

УДК 622.765

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ РЕАГЕНТОВ-МОДИФИКАТОРОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГОЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Ершова О.В.

*Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск,
e-mail: erm_73@mail.ru*

В данной работе представлен анализ запасов углей различной стадии метаморфизма в России. Показано, что наиболее перспективным направлением развития угольной промышленности является совершенствование методов обогащения. Указано, что наиболее эффективным способом обогащения тонких угольных шламов является флотация. Отмечено, что интенсификация процесса флотации возможна с использованием реагентов-модификаторов. Изучено влияние органических реагентов-модификаторов на электрохимические свойства угольной поверхности. Полученные данные свидетельствуют, что увеличение длины углеводородного радикала приводит к уменьшению концентрации, позволяющей достичь максимального изменения электрокинетического потенциала угольной поверхности. А применение сложных эфиров изомерного строения дает более высокие значения этого показателя при меньших концентрациях по сравнению со сложными эфирами нормального строения с тем же числом углеродных атомов.

Ключевые слова: обогащение, флотация, реагенты-модификаторы, электрокинетический потенциал, сложные эфиры линейного строения, угольные дисперсии

STUDYING OF INFLUENCE OF THE CHEMICAL STRUCTURE OF REAGENTS MODIFIERS ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE COAL SURFACE

Mullina E.R., Mishurina O.A., Ershova O.V.

Magnitogorsk state technical University G.I. Nosov, Magnitogorsk, e-mail: erm_73@mail.ru

In this work the analysis of reserves of coals of various stage of a metamorphism in Russia is submitted. It is shown that the most perspective direction of development of the coal industry is improvement of methods of enrichment. It is specified that the most effective way of enrichment of thin coal slimes is flotation. It is noted that the intensification of process of flotation is possible with use of reagents modifiers. Influence of organic reagents modifiers on electrochemical properties of a coal surface is studied. The obtained data testify that the increase in length of the hydrocarbonic radical leads to reduction of the concentration allowing to reach the maximum change of electrokinetic potential of a coal surface. And use of esters of an isomeric structure gives higher values of this indicator at smaller concentration in comparison with esters of a normal structure with the same number of carbon atoms.

Keywords: enrichment, flotation, reagents modifiers, electrokinetic potential, esters of a linear structure, coal dispersions

Россия является одним из мировых лидеров по производству угля. В ее недрах сосредоточена треть мировых ресурсов угля и пятая часть разведанных запасов – 193,3 млрд т. Из них 101,2 млрд т бурого угля, 85,3 млрд т каменного угля (в том числе 39,8 млрд т коксующегося) и 6,8 млрд т антрацитов. Промышленные запасы действующих предприятий составляют почти 19 млрд т, в том числе коксующихся углей – около 4 млрд т. При существующем уровне добычи угля его запасов хватит более чем на 550 лет [10].

Однако наблюдающееся в последнее время ухудшение качества добываемых углей, обусловленное развитием механизации и увеличением объемов добычи, приводит к тому, что совершенствование процесса обогащения представляется основным направлением развития производственного потенциала угольных бассейнов. Увеличение содержания угольной мелочи в добываемых углях делает флотацию одним из самых перспективных методов обогащения.

В настоящее время особую актуальность приобретают такие пути интенсификации флотационного процесса, реализация которых технически проста и доступна, не требует больших капиталовложений и достаточно надежна в обеспечении высокой технологической эффективности. Совершенствование технико-экономических показателей флотации углей во многом определяются применяемым реагентным режимом. Многочисленные исследования флотации труднообогатимых углей в основном связаны с улучшением эффективности и селективности этого процесса благодаря использованию новых реагентных режимов [4].

Интенсификация процесса флотации возможна, в частности, на основе использования дополнительных реагентов – модификаторов угольной поверхности, которые позволяют повысить извлечение ценного компонента в концентрат и сократить время флотации [8, 9, 11]. В качестве реагентов-модификаторов в настоящее время в про-

цесс флотации вовлекаются новые селективнодействующие химические соединения как органического, так и неорганического происхождения [2, 6].

Анализ исследований по флотации углей низкой стадии метаморфизма показал, что наиболее флотоактивными по отношению к энергонасыщенной поверхности газовых углей являются гетерополярные реагенты, содержащие в своей структуре атомы кислорода. Это обусловлено тем, что наличие в составе флотационных реагентов органических соединений, в которых атом кислорода структурно связан с углеродным скелетом двойной связью, приводит к увеличению прочности закрепления и избирательности действия реагентов при флотации углей. К соединениям данного типа относятся и изучаемые в настоящей работе сложные эфиры линейного строения.

На протяжении ряда лет труды ведущих исследователей флотационного процесса были направлены на разработку основных положений процесса взаимодействия минералов с реагентами как надежной базы совершенствования флотационной технологии.

Одной из главных причин отсутствия общей теории флотации углей (качественной и количественной) является сложность процесса взаимодействия поверхности угольных частиц с флотореагентами, обусловленная поликомпонентностью углей и реагентов и исключительным многообразием физических, химических и электрохимических, гомогенных и гетерогенных процессов, имеющих место при флотации, взаимосвязанных между собой и оказы-

вающих частное и суммарное влияние на эффект отделения горючей массы от сопутствующих минералов.

Для создания единой теории флотации необходима достаточно достоверная информация о состоянии поверхности разделяемых минералов при различных условиях, формах нахождения всех применяемых при флотации реагентов в воде и водных растворах, характере процессов, протекающих в объемах фаз и на поверхности раздела, механизме взаимодействия различных видов реагентов с минералами.

В связи с этим представляется целесообразным изучение влияния реагентов-модификаторов на электрохимические свойства угольной поверхности, поскольку взаимодействие молекул флотационных реагентов с поверхностью углей осуществляется в пределах двойного электрического слоя, величина которого определяется их электрическим состоянием.

Измерение величины электрокинетического потенциала как основной количественной характеристики двойного электрического слоя в процессе закрепления молекул органических соединений на угольной поверхности свидетельствует о высокой сорбционной активности газовых углей по отношению к сложным эфирам линейного строения. Для установления механизма действия исследуемых органических соединений на поверхности кузнецких и донецких углей в данной работе было изучено влияние концентрации сложных эфиров на ξ -потенциал угольных дисперсий кузнецких и донецких газовых углей (рис. 1, 2).

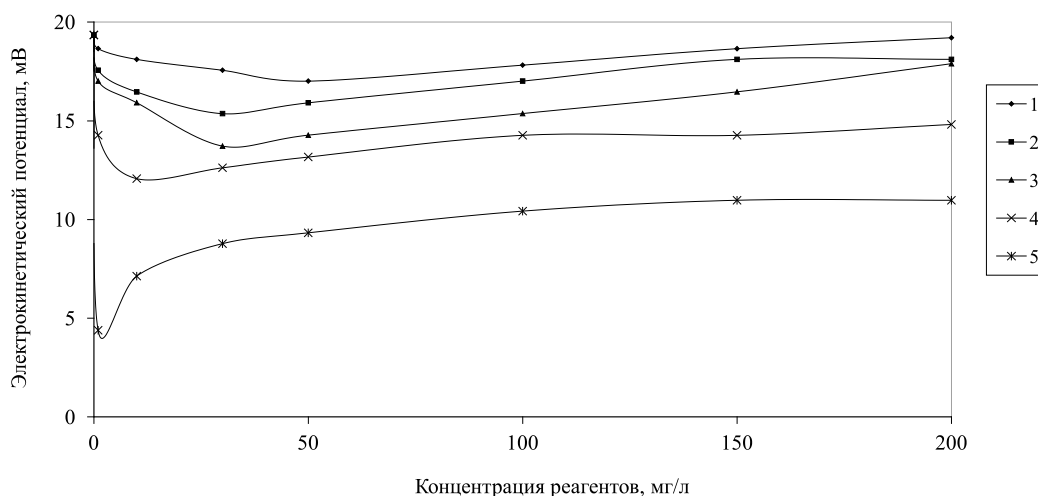


Рис. 1. Влияние концентрации сложных эфиров на изменение дзета-потенциала угольных дисперсий кузнецких газовых углей: 1 – бутилформиат; 2 – изобутилформиат; 3 – бутилбутират; 4 – изобутилизобутират; 5 – изоамилизобутират

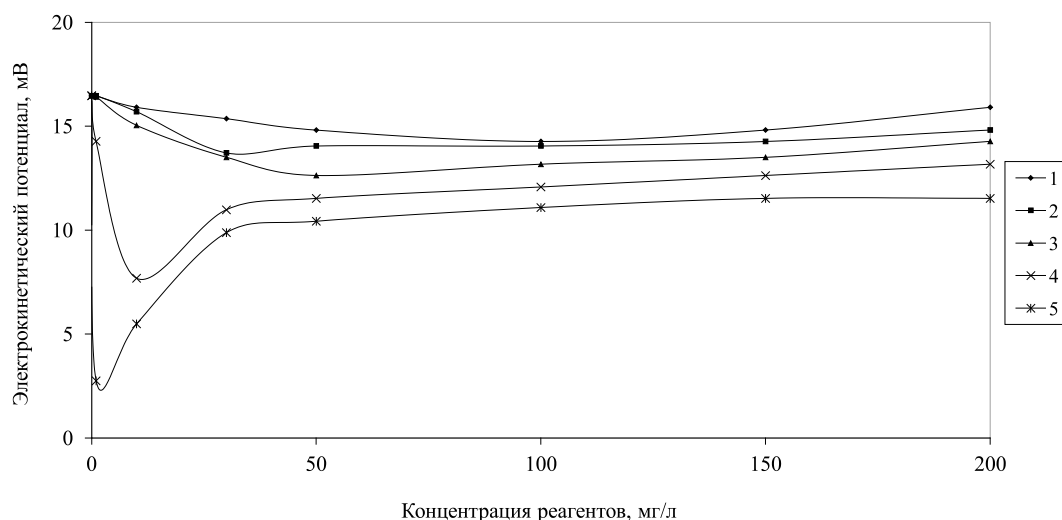


Рис. 2. Влияние концентрации сложных эфиров на изменение дзета-потенциала угольных дисперсий донецких газовых углей: 1 – бутилформиат; 2 – изобутилформиат; 3 – бутилбутират; 4 – изобутилизобутират; 5 – изоамилизобутират

Установлено, что для всех исследуемых соединений с увеличением концентрации до определенного значения вначале происходит уменьшение ξ -потенциала вследствие их адсорбции на угле. Это может указывать на образование молекулярного слоя гетерополярных соединений на поверхности угольных зерен при указанной концентрации [12].

Полученные данные свидетельствуют о том, что для всех исследуемых веществ с увеличением длины углеводородной цепи молекул веществ концентрация вещества, соответствующая максимальному уменьшению ξ -потенциала ($\Delta\xi_{\max}$) угольных дисперсий, уменьшается. Так, концентрация бутилформиата, соответствующая ξ_{\max} , составляет для кузнецких – 100 мг/л, концентрация бутилбутирата составляет – 30 мг/л и 50 мг/л для кузнецких и донецких газовых углей соответственно. При этом максимальное изменение электрокинетического потенциала ($\Delta\xi_{\max}$) возрастает в следующем ряду: бутилформиат – изобутилформиат – бутилбутират – изобутилизобутират – изоамилизобутират.

Следует отметить, что более значительное уменьшение ξ -потенциала на поверхности кузнецких газовых углей обусловлено, по-видимому, их значительной энергетической ненасыщенностью, вследствие содержания большего количества таких сорбционных центров, как «активный» кислород, по сравнению донецкими газовыми углями [7].

Полученные результаты количественно подтверждают повышенную активность поверхности газовых углей и то обстоятель-

ство, что эта активность в наибольшей мере снижается сложными эфирами линейного строения, углеводородная часть которых содержит восемь и более атомов углерода.

Важно отметить тот факт, что 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 максимально приблизиться 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.

По мере дальнейшего возрастания концентрации всех исследуемых сложных эфиров наблюдается возрастание электрокинетического потенциала, свидетельствующее о частичной гидрофиллизации угольной поверхности вследствие образования на

отдельных ее участках полислоистых покрытий, что, по мнению В.И. Классена [5] и Г.А. Хана [12], приводит к индуцированию в объеме разных по знаку диффузных слоев. Наиболее резкое возрастание значений ξ -потенциала наблюдается для бутилформиата от 50 до 100 мг/л для кузнецких газовых углей и от 100 до 150 мг/л для донецких углей, для изобутилформиата и бутилбутирата эта область лежит в пределах от 30 до 100 мг/л, для изобутилизобутирата – от 10 до 100 мг/л и для изоамилизобутирата от 1 до 50 мг/л. Затем происходит незначительное увеличение значений ξ -потенциала [1].

Анализ результатов изучения влияния сложных эфиров линейного строения на электрокинетические характеристики газовых углей позволяет сделать заключение о том, что наиболее резкое уменьшение ξ -потенциала достигается введением в водную часть угольных дисперсий изоамилизобутирата. Согласно экспериментальным данным присутствие в растворе изоамилизобутирата даже в небольшой концентрации (1 мг/л) способствует снижению ξ -потенциала угольных дисперсий кузнецких углей на 14,96 мВ, а донецких – на 13,72 мВ по сравнению со значениями ξ -потенциала угольных дисперсий без реагентов [3].

Таким образом, интенсификация процесса флотации возможна благодаря использованию реагентов-модификаторов, позволяющих снизить гидратированность угольной поверхности, что, в свою очередь, создает благоприятные условия для эффективного закрепления реагента-собирателя.

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. Батушкин А.Н., Байченко А.А. Разработка новых технологических режимов флотации углей Кузнецкого бассейна // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2006. – № 2. – С. 30–31.
5. Классен В.И. Флотация углей. Гос. науч.-тех. изд-во лит-ры по горному делу. – М., 1963. – 379с.
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., Мишурина О.А., Чупрова Л.В. К вопросу повышения селективности флотационного обогащения углей с применением неорганических реагентов-модификаторов // Современные наукоемкие технологии. – 2015. – № 8. – С. 41–44.
8. Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Ершова О.В. Исследование влияния сложных эфиров линейного строения на флотацию газовых углей // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2. – С. 183. URL: www.science-education.ru/122-20619 (дата обращения: 05.11.2015).
9. 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.
10. Таразанов И. Итоги работы угольной промышленности России за январь – март 2013 года // Уголь. – 2013. – № 6. – С. 40–52.
11. 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: 05.11.2015).
12. Хан Г.А., Габриелова Л.И., Власова Н.С. Флотационные реагенты и их применение. – М.: Недра, 1986. – 271с.