40	1604905,20	1604905,20	1604905,20	1604905,20	1604905,20	1604905,20	1604905,20	1604905,20	1069936,80
Увеличение себестоимости за счет роста амортизации, тыс. руб.	15356,00	46068,00	46068,00	46068,00	46068,00	46068,00	46068,00	46068,00	46068,00	30712,00

Продолжение таблицы 5.12

Показатель	Значение									
	2028	2029	2030	2031	2032	2033	2034	2035	2036	2037
Затраты на ЗИП на год эксплуатации, тыс. рублей	131000,00	393000,00	393000,00	393000,00	393000,00	393000,00	393000,00	393000,00	393000,00	262000,00
<i>Увеличение налогооблагаемой базы справочно</i>	158537,93	475613,80	475613,80	475613,80	475613,80	475613,80	475613,80	475613,80	475613,80	317075,86
Налог на прибыль, тыс. рублей	31707,59	95122,76	95122,76	95122,76	95122,76	95122,76	95122,76	95122,76	95122,76	63415,17
<i>Чистая прибыль справочно</i>	126830,35	380491,04	380491,04	380491,04	380491,04	380491,04	380491,04	380491,04	380491,04	253660,69
<i>Денежный поток через чистую прибыль справочно</i>	-318493,65	426559,04	426559,04	426559,04	426559,04	426559,04	426559,04	426559,04	426559,04	284372,69
Денежный поток, тыс. руб.	-318493,65	426559,04	426559,04	426559,04	426559,04	426559,04	426559,04	426559,04	426559,04	284372,69
Накопленный денежный поток, тыс. руб.	-318493,65	108065,38	534624,42	961183,46	1387742,49	1814301,53	2240860,57	2667419,60	3093978,64	3378351,33
Коэффициент дисконтирования	1,00	0,87	0,76	0,66	0,57	0,50	0,43	0,38	0,33	0,28
Дисконтированный денежный поток, тыс. руб.	-318493,65	370920,90	322539,91	280469,49	243886,51	212075,23	184413,24	160359,34	139442,91	80836,47
Накопленный дисконтированный денежный поток, тыс. руб.	-318493,65	52427,25	374967,16	655436,65	899323,17	1111398,40	1295811,64	1456170,98	1595613,89	1676450,35

5.2 Выводы по главе 5

1. Разработана схема обогащения угольного сырья крупности класса - 6 мм с применением последовательного обогащения методом флотогравитации и флотации промпродукта флотогравитации, дающая возможность получения двух концентратов с необходимой зольностью для последующего процесса коксования, меньшей 10,5 %. Реагентный режим состоит из эмульсии аполярного собирателя с раствором неионогенного ПАВ и комбинации депрессоров жидкого стекла и пирофосфата натрия. Данные реагенты подаются как для проведения флотогравитации, так и для флотации угольного сырья.

2. Установлено, что на основании экономического расчета разработанной схемы индекс доходности составит 4,64 и срок окупаемости вложений через 2,8 года без дисконтирования и 3,5 года с дисконтированием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе решена научно-техническая задача повышения эффективности переработки высокозольных углей за счет направленного регулирования поверхностных свойств минеральной составляющей и угольной матрицы в процессах флотации и флотогравитации, что имеет существенное народнохозяйственное значение для минерально-сырьевого и металлургического комплекса.

1. С учетом анализа данных зарубежного и отечественного опыта в области обогащения угля систематизированы данные о влиянии флотационных реагентов на поверхностные свойства материалов. Установлено, что исследование поверхностных свойств является перспективным направлением для оценки флотуемости минералов и подбора флотационных реагентов.

2. Разработан и обоснован методический алгоритм исследований, в том числе для оценки флотуемости, состоящий из измерения равновесного краевого угла смачивания с применением двух жидкостей для депрессоров и четырех жидкостей для аполярных собирателей и их эмульсий, с последующим определением свободной поверхностной энергии и ее составляющих, через которые определяются работа адгезии и коэффициент смачивания.

3. Разработан комплексный подход к оценке флотуемости материалов, основанный на определении свободной поверхностной энергии и ее составляющих, расчете коэффициента смачивания исходных и обработанных реагентами образцов и выборе наиболее селективно действующих флотационных реагентов по отношению к ценному компоненту и минералам породы, что позволяет повысить качество получаемой продукции. Обосновано применение эмульсии веретенного масла с раствором неионогенного ПАВ при соотношении 40:60 для флотации высокозольных углей с учетом оценки поверхностных свойств угля по разработанному комплексному подходу. Показано, что направленное регулирование поверхностных свойств материалов при таком составе эмульсии обеспечивает снижение зольности концентрата по сравнению с эмульсией керосина.

4. Установлено, что применение флотогравитации на концентрационном столе позволяет получать три продукта (концентрат, промежуточный продукт и хвосты) и снижать затраты на обогащение углей за счет выделения мелких классов в концентрат при оптимальном подборе технологических параметров и выбора флотационных реагентов направленного действия. Разработана и обоснована схема обогащения высокозольных углей крупности $-6+0$ мм с применением флотогравитации и флотации. Внедрение схемы позволит получать концентрат флотогравитации и концентрат флотации. Индекс доходности при этом составляет 4,64, что указывает на привлекательность инвестиций. Срок окупаемости вложений оценивается без дисконтирования в 2,8 года и дисконтированный срок окупаемости в 3,5 года.

Перспективным направлением дальнейших исследований является развитие комплексного подхода к оценке флотуемости применительно к углеродсодержащему сырью с целью повышения селективности разделения ценного компонента и минералов породы с учетом минерального состава сырья, поступающего на обогащение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов, А. А. Собрание сочинений. Т. 7: Флотация. Реагенты-собиратели. – Москва: Издательство «Горная книга», 2012. – 656 с.
2. Абрамов, А. А. Флотационные методы обогащения. – Москва: Издательство «Горная книга», 2016. – 595 с.
3. Абузов, А. Ю. Реструктуризация угольной промышленности: экономические и экологические приоритеты / А. Ю. Абузов, Л. Ф. Бердникова // Уголь. – 2025. – № 7. – С. 50–53. DOI: 10.18796/0041-5790-2025-7-50-53.
4. Авдохин, В. М. Обратная катионная флотация тонкодисперсных железорудных концентратов / В. М. Авдохин, С. Л. Губин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2006. – № 5. – С. 324-331.
5. Александрова, Т. Н. Возможности применения термодинамического метода анализа влияния флотационных реагентов на поверхностные свойства угля / Т.Н. Александрова, **Е.О. Прохорова** // Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых: Материалы 17 международной научной школы молодых ученых и специалистов, Москва, 27–31 октября 2025 года. – Москва: ИПКОН РАН, 2025. – С. 275-277.
6. Александрова, Т.Н. Выбор параметров флотации сульфидных медно-никелевых руд на основе анализа распределения компонентов по флотируемости / Т. Н. Александрова, А. В. Афанасова, В. В. Кузнецов, В. А. Абурова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2022. – № 1. – С. 131-147. – DOI 10.25018/0236_1493_2022_1_0_131.
7. Александрова, Т.Н. Модификация свойств породообразующих минералов при флотации / Т.Н. Александрова, **Е.О. Прохорова** // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2023. – № 12. – С. 123–138. DOI: 10.25018/0236_1493_2023_12_0_123.
8. Афанасова, А.В. Исследование влияния депрессоров на флотоактивные породообразующие минералы при флотации сульфидных золотосодержащих руд / А.В. Афанасова, В.А. Абурова, **Е.О. Прохорова**, Е.А. Лушина // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2022 – № 6-2 – С. 161-174. DOI: 10.25018/0236_1493_2022_62_0_161
9. Афанасова, А.В. Повышение качества угольной продукции на примере тонких классов коксующихся углей / А.В. Афанасова, **Е.О. Прохорова** // Современные проблемы комплексной и глубокой переработки природного и нетрадиционного минерального сырья (Плаксинские чтения – 2023): Материалы международной конференции, Москва, 02-05 октября 2023 года - М.: Издательство «Спутник +», 2023. – С. 335 – 337.
10. Бабенков Е. Д. Очистка сточных вод коагулянтами. – Москва: Наука, 1997. – 356 с.

11. Бунин, И. Ж. Модификация физико-химических свойств кальцийсодержащих минералов при воздействии высоковольтных наносекундных импульсов / И. Ж. Бунин, М. В. Рязанцева, Н. Е. Анашкина // Взаимодействие излучений с твердым телом: Материалы 13-й Международной конференции, Минск, 30 сентября – 03 2019 года. – Минск: Белорусский государственный университет, 2019. – С. 218-220.
12. Воробьев, Н. И. Обогащение полезных ископаемых: пособие для студентов / Н. И. Воробьев, Д. М. Новик. – Минск: БГТУ, 2008. – 174 с.
13. Гавриш, А. С. Об особенностях краевого угла смачивания и механизма процесса конденсации / А. С. Гавриш, С. А. Гавриш // Если. – 2006. – Т. 10. – № 12. – С. 16–18.
14. Гасанов, М. А. Финансовые показатели технологических лидеров угольной промышленности в условиях экономической нестабильности / М. А. Гасанов, Э. А. Гасанов, В. В. Спицын, Л. Ю. Спицына, О. Ю. Кузьмина, М. Е. Коновалова // Уголь. – 2025. – № 9. – С. 30–35. DOI: 10.18796/0041-5790-2025-9-30-35.
15. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2023 году». – Москва. – 2024. – 712 с.
16. ГОСТ 11022-95. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2006.- 8 с.
17. ГОСТ Р 52911-2020. Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги. – Москва: Стандартиформ, 2021. – 17 с.
18. Гзогян, С. Р. Исследование состояния поверхности магнетита и кварца в ферромагнитной суспензии // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2019. – № 5. – С. 189-199. – DOI 10.25018/0236-1493-2019-05-0-189-199.
19. Глембоцкий, В. А. Флотационные методы обогащения: учебник для вузов. / В. А. Глембоцкий, В. И. Классен. – Москва: Недра, 1981. – 304 с.
20. Данилов, В. Е. Особенности расчета свободной энергии поверхности на основе модели межфазного взаимодействия Оунса-Вендта-Рабея-Кьельбле / В. Е. Данилов, Е. В. Королев, А. М. Айзенштадт, В. В. Строкова // Строительные материалы. – 2019. – № 11. – С. 66-72. – DOI 10.31659/0585-430X-2019-776-11-66-72.
21. Единый каталог учебного и научного лабораторного оборудования Санкт-Петербургского горного университета – URL: <https://labspmi.ru/> (Дата обращения 23.05.2025)
22. Каменный уголь какой вид – URL: <https://vega-gaming.ru/photo/kamenniyy-ugol-kaکوy-vid/1> (Дата обращения: 23.05.2024)
23. Клындюк, А. И. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие. – Минск: БГТУ, 2011. – 317 с.

24. Коленчуков, О. А. Исследование современного состояния и аспектов развития перспективных технологий переработки угольных отходов / О. А. Коленчуков, А. Ю. Михайлов, В. В. Бухтояров // Уголь. – 2025. – № 5. – С. 41–48. DOI: 10.18796/0041-5790-2025-5-41-48.
25. Кондратьев, С. А. Оценка собирательной активности физически сорбируемых реагентов на примере легкофлотируемого шлама коксующихся углей / С. А. Кондратьев, Т. А. Хамзина // Записки Горного института. – 2022. – Т. 256. – С. 549–559. DOI: 10.31897/PMI.2022.52.
26. Кондратьев, С. А. Повышение качества концентрата во флотационном обогащении низкосортного угля / С. А. Кондратьев, Т. А. Хамзина // Записки Горного института. – 2024. – Т. 265. – С. 65–77.
27. Кондратьев, С. А. Роль физической сорбции в повышении извлечения и селективности выделения полезного компонента в пенной флотации // Цветные металлы. – 2025. – № 8. – С. 13–21. DOI: 10.17580/tsm.2025.08.01.
28. Кондратьев, С. А. Физическая форма сорбции и ее влияние на активацию флотации сфалерита ионами тяжелых металлов / С. А. Кондратьев, И. А. Коновалов // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2018. – Т. 5. – С. 66-73. – DOI 10.18303/2618-981X-2018-5-66-73.
29. Красовский, А. Н. Исследование поверхностных свойств покрытий смеси полистирола и полистиролсульфоуксусной кислоты на плавленом кварцевом стекле // А. Н. Красовский, А. Ю. Шмыков, В. Н. Филиппов, И. В. Васильева, С. В. Мякин, Н. А. Осмоловская, С. В. Борисова, В. Е. Курочкин // Научное приборостроение. – 2009. – Т. 19. – № 4. – С. 51–58.
30. Крылов, А. Б. Поверхностное натяжение и связанные с ним явления: учеб.-метод. пособие. – Минск: БГМУ, 2008. – 32 с.
31. Кузнецова, И. Н. Снижение извлечения флотоактивных силикатов в коллективный концентрат при флотации малосульфидной платинометаллической руды / И. Н. Кузнецова, А. А. Лавриненко, Э. А. Шрадер, Л. М. Саркисова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2019. – № 5. – С. 200–208. – DOI 10.25018/0236-1493-2019-05-0-200-208.
32. Кузнецов, В.В. Комплексный подход к исследованию поверхностных явлений при флотации углей / В.В. Кузнецов, **Е.О. Прохорова** // Инновационные процессы обогащения и глубокой переработки редкометаллического и горнохимического сырья и комплексных руд цветных и черных металлов (Плаксинские чтения – 2024): Материалы международной конференции, Апатиты, 23-27 сентября 2024 года – Апатиты : Изд-во ФИЦ КНЦ РАН, 2024. - С. 221-224.

33. Лангер, М. Методы исследования поверхностных характеристик полимеров после плазменной обработки. Сравнительный анализ / М. Лангер, Д. Отто // Аналитика. – 2018. – Т. 8, № 2(39). – С. 68-74. – DOI 10.22184/2227-572X.2018.39.2.68.74.
34. Матерова, Е. С. Оценка инвестиционной привлекательности угольной отрасли России / Е. С. Матерова, Ж. А. Аксенова, Н. В. Столбовская, Г. А. Галимова, Р. Р. Шарафуллина, С. А. Жиронкин // Уголь. – 2025. – № 3(1191). – С. 114-120. – DOI 10.18796/0041-5790-2025-3-114-120.
35. Марков, В. Ф. Коллоидная химия: учеб. пособие. / В. Ф. Марков, Т. А. Алексеева, Л. А. Брусницына, Л. Н. Маскаева; Министерство образования и науки Российской Федерации, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина. – Екатеринбург: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2015. – 188 с.
36. Матвеева, Т. Н. О применении новой композиции реагентов при флотации серебросодержащих оловянных руд / Т. Н. Матвеева, В. А. Чантурия, А. О. Гапчич, В. В. Гетман // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2018. – № 1. – С. 137-143. – DOI 10.15372/FTPRPI20180116.
37. Морозов, В. В. Повышение эффективности закрепления аполярных собирателей на алмазах / В. В. Морозов, Е. Г. Коваленко, И. В. Пестряк С. П. Лезова, В. В. Поливанская // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2025. – № 5. – С. 130-143. – DOI 10.25018/0236_1493_2025_5_0_130.
38. Нарбут, В. В. Информационная база оценки технологического развития угольной промышленности: проблемы и пути совершенствования / В. В. Нарбут, Н. М. Абдикеев // Уголь. – 2025. – № 9(1197). – С. 36-43. – DOI 10.18796/0041-5790-2025-9-36-43.
39. Опанасенко, О. Н. Влияние химического строения катионных ПАВ на процессы смачивания породообразующих минералов / О. Н. Опанасенко, Н. П. Крутько, О. Л. Жигалова, О. В. Лукша // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 142-148. – DOI 10.29235/1561-8331-2019-55-2-142-148.
40. Патент № 2812378 Российская Федерация, МПК В03В 7/00 (2006.01); В03D 1/02 (2006.01); СПК В03В 7/00 (2023.08); В03D 1/02 (2023.08). Способ обогащения угля. Заявка № 2023119782: заявл. 27.07.2023; опубл. 30.01.2024 / Т.Н. Александрова, В.Б. Кусков, **Е.О. Прохорова**; заявитель/патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II». – 10 с.

41. Патент № 2837504 Российская Федерация, МПК В03В 7/00 (2006.01); В03D 1/02 (2006.01); СПК В03В 7/00 (2025.01); В03D 1/02 (2025.01). Способ обогащения угольных шламов. Заявка № 2024126286: заявл. 06.09.2024; опубл. 31.03.2025. / Т.Н. Александрова, В.Б. Кусков, **Е.О. Прохорова**, А.Ю. Смирнов; заявитель/патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II». – 9 с.

42. Пономарева, М. А. Моделирование растекания капли вязкой жидкости в плоской постановке при больших числах Бонда / М. А. Пономарева, В. А. Якутенюк // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2007. – № 1. – С. 79–83.

43. **Прохорова, Е.О.** Влияние применения аполярного собирателя на процессы обогащения углеродсодержащего материала / **Е.О. Прохорова** // Актуальные проблемы недропользования : Тезисы докладов XX Всероссийской конференции-конкурса студентов выпускного курса и аспирантов, Санкт-Петербург, 2–6 декабря 2024 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, 2025. – Том 1. - С. 115-117.

44. **Прохорова, Е.О.** Направленное регулирование поверхностных свойств углеродсодержащих материалов / **Е.О. Прохорова**, А.Ю. Смирнов // Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых: Сборник материалов 16 Международной научной школы молодых ученых и специалистов, Москва, 23–27 октября 2023 года. – Москва: ИПКОН РАН, 2023. – С. 297-299.

45. **Прохорова, Е.О.** Направленное регулирование поверхностных свойств угольных шламов для повышения эффективности их флотации / **Е.О. Прохорова** // Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности: Материалы VI Всероссийской научно-практической конференции, Санкт-Петербург, 10-11 октября 2025 года, Санкт-Петербург. — СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2025. — С. 76-78.

46. **Прохорова, Е.О.** Оценка поверхностных свойств угля и породообразующих минералов при воздействии депрессоров / **Е.О. Прохорова**, А.Ю. Смирнов, Т.Н. Александрова // Успехи современного естествознания. – 2024. – № 5. – С. 110-115. DOI: 10.17513/use.38274

47. Солихов, М. М. Исследование и выбор оптимальной технологической схемы флотационного обогащения золото-медно-мышьяковистой руды месторождения «Тарор» (республика Таджикистан) / М. М. Солихов, А. В. Аксенов, М. И. Каримов, Г. Г. Минеев, О. Б. Рахманов // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2021. – Т. 25, № 4(159). – С. 498-508. – DOI 10.21285/1814-3520-2021-4-498-508.

48. Шепета, Е. Д. Кинетика флотации кальциевых минералов из шеелит-карбонатных руд / Е. Д. Шепета, Л. А. Саматова, С. В. Кондратьев // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2012. – № 4. – С. 172-180.
49. Ягудаева, Н. А. Анализ динамики угольного рынка Китая и перспективы российского экспорта / Н. А. Ягудаева, В. С. Тынченко, В. Ю. Ланцева, И. В. Масиенко, Н. С. Мигда, Д. С. Суханов // Уголь. – 2025. – № 6(1194). – С. 48-52. – DOI 10.18796/0041-5790-2025-6-48-52.
50. Alejo, B. Model for yield stress of quartz pulps and copper tailings / B. Alejo, A. Barrientos // International Journal of Mineral Processing. – 2009. – Vol. 93. – № 3. – p. 213–219.
51. Aleksandrova, T.N. Investigation of Interfacial Characteristics as a Key Aspect of the Justification of the Reagent Regime for Coal Flotation / T.N. Aleksandrova, V.V. Kuznetsov, **E.O. Prokhorova** // Minerals. – 2025. – Vol. 15, Issue 1. – p. 76. DOI: 10.3390/min15010076
52. Azizi, D. Surface interactions and flotation behavior of calcite, dolomite and ankerite with alkyl hydroxamic acid bearing collector and sodium silicate / D. Azizi, F. Larachi // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2018. – Vol. 537. – P. 126-138. – DOI 10.1016/j.colsurfa.2017.09.054.
53. Becker, M. Mineralogical characterisation of naturally floatable gangue in Merensky Reef ore flotation / M. Becker, P.J. Harris, J.G. Wiese, D.J. Bradshaw // International Journal of Mineral Processing. – 2009. – Vol. 93, Issues 3–4. – P. 246-255. – DOI 10.1016/j.minpro.2009.10.004.
54. Bonto, M. Electrokinetic behavior of artificial and natural calcites: A review of experimental measurements and surface complexation models / M. Bonto, A. A. Eftekhari, H. M. Nick // Advances in Colloid and Interface Science. – 2022. – Vol. 301. – P. 102600. – DOI 10.1016/j.cis.2022.102600.
55. Botlhoko, S. Washability Analysis of Coal Using RhoVol: A Novel 3D Image-based Method / S. Botlhoko, Q. P. Campbell, M. Le Roux, F. Nakhaei // Mineral Processing and ExtrActive Metallurgy Review. – 2022. – DOI 10.1080/08827508.2022.2027769.
56. Chelgani, S. C. A comparative study on the effects of dry and wet grinding on mineral flotation separation—a review / S. C. Chelgani, M. Parian, P. S. Parapari, Y. Ghorbani, J. Rosenkranz // Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – Vol. 8, Issue 5. – P. 5004-5011. – DOI 10.1016/j.jmrt.2019.07.053.
57. Chen, Y. Adsorption and depression mechanism of an eco-friendly depressant dextrin onto fluorite and calcite for the efficiency flotation separation / Y. Chen, B. Feng, H. Yan, L. Zhang, C. Zhong, T. Wang, H. Wang, L. Xu // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2022. – Vol. 635. – P. 127987. – DOI 10.1016/j.colsurfa.2021.127987.

58. Chibowski, E. Some problems of characterization of a solid surface via the surface free energy changes / E. Chibowski // *Adsorption Science & Technology*. – 2017. – Vol. 35. – № 7-8. – P. 647–659. – DOI 10.1177/0263617417704115.
59. Deng, J. Effects of the calcite on quartz flotation using the reagent scheme of starch/dodecylamine / J. Deng, S. Yang, C. Liu, H. Li // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2019. – Vol. 583. – P. 123983. – DOI 10.1016/j.colsurfa.2019.123983.
60. Deng, Y. Direct measurement of the contact angle of water droplet on quartz in a reservoir rock with atomic force microscopy / Y. Deng, L. Xu, H. Lu, H. Wang, Y. Shi // *Chemical Engineering Science*. – 2018. – Vol. 177. – P. 445–454. – DOI 10.1016/j.ces.2017.12.002.
61. Dhar, P. An Overview of Calcite Recovery by Flotation / P. Dhar, M. Thornhill, H. R. Kota // *Materials Circular Economy*. – 2020. – Vol. 2. – 9. – DOI 10.1007/s42824-020-00006-y.
62. Dong, L. Selective adsorption of sodium polyacrylate on calcite surface: implications for flotation separation of apatite from calcite / L. Dong, Q. Wei, W. Qin, F. Jiao // *Separation and Purification Technology*. – 2020. – Vol. 241. – P. 116415. – DOI 10.1016/j.seppur.2019.116415.
63. Faramarzpour, A. Calcite in froth flotation – a review / A. Faramarzpour, M. R. Samadzadeh Yazdi, B. Mohammadi, S. Chehreh Chelgani // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2022. – Vol. 19. – P. 1231-1241. – DOI 10.1016/j.jmrt.2022.05.106.
64. Fowkes, F. M. Attractive forces at interfaces / F. M. Fowkes // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1964. – Vol. 56. – № 12. – P. 40–52. – DOI 10.1021/ie50660a008
65. Fowkes, F. M. Dispersion force contributions to surface and interfacial tensions, contact angles, and heats of immersion / F. M. Fowkes // *Advances in Chemistry* – 1964. – Vol. 43 – DOI 10.1021/ba-1964-0043.ch006
66. Han, H.-S. A novel flotation scheme: selective flotation of tungsten minerals from calcium minerals using Pb–BHA complexes in Shizhuyuan / H.-S. Han, W.-L. Liu, Y.-H. Hu, W. Sun, X.-D. Li // *Rare Metals*. – 2017. – Vol. 36. – Issue 6. – P. 533–540. – DOI 10.1007/s12598-017-0907-8
67. Gao, Z-y. Anisotropic surface broken bond properties and wettability of calcite and fluorite crystals / Z-y. Gao, S. Wei, Y-h. Hu, X-w. Liu // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2012. – Vol. 22. – Issue 5. – P. 1203-1208. – DOI 10.1016/S1003-6326(11)61306-X.
68. Gao, Z. Anisotropic surface properties of calcite: a consideration of surface broken bonds / Z. Gao, C. Li, W. Sun, Y. Hu // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2017. – Vol. 520. – P. 53-61. – DOI 10.1016/j.colsurfa.2017.01.061.
69. Gence, N. Wetting behavior of magnesite and dolomite surfaces / N. Gence // *Applied Surface Science*. – 2006. – Vol. 252. – Issue 10. – P. 3744–3750. – DOI 10.1016/j.apsusc.2005.05.053.

70. George, P. Assessment of true flotation and entrainment in the flotation of submicron particles by fine bubbles / P. George, A. V. Nguyen, G. J. Jameson // *Minerals Engineering*. – 2004. – Vol. 17. – Issue 7-8. – P. 847–853. – DOI 10.1016/j.mineng.2004.02.002.
71. Georgiev, G. A. Addressing the Apparent Controversies Between the Contact Angle-Based Models for Estimation of Surface Free Energy: A Critical Review / G. A. Georgiev, S. Balushev, P. Eftimov, M. Bacheva, K. Landfester // *Colloids and Interfaces*. – 2024. – Vol. 8(6). – 62. – DOI 10.3390/colloids8060062.
72. Gong, J. Reducing quartz gangue entrainment in sulphide ore flotation by high molecular weight polyethylene oxide / J. Gong, Y. Peng, A. Bouajila, M. Ourriban, A. Yeung, Q. Liu // *International Journal of Mineral Processing*. – 2010. – Vol. 97. – Issue 1. – P. 44–51. – DOI 10.1016/j.minpro.2010.07.009.
73. Hughes, N. A review of the dry methods available for coal beneficiation / N. Hughes, M. le Roux, Q. P. Campbell, F. Nakhaei // *Minerals Engineering*. – 2024. – Vol. 216. – P. 108847. – DOI 10.1016/j.mineng.2024.108847
74. Huppert, H. E. The propagation of two-dimensional and axisymmetric viscous gravity currents over a rigid horizontal surface / H. E. Huppert // *Journal of Fluid Mechanics*. – 1982. – Vol. 121. – P. 43–69. – DOI 10.1017/S0022112082001797
75. Jiang, W. Selective adsorption of benzhydroxamic acid on fluorite rendering selective separation of fluorite/calcite / W. Jiang, Zh. Gao, S. A. Khoso, J. Gao, W. Sun, W. Pu, Y. Hu // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol. 435. – P. 752–758. – DOI 10.1016/j.apsusc.2017.11.093.
76. Jothi Prakash, C. G. Approaches to design a surface with tunable wettability: a review on surface properties / C. G. Jothi Prakash, R. Prasanth // *Journal of Materials Science*. – 2021. – Vol. 56. – P. 108–135. – DOI 10.1007/s10853-020-05116-1.
77. Kaelble, D. H. Dispersion-polar surface tension properties of organic solids / D. H. Kaelble // *The Journal of Adhesion*. – 1970. – Vol. 2. – Issue 2. – P. 66–81. – DOI 10.1080/0021846708544582
78. Kłonica, M. Determining the value of surface free energy on the basis of the contact angle / M. Kłonica, J. Kuczmaszewski // *Advances in Science and Technology. Research Journal*. – 2017. – Vol. 11. – Issue 1. – P. 66-74. – DOI 10.12913/22998624/68800
79. Kowalczyk, P. B. Water contact angle on corresponding surfaces of freshly fractured fluorite, calcite and mica / P. B. Kowalczyk, C. Akkaya, M. Ergun, M. J. Janicki, O. Sahbaz, J. Drzymala // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. – 2017. – Vol. 53. – P. 192-201 – DOI 10.5277/ppmp170116

80. Kowalczyk, P. B. Contact angle of bubble with an immersed-in-water particle of different materials / P. B. Kowalczyk, J. Drzymala // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – Vol. 50. – Issue 7. – P. 4207–4211. – DOI 10.1021/ie102264s
81. Liang, L. Reducing quartz entrainment in fine coal flotation by polyaluminum chloride / L. Liang, J. Tan, B. Li, G. Xie // *Fuel*. – 2019. – Vol. 235. – P. 150–157. – DOI 10.1016/j.fuel.2018.07.106.
82. Li, E. Interfacial interaction of emulsion collector in enhancing low-rank coal flotation / E. Li, X. Xiao, X. Wang, Z. Pan, Y. Qin, G. Gao, Zh. Du, F. Cheng // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2024. – Vol. 692. – 133965. DOI 10.1016/j.colsurfa.2024.133965.
83. Li, H. Insights into Selection of the Auxiliary Collector and Its Applicability Analysis for Improving Molybdenite Flotation / H. Li, T. He, H. Wan, Y. Han, Y. Guo, J. Jin // *Minerals*. – 2021. – Vol. 11. – 528. – DOI 10.3390/min11050528.
84. Liu, C. Selective flotation of apatite from calcite using 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid as depressant / C. Liu, W. Zhang, H. Li // *Minerals Engineering*. – 2019. – Vol. 136. – P. 62–65. – DOI 10.1016/j.mineng.2019.03.003.
85. Liu, S. Mitigating the negative effects of clay minerals on gold flotation by a lignosulfonate-based biopolymer / S. Liu, X. Chen, R. A. Lauten, Y. Peng, Q. Liu // *Minerals Engineering*. – 2018. – Vol. 126. – P. 9–15. – DOI 10.1016/j.mineng.2018.06.021.
86. Long, T. Synergistic mechanism of acidified water glass and carboxymethyl cellulose in flotation of nickel sulfide ore / T. Long, H. Zhao, Y. Wang, W. Yang, S. Deng, W. Xiao, X. Lan, Q. Wang // *Minerals Engineering*. – 2022. – Vol. 181. – 107547. – DOI 10.1016/j.mineng.2022.107547.
87. Ma, J. Establishment and application of separation entropy for evaluating coarse coal slime separation / J. Ma, H. Wang, J. Li, Ch. Shi, H. Sun, L. Chen, J. Li // *Fuel*. – 2025. – Vol. 387. – 134374. – DOI 10.1016/j.fuel.2025.134374.
88. Mikhlin, Y. Cryogenic XPS study of fast-frozen sulfide minerals: Flotation-related adsorption of n-butyl xanthate and beyond / Y. Mikhlin, A. Karacharov, Y. Tomashevich, A. Shchukarev // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2016. – Vol. 206. – P. 65–73. – DOI 10.1016/j.elspec.2015.12.003.
89. Mikhlin, Y. Interaction of sphalerite with potassium n-butyl xanthate and copper sulfate solutions studied by XPS of fast-frozen samples and zeta-potential measurement / Y. Mikhlin, A. Karacharov, Y. Tomashevich, A. Shchukarev // *Vacuum*. – 2016. – Vol. 125. – P. 98–105. – DOI 10.1016/j.vacuum.2015.12.006.
90. Mweene, L. Experimental and theoretical investigation on the separation of chalcopyrite from biotite using xanthan gum as a selective depressant / L. Mweene, G. P. Khanal, R. J. Kashinga //

Separation and Purification Technology. – 2021. – Vol. 274. – 119012. – DOI 10.1016/j.seppur.2021.119012.

91. Mweene, L. Experimental study on the separation of quartz from pyrite using alginate as a selective depressant substantiated by theoretical analysis on intermolecular bonding / L. Mweene, G. P. Khanal, C. Nambaje // Separation and Purification Technology. – 2021. – Vol. 276. – 119251. – DOI 10.1016/j.seppur.2021.119251.

92. Owens-Wendt-Rabel and Kaelble (OWRK) method – URL: <https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/owens-wendt-rabel-and-kaelble-owrk-method> (дата обращения: 13.04.2025).

93. Peltoniemi, M. Mineralogical and surface chemical characterization of flotation feed and products after wet and dry grinding / M. Peltoniemi, R. Kallio, A. Tanhua, S. Luukkanen, P. Perämäki // Minerals Engineering. – 2020. – Vol. 156. – 106500. – DOI 10.1016/j.mineng.2020.106500.

94. Rudawska, A. Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen–Wendt method / A. Rudawska, E. Jacniacka // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2009. – Vol. 29. – Issue 4. – P. 451–457. – DOI 10.1016/j.ijadhadh.2008.09.008

95. Rudolph, M. Specific surface free energy component distributions and flotabilities of mineral microparticles in flotation - An inverse gas chromatography study / M. Rudolph, R. Hartmann // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017. – Vol. 513. – P. 380–388. – DOI 10.1016/j.colsurfa.2016.10.069

96. Sheng, Q. Selective depression of talc in azurite sulfidization flotation by tamarind polysaccharide gum: Flotation response and adsorption mechanism / Q. Sheng, W. Yin, Y. Ma, Y. Liu, L. Wang, B. Yang, H. Sun, J. Yao // Minerals Engineering. – 2022. – Vol. 178. – 107393. – DOI 10.1016/j.mineng.2022.107393

97. Shi, Q. A novel method to improve depressants actions on calcite flotation / Q. Shi, Q. Feng, G. Zhang, H. Deng // Minerals Engineering. – 2014. – Vol. 55. – P. 186–189. – DOI 10.1016/j.mineng.2013.10.010

98. Sun, H. The selective flotation separation of rhodochrosite against quartz and calcite with dicarboxylic amino acid-based surfactants as a novel collector / H. Sun, Sh. Wang, L. Fei, Zh. Cao, H. Zhong, X. Ma // Minerals Engineering. – 2022. – Vol. 182. – 107559. – DOI 10.1016/j.mineng.2022.107559

99. Taguta, J. The relationship between the flotation behaviour of a mineral and its surface energy properties using calorimetry / J. Taguta, B. McFadzean, C. O'Connor // Minerals Engineering. – 2019. – Vol. 143. – 105954. – DOI 10.1016/j.mineng.2019.105954

100. Tang, X. Application of Quantum Chemistry in the Study of Flotation Reagents / X. Tang, J. Chen, Y. Chen, S. V. Krivovichev // *Minerals*. – 2023. – Vol. 13. – 1487. – DOI 10.3390/min13121487.
101. Tanner, L. H. The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces / L. H. Tanner // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1979. – T. 12. – №. 9. – C. 1473-1484 – DOI 10.1088/0022-3727/12/9/009
102. Wang, C. Selective aggregation of fine quartz by polyaluminum chloride to mitigate its entrainment during fine and ultrafine mineral flotation / C. Wang, P. Wang, X. Tan, G. Huang, J. Kou, Ch. Sun, Q. Liu // *Separation and Purification Technology*. – 2021. – Vol. 279. – 119606. – DOI 10.1016/j.seppur.2021.119606
103. Wang, D. Hydrodynamics of froth flotation and its effects on fine and ultrafine mineral particle flotation: A literature review / D. Wang, Q. Liu // *Minerals Engineering*. – 2021. – Vol. 173. – 107220. – DOI 10.1016/j.mineng.2021.107220
104. Wang, D. Influence of aggregation/dispersion state of hydrophilic particles on their entrainment in fine mineral particle flotation / D. Wang, Q. Liu // *Minerals Engineering*. – 2021. – Vol. 166. – 106835. – DOI 10.1016/j.mineng.2021.106835
105. Wang L. Discrepant adsorption behavior of sodium alginate onto apatite and calcite surfaces: Implications for their selective flotation separation / L. Wang, W. Lyu, F. Li, J. Liu, H. Zhang // *Minerals Engineering*. – 2022. – Vol. 181. – 107553. – DOI 10.1016/j.mineng.2022.107553
106. Wang, Q. Research Progress of Application and Interaction Mechanism of Polymers in Mineral Flotation: A Review / Q. Wang, S. Yang, L. Huang, S. Liu, C. Liu, J. Xu // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16. – № 23. – 3335. – DOI 10.3390/polym16233335.
107. Wang, X. Advances and Prospects on Flotation Enhancement of Difficult-to-Float Coal by Emulsion: A Review / X. Wang, H. Cheng, D. Ding // *Minerals*. – 2024. – Vol. 14. – 952. – DOI: 10.3390/min14090952.
108. Wang, X. Insight into the Influence of Surface Roughness on the Wettability of Apatite and Dolomite / X. Wang, Q. Zhang // *Minerals*. – 2020. – Vol. 10. – 114. – DOI: 10.3390/min10020114.
109. Wang, X. Role of surface roughness in the wettability, surface energy and flotation kinetics of calcite / X. Wang, Q. Zhang // *Powder Technology*. – 2020. – Vol. 371. – P. 55–63. – DOI 10.1016/j.powtec.2020.05.081
110. Wang, Y. The role of polyvinylpyrrolidone in the selective separation of coal from quartz and kaolinite minerals / Y. Wang, W. Zhou, Y. Li, L. Liang, G. Xie, Y. Peng // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2021. – Vol. 626. – 126948. – DOI 10.1016/j.colsurfa.2021.126948

111. Xiao, W. Effect of sodium fluorosilicate on the flotation preparation of ultra-low ash coal: selective separation of coal and kaolinite / W. Xiao, Y. Fan, X. Ma, X. Dong, M. Yang, Y. Sun, P. Wen // *Minerals Engineering*. – 2025. – Vol. 233. – 109585. – DOI 10.1016/j.mineng.2025.109585.
112. Wu, W. The flotation separation of molybdenite from talc using zinc sulfate in sodium silicate system and related mechanism / W. Wu, T. Chen, Y. Shao, G. Ye, X. Tong // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2022. – Vol. 641. – 128451. – DOI 10.1016/j.colsurfa.2022.128451
113. Yang, B. A new model for the degree of entrainment in froth flotation based on mineral particle characteristics / B. Yang, W. Yin, Zh. Zhu, D. Wang, H. Han, Y. Fu, H. Sun, F. Chu, J. Yao // *Powder Technology*. – 2019. – Vol. 354. – P. 358–368. – DOI 10.1016/j.powtec.2019.06.017
114. Xia, Y. Synergistic adsorption of polar and nonpolar reagents on oxygen-containing graphite surfaces: Implications for low-rank coal flotation / Y. Xia, G. Rong, Y. Xing, X. Gui // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2019. – Vol. 557. – P. 276–281. – DOI 10.1016/j.jcis.2019.09.025.
115. Ye, W.-L. Selective flotation separation of chalcopyrite from talc by a novel depressant: N-methylene phosphonic chitosan / W.-L. Ye, X.-G. Zhang, Ch.-L. Pan, X.-Q. Hu, Y.-Ch. Luo, P.-F. Xu // *Minerals Engineering*. – 2022. – Vol. 177. – 107367. – DOI 10.1016/j.mineng.2021.107367
116. Zhang, M. Ultrasonic treatment improves the performance of starch as depressant for hematite flotation / M. Zhang, Z. Xu, L. Wang // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2022. – Vol. 82. – 105877. – DOI 10.1016/j.ultsonch.2021.105877
117. Zhao, T. Contact angle measurement of natural materials / T. Zhao, L. Jiang // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2018. – Vol. 161. – P. 324–330. – DOI 10.1016/j.colsurfb.2017.10.056
118. Zhi, H. Effect of sodium carboxymethyl cellulose on the interaction between hematite particles and bubbles / H. Zhi, Zh. Dong, H. Wang, X. Man, J. Liu, W. Li // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2024. – Vol. 688. – 133649. – DOI 10.1016/j.colsurfa.2024.133649.
119. Fu, Zh. Dry coal beneficiation by the semi-industrial Air Dense Medium Fluidized Bed with binary mixtures of magnetite and fine coal particles / Zh. Fu, J. Zhu, Sh. Barghi, Y. Zhao, Zh. Luo, Ch. Duan // *Fuel*. – 2019. – Vol. 243. – P. 509–518. – DOI 10.1016/j.fuel.2019.01.140.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт о внедрении результатов кандидатской диссертации в деятельность АО «Механобр
инжиниринг»

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
АО «Механобр инжиниринг»

Терентьев А.Н.

2025 год



АКТ

о внедрении (использовании) результатов
кандидатской диссертации**Прохоровой Евгении Олеговны**

по научной специальности 2.8.9 «Обогащение полезных ископаемых»

Рабочая комиссия в составе:

Председатель: Таранов Вадим Александрович, к.т.н., начальник отдела технологических исследований;Члены комиссии: Сединин Дмитрий Фёдорович, начальник технологического отдела; Фещенко Роман Юрьевич, к.т.н., ведущий научный сотрудник отдела технологических исследований.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационного исследования на тему «**Развитие комплексного подхода к оценке флотуемости мелких классов высокозольных углей для их эффективного обогащения**», представленной на соискание ученой степени кандидата наук, представляют интерес и могут быть использованы в виде методики оценки поверхностных свойств породообразующих минералов для флотационного обогащения.

Использование предложенной методики позволяет:

- оценивать поверхностные свойства минералов породы для направленного регулирования их флотуемости;
- оценивать возможность применения флотационных реагентов для направленного регулирования поверхностных свойств минералов с целью повышения качества концентратов.

Внедрение, данное методики в качестве первичной оценки реагентов, дает возможность сокращения времени проведения флотационных исследований, и позволяет подобрать оптимальный реагентный режим, обеспечивающий получение требуемых качественно-количественных показателей при флотационном обогащении минерального сырья.

Возможность использования в производственной деятельности АО «Механобр инжиниринг» материалов диссертационного исследования Прохоровой Евгении Олеговны утверждено протоколом от 19.05.2025 при рассмотрении комиссии в составе:

Председатель комиссии:

Начальник отдела технологических исследований, к.т.н.

Таранов В.А.

Члены комиссии:

Начальник технологического отдела

Сединин Д.Ф.

Ведущий научный сотрудник отдела технологических исследований, к.т.н.

Фещенко Р.Ю.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Патент на изобретение № 2812378

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2812378

СПОСОБ ОБОГАЩЕНИЯ УГЛЯ

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II" (RU)*

Авторы: *Александрова Татьяна Николаевна (RU), Кусков Вадим Борисович (RU), Прохорова Евгения Олеговна (RU)*

Заявка № 2023119782

Приоритет изобретения 27 июля 2023 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 30 января 2024 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 27 июля 2043 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



ПРИЛОЖЕНИЕ В

Патент на изобретение № 2837504

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2837504

СПОСОБ ОБОГАЩЕНИЯ УГОЛЬНЫХ ШЛАМОВ

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II" (RU)*

Авторы: *Александрова Татьяна Николаевна (RU), Кусков Вадим Борисович (RU), Прохорова Евгения Олеговна (RU), Смирнов Андрей Юрьевич (RU)*

Заявка № 2024126286

Приоритет изобретения 06 сентября 2024 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 31 марта 2025 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 06 сентября 2044 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов

