

УДК 622.7

П.В. Сергєєв, проф., д-р техн. наук, В.С. Білецький, проф., д-р техн. наук
Полтавський національний технічний університет ім. Юрія Кондратюка, м.Полтава, Україна, E-mail:BILETSK@i.ua

Вплив складу та властивостей реагентів на ефективність селективної масляної флокуляції тонкодисперсного вугілля

Виконано теоретичний аналіз адгезії масляних реагентів на вугільній поверхні. Виділені основні фактори, що забезпечують селективність і міцність закріплення реагентів на вугіллі та флокуляцію вугільних зерен. Методом симплекс-планування встановлено, що флокулююча здатність розглянутих нафтопродуктів у міру збільшення ступеня хімічної зрілості вугілля зростає в ряді "гас - дизпаливо - реагент ААР".

вугілля, селективна масляна флокуляція, реагенти, адгезія, симплекс-планування

П.В. Сергеев, проф., д-р техн. наук В.С. Белецкий, проф., д-р техн. наук
Полтавский национальный технический университет им. Юрия Кондратюка, г.Полтава, Украина
Влияние состава и свойств реагентов на эффективность селективной масляной флокуляции тонкодисперсных углей

Выполнен теоретический анализ адгезии масляных реагентов на угольной поверхности. Выделены основные факторы, обеспечивающие селективность и прочность закрепления реагентов на угле и флокуляцию угольных зерен. Методом симплекс-планирования установлено, что флокулирующая способность рассмотренных нефтепродуктов по мере увеличения степени химической зрелости угля растет в ряду "керосин - дизтопливо - реагент ААР".

уголь, селективная масляная флокуляция, реагенты, адгезия, симплекс-планирования

Постановка проблеми. Селективна масляна агрегація вугілля поєднує сукупність процесів структурування тонкої полідисперсної вугільної фази у водному середовищі за допомогою масляних реагентів. В основі процесів селективної масляної агрегації вугілля лежить механізм адгезійної взаємодії олеофільної вугільної поверхні з маслами, в результаті якого досягається її селективне змочування і агрегування в турбулентному потоці води. Гідрофільні часточки, не змочувані маслом в склад агрегатів не входять, що дозволяє виділяти їх у вигляді породної суспензії.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. В залежності від режимних параметрів, технологічної схеми, досягаемого результату, зокрема, виду продукту агрегації виділяють масляну грануляцію (МГ), агломерацію (МА) та *флокуляцію* (МФ). При грануляції та агломерації в процес втягуються зерна вугілля до 3-5 мм, а при флокуляції – не більше 0,1-0,2 мм. Гранулят являє собою моно- або полідисперсний сипучий продукт, складений з шаровидних і овальних гранул крупністю від 0,5-0,7 мм до 7-10 мм. Агломерат – це частково згранульоване полідисперсне вугілля представлене вуглемасляними комплексами крупністю від 0,2-0,3 мм до $1,1 - 1,3 / d_{\max}$ (d_{\max} - максимальний діаметр вугільного зерна). Флокули – пухкі або ущільнені вуглезв'язуючі комплекси крупністю не більше 0,2-0,3 мм. Питомі витрати масла-зв'язуючого взяті на 1000 см²/г зовнішньої поверхні вугілля ($S_{\text{пит.}}$) при грануляції складають 8...12 мас.% від сухої маси вугілля, при агломерації – 2...3 мас. %,

© П.В. Сергєєв, В.С. Білецький, 2016

флокуляції – 0,2...0,5 мас.%. Абсолютні значення витрат масла сильно залежать від параметра $S_{\text{пит}}$ та в'язкості зв'язуючого і коливаються в таких межах: для грануляту – 8...10 - 40÷50 мас.%; агломерату – 2...7 мас.%; флокуляту – 0,5...2 мас.%. Отже, масляна флокуляція тонкого вугілля, яка, зокрема, може широко застосовуватися як процес підготовки вугілля до флотації, пройшла промислово апробацію (в т.ч. на Авдіївському КХЗ), має сьогодні реальні перспективи впровадження при збагаченні вугілля [1-3].

Одне з проблемних питань при застосуванні масляної флокуляції тонкого вугілля – вибір реагента. Існують три аспекти проблеми вибору масляних реагентів для селективної агрегації вугілля: *технологічний*, пов'язаний з власне їх агрегаційною здатністю, *екологічний* і *економічний*. Агрегаційна здатність зв'язуючих реагентів головним чином визначається:

- можливістю їх диспергації і утворення тонких плівок що обумовлюється в'язкістю речовини;
- поверхневою активністю;
- високою спорідненістю або мінімальною різницею в полярності з вугіллям (за відомим правилом Дебройна-Гувінка міцність адгезійного зв'язку „адгезив-субстрат“ тим вища чим менша різниця в полярності контактуючих фаз [4-5]);
- здатністю утримувати омаслені вугільні зерна в одному агрегаті за рахунок високої когезії, поверхневого натягу зв'язуючого.

Адгезійні і когезійні властивості реагентів визначаються їх складом і хімічними характеристиками. На процес агрегації особливо сильно впливають парафінові, нафтеніві і ароматичні вуглеводні, що складають масляну фракцію реагентів-зв'язуючих. Вони надають реагентам текучість і рухливість, але їх адгезійна активність слабка. Крім того, існує смолиста та асфальтенова фракції. Вони мають температуру плавлення відповідно ~100 °С і ~300°С, молекулярну вагу 1200 і 1800-2500, вміст вуглецю 75-85% і 80-85%, кисню 4-10% і ~3% і надають зв'язуючому високій еластичності, адгезійної активності, когезійної міцності. В смолах переважають конденсовані ароматичні структури, в асфальтенах – гібриди молекул смол. Кисеньвміщуючі функціональні групи зв'язуючих збільшують їх поверхневу активність до ліофільно-ліофобної вугільної поверхні [1].

Постановка завдання. Сьогодні підбір реагентів для селективної масляної агрегації вугілля, як і для наступної флотації, найчастіше здійснюється емпірично. Відсутній науковий метод формування оптимального складу реагентів, який би забезпечував необхідні властивості і відповідно найбільш ефективну їх дію. Тому мета цієї статті – вироблення системного підходу у вирішенні проблеми підбору реагентів-флокулянтів вугілля. Для цього пропонується застосування методу симплекс-решітчатого або симплекс-центроїдного планування систем “склад-властивість” і визначення таким чином оптимального складу реагентів-флокулянтів тонкодисперсного вугілля.

Виклад основного матеріалу. Природа і фізико-хімічні властивості флокулянтів є найважливішими технологічними параметрами процесів селективної флокуляції тонкодисперсного вугілля. Груповий хімічний склад більшості масляних реагентів являє собою суміш різноманітних вуглеводних речовин, співвідношення між якими може колитися в дуже широких межах. Тому визначення раціонального складу масляних флокулянтів є актуальним питанням розробки промислової технології селективної флокуляції маслами.

Подібні дослідження найбільш доцільно проводити методами симплекс-решітчатого або симплекс-центроїдного планування для систем “склад-властивість” [6].

У даній роботі був використаний симплекс-центроїдний план Шеффе, що забезпечує рівномірний розкид експериментальних точок у багатомірному просторі [6].

Суть досліджень полягала у визначенні впливу складу композиційного флокулянта на показник вилучення вугільних фракцій у концентрат, ε . Цей параметр виступав як цільова функція і визначався з виразу:

$$\varepsilon = \frac{A_o^d - A_u^d}{A_o^d - A_k^d} \cdot \frac{100 - A_k^d}{100 - A_u^d} \cdot 100, \%,$$

де A_o^d , A_k^d і A_u^d - зольності відходів, концентрату і вихідного вугілля відповідно.

Дослідження проводилися на шламах крупністю – 0,1 мм 4 марок донецького вугілля:

- марки Д (ш. Трудівська), $A_u^d = 34,2 \%$;
- марки Г (ш. Куйбишевська), $A_u^d = 35,7 \%$;
- марки Д (ш. ім. Леніна), $A_u^d = 33,7 \%$;
- марки Т (ш. “Комсомолець Донбасу”), $A_u^d = 35,1 \%$.

Рівняння регресії розроблялися окремо для кожної марки вугілля. Як вихідні компоненти композиційного флокулянта застосовувалися реагенти-нафтопродукти, що найбільш широко використовуються у вуглезбагаченні: освітлювальний гас (X_1), дизельне паливо (X_2) і флотаційний реагент ААР-2 (X_3). У всіх експериментах, що реалізують матрицю трикомпонентного симплекс-центроїдного плану, витримувалась

умова $\sum_{i=1}^3 X_i = 1$, де X_i – дольова участь у флокулянті i -го компонента. Витрати флокулянта у всіх опитах складали 1% від маси вихідного шламу.

Дослідження проводилися на лабораторній установці, що включає високошвидкісний імпульсний змішувач з камерою обсягом 750 см³ і лабораторну флотомашину ФЛ-1 з таким же обсягом камери. Вихідна водовугільна суспензія густиною 150 кг/м³ оброблялася в змішувачі флокулянтном, склад якого відповідав необхідному згідно плану експерименту. Після турбулентного перемішування в плинні 60 с при частоті $n = 2500 \text{ хв}^{-1}$ зфлокульований продукт піддавався наступному флотаційному поділу за рахунок аероефекту в камері флотомашини без подачі додаткових реагентів. Продукти поділу висушувалися і піддавалися аналізу на зольність. За даними аналізів згідно рівняння 1 розраховувалися значення цільової функції – вилучення ε .

Розробка планів експериментів, оцінка значимості коефіцієнтів і адекватності регресійних моделей у цілому, а також аналіз отриманих рівнянь здійснювалися за допомогою модуля “Планування експерименту” програми Statgraphics Plus [7].

Попередня оцінка показала, що серед запропонованих у модулі регресійних моделей сумішей (лінійною, квадратичною, кубічною і спеціальною кубічною) найбільш високими статистичними характеристиками володіє модель другого порядку у виді наступного полінома:

$$\varepsilon_p = \sum_{i=1}^3 b_i x_i + \sum_{i \neq j}^3 b_{ij} x_i x_j. \quad (1)$$

Тому всі наступні розрахунки й оцінки здійснювалися на основі цієї моделі.

У табл. 1 наведені матриці планування, експериментальні і розрахункові (відповідно до моделі) значення цільової функції, а також основні статистичні оцінки

рівнянь регресії. Як видно, усі регресійні моделі володіють надійними статистичними характеристиками. Про це свідчать високий рівень значимості ($p < 0,05$) і великі (більш 90 %) значення коефіцієнта детермінації R-квадрат для усіх без винятку моделей. Це дозволяє вважати ці моделі адекватними досліджуваному процесові.

Таблиця 1 – Результати експериментів та оцінки моделей

Марка вугілля	Фактори (компоненти)			експ $\varepsilon, \%$	$\varepsilon, \%$ розр	Оцінки моделей	
	X_1	X_2	X_3			Рівень значущості (p-рівень)	Коефіцієнт детермінації R-кв., %
Д	1	0	0	89	89,34	0,0239	92,31
	0	1	0	85	84,80		
	0	0	1	83	82,52		
	0,5	0,5	0	83	83,09		
	0,5	0	0,5	82	81,81		
	0	0,5	0,5	80	79,27		
	0,333	0,3333	0,3333	81	80,00		
	0,6667	0,1667	0,1667	84	83,36		
	0,1667	0,6667	0,1667	80	80,99		
	0,1667	0,1667	0,6667	78	78,81		
Г	1	0	0	74	74,06	0,0090	98,57
	0	1	0	90	90,24		
	0	0	1	87	87,14		
	0,5	0,5	0	78	78,04		
	0,5	0	0,5	79	78,95		
	0	0,5	0,5	82	82,13		
	0,3333	0,3333	0,3333	77	78,33		
	0,6667	0,1667	0,1667	76	75,54		
	0,1667	0,6667	0,1667	83	82,10		
	0,1667	0,1667	0,6667	82	81,37		
К	1	0	0	74	73,59	0,0015	95,76
	0	1	0	82	82,41		
	0	0	1	87	87,13		
	0,5	0,5	0	78	77,98		
	0,5	0	0,5	79	78,71		
	0	0,5	0,5	89	89,52		
	0,3333	0,3333	0,3333	82	82,42		
	0,6667	0,1667	0,1667	76	77,10		
	0,1667	0,6667	0,1667	85	83,65		
	0,1667	0,1667	0,6667	86	85,47		
Т	1	0	0	72	72,68	0,0071	90,75
	0	1	0	77	77,32		
	0	0	1	90	89,86		
	0,5	0,5	0	77	76,52		
	0,5	0	0,5	87	86,06		
	0	0,5	0,5	89	87,70		
	0,3333	0,3333	0,3333	82	84,58		
	0,6667	0,1667	0,1667	81	79,58		
	0,1667	0,6667	0,1667	82	81,67		
	0,1667	0,1667	0,6667	88	89,03		

Отримані остаточні рівняння регресії для різних марок вугілля мають такий вигляд:

$$Д: \varepsilon = 89,34X_1 + 84,80X_2 + 82,53X_3 - 15,94X_1 \cdot X_2 - 16,48X_1 \cdot X_3 - 17,58X_2 \cdot X_3,$$

$$Г: \varepsilon = 74,06X_1 + 90,24X_2 + 87,15X_3 - 16,44X_1 \cdot X_2 - 6,63X_1 \cdot X_3 - 26,26X_2 \cdot X_3,$$

$$К: \varepsilon = 73,59X_1 + 82,41X_2 + 87,14X_3 - 0,07X_1 \cdot X_2 - 6,62X_1 \cdot X_3 + 19,02X_2 \cdot X_3,$$

$$Т: \varepsilon = 72,68X_1 + 77,32X_2 + 89,86X_3 + 6,07X_1 \cdot X_2 + 19,16X_1 \cdot X_3 + 16,43X_2 \cdot X_3.$$

Для аналізу отриманих моделей були використані багаті графічні можливості програми Statgraphics. На рис. 1 представлені тернарні тривимірні графіки поверхонь відгуку, а на рис. 2 – контурні криві (карти ліній рівня) цих поверхонь. На основі представлених графіків виконаємо оцінку впливу складу композиційних реагентів на їх флокулюючу здатність.

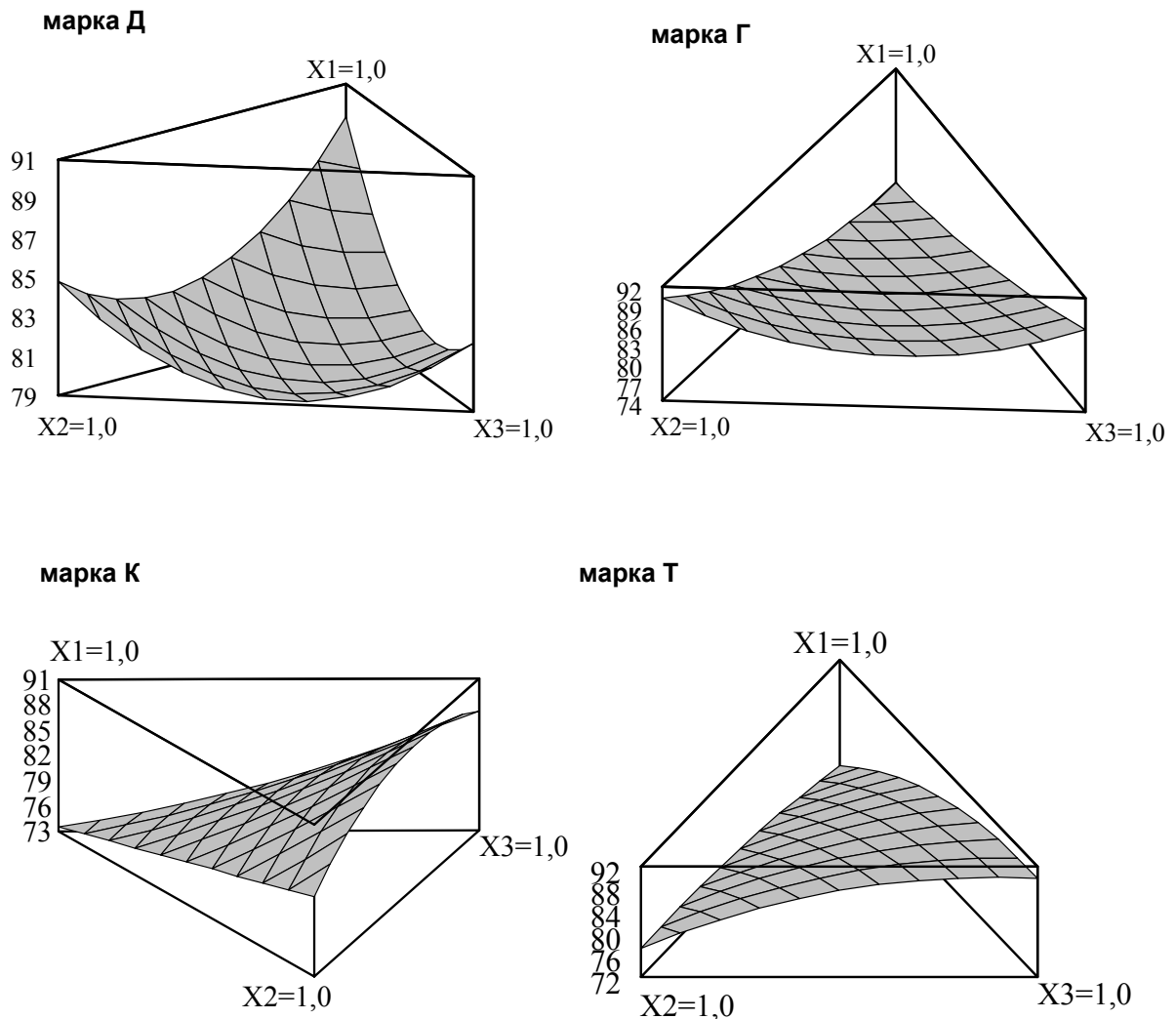


Рисунок 1 – Тернарні графіки поверхонь відгуку

У випадку флокуляції вугілля марки Д однокомпонентними (індивідуальними) реагентами їх флокулююча здатність знижується в ряді “гас – дизпаливо – реагент ААР”. Розрахунки по визначенню екстремума-максимуму рівняння регресії показують, що максимальне значення вилучення досягається при $X_1 = 1,0$, тобто при

використанні у якості флокулянта тільки гасу. Також можливе застосування двокомпонентного флокулянта на базі гасу з невеликою добавкою (не більш 10-12 %) дизельного палива. Трикомпонентні суміші у випадку флокуляції вугілля марки Д малоефективні.

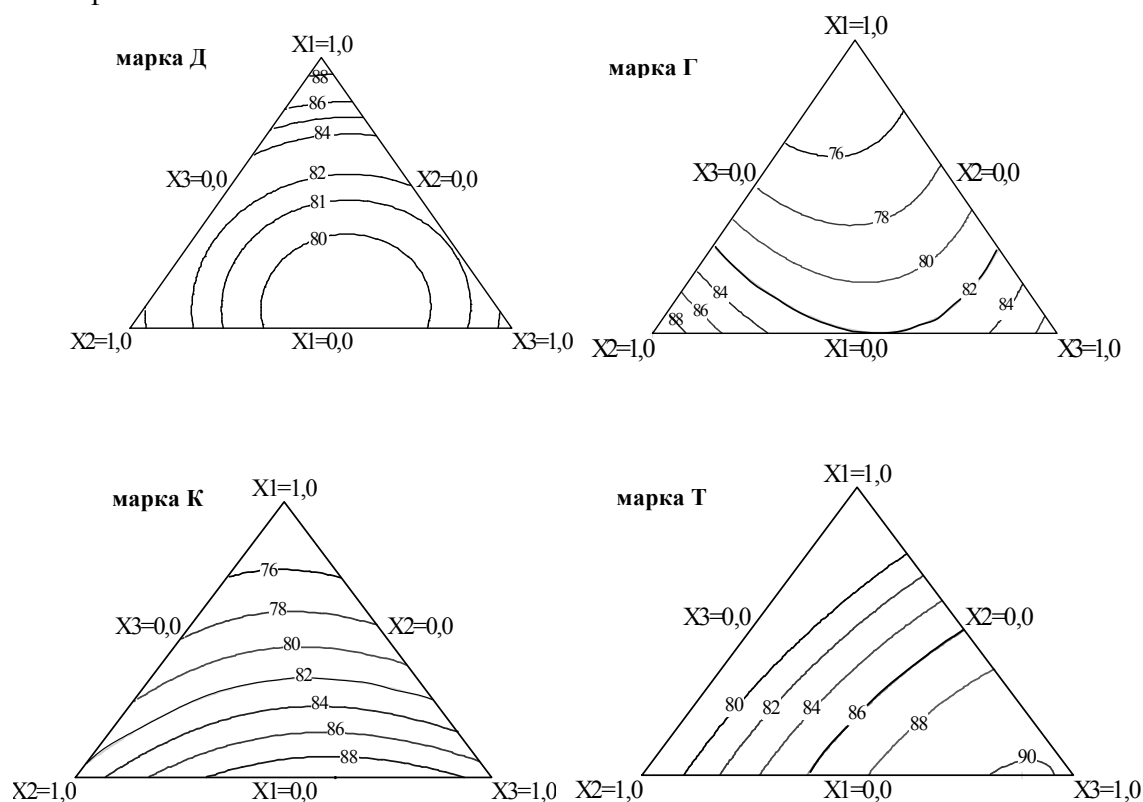


Рисунок 2 – Контурні криві поверхонь відгуку

При обробці вугілля марки Г флокулююча здатність індивідуальних реагентів убуває в ряду “дизпаливо – реагент ААР – гас”. Цільова функція досягає максимальних значень при $X_2 = 1,0$. Двохкомпонентні суміші ефективні тільки на основі дизпалива при участі реагенту ААР у межах 0 – 10 %. Як і в попередньому випадку, флокуляція вугілля марки Г трикомпонентними сумішами малоефективна.

При селективній флокуляції вугілля марок К и Т ситуація істотно змінюється. Найбільш ефективними стають двохкомпонентні суміші на основі дизпалива і реагенту ААР. У випадку вугілля марки К оптимальним є співвідношення: $X_2 = 38 \%$; $X_3 = 62 \%$. Для вугілля марки Т маємо: $X_2 = 12 \%$; $X_3 = 88 \%$. Трикомпонентні суміші можливі на базі дизпалива і реагенту ААР з невеликою добавкою (до 10%) гасу.

У цілому аналіз показує, що гас є найбільш ефективним флокулянтом у випадку переробки вугілля малого ступеня вуглефікації. В міру збільшення ступеня хімічної зрілості вугілля найбільш ефективним стає спочатку дизпаливо, а потім двокомпонентні суміші “дизпаливо - реагент ААР”, з поступовим ростом частки реагенту ААР при переході від вугілля середнього до вугілля високого ступеня зрілості.

Звідси випливає, що флокулююча здатність розглянутих нафтопродуктів у міру збільшення ступеня хімічної зрілості вугілля зростає в ряді “гас - дизпаливо - реагент ААР”. Аналіз групового хімічного складу і властивостей цих реагентів показує [8], що в тій же послідовності спостерігається закономірне збільшення густини, в'язкості,

молекулярної маси інгредієнтів і вмісту ароматичних сполук. Отже, підвищення кожного з цих показників веде до збільшення флокулюючої здатності реагентів.

Таким чином, флокулююча здатність реагентів-нафтопродуктів та їх композицій є функцією їх групового хімічного складу і властивостей. Вона зростає в міру збільшення густини, в'язкості, молекулярної маси індивідуальних сполук, а також вмісту ароматичних сполук.

Для вугілля низької стадії метаморфізму найбільш ефективними є індивідуальні флокулянти на основі гасу і дизпалива, а також їх композиції. У випадку вугілля середньої і високої стадії метаморфізму найбільш ефективні композиції дизпалива і флотореагента ААР.

Молекулярна (адсорбційна) адгезія обумовлена дією міжмолекулярних ван-дер-ваальсових сил різної природи – дисперсійних, орієнтаційних, індукційних, водневих та хімічних зв'язків. Згідно [4] робота адгезії є сумою таких складових:

$$W_a = W_a^d + W_a^p + W_a^i + W_a^h + W_a^\pi + W_a^{da}, \quad (2)$$

де індекси означають:

d – дисперсійну взаємодію;

p – орієнтаційну диполь-дипольну взаємодію;

i – індукційну взаємодію;

h – водневий зв'язок;

π - пі-зв'язок;

d_a – донорно-акцепторний зв'язок.

У відповідності до молекулярної теорії, найбільша міцність адгезії флокулянта до вугільної поверхні забезпечується при наявності в балансі міжмолекулярних сил в зоні контакту максимального числа складових рівняння (2). При цьому вирішальний вклад вносять високоенергетичні водневі та хімічні зв'язки. Вони не тільки збільшують міцність адгезійних комплексів, але й багато в чому визначають селективність дії флокулянтів на органічну фазу вугілля. Наявність у вугіллі і флокулянтах полярних функціональних груп, ненасичених С-С зв'язків в аліфатичних та ароматичних сполуках є передумовою виникнення вказаних високоенергетичних зв'язків (для розуміння вкладу різних взаємодій в адгезію порівняймо їх енергії: ван-дер-ваальсові зв'язки – 0,1-2,4 ккал/моль, Н-зв'язки – 5-6 ккал/моль, хімічні зв'язки – 50-100 ккал/моль, комплексні зв'язки ~3 ккал/моль). Зокрема, висока електронегативність атомів кисню в карбоксильних та гідроксильних групах сприяє виникненню Н-зв'язків з аналогічними структурами у другого учасника адгезійного контакту. Ненасичені С-С зв'язки сприяють виникненню в зоні контакту хімічних π -зв'язків; полярні групи та вільні радикали – виникненню ковалентних зв'язків за донорно-акцепторним механізмом.

Висновки:

1. Найбільша міцність адгезії флокулянта до вугільної поверхні забезпечується при наявності в балансі міжмолекулярних сил в зоні контакту максимального числа складових адгезії – дисперсійної, орієнтаційної диполь-дипольної, індукційної взаємодій; водневого зв'язку; π - пі-зв'язку; донорно-акцепторного зв'язку.

При цьому вирішальний вклад вносять високоенергетичні водневі та хімічні зв'язки. Вони не тільки збільшують міцність адгезійних комплексів, але й багато в чому визначають селективність дії флокулянтів на органічну фазу вугілля. Наявність у вугіллі і флокулянтах полярних функціональних груп, ненасичених С-С зв'язків в аліфатичних та ароматичних сполуках є передумовою виникнення вказаних

високоенергетичних зв'язків.

2. У даній роботі використаний симплекс-центроїдний план Шеффе, що забезпечує рівномірний розкид експериментальних точок у багатомірному просторі. Виконаний аналіз показує, що гас є найбільш ефективним флокулянтном у випадку переробки вугілля малого ступеня вуглефікації. В міру збільшення ступеня хімічної зрілості вугілля найбільш ефективним стає спочатку дизпаливо, а потім двокомпонентні суміші "дизпаливо - реагент ААР", з поступовим ростом частки реагенту ААР при переході від вугілля середнього до вугілля високого ступеня зрілості.

Отже, флокулююча здатність розглянутих нафтопродуктів у міру збільшення ступеня хімічної зрілості вугілля зростає в ряді "гас - дизпаливо - реагент ААР".

Список літератури

1. Білецький В. С. Теорія і практика селективної масляної агрегації вугілля / В. С. Білецький, П. В. Сергєєв, Ю. Л. Папушин. – Донецьк : Грань, 1996. – 264 с.
2. Сергєєв П. В. Селективна флокуляція вугілля / П. В. Сергєєв, В. С. Білецький ; ДонДТУ, Донец. від-ня наук. т-ва ім. Т. Г. Шевченка. – Донецьк : Сх. вид. дім – 1999. – 136 с.
3. Сергєєв П. В. Полігонні і промислові випробовування технології селективної флокуляції вугільних шламів / П.В. Сергєєв, В.С. Білецький // Збагачення корисних копалин. – 2009. – Вип. 35 (76). – С.124–131.
4. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание. – М.: Химия, 1974. – 416 с.
5. К. Kendall. "Adhesion: Molecules and Mechanics". Science. – 1994. – 263 (5154): 1720–5.
6. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. – М.: Наука, 1976. – 296 с.
7. Дюк В. Обработка данных на ПК в примерах. – Спб: Питер, 1997. - 240 с.
8. Основи хімії і фізики горючих копалин. / В. І. Саранчук, М. О. Ільшов, В. В. Ошовський, В. С. Білецький ; ДонНТУ[та ін.] – Донецьк : Сх. вид. дім, 2008. – 640 с.

Pavlo Sergeev, Prof., DSc., Volodymyr Biletsky, Prof., DSc.

Poltava National Technical Yuriy Kondratyuk University, Poltava, Ukraine

Effect of composition and properties reagents on the efficiency of selective oil-flocculation of fine coal

The purpose of the article - to develop a systematic approach to solving the problem of selection of reactants coal-flocculants. For this proposed use of the method simplex centroid systems planning "structure-property" and thus define the optimal composition of the reagents-flocculants fine coal.

The theoretical analysis of the adhesion of oil reagents on coal surface. Main factors that provide the selectivity and reagents fixing strength carbon-carbon and the flocculation of the grains. It was found that the greatest strength of the adhesion of flocculant on coal surface is provided by the presence in the balance of intermolecular forces in the contact area the maximum number of components of the adhesion - the dispersion, the orientation of the dipole-dipole, induction of interaction; hydrogen bond; π -bonds; donor-acceptor bond. At the same time the decisive contribution made by high-energy and hydrogen chemical bonds. Simplex-centroid planning to determine the optimal composition of the flocculant-mineral oil was carried out using the software package Statgraphics.

It is established that that kerosene is the most effective flocculants in the case of processing a small degree of coalification coal. As the degree of maturity of the coal chemical most efficient diesel becomes first, and then two-component mixture "diesel - AAP reagent", with a gradual increase in the proportion of AAP reagent in the transition from coal medium to high degree of maturity of the coal. Flocculation ability of oil considered as increasing the degree of maturity of the coal chemical growing number of "kerosene - diesel - AAP reagent".

coal, oil, selective flocculation, reagents, adhesion, simplex planning

Одержано 14.01.16