

УДК 541.183.5 : 665.613

## Флотационная активность нефтяных реагентов для обогащения угольных шламов

Р. С. МИН, Н. А. БЕССАРАБ, В. И. БАСАРЫГИН, Г. В. ИВАНОВ

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,  
проспект Академический, 3, Томск 634021 (Россия)**E-mail: lgosn@ipc.tsc.ru*

(Поступила 10.04.2001)

### Аннотация

Приведены результаты изучения адсорбции нефтяных реагентов из водной эмульсии на разных углях с размером зерен от 0.10 до 0.15 мм, силикагеле марки АСК (фракция 0.10 мм) и оксиде алюминия (фракция 0.10 мм). Получено представление о структурном типе исследуемого адсорбента и адсорбционных характеристиках реагентов. Полученные данные использованы для определения флотационной активности аполярных реагентов и выдачи рекомендации по их использованию для флотации углей.

### ВВЕДЕНИЕ

Флотация является практически единственным способом обогащения тонких угольных шламов и важнейшим процессом регенерации оборотной воды, позволяющим уменьшить вредное экологическое воздействие углеобогащения на окружающую природную среду. Эффективность флотации угольных шламов с получением высококачественных концентратов в значительной степени зависит от флотационных свойств реагентов.

С развитием флотационного процесса и вовлечением в переработку углей разной стадии метаморфизма возникла необходимость создания новых аполярных реагентов, обладающих большей селективностью действия при сепарации тонких угольных шламов. В практике флотации углей наибольшее распространение в качестве собирателей получили аполярные реагенты – продукты нефтеперерабатывающей промышленности, выкипающие в пределах 190–300 °С. По технологии получения они относятся к продуктам первичной перегонки нефти или термического и каталитического крекинга вакуумных дистиллятов нефтей.

В Кузбассе в качестве базового реагента-собирателя применяют реагент РСО, выпускаемый ОАО "Омский НПЗ" (ТУ 38.301-19-31-91) и состоящий из смеси легких газойлей каталитического крекинга и коксования. Ухудшение технологических режимов флотации с использованием реагента РСО на ОАО "ЦОФ Беловская", недостаточная селективность действия и большой расход последнего (реагент вводится в технологический режим в количестве 2–6 кг на тонну угля) обусловили поиск новых флотореагентов для промышленного использования.

В процессе флотации углей аполярные реагенты оказывают разностороннее действие, выражающееся в гидрофобизации угольной поверхности, усилении прочности комплекса частица – пузырек воздуха, регулировании пенообразования и др. Одной из основных форм взаимодействия фаз, участвующих во флотационном процессе, является адсорбция флотореагента на поверхности угля [1].

Настоящая работа посвящена определению флотационной активности аполярных реагентов, различающихся по составу и физико-химическим характеристикам, по их адсорбционным свойствам.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве аполярных реагентов использованы нефтепродукты ОАО "Омский НПЗ": промышленный флотореагент РС0, каталитический газойль 43-107 (0-1), фракция C<sub>10+</sub> высших ароматических углеводородов (0-2); концентрат ароматических и сернистых соединений АР САК. Образец АР САК получен экстракцией дистиллятной фракции нефти Южного Узбекистана с пределами выкипания 200–350 °С раствором хлорида металла в ДМФА [2]. Характеристики аполярных реагентов представлены в табл. 1.

Опыты по исследованию способности реагентов адсорбироваться на разных адсорбентах проводили в динамических условиях при комнатной температуре методом "молекулярных щупов", предложенным М. М. Дубининым для исследования структуры и удельной поверхности адсорбентов [3]. Изучали адсорбцию в динамическом режиме в условиях жидкостно-адсорбционной хроматографии на хроматографе "Миличром" с ультрафиолетовым детектором.

Стеклообразную колонку длиной 5 см и диаметром 0.4 см заполняли сорбентом из водной суспензии, полученной в диспергаторе в течение 1 мин. Слой сорбента имел постоянную

высоту 3 см. Через слой сорбента пропускали водную эмульсию реагента со скоростью  $5 \times 10^{-5}$  см<sup>3</sup>/мин. Водную эмульсию реагента (концентрация реагента  $3 \times 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>) с размером капель 1–5 мкм, который является оптимальным для флотации (контроль с помощью ультрамикроскопа), готовили в день эксперимента с помощью гомогенизатора MRW-302 и ультразвукового эмульгатора UD-20. По истечении 5 мин контакта с сорбентом подачу водной эмульсии реагента прекращали и проводили десорбцию реагента водой при тех же условиях. Определяли содержание адсорбируемого вещества в выходящей водной эмульсии реагента, измеряя оптическую плотность эмульсии при длине волны 230 нм в разные промежутки времени. Результаты представлены в виде выходных кривых, где на оси ординат приведена концентрация реагента в выходящей из колонки эмульсии (в процентах от его исходной концентрации в водной эмульсии). За нулевую точку принято время, прошедшее от начала пропускания водной эмульсии реагента через колонку до его появления, фиксируемого детектором у выхода из заполненной соответствующим сорбентом колонки (до "проскока" реагента). Величину адсорбции реагента рассчитывали по площади, ограниченной выходной кривой,

ТАБЛИЦА 1

Характеристика аполярных реагентов

Показатель	РС0	0-1	0-2	АР САК
Фракционный состав, °С:				
начало кипения	190	191	150	200
50 % перегоняется при температуре, не выше	250	273	–	–
96 % перегоняется при температуре, не выше	–	356	–	–
конец кипения	340	365	330	350
Массовая доля, %:				
углерод	87.20	87.43	90.30	83.76
водород	9.11	9.09	9.70	10.53
сера общая	1.17	0.89	0.00	5.50
сера сульфидная	0.24	0.27	0.00	3.00
азот	0.10	0.13	0.00	Следы
кислород	2.42	2.46	0.00	0.21
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	0.8300	0.9369	0.9100	0.9280
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	3.59	3.88	1.72	6.40
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	66.0	73.0	–	112.0
Температура застывания, °С, не ниже	–20.0	–20.0	– 60.0	–27.0
Показатель преломления	1.5525	1.5520	1.5295	1.5185

Примечание. Массовая доля кислорода определена по разнице.

осями координат и линией, соответствующей значению начальной концентрации реагента в эмульсии [4]. В качестве сорбентов использовали угли шахт "Распадская" марки ГЖ (Угж), "Полосухинская" марки Ж (Уж) и "Березовская" марки К (Ук), силикагель марки АСК, ГОСТ 3956-76 (oSi) и  $\gamma$ -оксид алюминия, ТУ 6-093428-73 (oAl).

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

При изучении адсорбции реагента в статических условиях мы можем судить о процессе только по исходным и конечным данным. При проведении экспериментов в динамических условиях появляется возможность наблюдать кинетику процесса адсорбции, а по форме получаемых выходных кривых можно судить о структуре адсорбента, а также о скорости процесса адсорбции [3].

Для оценки адсорбционной активности углей Угж, Уж и Ук проведена серия экспериментов по изучению адсорбции аполярных реагентов РС0, О-1, О-2, АР САК из водной эмульсии в динамических условиях на сорбентах с размерами частиц 0.10-0.15 мм. Для углей с более мелкими размерами частиц провести эксперимент по адсорбции реагента из водной эмульсии в хроматографическом режиме не удалось вследствие сильного гидродинамического сопротивления мелкодисперсного сорбента. Вместо породы (порода состоит из песчаника и глинистого материала) были использованы синтетические сорбенты oSi и oAl (с размерами частиц 0.10 мм), так как содержащаяся в породе глинистая фракция набухает в воде и приводит к полной ее непроницаемости для водной эмульсии реагента в условиях эксперимента.

На рис. 1 приведены кривые выхода водной эмульсии реагентов АР САК, РС0, О-1,

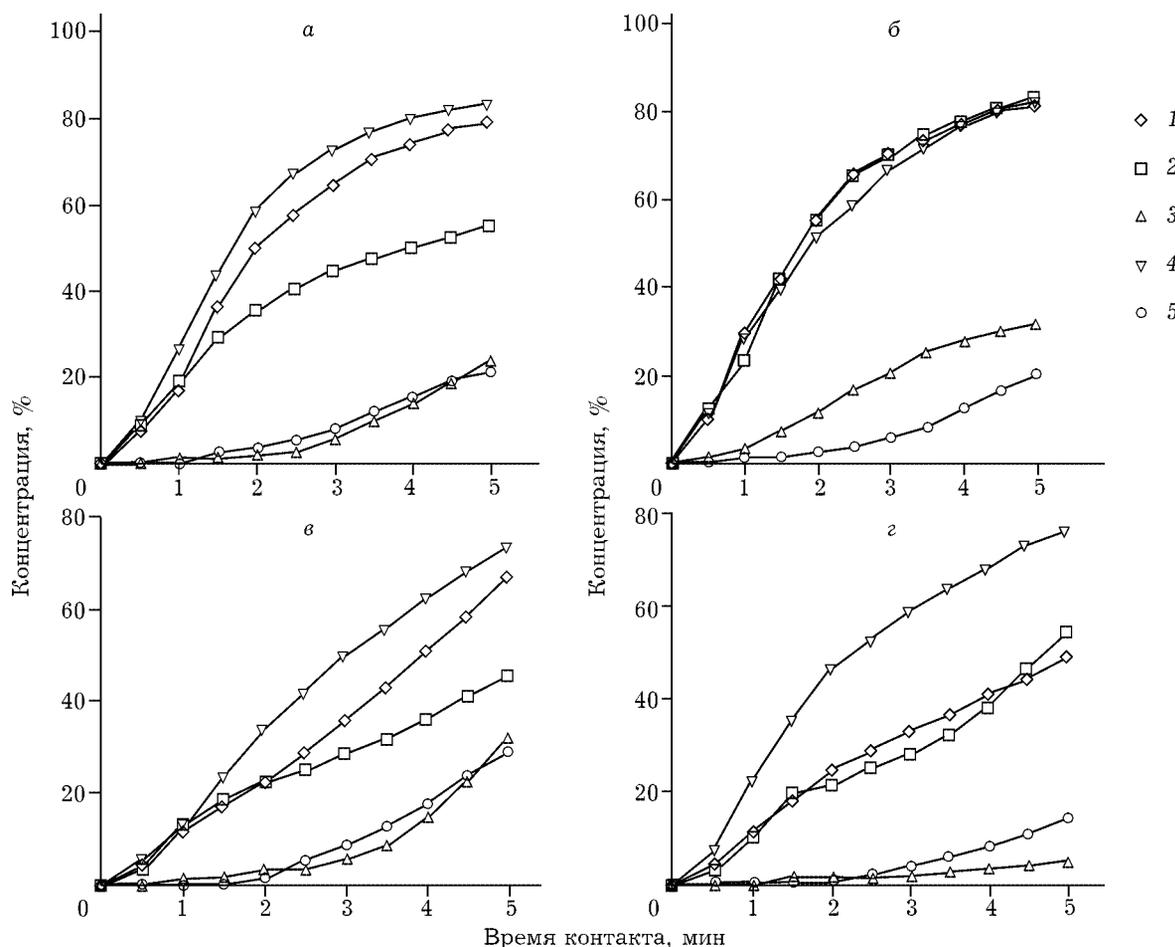


Рис. 1. Выход водной эмульсии реагентов АР САК (а), РС0 (б), О-1 (в), О-2 (г) после сорбции на Угж (1), Ук (2), Уж (3), oSi (4) и oAl (5). Начальная концентрация реагентов  $3.0 \times 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>.

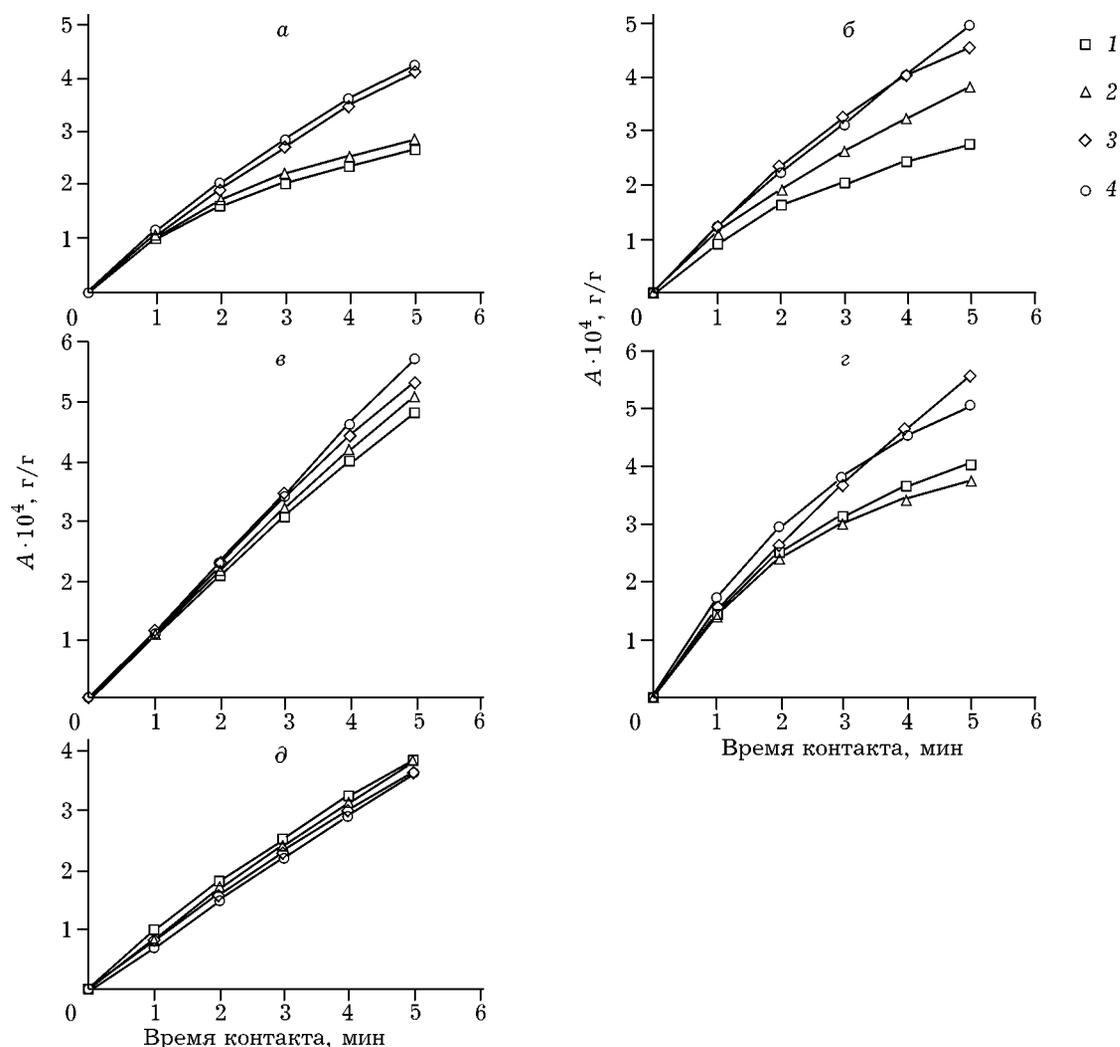


Рис. 2. Зависимость адсорбции реагентов PCO (1), AP CAK (2), O-1 (3), O-2 (4) на сорбентах Угж (а), Ук (б), Уж (в), oSi (г) и oAl (д) от времени контакта.

O-2 после сорбции на Угж, Ук, Уж, oSi и oAl. Известно, что форма и наклон выходных кривых зависят от пористой структуры исследуемого сорбента [5]. Как видно из рис. 1, форма кривых для углей Угж, Уж и Ук является промежуточной или близкой к форме кривых для oSi и oAl. Так, угли Угж и Ук приближаются к типу крупнопористых сорбентов (oSi), т. е. можно предположить, что структура поверхности этих углей сходна со структурой силикагеля. Аналогично по форме выходных кривых можно сказать о близости структуры поверхности угля Уж и оксида алюминия.

Угол наклона кривых для разных реагентов при использовании одного и того же адсорбента отличается друг от друга (см. рис. 1). Это обусловлено различной адсорбционной

способностью реагентов, что следует также из кинетических кривых адсорбции (рис. 2). Самую высокую степень адсорбции реагентов показал уголь Уж, который относится к микропористым адсорбентам с высокоразвитой поверхностью в отличие от крупнопористых углей Угж и Ук с менее развитой поверхностью. Так, на сорбентах Уж и oAl за 5 мин контакта с водной эмульсией адсорбируется 77 и 80, 69 и 81, 69 и 72, 96 и 87 % реагентов AP CAK, PCO, O-1 и O-2, а на Угж, Ук и oSi – 22, 46, 18 % реагента AP CAK, 19, 18, 18 % реагента PCO, 34, 56, 28 % реагента O-1 и 52, 47, 25 % реагента O-2 соответственно.

Анализ кинетических кривых (см. рис. 2) показывает, что в большинстве случаев скорость адсорбции реагентов O-1 и O-2 на уг-

ТАБЛИЦА 2

Адсорбция ( $A \times 10^4$ , г/г) реагента из водной эмульсии на углях разной стадии метаморфизма и синтетических сорбентах

Реагент	Угж		Ук		Уж		Силикагель		Оксид алюминия	
	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б
PCO	2.5	1.3	2.5	1.4	4.8	4.5	4.0	0.8	3.8	3.7
O-1	4.1	3.7	4.5	3.8	5.1	5.0	5.5	2.7	3.6	3.5
O-2	4.2	3.8	4.9	4.2	5.7	5.7	5.0	2.2	3.6	3.5
AP САК	2.8	0.9	3.8	3.0	5.1	4.6	3.7	2.2	3.8	3.4

Примечание. А – после 5 мин контакта, Б – после десорбции.

лях и синтетических сорбентах выше по сравнению с другими реагентами.

В табл. 2 приведены значения адсорбции аполярных реагентов из водной эмульсии на углях, силикагеле и оксиде алюминия. Значения адсорбции и десорбции не совпадают, что свидетельствует о протекании необратимой адсорбции реагентов на углях и синтетических сорбентах. Прочность закрепления реагентов O-1 и O-2 на поверхности сорбентов, определенная из соотношения адсорбции и десорбции аполярного реагента, достаточно высока на углях всех стадий метаморфизма и оксиде алюминия (84–100 %) и низка на силикагеле (44–49 %).

Прочность закрепления реагентов PCO и AP САК на сорбентах Угж, Ук, Уж, oAl, oSi составляет соответственно 52 и 32, 56 и 79, 94 и 90, 97 и 89, 20 и 59 %.

Таким образом, на углях всех стадий метаморфизма и оксиде алюминия прочность закрепления реагентов изменяется в следующем ряду: O-2 » O-1 > PCO > AP САК, а на oSi – в ряду AP САК > O-1 > O-2 > PCO. Наибольшая скорость поглощения и прочность закрепления аполярных реагентов отмечена для микропористого угля Уж. Прочность закрепления реагента на минеральной поверхности является одним из важнейших факторов, определяющим результаты флотации. При всех прочих постоянных условиях с повышением прочности закрепления реагента показатели флотации повышаются [1].

Полученные данные о большем закреплении реагентов на оксиде алюминия и углях разных марок по сравнению с силикагелем (кроме AP САК, который меньше закрепляется на угле Угж) свидетельствуют о том,

что реагенты, по-видимому, адсорбируются на электроноакцепторных центрах сорбентов в виде комплексов с переносом заряда.

По-нашему мнению, определяющими факторами адсорбционной активности аполярных реагентов являются их молекулярный состав и строение. Исследованные нами реагенты отличаются по физико-химическим характеристикам (см. табл. 1) и по химическому составу. Так, реагенты PCO, O-1 и AP САК представлены парафинафтеновыми (15–30 %), непредельными и ароматическими (с различным соотношением моно-, би-, три- и полициклических структур) соединениями (85–70 %), реагент O-2 – алкилзамещенными бензолами, содержащими 9 (7.1 %), 10 (33.2 %), 11 (18.8 %), 12 и выше (40.9 %) атомов углерода в молекуле. Общим в этих реагентах является содержание ароматических соединений, способных образовывать с электроноакцепторными участками угольной поверхности р-комплексы [1].

Полученные результаты позволили рекомендовать реагенты O-1, O-2 и AP САК для использования в процессе флотации угольных шламов. Изучение флотационной активности этих реагентов показало, что применение реагента AP САК вместо промышленного реагента-собирателя PCO в процессе флотации углей позволяет повысить выход угольного концентрата с 89.4–89.7 до 90.5 %, зольность отходов на 3.1–3.2 %; снизить зольность концентрата на 0.2 %, расход реагента в 1.5–1.7 раза и эксплуатационные расходы в 1.5–2 раза [6].

Использование O-1 в смеси с O-2 в качестве реагента-собирателя обеспечивает селективность и улучшает технологические пока-

затели процесса: увеличивается зольность отходов основной флотации до 75–80 %, фильтратной – до 60–70 %, снижается зольность концентрата флотации – основной на 0.5 %, фильтратной на 0.7 %, увеличивается выход концентрата флотации на 1.1 % и извлечение горючей массы в концентрат на 1.3 % (результаты испытаний на ОАО “ЦОФ Беловская”).

Таким образом, изучение адсорбции реагентов из водной эмульсии в динамических условиях позволило не только получить представление о структурном типе исследуемого адсорбента и адсорбционных характеристиках реагентов, но и использовать полученные данные для определения флотационной

активности аполярных реагентов и выдачи рекомендации по их применению для флотации углей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Г. А. Хан, Л. И. Габриэлова, И. С. Власова, Флотационные реагенты и их применение, Недра, Москва, 1986.
- 2 Р. С. Мин, И. А. Савинова, *Нефтехимия*, 37, 6 (1997) 543.
- 3 М. М. Дубинин, *Вестн. АН СССР*, 3 (1949) 19.
- 4 В. Т. Быков, О. Е. Преснякова, *ДАН СССР*, 112 (1957) 677.
- 5 О. Е. Преснякова, В сб.: Природные сорбенты Дальнего Востока: Труды Дальневосточного филиала СО АН СССР, Сер. хим., изд. АН СССР, Москва, 1958, т. 3, с. 102.
- 6 Пат. 2160168 РФ, 2000, Г. В. Иванов, В. И. Басарыгин, Р. С. Мин и др.