



**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ
РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ СОСТАВА**

Ю. Ф. Патраков, С. А. Семенова

*Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, E-mail: yupat@icc.kemsc.ru,
пр. Ленинградский 10, г. Кемерово 650065, Россия*

Представлены результаты сравнительного исследования состава и свойств двух коммерческих флотационных реагентов на органической основе. Показано, что оба реагента проявляют высокую флотационную активность и комплексные свойства собирателя-пенообразователя в процессе обогащения шламов коксующихся углей. Установлено, что при близкой эффективности компонентный состав реагентов весьма различен. Один из них представлен преимущественно соединениями n- и циклоалифатического характера. В составе второго в сопоставимых количествах присутствуют соединения ароматического ряда. Наличие в обоих реагентах соединений с кислородсодержащими полярными группами (циклические спирты, кетоны, эфиры алифатических кислот) придает им свойства комплексных реагентов с гетерополярными свойствами.

Флотореагенты, нефтепродукты, компонентный состав, уголь, флотация

**COMPARATIVE ANALYSIS OF THE EFFECTIVENESS OF FLOTATION REAGENTS
OF DIFFERENT ORIGIN DEPENDING ON THEIR COMPOSITION**

Yu. F. Patrakov and S. A. Semenova

*Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
E-mail: yupat@icc.kemsc.ru, pr. Leningradsky 10, Kemerovo 650065, Russia*

The article presents the results of a comparative study of the composition and properties of two commercial flotation reagents on an organic basis. It is shown that both reagents exhibit high flotation activity and complex properties of the collector-foaming agent in the process of enrichment of coking coal slurries. It was found that the component composition of reagents is very different, but has similar efficiency. One of them is represented mainly by n- and cycloaliphatic compounds. The second contains aromatic compounds in comparable quantities. The presence of compounds with oxygen-containing polar groups (cyclic alcohols, ketones, aliphatic acid esters) in both reagents gives them the characteristics of complex reagents with heteropolar properties.

Flotation agents, petroleum products, component composition, coal, flotation

В процессе добычи, транспортировки и дробления углей образуется большое количество мелких классов (до 30 % масс.). Флотация угольной мелочи — заключительная и самая затратная стадия обогащения, поэтому одной из важных задач обогатителей является поиск селективных реагентов, обладающих высоким сродством к поверхности угля, экологичностью, низкой стоимостью и минимальными расходами по отношению к сырью. В качестве аполярных реагентов-коллекторов в процессах флотационного обогащения коксующихся каменных углей традиционно используют продукты и отходы нефтеперерабатывающей промышленности: керосины, топливо печное бытовое, термогазойль, легкий газойль каталитического крекинга и коксования. В качестве гетерополярных реагентов-вспенивателей применяются продукты химической и нефтеперерабатывающей отраслей: кубовые остатки производства бутиловых спиртов

(КОБС), ректификации продуктов синтеза 2-этилгексанола (КЭТГОЛ), ректификации продуктов синтеза диметил-диоксана (“Оксаль”) и др. [1–3]. Помимо крупных нефтехимических предприятий, производящих реагенты для различных отраслей промышленности (например, ЗАО ИПК “Роснефтехим”, г. Уфа), на рынке производства флотореагентов существует множество мелких коммерческих фирм. Как правило, сведения о составе товарных флотореагентов засекречены или ограничены их общими физическими свойствами (плотность, кинематическая вязкость, пределы выкипания). В тоже время для организации рационального реагентного режима флотации и прогноза взаимодействия компонентов с функциональными группами на поверхности угольных частиц необходимы более детальные, подробные сведения о химическом и компонентном составе флотореагентов.

Цель данной работы — сравнительный анализ химического и компонентного составов двух коммерческих реагентов близкой флотационной активности. В качестве объектов исследования использовали флотационные реагенты, производимые двумя коммерческими фирмами для обогащательных угольных фабрик, условно обозначенные как Реагент 1 (ФР1) и Реагент 2 (ФР2). Основные методы исследования реагентов — термогравиметрия, ИК-спектроскопия, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия. Флотационную активность реагентов оценивали по обогащению угольной мелочи (фракция < 0.2 мм) в лабораторной флотационной машине. Физико-химические свойства реагентов приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. Физико-химические свойства флотореагентов

Реагент	Описание внешнего вида	Плотность, г/см ³	Кинематическая вязкость, мм ² /с	Кислотное число, мг КОН/г	Фракционный состав, °С		
					$T_{\text{н. кип.}}$	< 50 %	< 95 %
ФР1	Желтая прозрачная жидкость с органическим запахом	860	8.4	0.24	172.9	230.5	334.5
ФР2	Темная непрозрачная жидкость с органическим запахом	905	35	0.35	128.8	309.0	416.5

Для оценки температурного режима возгонки компонентов реагентов косвенно может быть использован метод термогравиметрического анализа (рис. 1, табл. 2). Термический анализ образца ФР1 сопровождается широким интервалом выделения летучих продуктов с единственным максимумом при 243 °С и скоростью 8.3 %/мин (табл. 2). Процесс возгонки практически завершается к 400 °С ($\Delta m = 98\%$ масс.). Поведение образца ФР2 при термическом воздействии принципиально иное. Процесс сдвинут в высокотемпературную область и имеет два локальных интервала возгонки с максимумами при 190 и 380 °С. Скорость выделения летучих компонентов значительно менее интенсивная, чем у реагента ФР1 (рис. 1).

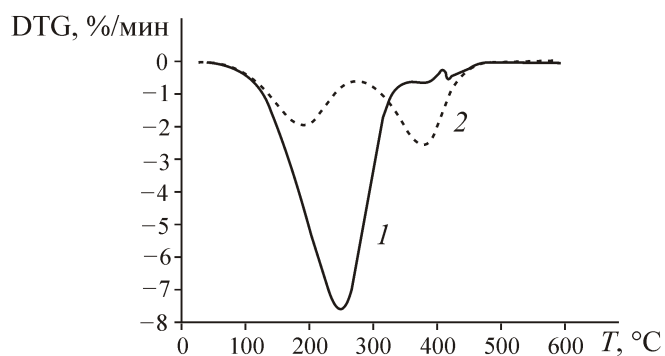


Рис. 1. Кривые скорости потери массы DTG образцами ФР1 (1) и ФР2 (2) в зависимости от температуры нагрева

ТАБЛИЦА 2. Результаты термического анализа флотореагентов

Реагент	$T_n - T_k$, °C по Маршу	T_{max} , °C	V_{max} , %/мин	$\Delta m (T_n - T_k, °C)$, %	$\Delta m (25 - 600 °C)$, %
ФР1	(172.9 – 288.9)	243.1	8.27	71.34	99.1
ФР2	(128.8 – 227.7) (334.8 – 416.5)	189.8 379.9	1.97 2.63	29.40 34.47	95.5

Примечание. $T_n - T_k$ — температурный интервал начала T_n и окончания T_k основного выделения летучих продуктов; T_{max} — температура максимального выделения летучих продуктов; V_{max} — максимальная скорость выделения летучих продуктов; Δm — потеря массы образца в соответствующем температурном интервале

Для анализа структурных параметров нефтепродуктов широко используются методы молекулярного спектрального анализа, среди которых наиболее информативными являются методы ИК- и ^1H - ^{13}C ЯМР-спектроскопии [4–6]. ИК-спектры исследуемых реагентов (рис. 2) характеризуются присутствием интенсивной области поглощения алифатических CH_2 - и CH_3 -групп с максимумами при 2980, 2920 и 2850 cm^{-1} , а также отдельных полос поглощения CH_2 -групп при 1460 cm^{-1} , CH_3 -групп при 1380 cm^{-1} и $(\text{CH}_2)_n$ -групп при 720 cm^{-1} . На присутствие циклических и гетероциклических соединений указывает наличие сигналов в спектральной области 900–1050 cm^{-1} с максимумами при 970 и 1020 cm^{-1} . Ароматические соединения идентифицируются по наличию полос поглощения C_{ar} -связей при 3040, 870 cm^{-1} , а также $\text{C} = \text{C}$ -связей при 1600 cm^{-1} . О наличии в составе реагента соединений с кислородными функциональными группами свидетельствуют полосы поглощения $\text{C} = \text{O}$ -групп алифатических кислот (1730 cm^{-1}), циклических кетонов (1715 cm^{-1}), CO -групп спиртов (1260 cm^{-1}) и сложных (1160 cm^{-1}) эфиров. При наличии общих полос поглощения, ИК-спектр реагента ФР2 отличается более выраженным поглощением алифатических CH_n -связей (2920–2850, 1460, 1380, 720 cm^{-1}) и менее интенсивными полосами поглощения кислородсодержащих групп (1650–1750, 1100–1300 cm^{-1}).

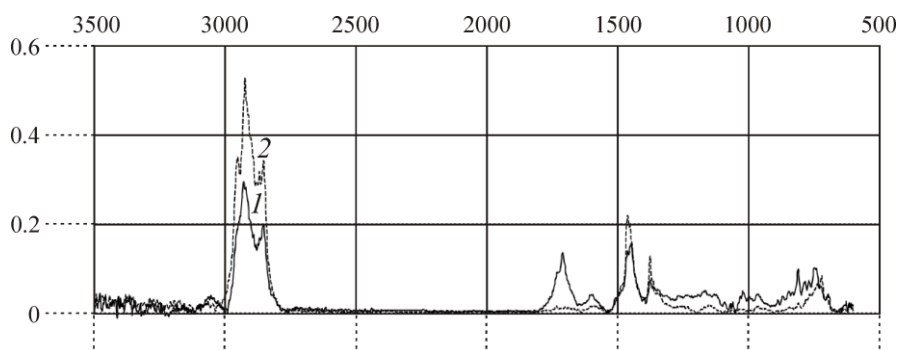


Рис. 2. ИК-спектры реагентов ФР1 (1) и ФР2 (2)

Наборы типовых функциональных групп в составе нефтехимических продуктов, а также ЯМР-спектральные области, в которых резонируют протоны и атомы приведены в табл. 3 и 4. Интегральные пиковые интенсивности протонов и атомов углерода пропорциональны их числу в каждой функциональной группе. Численные значения интеграла позволяют непосредственно определять их процент без предварительной калибровки. Анализ ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров показывает, что основные функциональные группы в составе компонентов ФР1 и ФР2 относятся к алифатическим и нафтовым структурам, имеющим сигналы в диапазонах 0–4.5 м.д. (^1H -спектр) и 0–51 м.д. (^{13}C -спектр). Из них на долю атомов водорода приходится ~89 и 97% отн., а на долю атомов углерода ~74 и 90% отн. для реагентов ФР1 и ФР2 соответственно. Большая часть из них принадлежит CH_2 -группам парафиновых цепей и циклоалканов (1.0–2.0 м.д. — ^1H ; 25–51 м.д. — ^{13}C). Ароматический водород (6.0–8.6 м.д.) в количестве 9.9 и 2.7% отн. представлен моно- и слабоконденсированными аренами. Протоны водорода олефиновых групп,

регистрируемые в спектральной области химических сдвигов 4.5–6.0 м.д., составляют 0.7 и 0.1 % отн. Из кислородсодержащих структур фиксируются химические сдвиги ядер водорода в окружении альдегидных (8.6–10 м.д.) и карбоксильных (10–12 м.д.) групп, которые придают флотореагентам полярные свойства [1–3]. В спектрах ^{13}C дополнительно регистрируются химические сдвиги ядер углерода в окружении спиртовых (185–205 м.д.) и карбонильных (205–215 м.д.) групп. Для реагента ФР1 более характерны С-О-группы в составе алкильных $\text{C}_{\text{alk}}\text{O}$ и ароматических структур ($\text{C}_{\text{ar}}\text{O}$). У реагента ФР2 преобладают СО-группы в составе метоксильных фрагментов (CH_3O).

ТАБЛИЦА 3. Параметры фрагментарного состава реагентов по данным ЯМР ^{13}C спектроскопии

Образец	Диапазон химических сдвигов, м.д.								
	0–25	25–51	51–67	67–93	93–148	148–170	170–185	185–205	205–215
	Распределение атомов углерода по структурным группам, % отн.								
	CH_3	CH_2	CH_3O	$\text{C}_{\text{alk}}\text{O}$	$\text{C}_{\text{ar}}\text{H} + \text{C}_{\text{ar}}$	$\text{C}_{\text{ar}}\text{O}$	$\text{COO}-$	CONH	$\text{C}=\text{O}$
ФР1	24.64	49.49	0.36	2.08	21.55	0.67	0.50	0.16	0.55
ФР2	28.72	61.20	1.43	0.57	5.79	0.31	0.56	0.78	0.64

ТАБЛИЦА 4. Фрагментарный состав реагентов на основании ^1H ЯМР-спектроскопии

Диапазон ХС, м.д.	Отнесение атомов водорода	Численные значения интегральных интенсивностей, % отн.	
		ФР1	ФР2
0.0–1.0	CH_3 -группы насыщенных соединений и CH_3 -группы в γ -положении и более дальних положениях по отношению к ароматическому кольцу	11.24	29.31
1.0–2.0	CH_2 -группы парафиновых цепей и цикланов, CH_3 -группы в β -положении к ароматическому ядру	56.09	62.55
2.0–2.25	CH -группы парафиновых и нафтеновых фрагментов	4.35	1.71
2.25–2.8	CH_3 -группы в α -положении к ароматическим фрагментам	11.70	3.01
2.8–4.5	CH - и CH_2 -группы α -положении к ароматическим фрагментам	5.88	0.78
4.5–6.0	Атомы водорода олефиновых фрагментов	0.65	0.1
6.0–7.3	Атомы водорода моноароматических соединений	3.95	2.31
7.3–8.0	Атомы водорода конденсированных ароматических колец	5.62	0.39
8.0–8.6	Атомы водорода полициклических и гетероатомных ароматических колец	0.30	—
8.6–10	$\text{H}-\text{C}=\text{O}$	0.17	0.05
10–12	$\text{O}=\text{C}-\text{OH}$	0.08	0.11

Результаты хромато-масс-спектрального анализа исследуемых реагентов приведены в табл. 5. По данным хромато-масс-спектрометрии углеводородный состав исследуемых флотореагентов весьма различен. Реагент ФР1 представлен алканами и циклоалканами (16.7 % отн.), алкил- и циклоалкилбензолами (2.9 %), алкенбензолами (5.9 %), алкилнафталинами (45.7 %) и небольшими количествами трехкольчатых аренов (3.0 %). Среди алканов преобладают соединения нормального строения с длиной цепи от C_9 до C_{23} . Циклоалканы представлены главным образом алкилзамещенными циклогексанами. В составе ароматических соединений доминируют метилнафталины со степенью замещения атомов водорода от одного до четырех. Из кислородсодержащих соединений фиксируются циклические спирты (3.2 %), кетоны (12.9 %), эфиры алифатических и алициклических кислот (8.5 %) и небольшие количества фенолов (1.2 %). Состав реагента ФР2 представлен главным образом соединениями алифатического ряда: n-алканами

с длиной цепи C₈–C₁₆ (29.8%), а также алканами изо- и циклостроения (43.3%). Также регистрируются неопределенные соединения ряда алкенов (3.9%) и ароматические соединения класса алкил- и циклоалкилбензолов (13.5%). Кислородсодержащие соединения представлены преимущественно изобутиловыми и циклогексановыми спиртами и сложными эфирами.

ТАБЛИЦА 5. Компонентный состав реагентов

Класс соединений	Относительное содержание компонентов, % к сумме хроматографируемых	
	ФР1	ФР2
Алканы	14.0 (C ₉ –C ₂₂)	29.81 (C ₈ –C ₁₆)
Изоалканы+ Циклоалканы (циклогексаны)	2.7	43.33
Алкены	—	3.86
Алкилбензолы+циклоалкилбензолы	2.9	13.28
Алкенбензолы	5.9	—
Алкилнафталины	45.9	—
Антрацен+фенантрен	3.0	—
Алифатические спирты (циклогексанола, изобутанола)	3.2	3.06
Алифатические альдегиды	—	0.25
Циклические кетоны (циклогексаноны)	12.9	—
Фенолы	1.2	—
Эфиры алифатических и алициклических кислот	8.5	6.41

Анализ полученных результатов дает основание полагать, что одностадийное течение процесса возгонки компонентов реагента ФР1 свидетельствует о присутствии соединений с близкими температурами кипения, что указывает на получение реагента на основе монопродукта переработки нефтехимического сырья и не является механической смесью компонентов разных производств. Напротив, двухстадийное течение процесса термолитического разложения и присутствие кислородсодержащих соединений с изобутиланольной и циклогексановой основой в составе реагента ФР2 обусловлено добавкой в основной состав реагента помимо продуктов нефтепереработки отходов или технических продуктов химической промышленности, например, кубовых остатков производства бутиловых спиртов (КОБС) или капролактама (СФК). Основной состав реагента может быть представлен отработанными минеральными маслами [7], о чем свидетельствуют наличие механических взвесей черного цвета (нагара), а также характерный интервал выкипания продукта в области (335–416) °С (табл. 2) и данные ЯМР-спектроскопии (табл. 3, 4).

Для оценки флотационной активности исследуемые образцы испытывали в качестве монореагентов для обогащения шлама коксующегося угля марки ОС (табл. 6). Опыты проводили в лабораторной флотационной машине объемом 1 л с содержанием твердого в питании флотации 50 г/л.

ТАБЛИЦА 6. Результаты лабораторной флотации угля марки ОС

Реагент	Расход реагентов, кг/т	A _и ^d , %	Концентрат, %			A _{отх} ^d , %	K _{сел}
			γ _к	A _к ^d	E _к		
ФР1	1.6	13.7	90.2	6.8	97.4	77.3	0.82
ФР2	4.7	11.9	91.4	6.8	96.6	65.5	0.67

Примечание. A_и^d, A_к^d, A_{отх}^d — зольность исходного угля, концентрата и отходов соответственно; γ_к — выход концентрата; E_к — извлечение горючей массы в концентрат; K_{сел} — селективность процесса

Использование обоих исследуемых реагентов для флотации угольного шлама зольностью 12–14% способствует получению концентратов зольностью ~7% в количестве 90–91%. По-видимому, наличие в составе монореагентов соединений с кислородсодержащими группами различной функциональности придает им комплексные гетерополярные свойства – собирателя и вспенивателя одновременно [1–3]. При этом более высокий коэффициент селективности процесса (0.8 ед.) соответствует флотации с использованием реагента ФР1. Высокие показатели флотации с участием реагента ФР2 усугубляются между тем увеличением расхода собирателя, который может быть обусловлен реологическими особенностями реагента — повышенной кинематической вязкостью (табл. 1) и, как следствие, образованием при диспергировании капель более крупного размера, чем у менее вязкого реагента ФР1 [1].

ВЫВОДЫ

Использование комплекса физико-химических методов анализа для оценки компонентного состава коммерческих реагентов для флотации углей позволило определить химический состав соединений и высказать предположение о происхождении данных продуктов. Присутствие в составе реагентов кислородсодержащих соединений (фенолов, циклических спиртов, кетонов, эфиров алифатических и алициклических кислот) наряду с углеводородами определенного строения в виде алканов, циклоалканов и слабоконденсированных алкиларенов придает им свойства эффективных комплексных гетерополярных реагентов для флотации коксующихся углей.

Авторы выражают благодарность за помощь в выполнении физико-химических методов анализа С. Ю. Лырщиковой, Л. В. Сотниковой, Л. М. Хицовой, Ю. А. Харлампенковой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. **Melo F. and Laskowski J. S.** Fundamental properties of flotation frothers and their effect on flotation, *Minerals Engineering*, 2006, vol. 19, pp. 766–773.
2. **Khoshdast H. and Sam A.** Flotation Frothers: Review of Their Classifications, Properties and Preparation, *Open Mineral Processing Journal*, 2011. vol. 4, pp. 25–44.
3. **Abramov A. A.** Collected works. Flotation. Reagents are collectors, Moscow, Gornaya kniga, 2012, vol. 7, 656 pp. [Абрамов А. А. Собрание сочинений. Флотация. Реагенты-собиратели. — М.: Горная книга, 2012. — Т. 7. — 656 с.]
4. **Pretsch E., Bühlmann F., and Affolter K.** Determination of the structure of organic compounds. Tables of spectral data, Moscow, Mir, Binom, 2006, 438 pp. [Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Пер. с англ. Б. Н. Тарасевича. — М.: Мир, Бином, 2006. — 438 с.]
5. **Vukovi Je. P., Srika V., and Novak P.** Fast Determination of Diesel Fuel Oxidation Stability by ^1H NMR Spectroscopy, *Acta Chimica Slovenica*, 2015, vol. 62, pp. 233–236.
6. **Svarovskaya L. I., Filatov D. A., Gerelman T. and Altunina L. K.** IR and ^1H NMR assessments of the biodegradation of oil, *Petroleum Chemistry*, 2009, vol. 49, no. 2, pp. 136–141. [Сваровская Л. И., Филатов Д. А., Гэрэлмаа Т., Алтунина Л. К. Оценка степени биодеструкции нефти методами ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопии // Нефтехимия. — 2009. — Т. 49. — № 2. — С. 153–158.]
7. **Semenova S. A. and Patrakov Yu. F.** Cleaning of used motor oils by ozonation method, *Chemistry for sustainable development*, 2019, vol. 27. no. 6, pp. 625–632. [Семенова С. А., Патраков Ю. Ф. Очистка отработанных моторных масел методом озонирования // Химия в интересах устойчивого развития. — 2019. — Т. 27. — № 6. — С. 625–632.]