

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ФЛОТАЦИЮ УГЛЕЙ НИЗКОЙ СТАДИИ МЕТАМОРФИЗМА

Муллина Э. Р., Чупрова Л. В., Мишурина О. А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова», Магнитогорск, Россия (455000, Магнитогорск, пр. Ленина, 38), e-mail lvch67@mail.ru

Статья посвящена разработке селективных реагентных режимов флотации углей низкой стадии метаморфизма Кузнецкого и Донецкого угольных бассейнов на основе изучения влияния органических и неорганических соединений на физико-химические и флотационные свойства этих углей. Показано, что присутствие в исследуемых газовых углях минеральных примесей и кислородсодержащих групп, а также наличие микротрещин и крупных пор обуславливает значительную энергетическую ненасыщенность их поверхности. Исследовано влияние строения сложных эфиров на их адсорбционные и флотационные показатели. Установлено, что использование сложных эфиров изомерного строения позволяет повысить качество угольных концентратов. Показано, что модифицирование угольной поверхности неорганическими серосодержащими солями позволяет уменьшить количество пиритсодержащих примесей в угольных концентратах.

Ключевые слова: энергетическая ненасыщенность, гидрофобизация, гидрофилизация, флотационная активность, селективность флотации.

INFLUENCE OF ORGANIC AND IN ORGANIC COMPOUNDS ON FLOTATION OF LOW COAL RANK

Mullina E. R., Chuprova L. V., Mishurina O. A.

Federal state budget educational institution of higher professional education "Magnitogorsk state technical university named after G. I. Nosov", Magnitogorsk, Russia (38, Lenin Avenue, Magnitogorsk), e-mail: lvch67@mail.ru

The article deals with the development of selective reagent modes of flotation of low coal ranks of Kuznetsk and Donets Basins on the basis of the influence of organic and inorganic compounds on physicochemical and flotation properties of these coals. It was proved that the presence of mineral impurities and oxygen containing compounds in the gas coals in question as well as the presence of microcracks and large voids cause energy unsaturation of their surfaces. The authors studied the influence of compound ethers structure on their adsorption and flotation characteristics. It was found that application of compound ethers of isomeric structure improves the quality of coal concentrates. It was also proved that coal surface modifying with inorganic sulphur-containing salines makes it possible to reduce the content of pyritic impurities in coal concentrates.

Key words: energy unsaturation, hydrophobization, hydrophilization, flotation activity, flotation selectivity.

Введение

В настоящее время особое внимание на углеперерабатывающих предприятиях уделяется повышению качества угольной продукции, что обусловлено вовлечением в переработку высокзолых, высокосернистых и низкометаморфизованных углей, а также ужесточением требований к защите окружающей среды. В связи с этим разработка селективных реагентных режимов флотации углей низкой стадии метаморфизма, позволяющих улучшить качество угольных концентратов за счёт уменьшения массовой доли золы и серы является актуальной задачей.

Физико-химические свойства углей как объекта флотации

Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что газовые угли Кузнецкого и Донецкого бассейнов отличаются большим разнообразием структурных

элементов: наличием прожилок различной формы, микротрещин плоскостного характера, разнообразных включений и пор.

Исследование вещественно-петрографического состава кузнецких и донецких газовых углей свидетельствует о наличии комплекса минеральных примесей различной природы, основную часть которого составляет глинистое вещество (~21 %), карбонаты, кварц и сульфиды железа (пирит, марказит). Причем донецкие газовые угли характеризуются наличием большего количества серы.

Изучение химического состава углей показало наличие в них оксидов щелочных, щелочноземельных и амфотерных металлов, неметаллов, а также широкого спектра редких и рассеянных элементов.

Анализ ИК – спектров исследуемых углей подтверждает наличие на угольной поверхности значительного количества “активного” кислорода в виде гидроксильных групп и карбонильных групп. Причем ИК – спектр кузнецких углей характеризуется более интенсивными полосами поглощения по сравнению с донецкими углями, что согласуется с данными химического анализа о более высоком содержании кислорода в кузнецких углях.

Для оценки смачиваемости поверхности кузнецких и донецких углей были определены тепловые эффекты смачивания, которые составили 13,51 кДж/г и 12,35 кДж/г соответственно. Высокая скорость и интенсивность взаимодействия угольной поверхности с молекулами воды обуславливают очень низкую естественную флотуруемость кузнецких и донецких газовых углей: выход концентрата составляет всего лишь 3,11 % и 3,32 %.

Энергетическая ненасыщенность поверхности исследуемых углей, обусловленная наличием микротрещин, крупных пор, кислородсодержащих групп и минеральных примесей, в значительной степени предопределяет характер взаимодействия углей с различными реагентами при флотации.

Исследование физико-химических и флотационных свойств сложных эфиров

Анализ исследований по флотации углей показывает, что наиболее флотоактивными по отношению к энергоненасыщенной поверхности газовых углей являются гетерополярные органические соединения. В связи с этим представляется целесообразным изучение применения сложных эфиров линейного строения в качестве реагентов-модификаторов.

Повышенная адсорбционная активность сложных эфиров обусловлена энергетическим состоянием их молекул, которое характеризуется неравномерным распределением электронной плотности за счет ее смещения к атомам кислорода, что создает возможность закрепления сложных эфиров на поверхности углей за счет специфического взаимодействия. Вместе с тем их молекулы сохраняют способность и к неспецифическому взаимодействию за счет углеводородных радикалов.

Наличие изомерии в структуре сложных эфиров способствует увеличению специфической компоненты межмолекулярного взаимодействия их молекул с угольными частицами вследствие смещения электронной плотности +I-типа от метильных групп к углеродным атомам главной цепи. Данное обстоятельство создаёт возможность специфического закрепления энергетически активного водорода на отрицательных сорбционных центрах угольной поверхности. В то же время наличие радикалов в углеводородной цепи молекул приводит к уменьшению неспецифической компоненты взаимодействия при их адсорбции на поверхности углей.

Исследование адсорбционной способности сложных эфиров нормального и изомерного строения показало, что величина адсорбции возрастает с увеличением длины углеводородного радикала нормального строения и уменьшается для изомерных эфиров с тем же числом углеродных атомов (рис. 1). Это обусловлено влиянием структурного фактора, так как энергия неспецифического взаимодействия зависит от расстояния между поверхностью адсорбента и силовыми центрами звеньев адсорбированной молекулы. Экспериментально полученные изотермы адсорбции имеют характерную выпуклую форму, свидетельствующую о локализованной физической адсорбции, и описываются уравнением М. М. Дубинина и Л. В. Радужкевича.

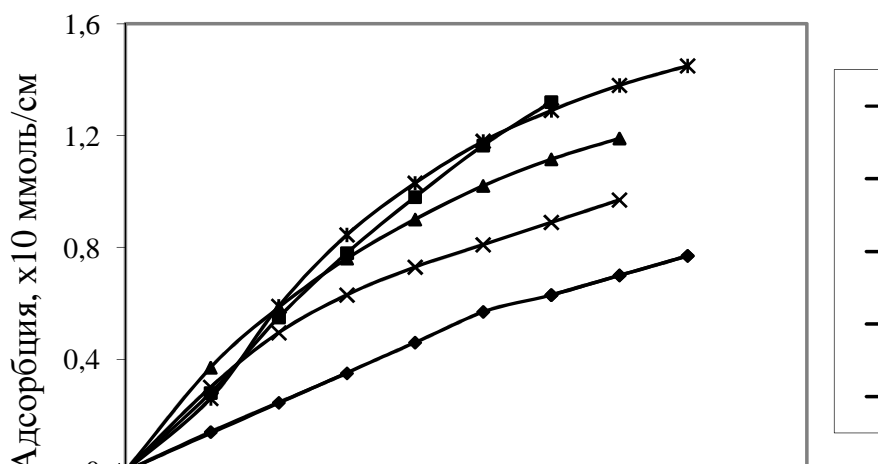


Рис. 1. Изотермы адсорбции сложных эфиров: 1-бутилформиат; 2- бутилбутират; 3-изобутилбутират; 4-изобутилизобутират; 5-изоамилизобутират

Анализ термодинамических характеристик адсорбции газовыми углями исследуемых соединений, протекающей в условиях изотермического хроматографирования, показывает, что абсолютные значения ΔH увеличиваются от молекул сложных эфиров с разветвленной цепью к молекулам с прямой углеводородной цепью, что подтверждает некоторое уменьшение дисперсионных сил межмолекулярного взаимодействия сложных эфиров изомерного строения с угольной поверхностью [3].

Значительная сорбционная активность сложных эфиров по отношению к поверхности газовых углей подтверждается и данными измерения электрокинетического потенциала (ξ). Установлено, что для всех сложных эфиров наблюдается падение абсолютных значений ξ -потенциала, при этом максимальное изменение ξ -потенциала ($\Delta\xi_{\max}$) наблюдается при использовании изоамилизобутирата и составляет 14,96 мВ для кузнецких и 10,98 мВ для донецких углей.

Изучение гидрофобизирующих свойств сложных эфиров свидетельствует о наличии более сильного гидрофобизационного эффекта у сложных эфиров изомерного строения, что обусловлено, вероятно, разветвлённостью углеводородных цепей их молекул, способствующей более значительному нарушению ориентированности гидратных слоёв на поверхности углей.

Исследуемые соединения обладают также пенообразующей способностью, что обусловлено их гетерополярным строением, а именно наличием в их структуре гидрофильной функциональной группы и гидрофобного углеводородного радикала. При этом максимальная высота столба пены $h_{\max} = 187$ мм при концентрации $C = 140$ мг/л достигается при использовании изоамилизобутирата.

Сравнительный анализ флотационных свойств сложных эфиров нормального и изомерного строения показывает, что с увеличением числа углеродных атомов до 8–9 наблюдается резкий рост флотационной активности. При этом наиболее высокий выход концентрата 73,11 % (кузнецкий уголь) и 68,39 % (донецкий уголь) достигается при использовании изоамилизобутирата при расходе 1,0 кг/т (рис. 2).

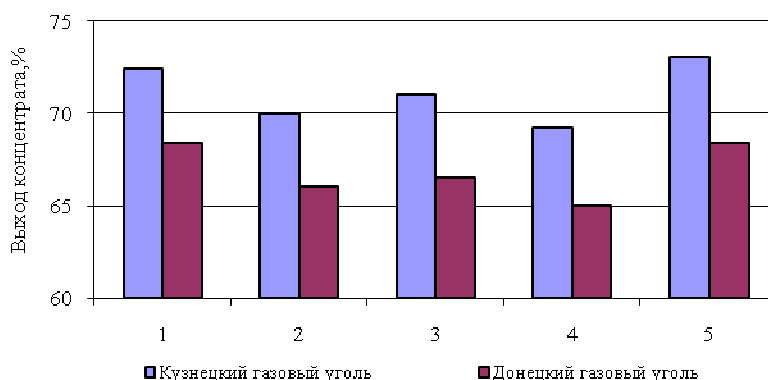


Рис. 2. Сравнительные результаты флотационной активности сложных эфиров при расходе 1,0 кг/т по отношению к газовым углям: 1-бутилбутират; 2-бутилизобутират; 3-изобутилбутират; 4-изобутилизобутират; 5-изоамилизобутират

Однако индивидуальное использование сложных эфиров в качестве флотационных реагентов является недостаточно эффективным и в то же время довольно дорогостоящим, поэтому представляется целесообразным их совместное применение с реагентом ВКП (табл. 1).

Таблица 1

Результаты флотации газовых углей при совместном использовании сложных эфиров и реагента ВКП

Реагенты	Выход концентрата, %	Зольность, %			Извлечение, %	
		концентрата	отходов	исходного	горюч. массы в концентрат	минер. вещества в отходы
Кузнецкие газовые угли						
ВКП	81,36	9,11	54,34	17,54	89,68	57,75
Бутилбутират+ВКП	83,43	9,25	59,39	17,58	91,86	56,10
Изобутилизобутират+ВКП	83,29	8,62	62,30	17,59	92,36	59,18
Изоамилизобутират+ВКП	84,51	7,51	71,81	17,47	94,71	63,67
Донецкие газовые угли						
ВКП	77,38	8,02	66,82	21,32	90,46	70,89
Бутилбутират+ВКП	79,27	8,21	71,60	21,35	92,51	69,52
Изобутилизобутират+ВКП	79,13	7,68	73,13	21,34	92,87	71,52
Изоамилизобутират+ВКП	80,17	6,54	80,97	21,30	95,21	75,38

Примечание: при индивидуальном использовании расход реагента ВКП составил 0,990 кг/т; при совместном использовании расход реагента ВКП – 0,790 кг/т, сложных эфиров 0,200 кг/т.

Анализ данных таблицы 1 показывает, что использование сложных эфиров изомерного строения позволяет повысить селективность флотации газовых углей, при этом наиболее эффективным является изоамилизобутират, использование которого совместно с ВКП позволяет повысить выход концентрата на 3,15 % (кузнецкий уголь) и 2,79 % (донецкий уголь) и снизить зольность концентрата на 1,60 % и 1,45 % по сравнению с индивидуальным использованием реагента ВКП [1].

Модифицирование поверхности газовых углей неорганическими серосодержащими солями

Исследования последних лет свидетельствуют о целесообразности модифицирования энергетически ненасыщенной поверхности углей неорганическими солями для повышения

селективности флотации [5]. В связи с этим было изучено влияние сульфатов алюминия, железа и магния на физико-химические и флотационные свойства газовых углей.

Изучение адсорбции данных солей на поверхности кузнецких и донецких газовых углей атомно-абсорбционным спектральным анализом показывает, что по увеличению адсорбционной способности соли располагаются в следующий ряд: $MgSO_4 < Al_2(SO_4)_3 < Fe_2(SO_4)_3$. Это свидетельствует о том, что на величину адсорбции солей на угольной поверхности существенное влияние оказывает природа катионов, а именно величина заряда и ионного радиуса, увеличение которых приводит к усилению электростатического взаимодействия между катионами сульфатов и «активным» кислородом угольной поверхности.

Измерение величины электрокинетического потенциала свидетельствует о высокой сорбционной активности изучаемых сульфатов, приводящей к снижению абсолютных значений ξ - потенциала на поверхности частиц в водоугольных дисперсиях кузнецких и донецких газовых углей даже при незначительных концентрациях исследуемых солей (рис 3). Падение ξ - потенциала, свидетельствующее об уменьшении отрицательного заряда угольных частиц, позволяет сделать вывод о преимущественной адсорбции катионов солей.

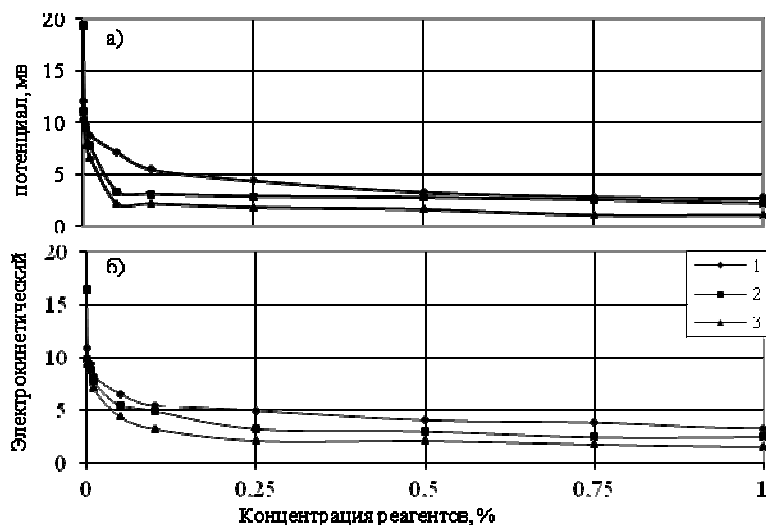


Рис. 3. Влияние концентрации неорганических солей на изменение электрокинетического потенциала водоугольных дисперсий кузнецких (а) и донецких (б) газовых углей: 1-сульфат магния; 2-сульфат алюминия; 3-сульфат железа

При исследовании действия сульфатов алюминия, железа и магния в качестве реагентов – модификаторов на флотацию газовых углей установлено, что наиболее высокие результаты достигаются при расходе солей 0,200 кг/т [2]. Анализ качественно-количественных показателей флотации газовых углей показывает, что применение в качестве

реагентов-модификаторов сульфатов алюминия, железа и магния позволяет улучшить технологические показатели процесса (табл. 2).

Таблица 2

Результаты флотации кузнецких и донецких газовых углей реагентом ВКП
с применением неорганических реагентов-модификаторов

Реагенты	Выход концентрата, %	Зольность, %		Извлечение горючей массы в концентрат, %	Извлечение в отходы, %		
		концентрата	отходов		минер. вещества	общей серы	пиритной серы
Кузнецкие газовые угли							
ВКП	81,36	9,11	54,34	89,68	57,75	19,57	29,72
MgSO ₄ +ВКП	83,21	8,67	61,56	92,17	58,89	27,09	39,98
Al ₂ (SO ₄) ₃ +ВКП	83,39	8,83	61,45	92,23	58,09	20,96	30,74
Fe ₂ (SO ₄) ₃ +ВКП	83,87	8,59	64,32	93,02	59,01	23,93	36,04
Донецкие газовые угли							
ВКП	77,38	8,02	66,82	90,46	70,89	24,72	35,49
MgSO ₄ +ВКП	78,97	7,73	72,45	92,63	71,40	32,61	46,98
Al ₂ (SO ₄) ₃ +ВКП	79,16	7,83	72,61	92,74	70,94	25,28	36,41
Fe ₂ (SO ₄) ₃ +ВКП	79,57	7,62	74,83	93,46	71,61	29,62	43,27

Анализ результатов табл. 2 показывает, что применение указанных солей позволяет повысить извлечение серы в отходы флотации. Данное обстоятельство вызвано повышением гидратированности поверхности пиритсодержащих примесей за счет образования водородных связей между координированными молекулами воды гидроксоаквакомплексов катионов исследуемых солей и молекулами воды жидкой фазы пульпы, что обеспечивает депрессию пиритсодержащих примесей углей при флотации [4].

Заключение

Проведенные исследования позволили установить, что поверхность газовых углей Кузнецкого и Донецкого бассейнов характеризуется значительной энергетической ненасыщенностью, обусловленной наличием микротрещин, крупных пор, минеральных примесей и кислородсодержащих групп.

На основании изучения влияния сложных эфиров линейного строения и неорганических серосодержащих солей на физико-химические и флотационные свойства газовых углей разработаны селективные реагентные режимы флотации, позволяющие

улучшить качество угольных концентратов и повысить технико-экономические показатели процесса обогащения.

Список литературы

1. Аглямова Э. Р., Савинчук Л. Г. Способ флотации угля // Патент РФ № 2165799. – 2001. – БИПМ. – № 12. – С. 382.
2. Муллина Э. Р., Медяник Н. Л., Орехова Н. Н. Влияние неорганических серосодержащих солей на флотацию газовых углей // Вестник МГТУ. – 2003. – № 3. – С. 69–72.
3. Муллина Э. Р., Мишурина О. А., Чупрова Л. В. Исследование зависимости адсорбционных свойств сложных эфиров от химического строения углеводородного радикала // Химия. Технология. Качество. Состояние, проблемы и перспективы развития: сборник материалов междузаочной научно-технической конференции (22 мая 2012). – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова, 2012. – С. 41–45.
4. 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: материалы 22 международной заочной научно-практической конференции (г. Новосибирск, 11 июня 2013 г.). – изд. НП «СибАК», 2013 г. – С. 64-69.
5. Хан Г. А., Габриелова Л. И., Власова Н. С. Флотационные реагенты и их применение. – М.: Недра, 1986. – 271 с.

Рецензенты:

Бигеев Вахит Абдрашитович, доктор технических наук, профессор ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова», г. Магнитогорск.

Стеблянко Валерий Леонтьевич, доктор технических наук, профессор ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова», г. Магнитогорск.