

УДК 622.765.4

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИ СОРБИРОВАННОГО СОБИРАТЕЛЯ  
НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА И ВРЕМЯ ИНДУКЦИИ  
ПРИ ФЛОТАЦИИ УГОЛЬНОГО ШЛАМА**

**С. А. Кондратьев<sup>1</sup>, Т. А. Хамзина<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН,  
E-mail: kondr@misd.ru, Красный проспект, 54, 630091, г. Новосибирск, Россия*  
<sup>2</sup>*Институт проблем комплексного освоения недр им. Н. В. Мельникова РАН,  
Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Анализ литературных данных показал предпочтительность использования времени индукции, а не контактного угла в качестве критерия флотуемости угля. Исследована кинетика флотации угля в зависимости от поверхностных по отношению к границе раздела “газ–жидкость” свойств гетерополярных собирателей. На примере шламов угля марки Ж разных месторождений выполнены работы по определению корреляционной связи между скоростью растекания собирателей по поверхности воды и кинетикой флотации углей. Обосновано использование времени перемещения линии контакта сред трех агрегатных состояний по минеральной поверхности как времени индукции. На основании связи скорости растекания собирателя со временем перемещения линии смачивания (время индукции) и скоростью флотации установлено, что флотационная активность собирателя определяется его свойствами по отношению к границе раздела “газ–жидкость”.

*Флотация, уголь, собиратель, время индукции, поверхностная активность, скорость растекания собирателя*

DOI: 10.15372/FTPRPI20230312

В зависимости от типа угля, способов его добычи и методов переработки количество угольного шлама крупностью до 0.5 мм достигает 20% и более. Снижение негативного влияния на окружающую среду от сброса угольного шлама на рельеф и требование бережного расходования природных ресурсов могут выполняться путем вовлечения указанных классов крупности угля в переработку. Для эффективной переработки угольного шлама необходимы научно обоснованные критерии флотуемости угля и флотационной активности собирателей. Длительное время исследователи химии поверхностей и ее гидрофобности ограничивались использованием статического контактного угла как критерия смачиваемости твердого тела [1]. В ряде работ отмечается флотуемость минералов при нулевом краевом угле [2, 3].

Несоответствие контактного угла как характеристики флотуемости угля установлено в [4]. В [5] приводятся экспериментальные данные по измерению времени индукции и контактного угла для битуминозного угля со средним содержанием летучих веществ в зависимости от изменения рН. Время индукции увеличилось с 75 до 116 мс при изменении рН от 4.3 до 7.2. Контактный угол остался неизменным, хотя известна зависимость флотуемости угля от рН флотационной системы [4, 6]. Эксперименты по флотации гидрофобных материалов при высокой концентрации электролита и различных рН или при изменении концентрации электролита и постоянном рН доказали устойчивую корреляционную связь между флотуемостью и временем индукции. В то же время аналогичная зависимость флотуемости от контактного угла выполняется не всегда [7].

Флотуемость угля можно характеризовать контактным углом и временем индукции. Контактный угол — мера гидрофобности поверхности твердого тела, время индукции — кинетическая характеристика удаления прослойки жидкости, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа. С этой точки зрения время индукции как критерий, характеризующий флотуемость минерала, более точно определяет результат встречи частицы с пузырьком.

Время индукции представлено слагаемыми:  $t_i = t_d + t_r + t_e$  ( $t_d$  — время истечения жидкости из прослойки от начальной толщины  $h_0$  до критической толщины  $h_c$ ;  $t_r$  — время прорыва пленки с образованием локального мениска, в результате чего возникает начальная линия трехфазного контакта (ТРС);  $t_e$  — время расширения ТРС от начального радиуса до ребер частицы  $r_{\text{ТРС}}$  [8]. В результате прорыва пленки с образованием локального мениска возникает начальная линия контакта сред трех агрегатных состояний (ТРС), ее перемещение и закрепление на ребрах частицы приведет к формированию флотационного комплекса.

### СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

В [9–13] отмечается обратная зависимость константы скорости флотации и извлечения полезного компонента в концентрат от времени индукции. В [9] установлена взаимосвязь константы скорости флотации и времени индукции (рис. 1). Исследовалась флотуемость обработанного ксантогенатом халькозина в зависимости от концентрации  $\alpha$ -терпинеола. Размер частиц минерала  $-0.2 + 0.15$  мм, рН раствора 9.7. Эксперимент проводился с разными расходами ксантогената. В обоих случаях установлена статистически достоверная связь между обратной величиной константы скорости флотации и временем индукции.

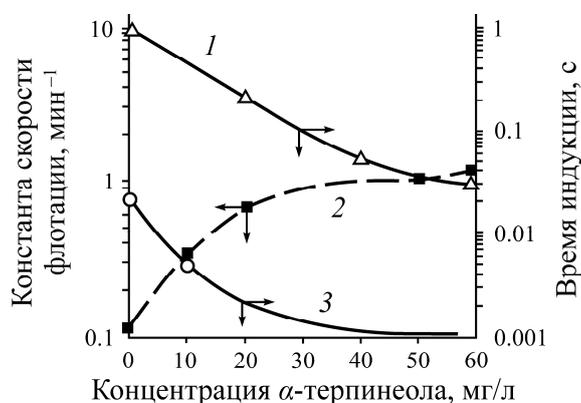


Рис. 1. Зависимость константы скорости флотации и времени индукции от концентрации  $\alpha$ -терпинеола и ксантогената. Концентрация ксантогената, г/т: 1 — 200; 2 — 700; 3 — 1000. Время кондиционирования 1 мин [9]

В [12] время индукции определено как время прорыва прослойки и время удаления из нее жидкости, контролируемое поверхностными свойствами минеральной частицы и пузырька, содержанием собирателей и поверхностно-активных веществ. Флотлируемость минерала предпочтительно характеризовать временем индукции, а не краевым углом смачивания [12]. На рис. 2 представлено время индукции шести типов углей разного качества и максимальное их извлечение. Флотация выполнялась в трубке Халлимонта. Время индукции зависит от качества угля и увеличивается от 3 до 30 мс при снижении качества от битуминозного угля с низким содержанием летучих веществ (марки ОС и Т) до бурых углей. Установлена отрицательная корреляция флотационного извлечения угля со временем индукции. Аналогичный тренд изменения времени индукции от изменения качества угля получено в [14]. Найдена корреляционная связь флотационного извлечения угля и времени индукции. Время индукции — лучший индикатор предсказания эффективности разделения и селективности флотационного процесса.

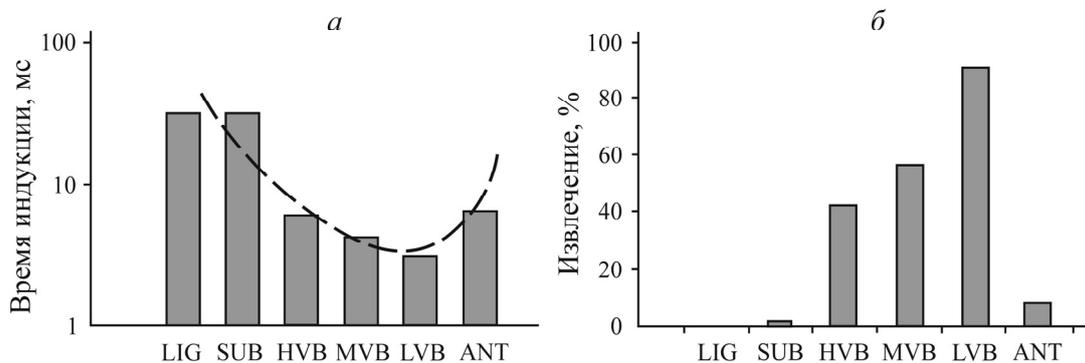


Рис. 2. Время индукции (а) и флотационное извлечение (б) угля различного качества: LIG — лигнит; SUB — суббитуминозный; MVB, LVB — битуминозный уголь со средним и низким содержанием летучих веществ соответственно; ANT — антрацит [12]

В [15] указывается, что существует линейная корреляция между обратной величиной константы скорости флотации первого порядка и временем формирования периметра контакта сред трех агрегатных состояний (рис. 3). Указанная корреляция не зависит от природы и степени гидрофобности твердой поверхности (тефлон, флюорит, кварц) и химии воды (рН, чистая вода, содержащая  $\alpha$ -терпинеол или гексилламин), конструктивного оформления флотационного аппарата. Утверждается, что кинетика флотации определяется в основном временем формирования контакта сред трех агрегатных состояний требуемой протяженности.

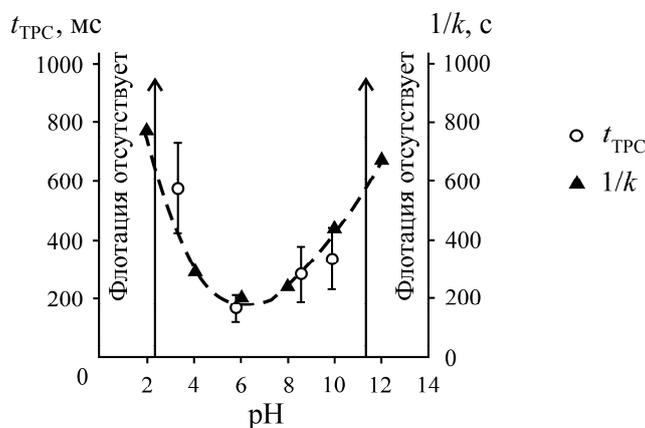


Рис. 3. Время формирования периметра контакта сред трех агрегатных состояний  $t_{TRC}$  и обратной величины константы скорости флотации  $1/k$  в зависимости от рН раствора для системы “флюорит – вода” [15]

Связь поверхностной активности комплексных реагентов собирателей-пенообразователей с их флотационной активностью установлена в [16]. Все реагенты, обладающие повышенной активностью по отношению к границе раздела “газ – жидкость” и умеренной пенообразующей способностью, показали высокую флотационную эффективность. Установлено, что наиболее флотоактивные реагенты-собиратели должны обладать достаточно высокой поверхностной активностью (не менее 0.005 Дж·м/кг) и оптимальной пенообразующей способностью.

На время удаления прослойки жидкости и перемещения линии смачивания оказывает влияние скорость растекания пленки физически сорбируемого собирателя по поверхности прослойки [17].

Анализ литературных данных показал:

- краевой угол смачивания не достоверная характеристика флотоактивности минерала и собирательной активности соответствующего собирателя;
- время индукции — достоверный критерий флотоактивности минерала и собирательной активности соответствующего реагента;
- физически сорбированный минералом собиратель, обладающий поверхностной активностью, после локального прорыва прослойки, растекаясь, захватывает в свое движение жидкость из прослойки и ускоряет ее утончение.

Цель настоящей работы — установить связь скорости растекания собирателя, десорбированного с минерала на границу раздела “газ – жидкость”, с кинетикой флотации, временем индукции и флотационной активностью реагента-собирателя, показать влияние физической формы сорбции на время индукции.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Скорость растекания собирателей: керосина, солярового масла, термогазойля, Кэтгола и Флотэка по поверхности воды определялась по методике [18]. Флотационные эксперименты выполнялись на угольном шламе технологической марки Ж месторождений Республики Саха, Республики Коми и Кузбасса. Расход реагентов-собирателей во флотационных экспериментах постоянный (500 г/т угольного шлама). Флотация угольного шлама проводилась на лабораторной флотационной машине ФМП-Л1 с камерой объемом 0.75 л. Скорость вращения импеллера 1500 об./мин, температура пульпы в процессе выполнения флотационных экспериментов составляла 19–20 °С. Содержание твердого в пульпе 100 г/л. Съем пенных продуктов (концентрата) проводился дробно: I — 15 с; II — 30 с; III — 1 мин; IV — 2 мин; V — 3 мин; VI — 4 мин; VII — 5 мин. Полученные продукты высушивались в сушильном шкафу при 105 °С до постоянной массы, взвешивались и анализировались на содержание золы. Для сравнения эффективности флотации угольного шлама с различными реагентами определено извлечение горючей массы в концентрат по формуле

$$E = \gamma_k \frac{100 - A_k^d}{100 - A_{исх}^d},$$

где  $\gamma_k$  — выход концентрата флотации, %;  $A_k^d$ ,  $A_{исх}^d$  — зольность концентрата и исходного угольного шлама, %.

Результаты экспериментальных работ по определению кинетики флотации приведены для углей Кузбасса в таблице. Зависимости скорости флотации от типа гетерогенного собирателя для углей Республики Саха, Республики Коми аналогичны. Сопоставление кинетики флотации угля марки Ж перечисленных месторождений гетерогенными собирателями со скоростью их растекания представлено на рис. 4.

## Проба № 3 (марка Ж), Кузбасс

Время от начала флотации, с	Продукт	Выход		Зольность, %	Суммарно		Извлечение горючей массы в концентрат, %
		г	%		Выход, %	Зольность, %	
Керосин							
15	Концентрат 1	14.77	14.77	9.10	14.77	9.10	17.15
30	Концентрат 2	12.51	12.51	10.30	27.28	9.65	31.48
60	Концентрат 3	16.34	16.34	14.01	43.62	11.28	49.42
120	Концентрат 4	9.60	9.60	20.56	53.22	12.96	59.16
180	Концентрат 5	5.33	5.33	22.46	58.55	13.82	64.44
240	Концентрат 6	1.13	1.13	23.73	59.68	14.01	65.54
300	Концентрат 7	1.43	1.43	39.24	61.11	14.60	66.65
—	Отходы	38.89	38.89	32.86	100.00	21.70	—
—	Исходный	100.00	100.00	21.70	—	—	—
Соляровое масло							
15	Концентрат 1	20.66	20.66	8.97	20.66	8.97	24.02
30	Концентрат 2	16.31	16.31	9.88	36.97	9.37	42.79
60	Концентрат 3	10.87	10.87	12.23	47.84	10.02	54.98
120	Концентрат 4	9.00	9.00	14.22	56.84	10.69	64.84
180	Концентрат 5	4.90	4.90	18.07	61.74	11.27	69.96
240	Концентрат 6	1.23	1.23	22.70	62.97	11.50	71.18
300	Концентрат 7	1.01	1.01	49.81	63.98	12.10	71.82
—	Отходы	36.02	36.02	38.75	100.00	21.70	—
—	Исходный	100.00	100.00	21.70	—	—	—
Термогазойль							
15	Концентрат 1	21.00	21.00	8.00	21.00	8.00	24.67
30	Концентрат 2	18.77	18.77	8.66	39.77	8.31	46.57
60	Концентрат 3	11.87	11.87	11.84	51.64	9.12	59.94
120	Концентрат 4	9.00	9.00	15.77	60.64	10.11	69.62
180	Концентрат 5	3.99	3.99	19.00	64.63	10.66	73.74
240	Концентрат 6	2.00	2.00	23.43	66.63	11.04	75.70
300	Концентрат 7	1.25	1.25	57.12	67.88	11.89	76.38
—	Отходы	32.12	32.12	42.43	100.00	21.70	—
—	Исходный	100.00	100.00	21.70	—	—	—
Кэтгол							
15	Концентрат 1	21.80	21.80	7.87	21.80	7.87	25.65
30	Концентрат 2	18.99	18.99	8.33	40.79	8.08	47.88
60	Концентрат 3	12.82	12.82	10.01	53.61	8.54	62.62
120	Концентрат 4	9.70	9.70	14.98	63.31	9.53	73.15
180	Концентрат 5	3.66	3.66	20.88	66.97	10.15	76.85
240	Концентрат 6	2.50	2.50	22.65	69.47	10.60	79.32
300	Концентрат 7	1.31	1.31	44.60	70.78	11.23	80.24
—	Отходы	29.22	29.22	47.06	100.00	21.70	—
—	Исходный	100.00	100.00	21.70	—	—	—
Флотэк							
15	Концентрат 1	23.00	23.00	7.55	23.00	7.55	27.16
30	Концентрат 2	18.98	18.98	8.00	41.98	7.75	49.46
60	Концентрат 3	15.76	15.76	9.87	57.74	8.33	67.60
120	Концентрат 4	10.80	10.80	10.40	68.54	8.66	79.96
180	Концентрат 5	4.77	4.77	12.80	73.31	8.93	85.27
240	Концентрат 6	1.63	1.63	18.81	74.94	9.14	86.96
300	Концентрат 7	1.06	1.06	49.17	76.00	9.70	87.65
—	Отходы	24.00	24.00	59.70	100.00	21.70	—
—	Исходный	100.00	100.00	21.70	—	—	—

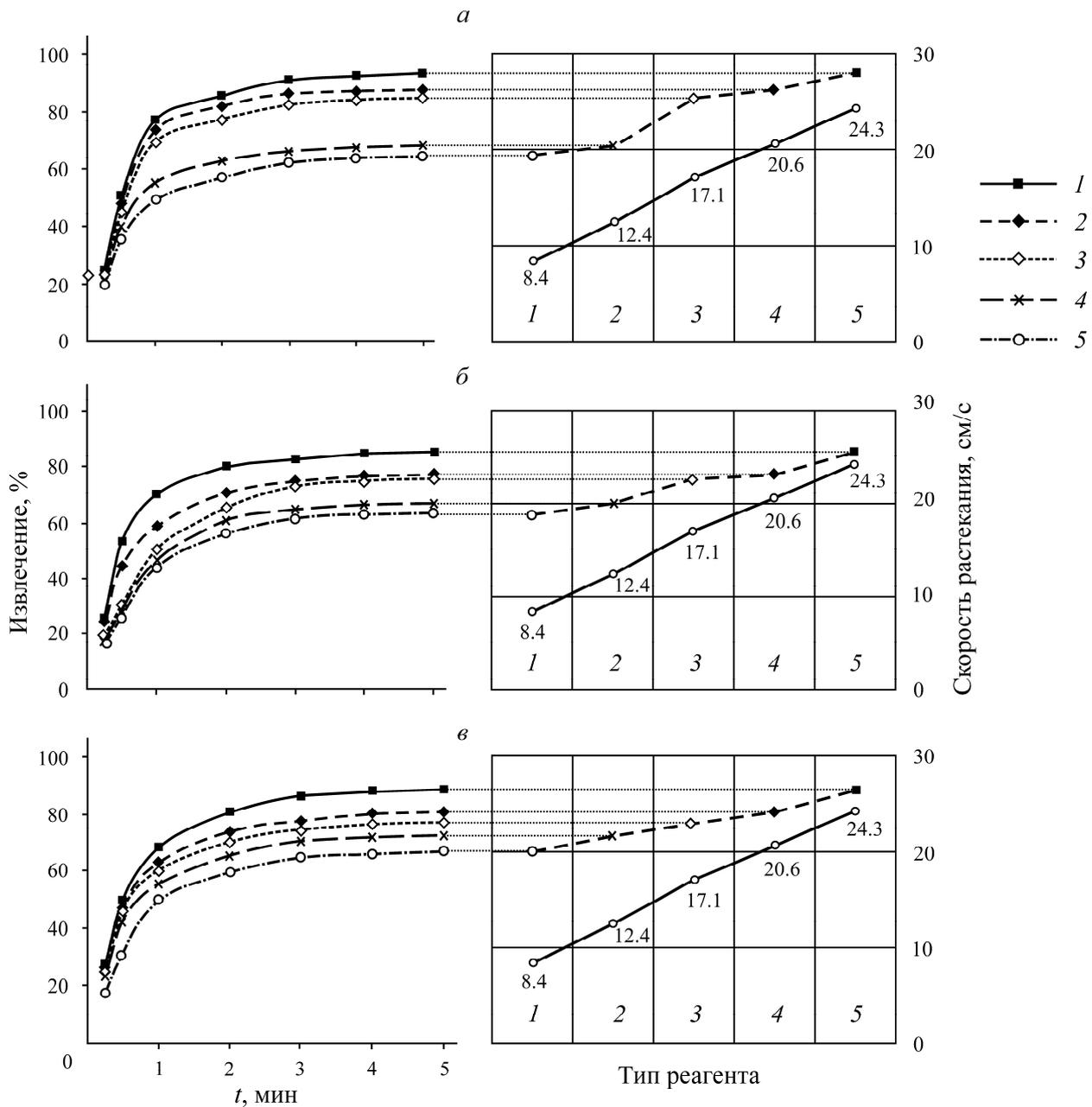


Рис. 4. Сопоставление кинетики флотации и максимального извлечения угля гетерогенными собирателями со скоростью их растекания по поверхности воды: а — уголь марки Ж (проба № 1, Республика Саха); б — уголь марки Ж (проба № 2, Республика Коми); в — уголь марки Ж (проба № 3, Кузбасс); 1 — керосин; 2 — соляровое масло; 3 — термогазойль; 4 — Кэтгол; 5 — Флотэк

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Физическая форма сорбции влияет на скорость удаления прослойки только после ее локального прорыва, когда сорбированные формы собирателя переходят на границу раздела “газ–жидкость” и растекаются по ней. Растекание пленки реагента приводит к удалению жидкости из прослойки и соответствующему уменьшению отступающего угла. В результате отступающий угол не будет соответствовать термодинамически равновесному контактному углу, что приведет к перемещению линии смачивания [19]. Таким образом, физически сорбированный собиратель влияет только на третье слагаемое времени  $t_e$  индукции, предложенного в [8].

Разбиение времени индукции на три слагаемых является условным и недостаточно обоснованным. Во-первых, необходимо отметить, что  $t_d$  — величина неопределенная, неизвестно, какое значение имеет начальная толщина прослойки  $h_0$ . Во-вторых, следует учитывать незначительность гидрофобного проскальзывания на гетерогенной поверхности и электростатического взаимодействия объектов — пузырька воздуха и частиц угля. Максимальное извлечение достигается в области близкой к изоэлектрической точке деминерализованного угля [20]. Поэтому  $t_d$  слабо зависит от поверхностных свойств угля и будет практически одинаковым для всех близких по размеру частиц, находящихся в пульпе. Учитывать время  $t_d$  для частиц извлекаемого материала нет необходимости. В-третьих, время  $t_r$  крайне мало, поэтому характеризующим временем индукции параметром является время  $t_e$ , которое определяет время истечения жидкости из прослойки после локального ее прорыва. В данном случае  $h_0$  известно и равно критической толщине  $h_c$  прослойки. С момента локального прорыва прослойки физически сорбированный собиратель, растекаясь по поверхности прослойки, удаляет из нее жидкость. При достижении отступающим контактным углом значения отступающего динамического угла начнется перемещение периметра контакта сред трех агрегатных состояний по поверхности частицы. Примем время индукции равным времени удаления жидкости из прослойки после ее локального прорыва. Тогда скорость растекания десорбированного с минерала на границу раздела “газ – жидкость” физически закрепившегося собирателя определит время индукции. Высокая скорость растекания собирателя ускорит удаление жидкости из прослойки и сократит время индукции.

Эксперименты по кинетике флотации и скорости растекания собирателей по поверхности воды (рис. 4) подтверждают сделанные предположения. Увеличение скорости растекания собирателей в ряду: керосин, соляровое масло, термогазойль, Кэтгол, Флотэк приводило к повышению скорости флотации и извлечению горючего вещества указанными реагентами в том же порядке. Как показал литературный обзор, извлечение полезного компонента характеризуется временем индукции. Физически сорбируемый собиратель во флотации угля сокращает время индукции и увеличивает скорость процесса, сокращает время флотации. Для указанных гетерогенных собирателей установлена корреляция скорости их растекания со скоростью флотации. Можно сказать, скорость флотации — интегральная характеристика времени индукции для всего набора минеральных частиц, содержащихся в пульпе.

Высокими собирательными свойствами будут обладать поверхностно-активные по отношению к границе раздела “газ – жидкость” соединения, способные растекаться по ней. Физико-химические свойства наиболее эффективных реагентов для флотационного обогащения углей должны обеспечивать поверхностную активность не менее 0.005 Дж·м/кг [16]. Наличие таких веществ на поверхности раздела фаз и в составе аполярных реагентов-собирателей благоприятно сказывается на их адсорбции и гидрофобизирующем действии.

Предположение о гидрофобизации поверхности угля как основной функции физически закрепившегося собирателя нельзя признать обоснованным. Как показано в [4, 5, 7], корреляционная связь между контактным углом и флотируемостью часто нарушается. Причина заключается в несоответствии свойств, сорбированных флотируемым минералом форм собирателя свойствам, необходимым для быстрого удаления находящейся между объектами взаимодействия прослойки жидкости.

## ВЫВОДЫ

Установлено, что время индукции — достоверный критерий флотуемости минерала и собирательной активности соответствующего реагента. Зависимость между флотуемостью и контактным углом выполняется не всегда.

На примере флотации угля марки Ж месторождений Республики Саха, Республики Коми и Кузбасса доказана корреляционная связь между скоростью растекания собирателя по границе раздела “газ – жидкость” и кинетикой флотации. Эффективный собиратель для флотации шламов угля обладает высокой поверхностной активностью по отношению к границе раздела “газ – жидкость”. Экспериментально подтверждена универсальность указанной связи для углей разных месторождений.

Обосновано предположение об определении времени индукции извлекаемого материала как времени перемещения линии смачивания по поверхности минеральной частицы. Показано, что время индукции зависит от скорости растекания собирателя по поверхности воды и определяет время флотации. Время флотации — интегральная характеристика времени индукции для всего коллектива минеральных частиц полезного компонента, поступивших на переработку.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Dussan E. B. V.** On the spreading of liquids on solid surfaces: static and dynamic contact lines, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 1979, Vol. 11. — P. 371–400.
2. **Ye Y. and Miller I. D.** The significance of bubble/particle contact time during collision in the analysis of flotation phenomena, *Int. J. Miner. Process.*, 1989, Vol. 25. — P. 199–219.
3. **Finch J. A. and Smith G. W.** Dynamic surface tension of alkaline dodecylamine acetate solution in oxide flotation, *Trans. Inst. Min. Metall.*, 1972, Vol. 81. — P. 213.
4. **Rosenbaum J. M., Fuerstenau D. W., and Laskowski J. S.** Effect of surface functional groups of the flotation of coal, *Colloids Surf.*, 1983, Vol. 8. — P. 153–173.
5. **Laskowski J. S. and Miller J. D.** New reagents in coal flotation. In: M. J. Jones and R. Oblatt (Editors), *Reagents in the Mineral Industry*. *Inst. Min. Metall.*, 1984. — P. 145–154.
6. **Fuerstenau D. W., Yang G. C. C., and Laskowski J. S.** Oxidation phenomena in coal flotation. 1. Correlation between oxygen functional group concentration immersion wettability and salt flotation, *Coal Prep.*, 1987, Vol. 4. — P. 161–182.
7. **Laskowski J. S.** The relationship between floatability and hydrophobicity, *Advances Miner. Process.*, AIME, 1986. — P. 189–208.
8. **Nguyen A. V., Schulze H. J., and Ralston J.** Elementary steps in particle — bubble attachment, *Int. J. Miner. Process.*, 1997, Vol. 51. — P. 183–195.
9. **Laskowski J. S.** Thermodynamic and kinetic flotation criteria, *Miner. Process. Extractive Metal. Rev.*, 1989, Vol. 5. — P. 25–41.
10. **Laskowski J. S., Rubinstein J. B., Samygin V. D., et. al.** Frothing in flotation. II. Recent advances in coal processing, *Taylor & Francis Group*, 1998, Vol. 2. — 336 p.
11. **Ye Y. and Miller J. D.** Bubble/particle contact time in the analysis of coal flotation, *Coal Preparation*, 1988, Vol. 5. — P. 147–166.
12. **Ye Y., Khandrika S. M., and Miller J. D.** Induction-time measurements at a particle bed, *Int. J. Miner. Process.*, 1989, Vol. 25. — P. 221–240.

13. **Ye Y. and Miller I. D.** The significance of bubble/particle contact time during collision in the analysis of flotation phenomena, *Int. J. Miner. Process.*, 1989, Vol. 25. — P. 199–219.
14. **Peng F. F.** Surface energy and induction time of fine coals treated with various levels of dispersed collector and their correlation to flotation responses, *Energy & Fuels*, 1996, Vol. 10. — P. 1202–1207.
15. **Kowalczyk P. B. and Zawala J.** A relationship between time of three-phase contact formation and flotation kinetics of naturally hydrophobic solids, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 2016. doi:10.1016/j.colsurfa.2016.07.005.
16. **Федосеева С. О., Морозов О. А.** Влияние поверхностной активности и пенообразующей способности гетерополярных реагентов на их флотационные свойства / Обогащение полезных ископаемых. — 2012. — Вып. 50 (91). <https://core.ac.uk/download/pdf/48400491>.
17. **Кондратьев С. А., Мошкин Н. П.** Оценка собирательной силы флотационного реагента // ФТПРПИ. — 2015. — № 1. — С. 137–144.
18. **Хамзина Т. А., Кондратьев С. А.** Исследование флотационной активности реагентов различного группового химического состава при флотации угольного шлама трудной обогатимости // ФТПРПИ. — 2021. — № 4. — С. 121–130.
19. **Кондратьев С. А.** Подходы к выбору флотационных реагентов-собирателей // ФТПРПИ. — 2022. — № 5. — С. 109–124.
20. **Fuerstenau D. W., Rosenbaum J. M., and Laskowski J.** Effect of surface functional groups on the flotation of coal, *Colloids and Surfaces*, 1983, Vol. 8. — P. 163–174.
21. **Lai R. W. M. and Smith R. W.** On the relationship between contact angle and flotation behavior, *Trans. Am. Inst. Min. Eng.*, 1966, Vol. 235. — P. 413.

*Поступила в редакцию 28/III 2023*

*После доработки 25/IV 2023*

*Принята к публикации 18/V 2023*