ISSN 2411-3336; e-ISSN 2541-9404

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА
Journal of Mining Institute
Сайт журнала: pmi.spmi.ru



Научная статья
УДК 622.765.4

Оценка собирательной активности физически сорбируемых реагентов на примере легкофлотируемого шлама коксующихся углей

С.А.КОНДРАТЬЕВ, Т.А.ХАМЗИНА✉
Институт горного дела им. Н.А.Чинакала СО РАН, Новосибирск, Россия

***Как цитировать эту статью*:** Кондратьев С.А., Хамзина Т.А. Оценка собирательной активности физически сорбируемых реагентов на примере легкофлотируемого шлама коксующихся углей // Записки Горного института. 2022. Т. 256. С. 549-559. DOI: 10.31897/PMI.2022.52

Аннотация. В статье приведен один из новых подходов к теоретической оценке собирательной способности реагентов. Исследовалась эффективность действия реагентов-собирателей различного химического состава, применяемых для флотации коксующихся углей. Дана сравнительная оценка флотационной активности керосина, соляного масла, термогазойля, КЭТГОЛ и ФЛОТЭК. Выполнен поиск критериев собирательной активности указанных реагентов-собирателей для флотации угольного шлама. Установлена корреляционная связь показателей флотации угольного шлама указанными реагентами с их физическими параметрами. Показано, что скорость растекания по поверхности воды может характеризовать флотационную активность реагентов. На основании зависимости собирательной активности реагента от скорости его растекания по границе раздела «газ – жидкость» и поверхностного давления могут быть определены основные подходы к определению структуры и состава молекул эффективного флотационного собирателя. Предложена новая концепция выполняемой физически сорбируемым собирателем функции в элементарном акте флотации и критерий флотационной активности реагентов, используемых в обогащении угольных шламов. Показано, что собиратель, используемый во флотации угля, дополнительно к гидрофобизации поверхности извлекаемых частиц должен сокращать время индукции и снимать кинетическое ограничение образованию флотационного агрегата.

***Ключевые слова*:** угольный шлам; флотация углей; керосин; соляровое масло; термогазойль; КЭТГОЛ; ФЛОТЭК; собирательная активность реагента

Благодарность. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00084.

Поступила: 17.03.2022 ***Принята: 20.06.2022*** ***Онлайн: 03.11.2022*** ***Опубликована: 03.11.2022***

Введение. В настоящее время в России угольный шлам коксующих углей перерабатывается флотационным методом обогащения на 25 углеобогатительных фабриках: в Кузбассе – 20 фабрик, в Республике Саха-Якутия – три, в Хабаровском крае – одна и в Республике Коми – одна.

Угольный шлам по своей природе является гидрофобным, тем не менее реагенты-собиратели в значительной степени определяют технико-экономические показатели процесса, повышая избирательность и скорость процесса. Для флотации угля применяются физически сорбируемые собиратели (ФСС). Принято считать, что основное назначение ФСС – дополнительная гидрофобизация поверхности угля.

В настоящее время нет достаточной ясности и общепринятых критериев, связывающих собирательную активность реагента с его химическими и физическими свойствами. Для выяснения механизма действия аполярных реагентов было проведено большое число исследований. Предполагалось установить определенную связь между выходом флотационного концентрата и свойствами химического соединения, такими как вязкость, летучесть, растворимость, молекулярная масса, диэлектрическая проницаемость и др. Накопленный экспериментальный материал не привел к однозначным выводам и определенному критерию собирательной активности. Цель работы – определение связи поверхностно-активных по отношению к границе раздела «газ – жидкость» свойств

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

реагентов-собирателей с их собирательной способностью, поиск критерия, связывающего флотационные свойства углеводородов с их физико-химическими характеристиками.

Методология. Аполярные реагенты представляют собой углеводородные жидкости, в молекулах которых дипольный момент мал или отсутствует. Наиболее распространенными представителями этих собирателей являются дизельное топливо ($C_{12}H_{24}$), додекан ($CH_3(CH_2)_{10}CH_3$) и керосин (смесь углеводородов) [1]. Особенность молекул аполярных реагентов заключается в неспособности к образованию химической связи с поверхностью угля и симметричном строении молекул. Эти особенности, в свою очередь, обусловливают свойства аполярных реагентов: крайне малую растворимость в воде, небольшую поверхностную активность, высокую гидрофобность. Особенностью неионогенных гетерополярных реагентов является значительная поверхностная активность по отношению к границе раздела «газ – жидкость». Они обладают дипольным моментом, но при этом сохраняют ограниченную растворимость в воде, например, нонилфенол (CH_3-$(CH_2)_8$-C_6H_4-OH), который является более эффективным собирателем, чем додекан [2].

Эффективны аполярные соединения с асимметричным строением молекул и дипольным моментом больше нуля. Аполярные соединения с симметричным строением (бензол, гептан, гексан, октан, декан, додекан и др.) не являются собирателями. К такому же выводу приходят авторы [3, 4]. Установлено, что при одинаковом расходе неионогенные собиратели, обладающие дипольным моментом, например, тетрагидрофурфурил, более эффективны, чем, например, додекан с симметричным строением молекулы. Поверхность угля состоит из гидрофобных участков и мест, содержащих функциональные группы: карбоксильные, карбонильные, фенольные и эфирные. Предложены два механизма взаимодействия реагента с минеральными частицами. Первый механизм взаимодействия собирателя с поверхностью угля обусловлен водородной связью между полярными группами реагента и окисленными функциональными группами на поверхности угля. Он аналогичен механизму гидрофобизации рудных минералов, но с меньшей энергией связи. Второй механизм возникает в результате вытеснения воды с гидрофобной поверхности угля и формирования связи между реагентом и поверхностью угля. Для алифатической цепи реагента это взаимодействие менее выражено, чем взаимодействие между ароматическими компонентами угольной поверхности и бензольным кольцом реагента. Например, как выше упоминалось, нонилбензол является более эффективным собирателем, чем додекан. Большая собирательная активность нонилбензола обусловлена более сильным взаимодействием бензольного кольца реагента с ароматическими центрами на поверхности угля. Это взаимодействие обусловлено сильными π-связями, действующими между ароматическими компонентами поверхности угля и бензольным кольцом реагента. У алифатической углеводородной цепи такая связь с поверхностью угля отсутствует. В тоже время, при одном и том же расходе собирателей, извлечение горючего вещества гетерополярным алифатическим реагентом с гидрофобным радикалом C_3H_7 значительно больше по сравнению с расходом реагента, содержащего бензольное кольцо C_6H_5. Такой же эффект в собирательной активности проявляется у собирателей с гидрофобными радикалами C_7H_{15} и C_3H_6-C_6H_5. Собирательная активность реагентов с функциональной группой тетрагидрофурфурила увеличивается с удлинением гидрофобного фрагмента и достигает максимального значения при длине цепи, соответствующей цепи олеата [3].

В статье [5] проведена сравнительная оценка собирательной активности углеводородов предельного (C_6-C_{12}), непредельного ряда (C_6-C_{14}), а также ароматических (C_6-C_{11}). Из указанных типов углеводородов ароматические соединения показали максимальный выход концентрата. Среди алифатических соединений больший выход концентрата наблюдался у непредельных углеводородов, их адсорбционная активность определяется двойной связью, представляющей собой сочетание σ и π-связей. Сравнение энергетических параметров двойной и одинарной связей показывает, что двойная связь значительно короче и прочнее одинарной связи. Однако энергия двойной связи меньше, чем энергия двух одинарных связей. Поэтому π-связи очень подвижны и легко поляризуются, что способствует увеличению энергии взаимодействия алкенов и аренов с функциональными группами на угольной поверхности [5]. В качестве основного параметра флотационной активности непредельных углеводородов предложена прочность закрепления собирателя на угольной поверхности. Следует отметить, что при флотации низкосортных углей оксиэтилированный

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

нонилфенол и оксиэтилированный додециловый эфир показали близкие по выходу концентрата и содержанию золы результаты [6].

Исследования показали, что при равной концентрации реагентов в воде $20 \cdot 10^{-2}$ моль/м^3 адсорбция олефинов на угле на 15 % превышает адсорбцию алканов и аренов. Несмотря на меньшую плотность сорбции, больший выход концентрата был установлен в случае применения ароматических соединений [5]. Эксперимент показал независимость выхода концентрата от плотности сорбции собирателя на угле.

В настоящее время сформировался единый взгляд на механизм действия аполярных и гетерополярных реагентов, основанный на термодинамическом подходе к элементарному акту флотации. Согласно такому подходу применяемые реагенты, аполярные и гетерополярные, необходимы для дополнительной гидрофобизации поверхности угольных шламов. Хорошо флотируемый уголь, не окисленный и не содержащий неорганические минеральные включения, удовлетворительно флотируется аполярными собирателями. Поверхность труднофлотируемого угля содержит гидрофильные функциональные группы: гидроксильные (–OH), карбоксильные (–COOH), карбонильные (> C = O) и метоксильные (–O-CH_3) [7-9]. Для низкосортных окисленных углей обязательно применение гетерополярных собирателей [10-12]. Извлечение низкосортного угля карбоновыми кислотами более чем в два раза превышает извлечение предельными углеводородами [7]. В [13] установлено, что биодизельное топливо, содержащее большое количество жирных кислот, является более эффективным собирателем в сравнении с традиционным дизельным топливом. Окисленное дизельное топливо повышает флотируемость низкосортного угля, поскольку кислородсодержащие функциональные группы на поверхности угля, такие как –OH, –COOH и –CO, могут сформировать связь с кислородсодержащими функциональными группами в окисленном дизельном топливе [14-17]. В [18] выполнялась флотация измельченного и окисленного угля додеканом и олеиновой кислотой. Экспериментально доказано преимущество применения сочетания собирателей – олеиновой кислоты и додекана для флотации окисленного угля. Полученный дроблением непосредственно перед экспериментом угольный шлам с большим эффектом может быть сфлотирован одним додеканом. Повышение плотности сорбции смеси, полученной при добавлении к дизельному топливу катионактивного *n*-октиламина, установлено в [19]. Таким образом, собиратели, содержащие функциональные группы, рассматриваются только с точки зрения повышения прочности закрепления неионогенного реагента и гидрофобности минеральной поверхности низкосортного угля. Кинетика взаимодействия частицы угля с пузырьком газа, функции, выполняемые реагентами в этом взаимодействии, авторами не рассмотриваются. Корреляционная связь между флотируемостью и контактным углом часто не выполняется, со временем индукции выполняется всегда.

Широкое применение получили полярные составляющие комбинированных собирателей КОБС, КЭТГОЛ, содержащие спирты C_4-C_{10}. Высокая флотационная активность спиртов объясняется структуризацией агрегатов воды, т.е. их упрочнением и выталкиванием гидрофобных угольных частиц с адсорбированным слоем тех же спиртов на поверхность воды [20, 21]. Вызывает сомнение, что гидрофобный радикал спирта, обращенный в окружающую воду, может ее структурировать, скорее можно предположить обратное явление. Пенообразователи ускоряют скорость флотации и положительно влияют на кинетику процесса [22]. Авторы связывают это явление с влиянием пенообразователей на размер пузырьков. Как известно, низкомолекулярные соединения, в том числе КОБС, КЭТГОЛ, имеют высокие кинетические характеристики по диффузии и растеканию по поверхности воды. Высокие показатели флотации с применением 2-этил гексанола связаны с его кинетическими характеристиками [23].

Аполярные и гетерополярные неионогенные собиратели закрепляются на угольной поверхности в форме микрокапель [1, 24]. Повышение гидрофобизации поверхности угля достигается двумя путями: увеличением дисперсности эмульсии с соответствующим ростом числа микрокапель и увеличением площади, покрываемой микрокаплей за счет ее растекания. Обе задачи решаются понижением поверхностного натяжения традиционного аполярного собирателя (дизельного топлива, додекана, керосина) добавками поверхностно-активных веществ. Понижение поверхностного натяжения приводит к увеличению контактного угла капли собирателя, т.е. его растеканию по

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

твердой поверхности. Небольшое увеличение покрытия поверхности угля более плоской каплей собирателя увеличит его гидрофобность. Изучена кинетика растекания капли аполярного реагента по поверхности угля. Исследователи видят основное назначение как традиционных собирателей, так и дополнительных поверхностно-активных соединений в увеличении гидрофобности поверхности углей. Таким образом, повышение показателей флотации с понижением поверхностного натяжения собирателя объясняется лучшей гидрофобизацией поверхности частиц угля.

В работе [25] утверждается, что наличие в комплексных реагентах аполярных соединений, имеющих большое сродство к ароматической массе средне- и высокометаморфизированных углей, а также способных в капельном, а не в молекулярном виде закрепляться на поверхности угля, повышает эффективность реагентов. Из этого утверждения следует необходимость: прочного закрепления аполярных соединений на поверхности угля, закрепления указанных реагентов в капельном, а не в молекулярном виде. Закрепление в капельном виде интенсифицирует использование реагентов, а закрепление по правилу уравнивания полярностей граничащих сред повышает избирательность извлечения.

В работе [26] для ряда смесей пенообразователей установлена связь поверхностной активности по отношению к границе раздела «газ – жидкость» с флотируемостью различных фракций угольного шлама. Испытывались три сочетания пенообразователей: спирт + кетоны, спирт + соединения с альдегидной группой и спирт + полигликолевый эфир. В качестве основного собирателя использовалось дизельное топливо. Установлено, что смесь пенообразователей, обладающая большей поверхностной активностью (спирт + полигликолевый эфир), показала больший выход угля и снижение зольности. Авторы не раскрывают причины синергетического эффекта, в частности от применения конкретной смеси. Не раскрывается влияние поверхностной активности на показатели флотации. Также экспериментально доказано получение более высоких показателей выхода концентрата и его качества в случае применения комбинированного собирателя с низким поверхностным натяжением в сравнении с дизельным топливом, имеющим сравнительно высокое поверхностное натяжение [24]. Возможность повышенной адсорбции смеси реагентов на угле путем снижения межфазного натяжения между собирателем и водой доказывается в [27].

В работе [7] отмечается важность выбора длины углеводородного радикала карбоновой кислоты. С увеличением числа атомов в углеводородном фрагменте выход горючего вещества первоначально увеличивается, а затем сокращается. Аналогичная зависимость установлена и во флотации рудных минералов. Этот эффект, согласно механизму работы ФСС, объясняется изменением скорости удаления прослойки жидкости, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа в момент образования флотационного агрегата [28]. Увеличение выхода концентрата с увеличением длины углеводородной цепи до 8-12 атомов углерода связано с увеличением сорбции минералом собирателя, обладающего большей активностью по отношению к границе раздела «газ – жидкость». В момент прорыва прослойки возникает поверхностное давление пленки собирателя, обусловливающее его растекание. Последующее сокращение выхода концентрата связано с малой скоростью растекания пленки длинноцепочечного (С >12) собирателя в результате действия сил когезии, препятствующих растеканию.

Работа [29] доказывает влияние пенообразователей на скорость перемещения линии смачивания по твердой поверхности. Изучалась кинетика образования периметра контакта трех сред различных агрегатных состояний в дистиллированной воде и растворах н-октанола и α-терпинеола. Установлен неожиданный факт – при малых концентрациях пенообразователя скорость перемещения периметра контакта увеличивалась в сравнении со скоростью его движения в дистиллированной воде. Увеличение концентрации пенообразователя приводило к замедлению скорости перемещения периметра контакта.

Общепринятый подход, заключающийся в гидрофобизации поверхности угля, не привел к пониманию механизма образования флотационного агрегата. Разработка критериев, связывающих собирательную активность реагента с его химическими и физическими свойствами, не может быть основана на термодинамическом подходе к образованию флотационного агрегата. Величина высвобождения свободной поверхностной энергии, характеризуемая контактным углом θ,

$$\Delta W = \sigma_{GL}(1-\cos\theta), \quad (1)$$

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

не является достаточным критерием закрепления минеральной частицы, так как не учитывает кинетику процесса.

Для поиска параметра, определяющего флотационную активность реагентов, был использован механизм работы ФСС. Согласно этому механизму назначение ФСС заключается в снятии кинетического ограничения образованию флотационного агрегата. Под кинетическим ограничением подразумевается прослойка жидкости, заключенная между объектами взаимодействия – угольной частицей и пузырьком газа. Природная гидрофобность угля, гидродинамика потоков в камере флотомашины позволяют объектам взаимодействия сблизиться на расстояние, при котором возможен локальный прорыв прослойки жидкости. Прорыв обусловлен неустойчивостью флотационной системы и сокращением ее свободной поверхностной энергии согласно (1). После локального прорыва прослойки с образованием мениска, соединяющего частицу с пузырьком, система «частица – пузырек – жидкость» приходит в устойчивое состояние.

Энергия на границах раздела сред трех агрегатных состояний и образовавшийся контактный угол мениска удовлетворяют уравнению Юнга. Однако протяженность периметра контакта трех агрегатных состояний недостаточна для устойчивого закрепления частицы угля на пузырьке. Необходимо расширение периметра контакта сред трех агрегатных состояний до требуемой для устойчивого закрепления величины.

Физически закрепившийся реагент нарушает термодинамическое равновесие в результате растекания по поверхности пузырька, захвата и удаления жидкости из прослойки [30]. Утончение прослойки приводит к уменьшению контактного угла, его величина не соответствует поверхностным энергиям граничащих сред, т.е. к нарушению уравнения Юнга. Нарушение термодинамического равновесия приводит к самопроизвольному расширению площади «сухого» пятна на поверхности частицы угля – возвращению к устойчивому состоянию. Согласно механизму работы ФСС, реагент, растекающийся по поверхности воды с большой скоростью, ускоряет удаление жидкости из прослойки, сокращает время индукции и имеет высокую флотационную активность. В связи с этим для поиска критерия флотационной активности реагента для флотации угольного шлама был использован механизм работы ФСС.

Аполярные и гетерополярные собиратели увеличивают крупность флотируемых частиц, но механизм увеличения крупности извлекаемых частиц остается спорным. Предполагается, что увеличение крупности может быть связано с изменением размеров пузырьков, стабильностью пены, эмульгирующими свойствами. Увеличение крупности извлекаемых частиц обусловлено локальным и кратковременным повышением поверхностного натяжения на границе раздела «газ – жидкость», примыкающей к минералу [31]. Повышение поверхностного натяжения наблюдается только в момент действия отрывающей силы. Сила капиллярного прилипания при отрыве увеличивается, а сила отрыва, обусловленная капиллярным давлением газа в пузырьке, сохраняется. Одновременно растет наступающий контактный угол, что также увеличивает силу капиллярного прилипания.

Другая точка зрения на увеличение крупности флотируемых частиц в результате действия аполярных реагентов изложена в работе [32]. Положительная роль аполярных и гетерополярных реагентов во флотации крупных фракций угля объясняется значительным снижением инерционных сил отрыва частиц угля от пузырьков воздуха в результате гашения амплитуды и снижения частоты поверхностных колебаний пузырьков. Гашение амплитуды поверхностных колебаний пузырька и вынужденных колебаний частиц на пузырьке объясняется возникновением градиента поверхностной концентрации собирателей на меняющих в турбулентном потоке форму пузырьках. Таким образом, крупность извлекаемых частиц увеличивается не за счет упрочнения контакта «частица – пузырек», а в результате уменьшения инерционных сил отрыва. Выполненные расчеты по определению максимального размера флотируемых частиц подтвердили адекватность предложенного механизма.

Из анализа рассмотренных работ следует:

• роль реагента-собирателя в элементарном акте флотации заключается в дополнительной гидрофобизации угля;

• неионогенные аполярные и гетерополярные физически сорбируемые реагенты обладают малой растворимостью;

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

• собиратели закрепляются на минеральной поверхности в форме микрокапель. Понижение поверхностного натяжения аполярного реагента добавками поверхностно-активных веществ интенсифицирует эмульгирование основного собирателя и приводит к уплощению микрокапли на поверхности угля;

• эффективные реагенты обладают определенной поверхностной активностью по отношению к границе раздела «газ – жидкость», умеренной пенообразующей способностью;

• пенообразователи в малых количествах увеличивают скорость перемещения линии смачивания по твердой поверхности в момент образования флотационного контакта и замедляют ее при увеличенных концентрациях.

Групповой химический состав и физико-химические свойства флотационных реагентов представлены в [33]. Определение скорости растекания флотационных реагентов керосина, солярового масла, термогазойля, КЭТГОЛ и ФЛОТЭК по поверхности воды методом скоростной съемки проводилось на установке, представленной в [33].

Флотационные эксперименты выполнялись на угольном шламе технологической марки Ж Эльгинского угольного месторождения (Республика Саха), Печерского угольного бассейна (Республика Коми) и Кузнецкого угольного бассейна (Кузбасс). Петрографические исследования угольных шламов проведены на автоматизированном комплексе SIAMS 620 (табл.1).

Таблица 1

Петрографические исследования и элементарный анализ горючей массы

Наименование пробы/ марка угля (регион)	Зольность исходного шлама, %	Отражательная способность R^o, %	Петрографический состав, %					Элементный анализ горючей части, %			
			Витринит Vt	Лейптинит L	Семивитринит Sv	Фюзенит F	Минеральные примеси Me	Углерод C	Водород H	Азот N	Кислород O
№ 1/Ж (Республика Саха)	15,50	0,83	87	–	2	10	Есть	84,3	4,8	1,8	2,62
№ 2/Ж (Республика Коми)	26,40	0,78	89	–	–	8	Есть	82,4	4,6	2,5	4,3
№ 3/Ж (Кузбасс)	21,70	0,80	94	1	–	4	Есть	85,1	5,8	2,9	5,6

Гранулометрический состав угольных шламов выполнен согласно ГОСТ 2093-82 и приведен в табл.2. Преобладающими являются классы 0,2-0,5 и 0,1-0,2 мм. Угольные частицы этой крупности, как правило, имеют хорошую флотируемость [34]. Фракционный состав шламов указанных месторождений приведен в табл.3.

В соответствии с ГОСТ 10100-84 представленный угольный шлам марки Ж относится к категории легкой обогатимости.

Основная часть исследований проводилась путем постановки флотационных опытов согласно ГОСТ 33656-2015 в лабораторных условиях на флотационной машине ФМП-Л1. Флотация осуществлялась следующими реагентами: керосин, соляровое масло, термогазойль, КЭТГОЛ и ФЛОТЭК. Материалом для флотации служили шламы легкофлотируемых углей. При проведении опытов по флотации выдерживались постоянные условия: крупность флотируемого угольного шлама 0-0,5 мм, соотношение Т:Ж= 1:3, температура воды 20 °С, скорость вращения мешалки 1500 об/мин, расход реагентов 500 г/т, время контакта с реагентами 2 мин, время съема пены 5 мин.

Таблица 2

Гранулометрический состав шлама

Классы, мм	Проба № 1		Проба № 2		Проба № 3	
	Выход, %	Зольность, %	Выход, %	Зольность, %	Выход, %	Зольность, %
0,2-0,5	60,41	11,95	42,67	23,97	42,06	22,85
0,1-0,2	14,74	16,40	28,70	25,77	29,00	21,10
0,05-0,1	12,63	22,15	9,63	27,89	12,15	19,96
0-0,05	12,22	25,10	19,00	32,06	16,79	21,10
ИТОГО	100,0	15,50	100,00	26,40	100,00	21,70

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

DOI: 10.31897/PMI.2022.52

Записки Горного института. 2022. Т. 256. С. 549-559
© С.А.Кондратьев, Т.А.Хамзина, 2022

Таблица 3

Фракционный состав шлама

Плотность фракции, кг/м^3	Проба № 1		Проба № 2		Проба № 3	
	Выход, %	Зольность, %	Выход, %	Зольность, %	Выход, %	Зольность, %
Менее 1300	32,20	4,49	34,70	2,90	54,95	5,90
1300-1400	42,20	7,30	25,33	6,30	18,93	11,90
1400-1500	11,30	15,90	8,47	12,70	4,93	20,10
1500-1600	2,00	26,70	1,50	19,80	1,63	27,30
1600-1800	2,20	41,80	1,88	30,60	1,80	39,20
Более 1800	10,10	76,50	28,12	77,70	17,76	79,20
ИТОГО	100,00	15,50	100,00	26,40	100,00	21,70
	T = 4,67 %		T = 4,7 %		T = 4,17 %	

Скорость растекания исследуемых реагентов по поверхности воды в зависимости от времени была определена ранее [33]. Скорость растекания собирателей определялась на поверхности водопроводной воды, pH и температура выбирались равными температуре и pH флотационной пульпы. Начальная скорость растекания составила: керосина – 9; солярового масла – 13; термогазойля – 18; КЭТГОЛ – 21,5 и ФЛОТЭК –26 см/с.

Флотационные эксперименты проводились для оценки собирательной активности исследуемых реагентов и сопоставления ее со скоростью растекания по границе раздела «газ – жидкость». В качестве технологических показателей флотации определялись: выход флотоконцентрата $\gamma_к$; зольность флотоконцентрата $A_к^d$; извлечение горючей (полезной) массы в концентрат $E_{г.м}$; зольность остатков (отходов) флотации $A_{отх}^d$. Расчеты выполнялись по формулам:

$$A_к^d = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1}, \tag{2}$$

где m_1 – масса прокаленной лодочки, г; m_2 – масса лодочки с навеской угля, г; m_3 – масса лодочки с остатком после прокаливания, г;

$$E_{г.м} = \gamma_к \frac{100 - A_к^d}{100 - A_{исх}^d}; \tag{3}$$

$$A_{отх}^d = \frac{100A_{исх}^d - \gamma_к A_к^d}{\gamma_{отх}}. \tag{4}$$

Результаты лабораторных опытов по флотации легкофлотируемого угольного шлама с применением реагентов разных групп представлены в табл.4.

Сопоставление извлечения горючей массы в концентрат и скорости растекания флотационных реагентов по поверхности воды представлены на рисунке.

Таблица 4

Результаты флотации легкофлотируемого угольного шлама марки Ж в зависимости от эффективности реагентов, %

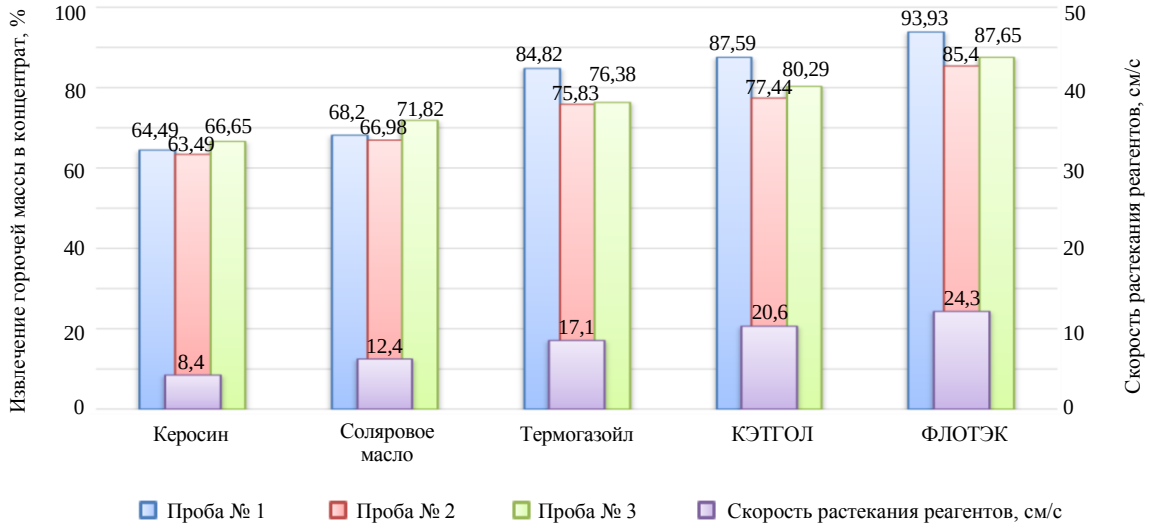
Номер опыта	Название собирателя	Расход собирателя, г/т	Исходная зольность угольного шлама, %	Концентрат		Отходы		$E_{г.м}$, %
				Выход, %	Зольность, %	Выход, %	Зольность, %	
Проба № 1, Республика Саха								
1	Керосин	500,00	15,50	62,56	12,89	37,44	19,86	64,49
2	Соляровое масло	500,00	15,50	65,89	12,54	34,11	21,22	68,20
3	Термогазойль	500,00	15,50	80,76	11,25	19,24	33,34	84,82
4	КЭТГОЛ	500,00	15,50	82,34	10,11	17,66	40,63	87,59
5	ФЛОТЭК	500,00	15,50	86,22	8,55	13,78	58,99	93,31

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2022. Т. 256. С. 549-559
DOI: 10.31897/PMI.2022.52
© С.А.Кондратьев, Т.А.Хамзина, 2022

Окончание табл.4

Номер опыта	Название собирателя	Расход собирателя, г/т	Исходная зольность угольного шлама,%	Концентрат		Отходы		$E_{г.м}$, %
				Выход, %	Зольность, %	Выход, %	Зольность, %	
			Проба № 2, Республика Коми					
1	Керосин	500,00	26,40	55,70	16,10	44,30	39,35	63,49
2	Соляровое масло	500,00	26,40	57,77	14,66	42,23	42,46	66,98
3	Термогазойль	500,00	26,40	62,17	10,23	37,83	52,97	75,83
4	КЭТГОЛ	500,00	26,40	63,10	9,67	36,90	55,01	77,44
5	ФЛОТЭК	500,00	26,40	68,55	8,31	31,45	65,83	85,40
			Проба № 3, Кузбасс					
1	Керосин	500,00	21,70	61,11	14,60	38,89	32,86	66,65
2	Соляровое масло	500,00	21,70	63,98	12,10	36,02	38,75	71,82
3	Термогазойль	500,00	21,70	67,88	11,89	32,12	42,43	76,38
4	КЭТГОЛ	500,00	21,70	70,78	11,23	29,22	47,06	80,24
5	ФЛОТЭК	500,00	21,70	76,00	9,70	24,00	59,70	87,65



Извлечение горючей массы в концентрат и скорость растекания флотационных реагентов

Обсуждение. Из табл.4 следует, что величина извлечения зависит от месторождения угля: при флотации реагентом ФЛОТЭК для легкофлотируемого угольного шлама марки Ж пробы № 2 она составила 85,40, пробы № 3 – 87,65 %, пробы № 1 – 93,31 %. Ранжированность реагентов-собирателей по флотационной активности не меняется при изменении месторождения углей. Согласно механизму работы физически сорбированных собирателей, извлечение определяется их активностью по отношению к границе раздела «газ – жидкость». Начальная скорость растекания собирателей по воде увеличивается в следующем ряду: керосин – соляровое масло – термогазойль – КЭТГОЛ – ФЛОТЭК. В этой же последовательности увеличивается собирательная активность указанных реагентов. Полученные экспериментальные результаты указывают на корреляционную связь флотационной эффективности собирателя с его поверхностной активностью и скоростью растекания по воде. Собиратели, обладающие поверхностной активностью, слабой растворимостью, умеренной пенообразующей способностью, удовлетворяют требованиям, которые необходимы для растекания по воде и снятия кинетического ограничения образованию флотационного агрегата. Собиратели обладают дипольным моментом, который необходим для взаимодействия с молекулами воды и растекания по границе раздела «газ – жидкость».

Отмеченные преимущества гетерополярных собирателей заключаются в их способности взаимодействовать с молекулами воды и растекаться по ее поверхности. Предположения о их гидрофобизирующей функции не убедительны, так как они закрепляются в форме микрокапель

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

по правилу уравнивания полярностей граничащих сред. Дифильные молекулы гетерополярного собирателя, содержащиеся в микрокапле, аполярной частью обращены в сторону поверхности угля. Полярная часть молекул обращена в сторону молекул воды. На низкосортном угле молекулы ионогенных собирателей, находящиеся в микрокапле, могут сформировать связь с его окисленной поверхностью. Однако на поверхности микрокапли, граничащей с водой, в ее сторону также будут обращены функциональные группы молекул собирателя. Фрагментарное закрепление генерирует химическую гетерогенность поверхности и замедляет движение линии смачивания по угольной поверхности.

Сравнительно высокая флотационная активность углеводородов C_8-C_{12} [5] объясняется двумя факторами. Во-первых, при содержании в углеводородном фрагменте собирателя менее 6-8 атомов углерода их сорбционная активность снижается. После прорыва прослойки величина градиента концентрации молекул на минерале и поверхности пузырька недостаточна для развития поверхностного потока собирателя. Во-вторых, скорость удаления прослойки жидкости снижается при увеличении длины углеводородного фрагмента свыше 12 атомов в результате уменьшения скорости растекания, обусловленного когезией молекул собирателя [28]. При 8-12 атомах углерода реагент удовлетворительно сорбируется, а пленка собирателя имеет максимальную скорость растекания и максимальную скорость удаления жидкости из прослойки.

Нонилбензол является более эффективным собирателем, чем додекан вследствие несимметричного строения его молекул и определенного дипольного момента. Эти свойства позволяют молекулам взаимодействовать с диполями воды и растекаться по ее поверхности. Предположение о большей флотационной активности нонилбензола в сравнении с алифатическими реагентами недостаточно обосновано. Простейшие соединения ароматического ряда с симметричным строением молекул, например, бензол, флотационно-инертные [3]. Такие реагенты позволяют вести флотацию углей только при очень больших расходах. Низкие флотационные свойства бензола объясняются одинаковой электронной плотностью атомов углерода в незамещенных и симметричных ароматических молекулах. При вступлении в ароматическое кольцо различных заместителей происходит перераспределение электронной плотности в зависимости от рода заместителей, положения и числа их в молекуле. Авторы [3] предполагают, что неравномерное распределение электронной плотности будет в большей мере соответствовать распределению активных центров на неоднородной поверхности угля. Каких-либо доказательств соответствия распределения электронной плотности собирателя распределению активных центров на поверхности угля не приводится. Механизм работы ФСС предлагает другую концепцию образования флотационного комплекса «частица угля – пузырек газа». Тетрагидрофурфурил более эффективен, чем, например, додекан, в связи с появлением дипольного момента, возможностью растекаться по поверхности воды и снимать кинетическое ограничение образованию флотационного агрегата. Поэтому более убедительным представляется предположение о приобретении регентом дипольного момента, возможности взаимодействовать с молекулами воды и удалять жидкость из прослойки между объектами взаимодействия. Отмеченный механизм сокращения времени закрепления частиц гетерогенными собирателями связан с сокращением времени индукции. Увеличение скорости удаления жидкости из прослойки, заключенной между объектами взаимодействия, сокращает время закрепления частицы угля на пузырьке и, как следствие, время флотации в целом. Установленная корреляционная связь флотационной активности собирателя и скорости растекания его по воде подтверждают этот вывод.

Высокая собирательная активность олеата тетрагидрофурфурила (C_4H_7O-CH_2-OOC-C_7H_{14}-CH = = CH-C_8H_{17}) объясняется уменьшением латерального взаимодействия углеводородных радикалов в сравнении с другими радикалами этого собирателя. Поэтому для снижения растворимости и достижения высокой скорости растекания потребовалось увеличение длины углеводородной цепи и внедрения в нее двойной связи. Такой же эффект будет наблюдаться при использовании в качестве собирателя разветвленных углеводородов.

Экстремальное поведение скорости перемещения линии смачивания [29] в зависимости от концентрации пенообразователя обусловлено разностью его адсорбции на твердой поверхности и пузырьке. При малых концентрациях его сорбция на поднимающийся пузырек меньше, чем на

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

твердую поверхность, находящуюся в жидкости длительное время. Увеличение концентрации пенообразователя нивелирует эту разность, что приведет к уменьшению его поверхностного потока и замедлит движение линии смачивания.

Состав и строение молекул эффективного собирателя полностью отвечают свойствам реагента, необходимым для выполнения функции удаления жидкости из прослойки, разделяющей частицу угля и пузырек газа. Свойства собирателя также соответствуют изменению состава и структуры молекулы поверхностно-активного вещества, обладающего высокой эффективностью в понижении поверхностной энергии на границе раздела «газ – жидкость» [35]. Движущей силой растекания является поверхностное давление $\pi = \sigma_{GL} - \sigma_{Oil}$, где σ_{GL} – поверхностное натяжение воды, σ_{Oil} – поверхностное натяжение воды после растекания собирателя. Поверхностное давление может быть использовано как критерий флотационной активности физически сорбированного собирателя. На предложенный критерий накладываются ограничения. Для собирателей с развитым углеводородным радикалом значительные силы когезии будут препятствовать растеканию собирателя и увеличивать время индукции. Для короткоцепочечных собирателей высокая растворимость и малая адсорбция сократят градиент концентрации собирателя в момент прорыва прослойки жидкости, что также приведет к увеличению времени индукции [36].

Выводы. Предложена новая концепция выполняемой физически сорбируемым собирателем функции в элементарном акте флотации. Указанный реагент дополнительно к гидрофобизации поверхности извлекаемых частиц сокращает время индукции и снимает кинетическое ограничение образованию флотационного агрегата.

Установлена корреляционная связь скорости растекания аполярных и гетерополярных реагентов по поверхности воды с извлечением горючей массы в концентрат. Экспериментально доказано, что для флотации легкофлотируемых угольных шламов при подборе реагентов необходимо использовать соединения, хорошо сорбируемые углем и имеющие высокую скорость растекания на поверхности воды.

На основании зависимости собирательной активности реагента от скорости его растекания по границе раздела «газ – жидкость» и поверхностного давления могут быть определены основные подходы к определению структуры и состава молекул эффективного флотационного собирателя.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kadagala M.R., Nikkam S., Tripathy S.K.* A review on flotation of coal using mixed reagent systems // Minerals Engineering. 2021. Vol. 173. № 107217. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107217

2. *Jia R., Harris G.H., Fuerstenau D.W.* An improved class of universal collectors for the flotation of oxidized and /or low-rank coal // International Journal of Mineral Processing. 2000. Vol. 58. Iss. 1-4. P. 99-118. DOI: 10.1016/S0301-7516(99)00024-1

3. *Jia R., Harris G.H., Fuerstenau D.W.* Chemical Reagents for Enhanced Coal Flotation // Coal Preparation. 2002. Vol. 22. Iss. 3. P. 123-149. DOI: 10.1080/07349340213847

4. *Zhenyong Miao, Yaowen Xing, Xiahui Gui et al.* Anthracite Coal Flotation Using Dodecane and Nonyl Benzene // International Journal of Coal Preparation and Utilization. 2018. Vol. 38. Iss. 8. P. 393-401. DOI: 10.1080/19392699.2016.1277209

5. *Осина Н.Ю., Горохов А.В., Лахтин С.В.* Исследование влияния группового химического состава реагентов собирателей на эффективность флотации каменных углей // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2006. № 2. С. 393-396.

6. *Bao Li, Jianying Guo, Shengyu Liuet al.* Molecular insight into the mechanism of benzene ring in nonionic surfactants on low-rank coal floatability // Journal of Molecular Liquids. 2020. Vol. 302. № 112563. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.112563

7.*Quanzhi Tian, Yi Zhang, Guosheng Li, Yongtian Wang.* Application of Carboxylic Acid in Low-Rank Coal Flotation // International Journal of Coal Preparation and Utilization. 2019. Vol. 39. Iss. 1. P. 44-53. DOI: 10.1080/19392699.2017.1297299

8. *Ni C., Xie G., Li Z. et al.* Flotation of long flame coal pretreated by polyoxyethylene sorbitan monostearate // Physicochemical Problem of Mineral Processing. 2016. Vol. 52. Iss. 1. P. 317-327. DOI: 10.5277/ppmp160127

9. *Zhang H., Liu Q.* Lignite cleaning in NaCl solutions by a reverse flotation technology // Physicochemical Problem of Mineral Processing. 2015. Vol. 51. P. 695-706. DOI: 10.5277/ppmp150227

10. *Yangchao Xia, Zili Yang, Rui Zhang et al.* Performance of used lubricating oil as flotation collector for the recovery of clean low-rank coal // Fuel. 2019. Vol. 239. P. 717-725. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.11.086

11. *Dey S.* Enhancement in hydrophobicity of low rank coal by surfactants – a critical overview // Fuel Processing Technology. 2012. Vol. 94. Iss. 1. P. 151-158. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.10.021

12. *Jena M.S., Biswal S.K., Rudramuniyappa M.V.* Study on flotation characteristics of oxidized Indian high ash sub-bituminous coal // International Journal of Mineral Processing. 2008. Vol. 87. Iss. 1-2. P. 42-50. DOI: 10.1016/j.minpro.2008.01.004

13. *Wencheng Xia.* Bio-diesel as renewable collector for coal flotation in the future // Energy Sources. Part A. Vol. 38. Iss. 13. P. 1938-1943. DOI: 10.1080/15567036.2015.1020461

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

14. *Wencheng Xia, Jianguo Yang.* Enhancement in flotation of oxidized coal by oxidized diesel oil and grinding pretreatment // International Journal of Coal Preparation and Utilization. 2013. Vol. 33. Iss. 6. P. 257-265. DOI: 10.1080/19392699.2013.816300

15. *Baofeng Wen, Wencheng Xia, Sokolovic J.M.* Recent advances in effective collectors for enhancing the flotation of low rank/oxidized coals // Powder Technology. 2017. Vol. 319. P. 1-11. DOI: 10.1016/j.powtec.2017.06.030

16. *Ziyong Chang, Xumeng Chen, Yongjun Peng.* The interaction between diesel and surfactant Triton X-100 and their adsorption on coal surfaces with different degrees of oxidation // Powder Technology. 2019. Vol. 342. P. 840-847. DOI: 10.1016/j.powtec.2018.10.047

17. *Yaowen Xing, Xiahui Gui, Yijun Cao et al.* Effect of compound collector and blending frother on froth stability and flotation performance of oxidized coal // Powder Technology. 2017. Vol. 305. P. 166-173. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.10.003

18. *Yaowen Xing, Chenwei Li, Xiahui Gui, Yijun Cao.* Interaction Forces between Paraffin / Stearic Acid and Fresh/Oxidized Coal Particles Measured by Atomic Force Microscopy // Energy & Fuels. 2017. Vol. 31. Iss. 3. P. 3305-3312. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02856

19. *Xu M., Xing Y., Li M. et al.* Oxidized coal flotation enhanced by adding noctylamine // Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2018. Vol. 40. Iss. 20. P. 2394-2399. DOI: 10.1080/15567036.2018.1495787

20. *Чупрова Л.В.* Изучение механизма действия регуляторов при флотационном обогащении угольных шламов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 11. С. 939-942.

21. *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.

22. *Yinfei Liao, Yijun Cao, Shaomeng Huang et al.* Water-carrying properties of flotation frothers and its effect on fine coal flotation // International Journal of Coal Preparation and Utilization. 2015. Vol. 3. Iss. 2. P. 88-98. DOI: 10.1080/19392699.2014.976705

23. *Jinzhou Qu, Xiuxiang Tao, Huan He et al.* Synergistic Effect of Surfactants and a Col-lector on the Flotation of a Low-Rank Coal // International Journal of Coal Preparation and Utili-zation. 2015. Vol. 35. Iss. 1. P. 14-24. DOI: 10.1080/19392699.2014.904295

24. *Ding L. P.* Effect of Collector Interfacial Tension on Coal Flotation of Different Particle Sizes // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2010. Vol. 49. Iss. 8. P. 3769-3775. DOI: 10.1021/ie901813j

25. *Кубак Д.А., Петухов В.Н., Семенов Д.Г.* Исследование влияния группового химического состава комплексных реагентов на эффективность флотации углей // Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. 2013. № 4. С. 5-10.

26. *Ashiwani Kumar Gupta, Banerjee P.K., Arun Mishra.* Influence of chemical parameters on selectivity and recovery of fine coal through flotation // International Journal of Mineral Processing. 2009. Vol. 92. Iss. 1-2. P. 1-6. DOI: 10.1016/j.minpro.2009.02.001

27. *Rui Zhang, Yangchao Xia, Fangyu Guo et al.* Effect of microemulsion on low-rank coal flotation by mixing DTAB and diesel oil // Fuel. 2020. Vol. 260. N 11632. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116321

28. *Кондратьев С.А., Мошкин Н. П.* Оценка собирательной силы флотационного реагента // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2015. № 1. С. 137-144.

29. *Kosior D., Zawala J., Malysa K.* When and how α-terpineol and n-octanol can inhibit the bubble attachment to hydrophobic surfaces // Physicochemical Problems of Mineral Processing. 2011. Vol. 47. P. 169-182.

30. *Кондратьев С. А.* Собирательная сила и избирательность флотационного реагента // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2021. № 3. С. 133-147. DOI: 10.15372/FTPRPI20210313

31. *Мелик-Гайказян В.И.* Межфазовые взаимодействия // Физико-химические основы теории флотации. М.: Наука, 1983. С. 22-48.

32. *Кондратьев С. А.* Реагенты собиратели в элементарном акте флотации. Новосибирск: Сибирское отделение Российской академии наук, 2012. 240 с.

33. *Хамзина Т.А., Кондратьев С.А.* Исследование флотационной активности реагентов различного группового химического состава при флотации угольного шлама трудной обогатимости // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2021. № 4. С. 121-131. DOI: 10.15372/FTPRPI20210412

34. *Барсукова А.Я., Власова Н.С., Косорукова Т.В.* О флотации угольных частиц различной крупности // Проблемы обогащения и брикетирования угля. М.: Недра, 1987. С. 60-66.

35. *Rosen M.J.* Reduction of Surface and In-terfacial Tension by Surfactants // Surfactants and interfacial phenomena. New York: Hoboken, John Wiley & Sons, Inc., 2004. P. 208-242.

36. *O'Brien R.N., Feher A.I., Leja J.* Spreading of Monolayers at the Air-Water Interface II. Spreading Speeds for Alcohols, Acids, Esters, Sulphonates, Amines, Quaternary Ammonium Ions, and Some Binary Mixtures // Journal of Colloid and Interface Science. 1976. Vol. 56. Iss. 3. P. 474-482. DOI: 10.1016/0021-9797(76)90113-2

***Авторы*: С.А.Кондратьев,** *д-р техн. наук, главный научный сотрудник, https://orcid.org/0000-0002-8245-2259* (*Институт горного дела им. Н.А.Чинакала СО РАН, Новосибирск, Россия*), **Т.А.Хамзина,** *аспирант, bagrowa@bk.ru, https://orcid.org/ 0000-0002-1281-9801* (*Институт горного дела им. Н.А.Чинакала СО РАН, Новосибирск, Россия*).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0