

С.О. ФЕДОСЕЕВА,

О.А. МОРОЗОВ, канд. техн. наук

(Украина, Луганск, ГП "Укрниииуглеобогащение")

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ И ПЕНООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ГЕТЕРОПОЛЯРНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ИХ ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. Результаты флотации во многом зависят от реагентного режима, т.е. от правильного подбора сочетания реагентов, их расхода и места подачи в процесс. Для изучения механизма взаимодействия флотационных реагентов с поверхностью угольных частиц важно знать не только суммарный флотационный эффект, но и причины, его обуславливающие, к которым относятся пенообразующая и собирательная способность реагентов. Поиск новых реагентов для ведения флотации углей различной степени метаморфизма, обладающих разными свойствами поверхности, выбор правильного сочетания веществ как правило сложного химического состава являются актуальной задачей.

Анализ исследований и публикаций. Анализ многочисленных исследований показал [1-7], что наиболее перспективными вспенивателями следует считать гетерополярные неионогенные соединения, содержащие полярные кислородсодержащие группы: гидроксильную, карбонильную, эфирную и кетогруппу. Указанные группы соединений слабо закрепляются на границе раздела твердое-жидкость, что благоприятно влияет на селективность флотации. При этом наличие таких веществ на поверхности раздела фаз и в составе аполярных реагентов-собирателей благоприятно сказывается на их адсорбции и гидрофобизирующем действии. Следовательно, необходимо выбирать реагенты-вспениватели, удовлетворяющие этим требованиям.

Постановка задачи. Целью данной работы является определение влияния поверхностной активности и пенообразующей способности гетерополярных реагентов на их флотационные свойства.

Изложение материала и результаты. Исследование поверхностной активности и пенообразующей способности гетерополярных реагентов направлено, главным образом, на решение задачи об установлении связи между физико-химическими характеристиками реагентов вспенивателей и их флотационной активностью, что позволит определить новые и уточнить существующие критерии их флотационной активности. Для исследования приняты кислородсодержащие гетерополярные соединения, охватывающие практически все классы неионогенных соединений. В табл. 1 представлена характеристика реагентов, принятых к исследованию.

Наименование	Формула или состав	Плотность, кг/м ³	Показатель преломления	Пределы выкипания, °С
Побочный продукт производства полиглицидола	Смесь полиглицидола и моноаллилового эфира глицерина	1260	1,4795	-
Масло ПОД	Смесь циклогексанола, дициклогексанола, циклогексанона, циклогексильных эфиров дикарбоновых кислот и высококипящих смол	980-104	1,4650	-
СФК	Смесь нормального амилового спирта и углеводов	-	1,4265	-
Э-1 (бутилцеллозольв)	$C_4H_9-O-(CH_2-CH_2-O)_nH$, $n=2-4$	920	1,4175	-
Оксаль Т-66	Смесь одно- и двухатомных спиртов диоксанового и пиранового рядов	1030	1,4517	125-260
Метилизобутилкетон	$(CH_3)_2CO-CH_2-CH(CH_3)_2$	797	1,3965	116
Метилизобутилкарбинол (МИБК)	$CH_3-CHON-CH_2-CH(CH_3)_2$	806	1,4120	130
Дибутилфталат	$C_4H_9O-CO-C_6H_4-CO-OC_4H_9$	1191	1,4910	282
Лапрол 1601	$C_4H_9-O-(CH_2-CH_2-O)_n-(CH_2-CH_2-O)_n-OCH_2-CH=CH_2$, $n=15-16$	1040	1,4580	-
ОПСБ (окись пропилен-на спирт бутиловый)	Смесь монобутиловых эфиров полипропиленгликолей	940	1,4385	-
Синтанол БВ	$R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-CH(CH_3)-O-R'$, $R+R'=C_{14}-C_{17}$	1005	1,4555	-
Реагент ВС-1 (спирт теломеризации)	$H-(CH_2-CH_2)_n-CH(OH)CH_3$, $n=2-5$	845	1,4340	110-250
Побочный продукт производства масляного альдегида	Смесь альдегидов и ацеталей линейного и изостроения $C_{12}-C_{15}$	870	1,4240	180-250
КЭТГОЛ	Смесь первичных спиртов алифатического и этиленового ряда и альдегидов изостроения	800	1,4415	240-340
КОБС	Смесь 2-этилгексанола и других октиловых спиртов, альдегидов, ацеталей, эфиров и небольшого количества ненасыщенных углеводов	850-950	-	150-340

В настоящей работе пенообразующая способность вспенивателей изучалась как на двухфазных (газ-жидкость), так и на трехфазных (газ-жидкость-твердое) пенах. При исследовании двухфазных пен пенообразующая способность реагентов оценивалась по количеству жидкой фазы, вынесенной воздушными пузырьками в пенный слой [8].

Определение выполнялось следующим образом. Исследуемый реагент в течение 1 мин. перемешивался с водой в камере лабораторной флотационной машины объемом 0,5 л. Затем в машину подавался воздух и в течение 30 с. проводился съем пенного продукта. Оценка полученных результатов производилась в относительных единицах по сравнению с эталонным реагентом, в качестве которого выбран МИБК в соответствии с вводимым в действие на Украине ISO 8858-1 "Уголь каменный-Испытание пенной флотации. Часть 1". Концентрация реагентов составляла 50 мг/л, что близко к значениям их в производст-

венных флотационных пульпах.

Пенообразующая способность трехфазных пен оценивалась по количеству образующегося пенного слоя во флотоконцентрате (объемные %). Твердой фазой служили шламы газовых углей и антрацита близкого гранулометрического состава.

Сравнивая пенообразующую способность реагентов в двухфазных пенах (табл. 2 – Пенообразующая способность и поверхностная активность водных растворов гетерополярных реагентов), можно отметить низкое ее значение у многоатомных спиртов (побочный продукт производства полиглицидола) и первичных одноатомных спиртов (СФК). Несимметричные ацетали (синтанол БВ) и простые олигоэфиры (лапрол 1601) отличаются наиболее высокой пенообразующей способностью. Реагент оксаль Т-66 и выбранный в качестве эталона МИБК, обладают близкой пенообразующей способностью.

Таблица 2

№ п/п	Наименование вспенивателя	Пенообразующая способность			Коэффициент поверхностной активности $K_a \cdot 10^3$, (Дж·м/кг)
		Двухфазные пены, отн. ед.	Трехфазные пены, % об.		
			Твердая фаза – газовые угли	Твердая фаза – антрациты	
1	Побочный продукт производства полиглицидола	8	10	25	2
2	Масло ПОД	41	15	27	5
3	СФК	25	11	27	10
4	Э-1	30	12	33	10
5	Оксаль Т-66	117	20	29	11
6	Метилизобутилкетон	33	13	33	13
7	Метилизобутилкарбинол	100	20	30	20
8	Дибутилфталат	33	25	30	27
9	Лапрол 1601	542	28	37	28
10	ОПСБ	275	20	30	33
11	Синтанол БВ	583	29	39	33
12	Реагент ВС-1	50	18	30	71
13	Побочный продукт производства масляного альдегида	42	28	32	90
14	КЭТГОЛ	50	20	30	94
15	КОБС	67	19	25	110

Следует отметить, что метод исследования двухфазных пен по сравнению с трехфазными отличается более высокой чувствительностью. Пределы изменения пенообразующей способности реагентов для двухфазных пен – 8...583 отн. ед., а для трехфазных – 11...37% об. Сопоставляя пенообразующую способность реагентов на трехфазных пенах, необходимо подчеркнуть, что природа и дисперсность твердой фазы оказывают существенное влияние на объем пенного продукта. При использовании в качестве твердой фазы антрацитовых шламов, по сравнению со шламами газовых углей объем пенного продукта в большинстве случаев в 1,5...2,0 раза больше.

Поверхностная активность исследованных реагентов оценивалась коэффициентом поверхностной активности (K_a), характеризующим способность реагентов понижать поверхностное натяжение их водных растворов при измене-

Флотація

нии концентрации. Поверхностное натяжение водных растворов флотационных реагентов определялось методом максимального давления в пузырьке [9].

Результаты исследования поверхностной активности различных технических продуктов представлены графически на рис. 1. Исходя из линейной зависимости снижения поверхностного натяжения от концентрации вспенивателя в области низких значений последней, рассчитаны коэффициенты поверхностной активности (табл. 2).

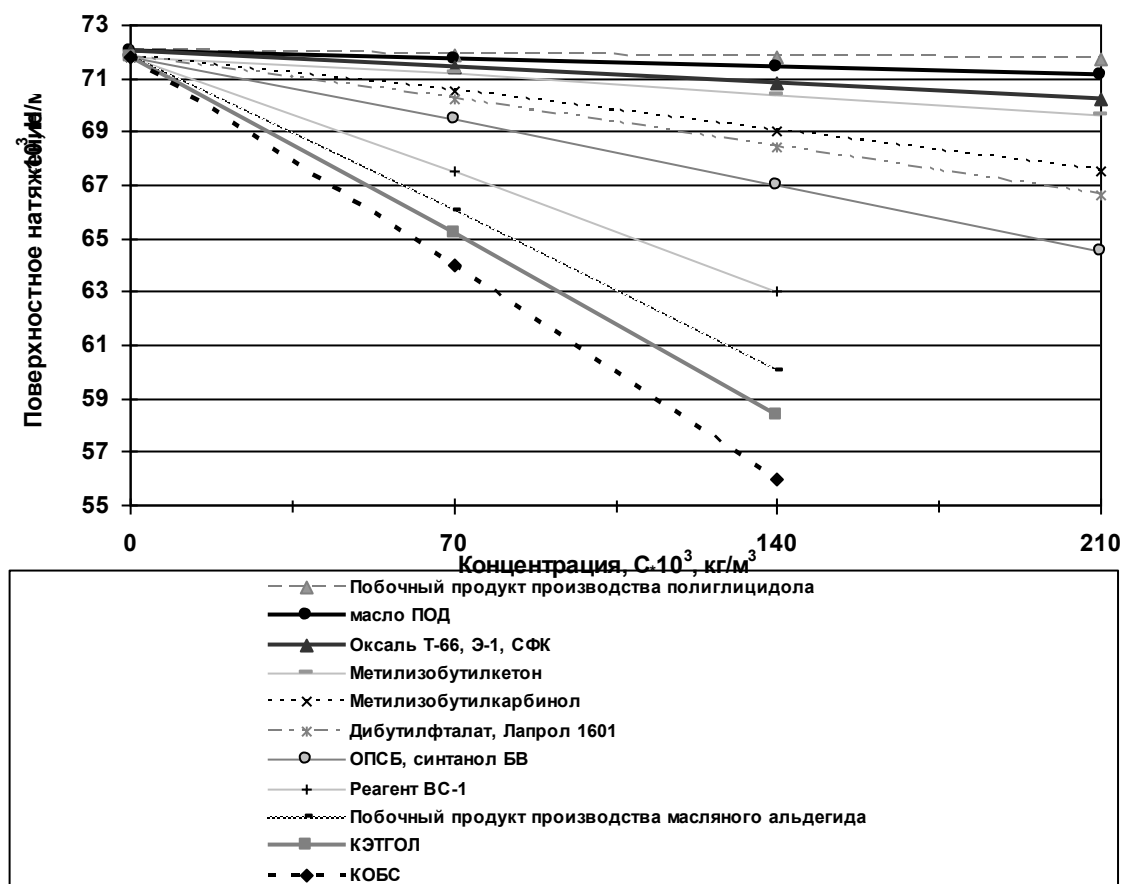


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации водных растворов гетерополярных реагентов ($t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Из приведенных данных видно, что в ряду исследованных классов технических продуктов наибольшей поверхностной активностью обладают представители одноатомных вторичных алифатических спиртов (КОБС, КЭТГОЛ, ВС-1), несимметричных ацеталей и альдегидов (побочный продукт производства масляного альдегида), а наименьшей – многоатомные алифатические спирты (побочный продукт производства полиглицидола) и циклические спирты (масло ПОД). Это позволяет сделать вывод о том, что поверхностная активность гетерополярных реагентов зависит не только от количества функциональных групп и их строения, но и от строения углеводородного радикала. Так, например, алифатические и циклические спирты, имея одну и ту же полярную группу, существенно отличаются по значению поверхностной активности. Результаты

исследований, приведенные в табл. 2 и на рис. 1, позволяют классифицировать исследованные технические продукты, исходя из значений коэффициента поверхностной активности (K_a), на 2 группы:

1 – поверхностно-активные реагенты; ($K_a=0,071\dots0,110$ Дж•м/кг)

11 – поверхностно-малоактивные реагенты ($K_a=0,002\dots0,033$

Дж•м/кг).

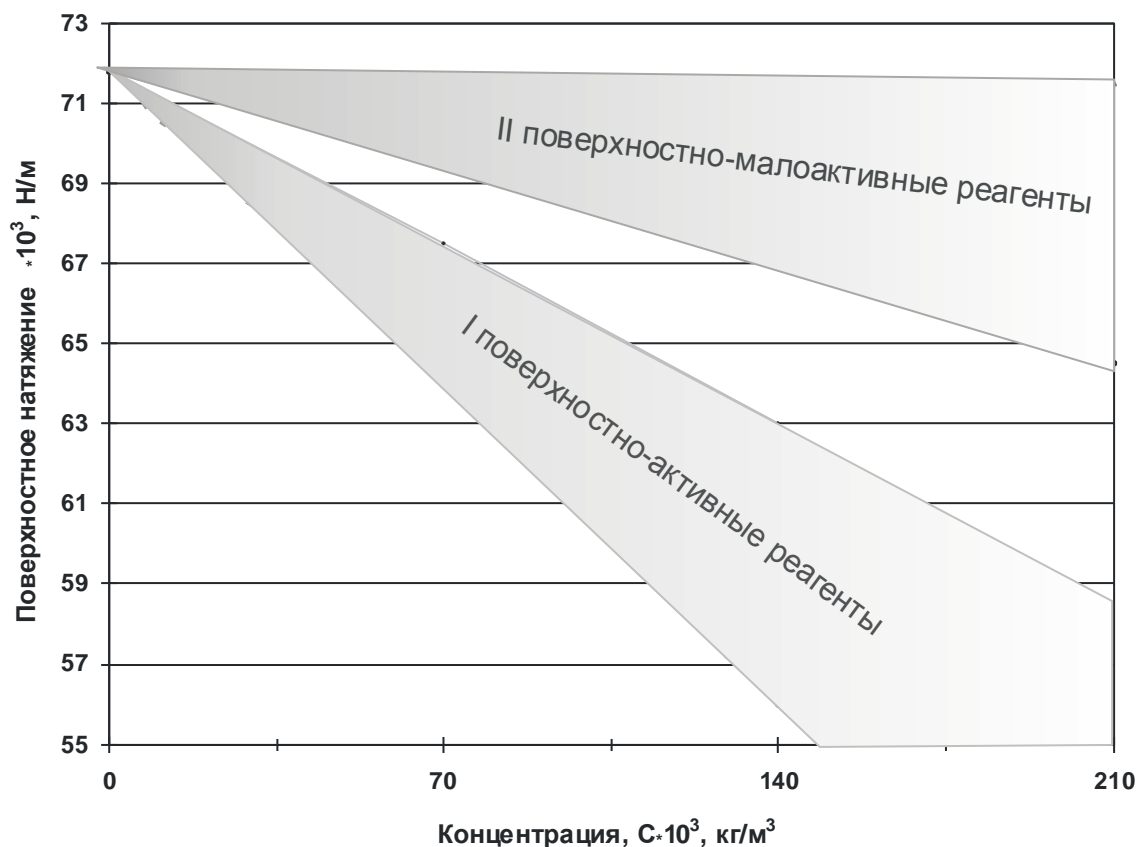


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации водных растворов для поверхностно-активных (I) и поверхностно-малоактивных (II) реагентов

На рис. 2 схематически представлены изотермы поверхностного натяжения для обеих групп технических продуктов в области низких значений концентраций их водных растворов.

Предложенная классификация может служить руководством при выборе реагентов для флотации углей.

Оценка флотационной активности исследуемых продуктов проводилась непосредственно при флотации указанных шламов газовых углей и антрацитов в сопоставимых условиях. В качестве собирателя в обоих случаях применялся аполярный реагент легкий газойль каталитического крекинга, как аналог используемого ранее наиболее эффективного собирателя ААР-2.

Результаты исследования флотационной активности исследуемых реагентов вспенивателей приведены в табл. 3.

Таблиця 3

Наименование вспенивателя	Выход флотоконцентрата, %	Зольность, %			Извлечение горючей массы в концентрат, %	Коэффициент эффективности по Циперо
		флотоконцентрата	отходов	питания		
Шлам газовых углей						
Масло ПОД	40,2	12,2	56,2	38,5	57,4	185
СФК	55,5	13,9	68,8	38,3	77,4	275
Оксаль Т-66	59,2	15,4	71,0	38,1	80,9	273
Метилизобутилкарбинол	61,9	16,1	75,6	38,8	84,9	291
Дибутилфталат	56,4	12,7	71,5	38,3	79,8	318
ОПСБ	66,3	18,0	76,8	37,8	87,4	283
Реагент ВС-1	64,7	16,9	77,4	38,3	87,1	296
Побочный продукт производства масляного альдегида	62,0	15,5	76,4	38,6	85,3	306
КЭТГОЛ	66,1	17,5	77,8	37,9	87,8	294
КОБС	66,7	17,8	78,5	38,0	88,4	294
Антрацитовый шлам						
Побочный продукт производства полиглицидола	60,0	11,0	60,1	30,0	76,3	328
Масло ПОД	66,4	11,6	67,9	30,2	84,1	389
Синтанол БВ	60,4	10,9	61,0	30,7	77,7	338
СФК	66,6	11,7	69,2	30,9	85,1	394
Дибутилфталат	67,1	12,0	67,8	30,4	84,8	379
Лапрол 1601	60,2	11,5	59,7	31,7	78,0	312
ОПСБ	68,1	11,9	70,1	30,5	86,3	401
Оксаль Т-66	69,2	12,3	70,7	30,3	87,0	398
Метилизобутилкетон	69,1	12,7	71,0	30,7	87,0	386
Метилизобутилкарбинол	74,4	13,4	79,2	30,0	92,0	440
Реагент ВС-1	70,8	12,3	75,9	30,9	89,9	437
Побочный продукт производства масляного альдегида	73,7	13,5	77,6	30,4	91,6	424
КЭТГОЛ	73,7	13,1	81,7	31,1	92,6	460

Из представленных в табл. 2 и 3 данных видно, что наибольшей флотационной активностью, которая является наиболее надежным показателем эффективности реагента, обладают следующие реагенты: побочный продукт производства масляного альдегида, КЭТГОЛ, реагент ВС-1, КОБС. Особенностью перечисленных реагентов является высокая поверхностная активность и умеренная пенообразующая способность. Практически все исследованные продукты, имеющие более высокие по сравнению с оксаль Т-66 значения флотационной активности (№ 6-8, 12-15), отличаются и более высоким значением поверхностной активности, а пенообразующая способность их не превышает ее значения у Т-66 и принятого за эталон МИБК.

Реагенты-вспениватели, имеющие одновременно относительно высокие значения и поверхностной активности и пенообразующей способности (Синтанол БВ и Лапрол 1601) проявляют низкую флотационную активность. Эти реа-

генты обладают высокой вспенивающей способностью, т.к. объем двухфазной пены по сравнению с другими исследованными веществами больше в 2-20 раз, а трехфазной – только на 30-40%. По сравнению с эталоном МИБК объем двухфазной пены выше в 5,8 раз, а поверхностная активность – в 1,7 раза. Указанные реагенты, по-видимому, недостаточно адсорбируются на поверхности угля, чем и объясняется их низкая флотационная активность. При этом поверхностная активность этих реагентов в 3,3-3,9 раза ниже, чем у реагента КОБС.

С точки зрения физико-химических свойств наиболее эффективные реагенты вспениватели должны обладать достаточно высокой поверхностной активностью (не менее 0,005 Дж·м/кг) и оптимальной пенообразующей способностью. Полученные результаты находятся в согласии с литературными данными. Авторами работы [1] отмечалось, что в ряде случаев отсутствует однозначная прямая зависимость между пенообразующими и флотационными свойствами соединений.

Выводы и направления дальнейших исследований. Таким образом, результаты исследований широкого ассортимента кислородсодержащих гетерополярных реагентов, принадлежащих к различным классам соединений, показали, что их флотационная активность существенно зависит как от состава полярной группы, так и от строения углеводородного радикала. Реагенты, относящиеся к разным классам соединений, могут обладать близкой флотоактивностью и наоборот, имея одну и ту же функциональную группу, показывать разную флотоактивность. Высокую флотоактивность проявляют реагенты с изостроением радикала и содержащие ненасыщенные углеводороды. Наиболее перспективными следует считать вспениватели, содержащие в своем составе вторичные одноатомные спирты, простые моноэфиры или их сочетания.

Следует подчеркнуть, что эффективность применения указанных классов вспенивателей зависит от свойств поверхности флотируемой твердой фазы. При флотации антрацитовых шламов более высокую флотоактивность проявляют вспениватели, содержащие вторичные одноатомные спирты. В случае флотации малометаморфизованных газовых углей высокую флотационную активность обеспечивает применение эфирсодержащих вспенивателей.

Физико-химические свойства наиболее эффективных реагентов указанных классов должны обеспечивать поверхностную активность не менее 0,005 Дж·м/кг и умеренную пенообразующую способность: по отношению к газовым углям не более 20% отн., по отношению к антрацитам не более 30% отн.

Дальнейшие исследования могут быть направлены на подбор сочетаний реагентов и способов их подачи с учетом специфических свойств не только реагентов, но и флотируемой твердой фазы, особенно для такого сложного объекта как окисленные угольные шламы.

Список литературы

1. Власова Н.С., Классен В.И., Плаксин И.Н. Исследование действия реагентов при флотации каменных углей. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. –81 с.
2. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотационные методы обогащения – М.: Недра,

Флотація

1981. – 304 с.

3. Гарковенко Е.Е., Назимко Е.И., Самойлов А.И., Папушин Ю.Л. Особенности флотации и обезвоживания тонкодисперсных углесодержащих материалов. – Донецк: НОРД-ПРЕСС, 2002. – 266 с.

4. Смирнов В.О., Білецький В.С. Флотаційні методи збагачення корисних копалин. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2010. – 492 с.

5. Саранчук В.И., Аровин И.А., Галушко Л.Я. Флотирование углей реагентами из продуктов коксохимии. – Донецьк: Східний видавничий дім, Кальміус, 2006. – 192 с.

6. Пилов П.И., Анисимов Н.Т. Флотационный процесс, перспективы развития технологии и техники в угольной промышленности // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2003. – Вып. 18(59). – С. 93-95.

7. Васько И.П., Морозов О.А. Эффективный реагент-вспениватель для флотации углей // Кокс и химия. – 1991. – № 2. – С. 8-10.

8. Madigan D.C. Notes on the testing of Flotation frothers // AMDEZ Bull. – 1972. – № 13. – P. 41-50.

9. Практикум по коллоидной химии: Учеб. Пособие для хим.-технол. спец. Вузов / В.И. Баранова, Е.Е. Бибик, Н.М. Кожевникова и др.; под ред. И.С. Лаврова. – М.: Высш. шк., 1983. – 216 с.

© Федосеева С.О., Морозов О.А., 2012

*Надійшла до редколегії 21.04.2012 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. О.Д. Полуляхом*