

УДК 622.765

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ РЕАГЕНТОВ ПРИ ФЛОТАЦИОННОМ ОБОГАЩЕНИИ УГОЛЬНЫХ ШЛАМОВ

Чупрова Л.В.

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,
Магнитогорск, e-mail: lvch67@mail.ru

Статья посвящена изучению механизма действия реагентов различного происхождения при флотации угольных шламов. Показано, что эффективность аполярных реагентов обусловлена гистерезисным механизмом действия. Повышение вязкости аполярных реагентов увеличивает прочность закрепления угольных частиц на пузырьке воздуха. Рассмотрены результаты исследования флотационной активности спиртов, характеризующихся проявлением как собирательной, так и пенообразующей способности, обусловленной структуризацией агрегатов воды и выталкиванием гидрофобных угольных частиц с адсорбционным слоем спиртов на поверхность воды. Установлено увеличение флотационной активности различных классов углеводородов в ряду алканы – арены – алкены, что обусловлено наличием повышенной электронной плотности на π -связях. Показано, что основной механизм действия реагентов-модификаторов заключается в повышении эффективности действия собирателей за счёт изменения физико-химических свойств поверхности угля.

Ключевые слова: флотация, собиратели, пенообразователи, модификаторы, аполярные реагенты, гетерополярные реагенты, флотационная активность

STUDYING OF THE MECHANISM OF EFFECT OF REAGENTS AT FLOATATION ENRICHMENT OF COAL SLIMES

Chuprova L.V.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: lvch67@mail.ru

Article is devoted to studying of the mechanism of effect of reagents of various origin in case of floatation of coal slimes. It is shown that efficiency the apolyarnykh of reagents is caused by the hysteresis mechanism of action. Increase in viscosity the apolyarnykh of reagents increases durability of fixing of coal particles on a air bubble. Results of a research of floatation activity of the alcohols which are characterized by manifestation of both a collective, and foam-forming capability caused by structurization of aggregates of water and pushing out of hydrophobic coal particles with the adsorptive layer of alcohols on a water surface are considered. Increase in floatation activity of various classes of hydrocarbons among alkanes – arenas – alkenes is established that is caused by presence of the increased electronic density on π -communications. It is shown that the main mechanism of effect of reagents modifiers consists in increase in efficiency of action of collectors due to change of physical and chemical properties of a surface of coal.

Keywords: flotation, collectors, frothers, modifiers, apolyarny reagents, heteropolar reagents, floatation activity

Основная тенденция развития сырьевой базы мировой энергетики характеризуется увеличением потребности в угле. Это обусловлено тем, что в последние годы уголь приобретает всё более самостоятельное значение и как топливо, и как сырьё для химической промышленности.

Установлено, что потенциальные ресурсы каменного угля в мировом масштабе оцениваются примерно в 16000 млрд т, причем извлекаемые запасы составляют около 730 млрд т. Доля угля в мировом топливном балансе электроэнергетики к 2030 г. прогнозируется до 44%. Таким образом, в нынешнем столетии уголь будет оставаться важнейшим электроэнергетическим потенциалом планеты [15]. В этой связи государственная политика ведущих угледобывающих стран уже сейчас направлена на увеличение объёмов добычи угля, что в свою очередь приводит к ухудшению качества добываемых углей.

Основными причинами, вызывающими ухудшения качества углей, является необхо-

димость эксплуатации высокозольных и высокообводненных месторождений, большой объём добычи углей с высоким содержанием серы и повышение уровня механизации горных работ.

Именно поэтому в последние годы существенное внимание уделяется повышению качества угольной продукции, что обусловлено как ужесточением требований к защите окружающей среды при технологическом использовании углей, так и стремлением к повышению эффективности процессов углепереработки. Среди путей повышения качества углей наряду с организацией селективной добычи основным представляется совершенствование современных методов обогащения.

Развитие механизации угледобывающих производств приводит к увеличению содержания угольной мелочи в общем объёме добываемых углей и соответственно к увеличению количества углей, обогащаемых методом флотации. В настоящее время нельзя с достаточной надёжностью выдвигать

нуть серьёзные, конкурирующие с флотацией методы промышленного обогащения углей крупностью менее 1 мм [12].

В настоящее время в связи с неупорядоченностью экономики особую актуальность приобретают такие пути интенсификации флотационного процесса, реализация которых технически проста и доступна, не требует больших капиталовложений и достаточно надёжна в обеспечении высокой технологической эффективности ввиду солидной научной обоснованности. К числу подобных путей в первую очередь следует отнести изыскание новых флотационных реагентов и разработку оптимальных реагентных режимов флотации, которые позволяют в конечном итоге получить высокие качественно-количественные показатели.

В настоящее время в России в качестве флотационных реагентов используют полупродукты нефтепереработки и отходы нефтехимии. В качестве собирателей при флотации углей в странах СНГ используются аполярные реагенты: керосин, дизельное топливо, топливо ТС-1, термогазойль и др. В качестве пенообразователей – гетерополярные: КОБС, КЭТГОЛ, Т-80, ВПП и др.

Изыскание эффективных флотореагентов должно опираться на основные научные положения процесса взаимодействия минералов с реагентами, как надёжной базы совершенствования флотационной технологии. Методы исследования флотационного процесса исторически создавались для выяснения правильности возникавших представлений о механизмах процесса и связанных с ним явлений происходящих под влиянием реагентов на поверхности минеральной частицы – пузырёк воздуха, а также у периметра контакта между ними для решения основной задачи – создания научных основ по подбору оптимальных реагентов.

В связи с этим представляется целесообразным рассмотрение механизма действия реагентов различной природы, применяемых при флотационном обогащении углей.

Гистерезисный механизм действия аполярных собирателей хорошо объясняет улучшение флотации крупных частиц реагентами повышенной вязкости, и отсутствие упрочнения контакта пузырька и частицы в статических условиях, когда скорость сокращения периметра не велика и, следовательно, мала величина гистерезисной силы.

Изучение влияния вязкости аполярных реагентов (различных фракций газойля) на прочность закрепления угольных частиц на пузырьке воздуха позволили установить, что с увеличением вязкости прочность закрепления возрастает и поэтому при вязких фракциях,

крупные угольные частицы будут оставаться на поверхности пузырька. Таким образом, изменяя вязкость реагента, можно управлять селективностью процесса флотации [2].

Так, применение узких фракций аполярного реагента газойля, выкипающих в интервале 180–260°C, позволяет повысить селективность процесса флотации Кузнецких углей. При этом выход концентрата угля повышается в среднем на 0,9–2,5% при снижении его зольности и увеличении зольности отходов. При этом установлено, что при одинаковой концентрации фракций с увеличением их температуры кипения до определенного момента увеличиваются и их собирательные свойства [3].

Использование отработанных минеральных масел (ОММ) в составе аполярного собирателя для флотации угольных шламов показало, что собиратель с содержанием до 50% ОММ не уступает по флотоактивности собирателю на основе только керосино-газойлевых фракций при условии эффективной подготовки пульпы перед флотацией методом масляной аэроагломерации и введения небольшого количества ПАВ. Добавка ОММ повышает вязкость аполярного собирателя и приводит к упрочнению контакта между частицей и пузырьком, что связано с наличием вязкостных сил, возникающих в масляной пленке при перемещении по ней каймы аполярного реагента [6].

Одновременное введение в процесс аполярных и гетерополярных реагентов, а также наличие в составе аполярных реагентов некоторого количества гетерополярных реагентов приводят к иному механизму закрепления аполярных реагентов на окисленных и минерализованных поверхностях угольных частиц. В начале с поверхностью взаимодействуют молекулы гетерополярного реагента, располагаясь своей активной группой на поверхности и ориентируясь аполярной ветвью в сторону воды, затем по аполярным концам гетерополярных молекул закрепляется аполярный реагент [8].

В качестве полярных составляющих наибольшее распространение получили спирты C_4-C_{10} , накапливаемые в кубовых остатках ректификации: КОБС, КЭТГОЛ или получаемые специальным синтезом ИМ 6-8. Высокая флотационная активность спиртов обусловлена как собирательной способностью по отношению к угольным частицам, так и хорошей пенообразующей способностью. Наибольшая активность спиртов C_6-C_8 как собирателей и пенообразователей согласуется со структуризацией (упрочнением) агрегатов воды и выталкиванием гидрофобных угольных частиц с адсорбционным слоем тех же спиртов на поверхность воды [9].

Исследование флотации чистых химических соединений в сочетании со вспенивателем КОБС (кубовые остатки от производства бутиловых спиртов) показало, что флотационная активность различных классов углеводородов увеличивается в ряду алканы < арены < алкены. При этом ароматические соединения с количеством атомов углерода $C_8 - C_9$ снижают селективность процесса (зольность концентрата для этилбензола составила 8,12%), в то время как при равном выходе в случае использования непредельных углеводородов (α -олефины C_{12}) зольность концентрата составила 7%, а в случае использования предельных (C_{11}) 7,2%. Из алифатических соединений лучшие флотационные свойства проявляют непредельные углеводороды. Применение олефинов длиной углеводородного радикала $C_{11} - C_{12}$ позволило повысить выход концентрата на 2–2,5% по сравнению с алканами. Использование нового технического продукта «углефлот», содержащего в своем составе 98% непредельных углеводородов позволяет увеличить извлечение горючей массы в концентрат на 3,8–4,7% по сравнению с традиционно используемым термогазойлем [13].

Данное обстоятельство обусловлено наличием повышенной электронной плотности на отдельных звеньях молекул олефинов в районе π -связей, которая способствует более высокой энергии взаимодействия непредельных углеводородов с различными функциональными группами на поверхности угля, в отличие от алканов, в структуре которых есть только σ -связи.

Применение реагента на основе легко газойля каталитического крекинга и кубового остатка ректификации стирола при флотации высокозольных углей позволяет поднять выход концентрата на 10–13% по сравнению с традиционным дизельным топливом за счет наличия в составе кубового остатка ректификации стирола конденсированных ароматических соединений, обладающих повышенной энергией адсорбции на угольной поверхности благодаря $p - \pi$ электронам кратных углерод – углеродных связей [4].

Применение при флотации тонких угольных шламов в качестве собирателя – газойля, а в качестве вспенивателя продуктов модификации реагента ОПСБ, являющегося смесью бутиловых эфиров пропиленгликолей, позволяет уменьшить зольность концентрата при одновременном увеличении его выхода и зольности отходов. Эфиры, содержащиеся в данном вспенивателе, способны в воде и углеводородах образовывать

циклические структуры с подвижным гидроксилом, которые могут участвовать как в донорном, так и акцепторном взаимодействии с активными центрами твердых частиц и воздушного пузырька [5].

В современных исследованиях, направленных на повышение эффективности флотации каменных углей за счет совершенствования реагентного режима, особое внимание уделяется использованию реагентов-модификаторов, способных интенсифицировать процесс флотации.

Так, применение в качестве реагентов – модификаторов сложных эфиров линейного строения позволяет существенно повысить селективность флотации, особенно при наличии изомерии в структуре вещества, которая способствует увеличению специфической компоненты межмолекулярного взаимодействия их молекулы с угольными частицами вследствие смещения электронной плотности +I-типа от метильных групп к углеродным атомам главной цепи. В то же время наличие радикалов в углеводородной цепи молекул приводит к уменьшению неспецифической компоненты взаимодействия при их адсорбции на поверхности углей [11, 14].

В работе [7] в качестве модификаторов были исследованы высокомолекулярные сополимеры дэман (сополимер метилметакрилата с метакриламидом и с аммонийной солью метакриловой кислоты) и флучан (сополимер метилметакрилата с метилметакрилатэтаноламидом), молекулы которых, представляют собой сегменты из атома углерода, связанного с метильным радикалом и функциональной группой, расположенные через связь $-CH_2-$. Механизм действия исследованных сополимеров при флотации каменноугольной мелочи заключается в том, что функциональные группы молекул модификаторов вступают во взаимодействие с адсорбционно-активными кислородсодержащими группами угольной поверхности вследствие чего, молекулы ориентируются аполярными радикалами в жидкую фазу и значительно дезинтегрируют гидратные слои вблизи поверхности угля, что приводит к повышению ее гидрофобности. Это, наряду с упрочнением флотационного комплекса и увеличением дисперсности эмульсии собирателей в присутствии исследованных сополимеров, приводит к увеличению извлечения угольных частиц в концентрат на 3–6% и снижению необходимого расхода собирателя на 10–16%.

Помимо модификаторов органического происхождения находят применение и неорганические реагенты-модификаторы. Так, применение сульфатов позволяет не только

улучшить качественно-количественные показатели флотации, но и повысить извлечение серы в отходы флотации. Это обусловлено депрессией серосодержащих примесей углей за счет повышения гидратированности пиритизированной поверхности путем образования водородных связей между координированными молекулами воды гидроксоаквакомплексов катионов исследуемых солей и молекулами воды жидкой фазы пульпы [1, 10].

Анализ исследований по использованию реагентов-модификаторов для флотации углей показал, что основной механизм их действия заключается в повышении эффективности действия собирателей за счет изменения физико-химических свойств поверхности угля. Молекулы большинства исследованных модификаторов имеют функциональные группы с атомами азота, кислорода и серы, способные взаимодействовать с участками поверхности угольных частиц, имеющих не скомпенсированный заряд.

Таким образом, проведенный анализ свидетельствует о том, что совершенствование флотационной технологии должно основываться на исследованиях, направленных на изучение и установление механизма действия отдельных флотационных реагентов, как надежной базы для разработки селективных реагентных режимов флотации угольных шламов.

Список литературы

1. Аглымова Э.Р. Повышение селективности флотации газовых углей с применением органических и неорганических соединений // дис. ... канд. техн. наук. – Магнитогорск, 2002.
2. Байченко А.А., Батушкин А.Н. Влияние аполярного реагента на прочность закрепления частиц на пузырьке воздуха при флотации // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2005. – № 4.1.(48) – С. 60–62.
3. Байченко А.А., Батушкин А.Н. Изучение собирательных свойств аполярных реагентов при флотации угольных шламов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2006. – № 2. – С. 29–30.
4. Гиззатов А.А., Ибрагимов А.А., Давлетгареев К.Ф., Рахимов М.Н. Разработка флотационных реагентов для процесса обогащения высокозольных углей // Башкирский химический журнал. – 2013. – т. 20. – № 4. – С. 86–89.
5. Иванов Г.В., Мирошников А.М., Азарова Т.И., Ушакова Н.Н. Повышение эффективности процесса флотации тонких угольных шламов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2010. – № 2. – С. 85–86.
6. Клейн М.С., Вахонина Т.Е. Условия эффективного использования отработанных минеральных масел в составе собирателей для флотации угольных шламов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2015. – № 5 (111). – С. 163–167.
7. Лавриненко А.А., Сирченко А.С. Использование высокомолекулярных сополимеров в качестве модификаторов при флотации углей различной стадии метаморфизма // ГИАБ. – 2009. – Т.14. – № 12. – С. 249–262.
8. Меркушева Л.Н., Удовицкий В.И., Лысенко О.Н., Фролов В.С., Кравцова Т.А. Технологические и экономические предпосылки применения новых реагентов на ЦОФ «Безрезовская» // ГИАБ. – 2003. – № 12. – С. 196–198.
9. Мирошников А.М., Иванов Г.В., Азарова Т.И., Сухаревская Г.К. О механизме действия спиртов и эфиров гликолей при обогащении углей // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2010. – № 3. – С. 93–97.
10. Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Чупрова Л.В. Изучение влияния неорганических солей на извлечение серосодержащих примесей при флотации углей низкой стадии метаморфизма // Технические науки – от теории к практике. – 2013. – № 22. – С. 64–69. URL: www.science-education.ru/122-20619 (дата обращения: 31.10.2016).
11. Муллина Э.Р., Чупрова Л.В., Мишурина О.А. Исследование влияния химических соединений различного состава на процесс флотации газовых углей // Сборник научных трудов Sworld. – 2013. Т.12. – № 3. – С. 4–8.
12. Новак В.И., Козлов В.А. Обзор современных способов обогащения угольных шламов // ГИАБ, – 2012. – № 6. – С. 21–23.
13. Осина Н. Ю., Горохов А. В., Лахтин С. Н. Исследование влияния группового химического состава реагентов собирателей на эффективность флотации каменных углей // Горно-информационный аналитический бюллетень. – 2006. – № 2. – С. 393–396.
14. Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.А. Влияние органических и неорганических соединений на флотацию углей низкой стадии метаморфизма // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 4. – С. 24. URL: <http://www.science-education.ru/110-9663> (дата обращения: 31.10.2016).
15. Шатилов С.В. Современные проблемы угольной отрасли // Уголь. – 2013. – № 4. – С. 45–49.