

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЛИНЕЙНОГО СТРОЕНИЯ НА ФЛОТАЦИЮ ГАЗОВЫХ УГЛЕЙ

Муллина Э.Р.¹, Мишурина О.А.¹, Чупрова Л.В.¹, Ершова О.В.¹

¹ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия (455000, Магнитогорск, пр. Ленина, 38), e-mail lvch67@mail.ru

Статья посвящена исследованию влияния сложных эфиров линейного строения на физико-химические и флотационные свойства углей низкой стадии метаморфизма Кузнецкого и Донецкого угольных бассейнов. Установлено, что энергетическая ненасыщенность угольной поверхности обусловлена наличием микротрещин и широких пор, присутствием в исследуемых газовых углях минеральных примесей различной природы, а также целого комплекса разнообразных химических элементов, соединений и функциональных групп. Исследовано влияние строения сложных эфиров на их адсорбционные и флотационные показатели. Установлено, что величина адсорбции возрастает с удлинением углеводородного радикала нормального строения и уменьшается для изомерных эфиров с тем же числом углеродных атомов. Показано, что наличие изомерии в структуре сложных эфиров позволяет повысить селективность флотационного обогащения углей.

Ключевые слова: петрографические компоненты, энергетическая ненасыщенность, селективность флотации, специфическое и неспецифическое взаимодействие, гидрофобизация, флотационная активность, адсорбция.

RESEARCH OF INFLUENCE OF ESTERS OF THE LINEAR STRUCTURES ON FLOTATION OF GAS COALS

Mullina E.R.¹, Mishurina O.A.¹, Chuprova L.V.¹, Ershova O.V.¹

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia (38 Lenin Avenue, Magnitogorsk, 455000), e-mail: lvch67@mail.ru

Article is devoted to research of influence of esters of a linear structure on physical and chemical and floatation properties of coals of a low stage of a metamorphism of Kuznetsk and Donetsk coal basins. It is established that power nonsaturation of a coal surface is caused by existence of microcracks and a wide time, presence at the studied gas coals of mineral impurity of various nature and also the whole complex of various chemical elements, connections and functional groups. Influence of a structure of esters on their adsorptive and floatation indicators is investigated. It is established that the size of adsorption increases with lengthening of the hydrocarbonic radical of a normal structure and decreases for isomerous air with the same number of carbon atoms. It is shown that existence of an isomerism in structure of esters allows to increase selectivity of floatation enrichment of coals.

Keywords: petrographic components, power nonsaturation, selectivity of floatation, specific and nonspecific interaction, gidrofobization, floatation activity, adsorption.

Огромные запасы угля, а также их относительная доступность, с одной стороны, и ограниченность запасов и неравномерность географического распределения ресурсов нефти и природного газа – с другой, определили в настоящий момент бурное развитие угольной промышленности в мире. Так, утвержденная правительством РФ «Долгосрочная программа развития угольной отрасли на период до 2030 г.» предусматривает увеличение объемов добычи угля [5]. Однако, интенсификация процессов подземной выемки существенно ухудшила качество рядового угля: уменьшилась теплота сгорания, увеличилась зольность, влажность и содержание серы в углях. В связи с этим основным направлением развития производственного потенциала угольных бассейнов может стать интенсификация процесса обогащения. В мировой практике на сегодняшний день единственным эффективным

способом обогащения тонких угольных шламов крупностью до «нуля» остается пенная флотация [2, 6, 8]. Разработка селективных реагентных режимов флотации углей низкой стадии метаморфизма, позволяющих улучшить качество угольных концентратов за счёт уменьшения массовой доли золы и серы в настоящее время является одной из самых актуальных задач, стоящих перед углеобогащением.

Исследование проводилось с целью изучения влияния строения сложных эфиров на физико-химические и флотационные свойства газовых углей Кузнецкого и Донецкого угольных бассейнов.

Объектами исследования являются низкометаморфизованные угли Кузнецкого бассейна шахты им. Кирова марки «Г» и Донецкого бассейна шахты Октябрьская марки «Г».

Методики эксперимента. Проведены исследования физико-химических и флотационных свойств кузнецких и донецких газовых углей с использованием петрографического анализа, инфракрасной спектроскопии, газовой адсорбционной хроматографии, просвечивающей электронной микроскопии, калориметрического метода определения теплоты смачивания, электрофоретического метода определения электрокинетического потенциала, флотационных опытов на лабораторных флотомашинах.

Результаты и их обсуждение

Исследование структурных характеристик посредством электронной микроскопии показало, что газовые угли Кузнецкого и Донецкого бассейнов отличаются большим разнообразием структурных элементов: наличием прожилок различной формы, микротрещин плоскостного характера, разнообразных включений и пор. В исследуемых углях преобладают широкие поры $(50-400) \cdot 10^{-10}$ м, что подтверждается данными изучения адсорбции различных органических веществ на углях.

Петрографический анализ исследуемых углей позволил обнаружить следующие микрокомпоненты: витринит, фюзенит, семивитринит, семифюзенит, микринит, склеротинит, кутенит, споринит и резинит. Главной петрографической составляющей исследуемых углей является витринит, в значительно меньшем количестве присутствуют семивитринит, а также фюзинит и лейптинит. Количественные соотношения между микрокомпонентами в кузнецких и донецких углях несколько различаются. Так, содержание витринита в кузнецких углях несколько выше, чем в донецких (85 и 78% соответственно), содержание же фюзенита и минеральных веществ, наоборот выше в донецких углях. Помимо этого, установлено наличие минеральных примесей различной природы, основную часть которых составляет глинистое вещество, карбонаты, кварц и сульфиды железа (пирит, марказит).

Химический анализ золы исследуемых углей показал присутствие оксидов щелочных, щелочноземельных и амфотерных металлов, неметаллов, а также широкого спектра редких и рассеянных элементов.

Присутствие в исследуемых углях целого комплекса разнообразных химических элементов, соединений и функциональных групп подтверждается данными ИК – спектроскопии. Присутствие в углях минеральных примесей отражается в ИК – спектрах наличием полос поглощения при 3690, 3620, 1080, 1020, 1000, 900, 520, и 470 см⁻¹. Помимо этого установлено, что преобладающими кислородсодержащими группами в исследуемых углях являются гидроксильные. Карбонильные группы в углях присутствуют главным образом в виде хиноидных группировок, карбоксильные группы в свободных и солеобразующих формах.

Значительная энергетическая ненасыщенность поверхности кузнецких и донецких углей отражается и в значениях тепловых эффектов смачивания, которые составили 13,51 кДж/г и 12,35 кДж/г соответственно.

Интенсивное взаимодействие угольной поверхности с молекулами воды обуславливают очень низкую естественную флотирруемость кузнецких и донецких газовых углей: выход концентрата составляет 3,11% и 3,32%.

Таким образом, проведенные исследования по изучению состава и строения кузнецких и донецких газовых углей свидетельствуют о значительной химической и энергетической неоднородности угольной поверхности, что предопределяет механизм их взаимодействия с флотационными реагентами.

Данные флотационных исследований показывают, что наиболее флотоактивными по отношению к газовым углям являются гетерополярные органические соединения. В связи с этим представляется целесообразным изучение влияния сложных эфиров линейного строения на процесс флотации кузнецких и донецких газовых углей.

Анализ результатов флотации кузнецких и донецких газовых углей реагентом ВКП с применением сложных эфиров линейного строения в качестве реагентов-модификаторов свидетельствует о повышении качественно-количественных показателей по сравнению с индивидуальным использованием реагента ВКП. При этом наиболее эффективным является применение сложных эфиров при расходе 0,200 кг/т, которое позволяет повысить выход концентрата в среднем на 3 % и снизить его зольность на 1,5 % [3].

Следует отметить, что использование сложных эфиров нормального строения позволяет значительно увеличить выход концентрата, нежели использование сложных эфиров изомерного строения с тем же числом углеродных атомов. Однако наличие изомерии в структуре молекул сложных эфиров повышает качество концентрата, что, по-видимому,

обусловлено уменьшением доли неизбирательных дисперсионных сил при взаимодействии данных реагентов с угольной поверхностью. В связи с этим представляется необходимым более детальное изучение механизма взаимодействия сложных эфиров с угольной поверхностью.

Изучение индивидуальных флотационных свойств исследуемых сложных эфиров линейного строения по отношению к газовым углям проводилось в ходе флотационных экспериментов. Результаты флотации Кузнецких и Донецких газовых углей при расходе реагентов от 0,25 до 1,5 кг/т свидетельствуют о том, что газовые угли Кузнецкого и Донецкого бассейнов достаточно хорошо флотируются сложными эфирами (рис. 1, 2).

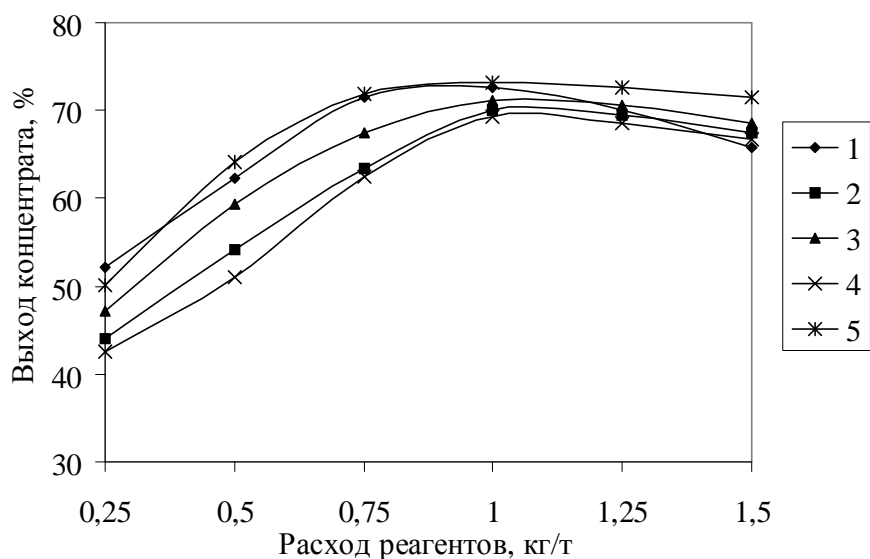


Рис. 1. Влияние концентрации сложных эфиров линейного строения на флотацию кузнецких газовых углей: 1 - бутилбутират, 2-бутилизобутират, 3-изобутилбутират, 4-изобутилизобутират, 5-изоамилизобутират

Следует отметить, что с увеличением молекул сложных эфиров на одну CH_2 - группу наблюдается увеличение флотационного эффекта. Это обстоятельство обусловлено тем, что увеличение углеродной цепи молекул гетерополярных реагентов приводит к возрастанию гидрофобизационного эффекта вследствие более значительной деструктуризации гидратных слоев в зоне их наибольшей устойчивости [4, 9].

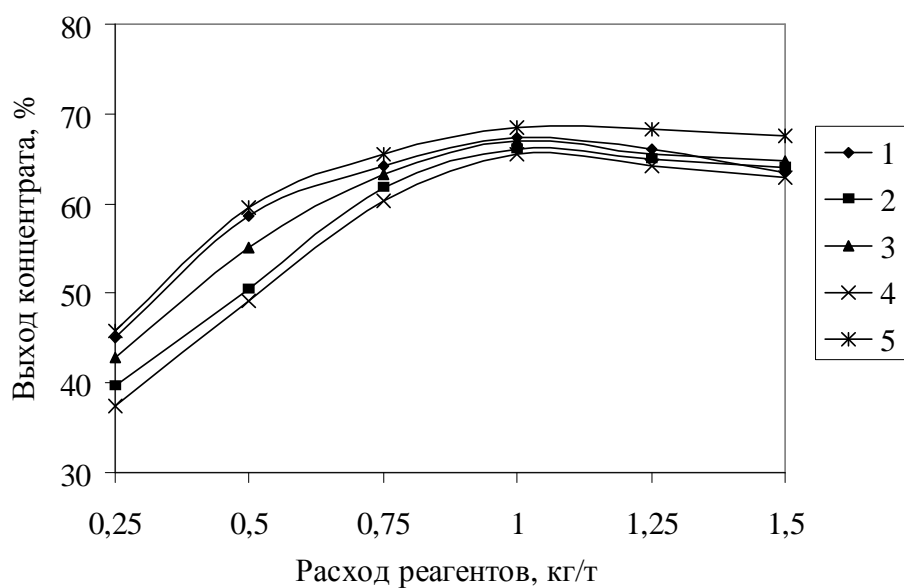


Рис. 2. Влияние концентрации сложных эфиров линейного строения на флотацию донецких газовых углей: 1 - бутилбутират, 2-бутилизобутират, 3-изобутилбутират, 4-изобутилизобутират, 5-изоамилизобутират

Кроме того, важно учесть и тот факт, что с удлинением молекулы на одну CH_2 -группу возрастает и величина адсорбции, при этом происходит уменьшение запаса свободной энергии угольной поверхности. Данное положение подтверждается анализом термодинамических параметров сорбционных процессов на угольной поверхности, который свидетельствует о том, что уменьшение энергии Гиббса угольной поверхности (от $-5,0$ до $-1,9$ кДж/моль) в результате закрепления реагентов тем сильнее, чем длиннее углеводородный радикал. Помимо этого, установлено, что величина адсорбции возрастает с увеличением длины углеводородного радикала нормального строения и уменьшается для изомерных эфиров с тем же числом углеродных атомов (рис. 3). Это обусловлено влиянием структурного фактора, так как энергия неспецифического взаимодействия зависит от расстояния между поверхностью адсорбента и силовыми центрами звеньев адсорбированной молекулы [7, 10].

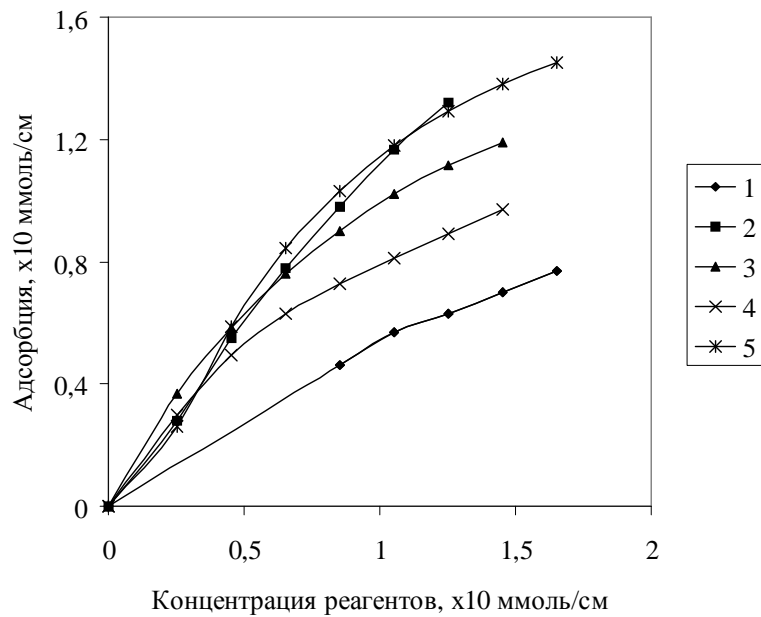


Рис. 3. Изотермы адсорбции сложных эфиров: 1-бутилформиат; 2- бутилбутират; 3-изобутилбутират; 4-изобутилизобутират; 5-изоамилизобутират

Полученные результаты подтверждаются данными измерения электрокинетического потенциала (ξ). Так, использование сложных эфиров изомерного строения дает более высокие значения $\Delta\xi_{\max}$ и при меньших концентрациях по сравнению со сложными эфирами нормального строения с тем же числом углеродных атомов. Так, например, использование бутилформиата для кузнецких газовых углей дает $\Delta\xi_{\max}$ 2,33 мВ при концентрации 50 мг/л, а при использовании изобутилформиата эта величина составляет 3,98 мВ при концентрации 30 мг/л, использование бутилбутирата позволяет достичь значения $\Delta\xi_{\max}$ 5,63 мВ при концентрации 30 мг/л, в то время как при использовании изобутилизобутирата величина $\Delta\xi_{\max}$ составляет 7,27 мВ при концентрации 10 мг/л. Это обстоятельство обусловлено тем, что для сжатия двойного электрического слоя молекулам реагента необходимо очень близко подойти к поверхности углей и в этом случае одним из решающих становится структурный фактор, так как наличие разветвленности углеводородной цепи позволяет молекулам реагента глубже внедриться в гидратную оболочку угольной частицы.

Изучение гидрофобизирующих свойств сложных эфиров свидетельствует о том, что сложные эфиры изомерного строения в большей степени снижают смачиваемость угольной поверхности нежели сложные эфиры нормального строения с тем же числом углеродных атомов. Например, при использовании изобутилизобутирата величина краевого угла смачивания возрастает в среднем на 11° , то при использовании бутилбутирата она увеличивается на $6,5^\circ$. Данное обстоятельство обусловлено, вероятно, тем фактом, что

разветвлённость углеводородных цепей их молекул способствует более значительному нарушению ориентированности гидратных слоёв на поверхности углей.

Анализ проведенных физико-химических исследований показывает, что механизм действия сложных эфиров обусловлен в первую очередь 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 [1].

Присутствие изомерии в структуре сложных эфиров способствует усилению специфического взаимодействия их молекул с угольной поверхностью вследствие смещения электронной плотности +I-типа от алкильных групп к углеродным атомам главной цепи. Наличие энергетически активного водорода в боковых структурах изомерных молекул способствует повышению избирательности их закрепления за счет снижения доли неспецифических сил взаимодействия, которые играют решающую роль при закреплении углеводородных радикалов нормального строения.

Таким образом, для повышения селективности флотации наиболее целесообразным является применение сложных эфиров линейного строения с изомерным строением углеводородной цепи.

Заключение

Проведенные исследования по изучению состава и строения кузнецких и донецких газовых углей показывают, что особенности микроструктуры, химический и структурно-групповой состав углей обуславливают значительную химическую и энергетическую неоднородность угольной поверхности.

Применение сложных эфиров линейного строения в качестве реагентов – модификаторов при флотации исследуемых углей позволяет повысить качественно-количественные показатели, что свидетельствует о целесообразности их использования при флотационном обогащении.

Изучение влияния сложных эфиров линейного строения на физико-химические и флотационные свойства исследуемых углей свидетельствуют о целесообразности их применения в качестве реагентов-модификаторов при флотационном обогащении.

Список литературы

1. Аглямова Э.Р. Повышение селективности флотации газовых углей с применением органических и неорганических соединений // диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Магнитогорск, 2002.
2. Аглямова Э.Р., Медяник Н.Л., Орехова Н.Н. Влияние неорганических серосодержащих солей на флотацию газовых углей // Вестник МГТУ. – 2003. - № 3. – С. 69-72.
3. Аглямова Э.Р., Савинчук Л.Г. Способ флотации угля // патент на изобретение RUS 2165799. 23.11.1999.
4. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотационные методы обогащения. – М.: Недра, 1981. – 304 с.
5. Долгосрочная программа развития угольной отрасли на период до 2030 года // Уголь. – 2012. - № 2. – С. 8-9.
6. 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.
7. 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.
8. Новак В.И., Козлов В.А. Обзор современных способов обогащения угольных шламов // ГИАБ. – 2012. - № 6. – С. 21-23.
9. Хан Г.А., Габриелова Л.И., Власова Н.С. Флотационные реагенты и их применение. – М.: Недра, 1986. – 271 с.
10. 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: 24.06.2015).

Рецензенты:

Бигеев В.А., д.т.н., профессор, директор института металлургии, машиностроения и металлообработки ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск,

Стеблянко В.Л., д.т.н., профессор ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск.