

П.В. СЕРГЄЄВ, В.С. БІЛЕЦЬКИЙ, д-ри техн. наук
(Україна, Донецьк, Донецький національний технічний університет)

ПРИНЦИПИ ПІДБОРУ ФЛОТАЦІЙНИХ РЕАГЕНТІВ-ЗБИРАЧІВ ПРИ ЗБАГАЧЕННІ ВУГІЛЛЯ

Проблема та її зв'язок з науковими і практичними задачами. Сучасна практика флотації вугілля передбачає застосування цілого ряду аполярних реагентів-збирачів нафтового та коксохімічного походження. Серед них, зокрема такі: аполярний ароматизований реагент ААР-1 та ААР-2, гас (освітлювальний, отсульфурований, окиснений), дизельне паливо, комплексний флотореагент УР-410 та ін. При цьому підбір реагентів та їх витрат, як правило, здійснюється емпірично – на базі лабораторних та промислових досліджень. Недостатність системного підходу до вибору реагентів-збирачів не тільки звужує можливості оптимізації процесу флотації, але й стримує створення нових флотореагентів із заданими властивостями. Все це не сприяє розвитку теоретичних уявлень про механізм дії флотореагентів-збирачів.

Аналіз досліджень і публікацій. Проблема вибору раціонального реагентного режиму флотації вугілля постійно перебуває в полі зору дослідників [1-8]. При цьому крім загальних проблем вибору і витрат реагента-збирача, способу його подачі у процес, розглядаються і спеціальні питання механізму закріплення реагенту на вугільній поверхні [4-5]. Разом з тим, назріла необхідність узагальнення існуючих теоретичних підходів і формулювання основних принципів підбору реагентів-збирачів при флотації вугілля.

Метою нашої роботи є узагальнення існуючих теоретичних підходів до проблеми підбору реагентів-збирачів при флотації вугілля та розробка на цій основі основних принципів їх застосування.

Виклад основного матеріалу

На нашу думку, розгляд проблеми підбору флотаційних реагентів-збирачів при збагаченні вугілля необхідно здійснювати з позицій сучасної молекулярної теорії адгезії, яка дає змогу пояснити явища у міжфазній зоні адгезив-субстрат. Згідно з цією теорією адгезія реагенту до твердої поверхні обумовлена дією в зоні контакту міжмолекулярних ван-дер-ваальсових сил різної природи, а також йонно-електростатичних взаємодій, водневих і хімічних зв'язків. Робота адгезії W_a є сумою наступних складових:

$$W_a = W_a^d + W_a^o + W_a^i + W_a^h + W_a^{ch}, \quad (1)$$

де індекси означають, що роботу адгезії визначають: d – дисперсійні взаємодії; o – орієнтаційні диполь-дипольні взаємодії; i – індукційні взаємодії; h – водневі зв'язки; ch – хімічні зв'язки.

Перші три складові визначають просту фізичну адсорбцію реагенту на тве-

Флотация

рдій поверхні, а дві останні – специфічну хімічну, яка в основному і визначає вибірковість і міцність зв'язків "реагент-збирач – вугільна поверхня". Наявність на твердій поверхні й у сполучних полярних функціональних груп, ненасичених С-С-зв'язків в аліфатичних і ароматичних сполуках є передумовою виникнення зазначених високоенергетичних зв'язків (енергія ван-дер-ваальсових зв'язків становить 0,1...2,4 ккал/моль, водневих зв'язків – 5...6 ккал/моль, хімічних зв'язків – 50...100 ккал/моль). Зокрема, висока електронегативність атомів кисню в карбоксильних і гідроксильних групах сприяє виникненню Н-зв'язків з аналогічними структурами іншого учасника адгезійного контакту. Ненасичені С-С-зв'язки сприяють виникненню в зоні контакту хімічних π -зв'язків, полярні групи і вільні радикали – виникненню ковалентних хімічних зв'язків за донорно-акцепторним механізмом.

Прояв у зоні контакту зазначених вище складових обумовлюється фізико-хімічними властивостями вугільної поверхні та груповим хімічним складом реагенту-збирача.

Розглянемо властивості пар реагент-субстрат на основі аналізу ІЧ-спектрів донецького і кузнецького вугілля різних марок та реагентів-збирачів. Для цього нами використано спектрофотометр типу SPECORD. Діапазон хвильових чисел складає 400...4000 см^{-1} . Одержані ІЧ-спектри вугілля наведені на рис. 1. Аналізуючи їх можна відзначити 10-12 смуг поглинання, загальних для спектрограм всіх марок досліджуваного вугілля. Слабкий пік поглинання в області 3450 см^{-1} , відмічений на вугіллі марки Г і Ж, і відсутній у вугіллі марок К та ПС, вказує на наявність фенольних гідроксилів та аміногруп. Присутність цих груп у вугіллі є передумовою виникнення водневих зв'язків. Наявна у спектрах всіх проб смуга поглинання в області 1030...1050 см^{-1} пов'язана з деформаційними коливаннями груп ОН у вторинних та третинних спиртах і фенолах. Найбільш інтенсивна вона у газовому вугіллі і менш виражена у вугіллі марки ПС. Для всіх досліджуваних зразків характерна наявність сильних піків поглинання в області 1610...1620 см^{-1} , відповідаючих валентним коливанням ароматичних С=С зв'язків та подвійних вуглець-кисневих зв'язків при ароматичних ядрах. Піки поглинання в області 700-900 см^{-1} відповідають конденсованим ароматичним структурам [9, 10].

Проведений спектральний аналіз показує наявність у досліджених пробах вугілля конденсованих ароматичних сполук, які мають у бокових вуглецевих ланцюгах різноманітні активні функціональні групи – гідроксильні аліфатичні (спирти), гідроксильні фенольні, аміногрупи і т.п. Як відомо, їх вміст знижується в ряді вугілля Г-Ж-К-ПС. Ці дані добре узгоджуються з дослідженнями теплоти окиснення вугілля Донбасу [11]. Отже, максимальна окисненість поверхні спостерігається для вугілля низьких стадій метаморфізму, що обумовлює їх підвищену реакційну здатність.

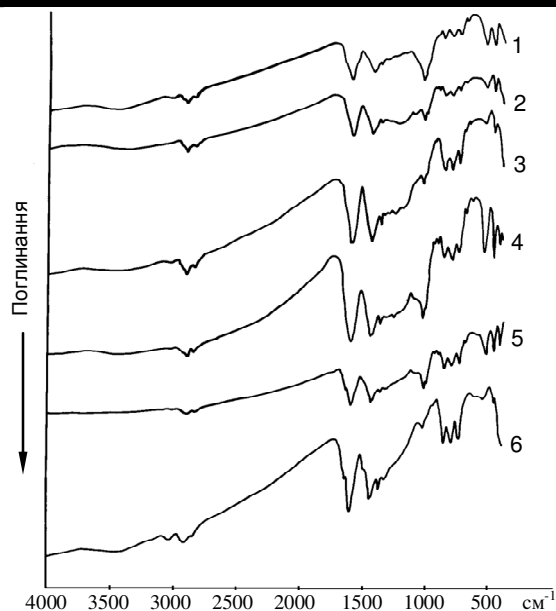


Рис. 1. ІЧ-спектри вугілля:

1 – кузнецьке, марка Г; 2 – донецьке, марка Г; 3 – донецьке, марка Ж;
4 – кузнецьке, марка К; 5 – донецьке, марка К; 6 – донецьке, марка ПС

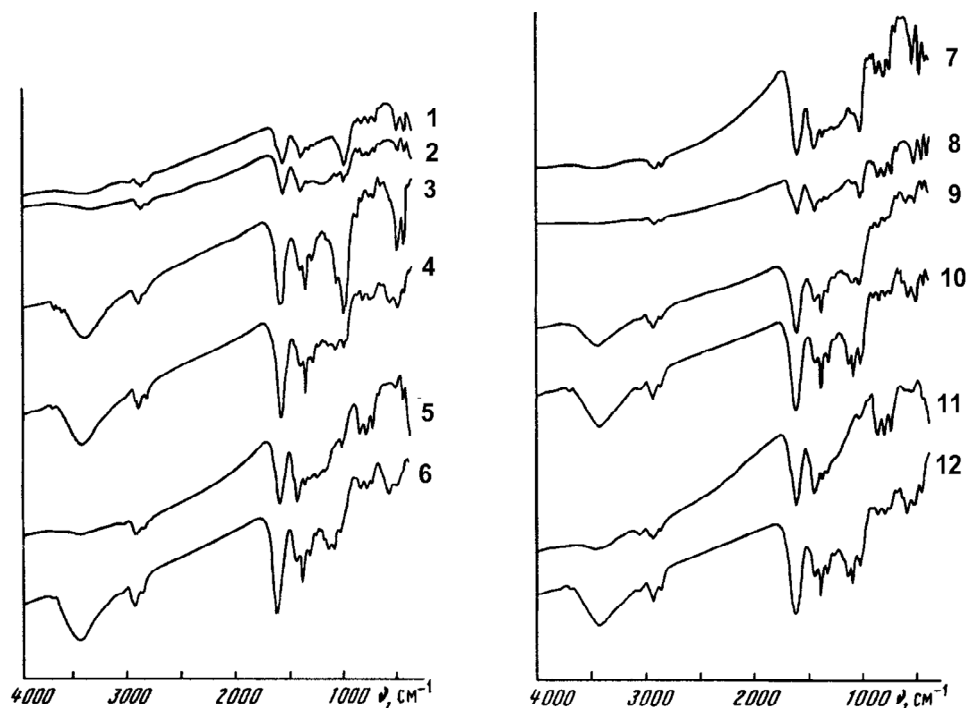


Рис. 2. ІЧ-спектри зразків вугілля:

1 – кузнецьке, марка Г, до окиснення; 2 – донецьке, Г, до окиснення;
3 – кузнецьке, Г, окиснене; 4 – донецьке, Г, окиснене;
5 – донецьке, Ж, до окиснення; 6 – донецьке, Ж, окиснене;
7 – кузнецьке, К, до окиснення; 8 – донецьке, К, до окиснення;
9 – кузнецьке, К, окиснене; 10 – донецьке, К, окиснене;
11 – донецьке, ПС, до окиснення; 12 – донецьке, ПС, окиснене

Флотація

Нами досліджені ІЧ-спекти зразків вугілля до і після двох років зберігання на повітрі при температурі 18...25 °С і відносній вологості 50...80%, що дозволяє оцінити тенденції в зміні поверхневих властивостей вугілля. Як витікає з одержаних спектрограм (рис. 2) характеристичні області та піки поглинання для вугілля до і після його зберігання суттєво відрізняються. В спектрах донецького вугілля марок Г, Ж і К з'являється слабкий пік поглинання при 3695 см⁻¹, відповідаючий валентним коливанням ОН-груп [10]. У спектрах вугілля всіх марок після дворічного зберігання з'являються піки поглинання сильної та середньої інтенсивності при 3450 см⁻¹ що відповідають валентним коливанням груп ОН зв'язаних міжмолекулярним водневим зв'язком. Поява в структурі вугільної поверхні зв'язаних ОН-груп, при рівності вологості досліджуваних зразків, свідчить про протікання окиснювальних процесів з виникненням нових кисневих сполук. Для вугілля марок Г і Ж в області 1620...1610 см⁻¹, ідентифікованої валентними коливаннями С=О...Н-О або ароматичними С=C в присутності карбонільної групи, спостерігається посилення піків поглинання. Це вказує на утворення нових кисневих сполук на вугільній поверхні. Про це ж свідчить характерне для всіх марок вугілля збільшення піків поглинання при 1380 см⁻¹, пов'язане, імовірно, з валентними коливаннями С-О в фенолах. Підтвердженням збільшення вмісту фенолів у вугіллі під час їх тривалого зберігання на повітрі є посилення піку поглинання в області 1100 см⁻¹ для молодого вугілля марки Г, а також посилення піків поглинання в спектрах вугілля марок Ж, К і ПС при 1310 см⁻¹. Збільшення інтенсивності поглинання і поява піків при 1140 см⁻¹ в спектрах вугілля Ж, К, ПС після зберігання пов'язане, очевидно, з виникненням аліфатичних та циклічних ефірів. Збільшення інтенсивності піків при 1090 см⁻¹ для вугілля всіх марок свідчить про виникнення вторинних і третинних спиртів, а також фенолів [9, 10].

Таким чином, в процесі тривалого зберігання вугілля відбувається комплекс явищ, пов'язаних з насиченням периферійної частини макромолекули вугільної речовини кисневими сполуками, причому, чим вища стадія метаморфізму вугілля тим менше ступінь його окиснення.

Одержані нами ІЧ-спектри реагентів-збирачів (рис. 3) показують, що продукти коксохімічного виробництва і нафтопродукти мають значний вміст ароматичних (смуги поглинання 1950-1900, 1770, 1600, 900-700 см⁻¹) і неароматичних (смуги 3040, 2920, 2850, 1450, 1380 см⁻¹) вугледнів, містять функціональні групи (смуги 3460, 2100 – 2000, 1700, 1320, 1270, 1240, 1180, 1030, 1010, 620 – 600 см⁻¹). При цьому реагент УР-410, приготовлений на базі продуктів коксохімічного виробництва, характеризується збільшеною кількістю функціональних груп.

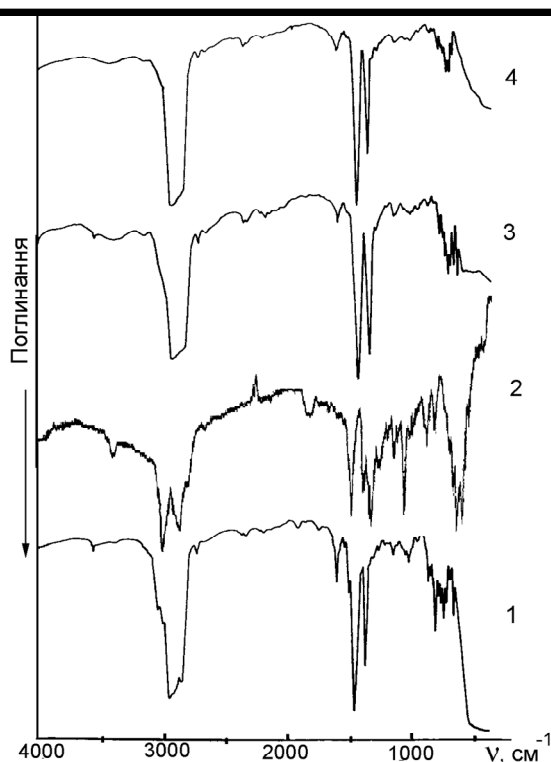


Рис. 3. ІЧ-спектри реагентів-збирачів:
 1 – флотореагент ААР-2; 2 – коксохімічний флотореагент УР-410;
 3 – газ; 4 – дизельне паливо

Загалом склад поверхневих сполук вугілля і склад реагентів-збирачів є передумовою утворення в зоні контакту вугілля-реагент високоенергетичних водневих та хімічних зв'язків різної природи.

Висновки

При підборі реагентів-збирачів слід додержуватися таких принципів:

1. Груповий хімічний склад вугільної поверхні повинен максимально відповідати хімічному складу реагента-збирача. Максимальна міцність адгезійного закріплення реагенту на вугільній поверхні досягається при мінімальній різниці в полярності учасників адгезійного контакту.

2. Ефективність адгезійного закріплення масляного реагента на вугільних частинках низької і середньої стадії вуглефікації тим вище, чим більша концентрація в реагенті і на вугільній поверхні кисневих функціональних груп, найпростіших і конденсованих ароматичних сполук з невеликою кількістю бензольних ядер (для уникнення стеричних ускладнень при закріпленні на вугіллі багатоядерних сполук). Позитивний ефект дії малоядерних ароматичних сполук з вугільною поверхнею обумовлений їх компланарністю (розташуванням атомів бензольного ядра в одній площині).

3. При окисненні вугільної поверхні необхідно модифікувати аполярний реагент-збирач шляхом введення в нього полярних хімічних сполук, близьких за своєю природою до вугільних.

1. **Курченко И.П., Золотко А.А.** Состояние, проблемы и перспективы обогащения углей в Украине // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2004. – Вип. 20(61). – С. 3-13.
2. **Жура В.В., Бевзенко Б.Ф.** Аналіз флотуючої здатності сировини мулонакоплювачів та можливі шляхи вилучення горючої маси в товарний продукт. // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2003. – Вип. 17(58). – С. 78-82.
3. **Курченко И.П., Морозова Л.А., Маренко Г.А.** Исследование флотационной активности и экономической эффективности различных реагентов // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2005. – Вип. 21(62). – С. 47-54.
4. **Петухов В.Н.** Взаимосвязь физико-химических свойств углей с их адсорбционной способностью и флотиремостью // Химия твердого топлива. – 1979. – № 1. – С. 12-19.
5. **Власова Н.С.** К вопросу о механизме действия гетерополярных реагентов при флотации углей // В кн. Современное состояние и перспективы развития теории флотации. – М.: Наука, 1979. – С. 262-272.
6. **Ільяний С.І., Сергєєв П.В., Білецький В.С.** Вдосконалення реагентного режиму флотації вугілля // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2010. – Вип. 41(82)-42(83). – С. 182-185.
7. **Білецький В.С., Мостика Ю.С.** Дослідження реагентів для збагачення і брикетування вугілля // Наукові праці Донецького національного технічного університету. – 2008. – Вип. 15(131), серія гірничо-електромеханічна. – С. 40-50.
8. **Саранчук В.И., Аровин И.А., Галушко Л.Я.** Флотирование углей реагентами из продуктов коксохимии. – Донецк: Східний видавничий дім, Кальміус, 2006. – 192 с.
9. **Кухаренко Т.А.** Окисленные в пластах бурые и каменные угли. – М.: Недра, 1972. – 320 с.
10. **Беллами Л.** Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 590 с.
11. **Саранчук В.И.** Окисление и самовозгорание углей. – К.: Наук. думка, 1982. – 168 с.

© Сергєєв П.В., Білецький В.С., 2011

*Надійшла до редколегії 29.03.2011 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. О.І. Назимко*