

УДК 52.45.19

DOI: 10.15372/KhUR20180411

Влияние озонирования на компонентный состав и флотационные свойства керосина

С. А. СЕМЕНОВА¹, Ю. Ф. ПАТРАКОВ², М. С. КЛЕЙН³

^{1,2}Институт угля Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
Кемерово (Россия)

E-mail: semlight@mail.ru

³Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева,
Кемерово (Россия)

(Поступила 16.05.18; после доработки 31.07.18)

Аннотация

При флотационном обогащении углей в качестве реагентов традиционно используются продукты нефтепереработки. Для повышения эффективности флотации применяют окислительное модифицирование аполярных углеводородных реагентов. В данной работе окислительным агентом служит озон, аполярным – керосиновая фракция. Исследовано влияние озонирования на компонентный состав и технологические свойства керосина. Показано, что в результате озонлитической обработки в составе керосина уменьшается относительное содержание алифатических C_{H_2} -связей в α -положении к ароматическому ядру и возрастает доля метильных, метоксильных, алкилэфирных и алициклических структур; уменьшается доля полициклических и растет доля моноциклических аренов; возрастает содержание алифатических карбоновых кислот, простых и сложных эфиров линейного и циклического характера, лактонов и ангидридов. Благодаря увеличению в составе озонированного керосина доли гетерополярных кислородсодержащих соединений на его основе можно получать флотореагент с комплексными свойствами пенообразователя и собирателя, что способствует повышению эффективности флотации каменноугольного шлама.

Ключевые слова: керосин, озонирование, кислородсодержащие группы, флотация, уголь

ВВЕДЕНИЕ

При флотационном обогащении мелких фракций высокосольных и труднообогатимых углей в качестве основных коллекторов (собирателей) используют углеводородные продукты перегонки нефти и переработки газового конденсата: керосин, термогазойль, минеральные масла, дизельное топливо и др. [1, 2]. Для повышения эффективности флотации практикуют добавки в пульпу пенообразующих реагентов с полярными функциональными группами: алифатические (C_6 – C_9), циклические (циклогексанол) и терпеновые (реагент

“Флотол”) спирты, смеси органических кислородсодержащих соединений, кубовые остатки производства бутанола (реагент КОБС), пропиленгликоля (реагент ОПСБ), стирола (реагент КОРС), диметилдиоксана (реагент Оксаль) и т. д. [2–4].

Для получения комплексных реагентов, обладающих одновременно пенообразующими и собирательными свойствами, применяют окислительное модифицирование нефтяных углеводородов и их смесей [5, 6]. Реагент комплексного действия должен иметь углеводородный радикал оптимальной длины и полярный гетероатом кислорода или функциональную

группу (ОН, С=О, СООН и др.), которые обеспечивают молекулам возможность закрепиться на энергетически неоднородной поверхности угля за счет специфических сил межмолекулярного взаимодействия (водородных, координационных или донорно-акцепторных связей) [7, 8].

Среди окислительных методов модифицирования углеводородов выгодно выделяется озонирование. В отличие от традиционных окислителей (минеральных кислот, пероксида водорода, перманганата калия, молекулярного кислорода и др.), используемых в химии и химической технологии, озон обладает рядом преимуществ: высокая реакционная активность и селективность к определенным типам связей и гетероатомам; мягкие условия проведения процесса (нет необходимости в наличии катализаторов, повышении температуры и давления) и др. [9, 10].

К одним из широко используемых флотационных реагентов относятся керосины – нефтяная фракция с температурой кипения 150–300 °С, которая содержит 20–60 % алифатических, 20–50 % нафтеновых, 5–25 % бициклических ароматических и до 2 % непредельных углеводородов.

Цель данной работы – исследование влияния озонирования на химический состав полученных продуктов и флотационные свойства керосина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали базовый флотореагент на основе керосиновой фракции с одной из обогатительных фабрик Кузбасса (керосин марки ТС-1, ГОСТ 10227–86). Характеристики флотореагента: плотность при 20 °С 775 кг/м³, кинематическая вязкость при 20 °С 1.25 мм²/с, массовая доля общей серы 0.25 %, кислотность 0.5 мг КОН/100 г. Содержание воды в керосине до и после озонирования не определяли, так как использование флотореагента подразумевает присутствие воды в технологическом процессе.

Озонирование образца керосина ($V = 50$ мл) проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении в реакторе барботажного типа с непрерывной подачей озono-кислородной смеси (концентрация озона 35–40 мг/л). Концентрацию озона определяли с помощью УФ-газоанализатора (поглощение озонem в УФ-области спектра при длине волны ~250 нм). Характеристики исходного и озонированного образцов керосинов приведены в табл. 1.

Элементный анализ проводили с помощью CHNOS-анализатора ThermoFlash2000. Инфракрасные спектры (ИК) регистрировали на Фурье-спектрометре “Инфралюм-ФТ-801” в области 400–4000 см⁻¹. Оптическую плотность полос поглощения нормировали по полосе 1460 см⁻¹ (поглощение С–Н-связей – меры органического вещества). Степень окисленности K_o образцов рассчитывали по отношению суммарной интенсивности (суммы интегральных оптических плотностей (D)) полос поглощения кислородсодержащих гидроксильных (3200 см⁻¹) и карбоксильных (1730 см⁻¹) групп к сумме оптических плотностей СН_x-алифатических (2920 см⁻¹) и СН-ароматических (3040 см⁻¹) групп:

$K_o = (D_{3200} + D_{1730}) / (D_{2920} + D_{3040})$

ЯМР ¹H и ¹³C-спектры продуктов получали с использованием спектрометра Avance AV 300 фирмы Bruker, растворитель – дейтерированный толуол. Расшифровку и количественную интерпретацию спектров проводили с использованием методик [11, 12].

ТАБЛИЦА 1

Химический состав и свойства исходного и озонированного образцов керосина

Образец	Продолжительность озонирования, ч	Количество поглощенного озона, г/кг	Выход смолистых продуктов, мас. %	Кислотное число, мг КОН/100 г	Коэффициент окисленности K_o , отн. ед.
Исходный	–	–	–	0.46	0.01
Озонированный	1	7.3	0.5	2.04	0.06
«	2	14.3	1.7	4.72	0.16

Флотационную активность керосина оценивали по обогащению угольной мелочи (фракция <0.2 мм) зольностью ($A_{\text{з}}^{\text{д}}$) 16.0 % марки КС (коксовый слабоспекающийся) Кузнецкого бассейна. Опыты проводили в лабораторной флотационной машине при постоянном расходе реагента с содержанием угольного шлама в воде 70 г/л. В качестве образцов сравнения использовали керосин озонированный, а также керосин с добавкой реагентов-вспенивателей ОПСБ и Экофол, которые содержат свободные гидроксильные группы и простые эфирные связи. Расход керосина: 0.7 кг/т, ОПСБ и Экофол – 0.1–0.2 кг/т. Результаты опытов оценивались по выходу концентрата $\gamma_{\text{к}}$ и отходов $\gamma_{\text{о}}$, зольности концентрата $A_{\text{к}}^{\text{д}}$ и

отходов $A_{\text{о}}^{\text{д}}$, извлечению горючей массы в концентрат $E_{\text{к}}$ и селективности процесса $K_{\text{сеп}}$. Также учитывали характеристики флотационной пены (объем $V_{\text{п}}$ и устойчивость пены $Y_{\text{п}}$) и содержание обогащенного угля в пенном продукте $S_{\text{к}}$, которые влияют на эффективность последующего перекачивания и обезвоживания концентрата.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Озонирование керосиновой фракции, наряду с окислением углеводородов различных классов [10, 13], сопровождается образованием кислородсодержащих низкомолекулярных

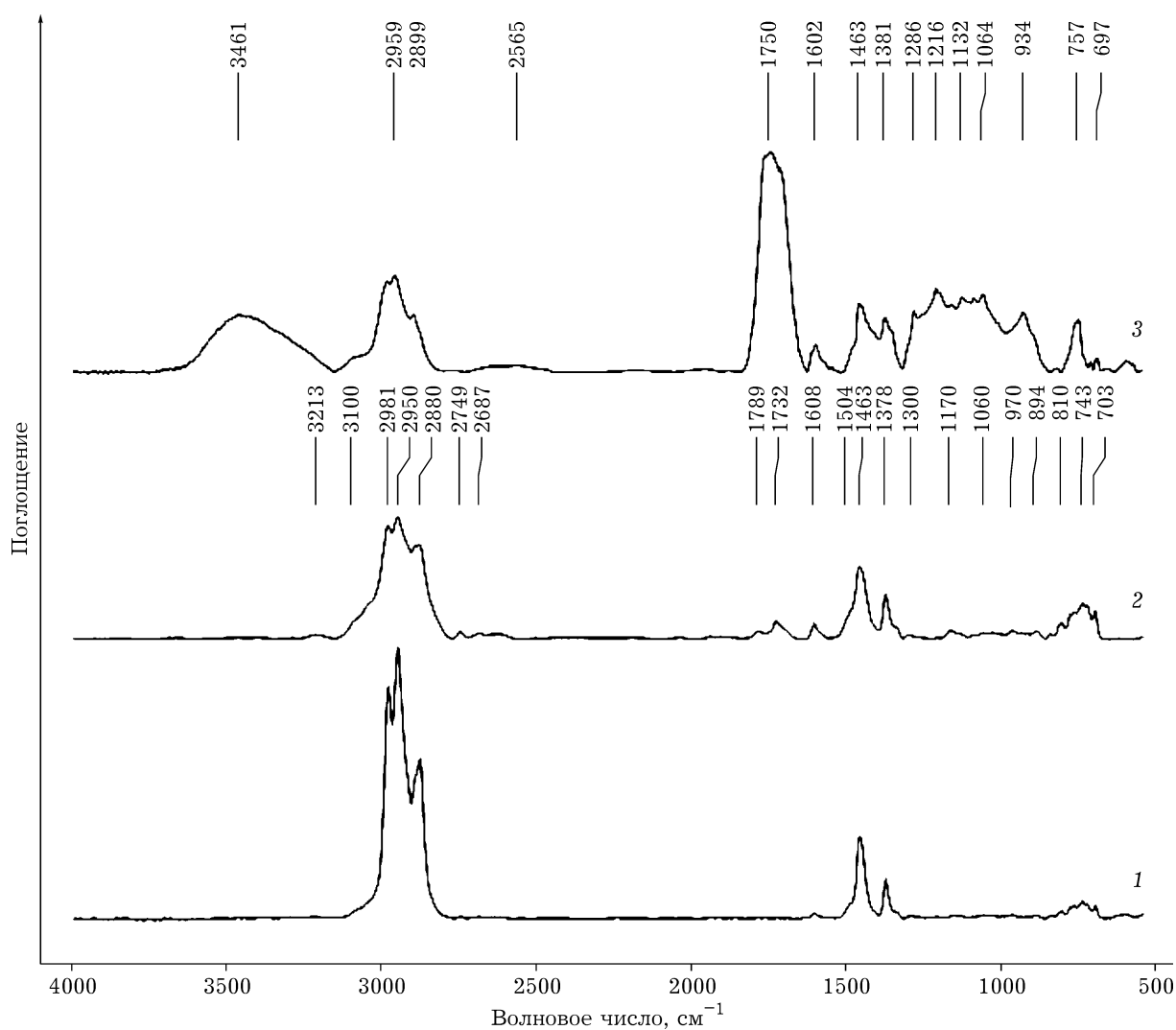


Рис. 1. ИК-спектры исходного (1), озонированного (2) образцов керосина и керосиновых смол (3).

продуктов (пероксиды, альдегиды, кислоты, кетоны и др.), а также нерастворимых высокомолекулярных соединений (смолы). Смолистые продукты начинают образовываться в реакционном объеме при достижении расхода озона примерно 3 г/кг. За 2 ч озонирования кислотное число керосина возрастает в 10 раз, керосином усваивается примерно 14 г/кг озона, а выход смолистых продуктов достигает 1.7 % (см. табл. 1). Образование смол может быть связано с протеканием побочных реакций синтеза высокомолекулярных кислородсодержащих соединений за счет взаимодействия первичных продуктов окисления с озоном и друг с другом [13].

В ИК-спектрах озонированных образцов керосина снижается интенсивность поглощения алифатических C-H -связей ($2980, 2950 \text{ см}^{-1}$), при этом возрастает доля метоксильных (C-O) и алкилэфирных (C-O) ($2880, 2850 \text{ см}^{-1}$), метильных (1380 см^{-1}) и алициклических ($3050-3100, 800-1060 \text{ см}^{-1}$) структур (рис. 1) [11]. Для ароматических углеводородов характерно увеличение доли C=C -групп, сопряженных с C=O -группой ($1600, 1560 \text{ см}^{-1}$), а также аренов с дизамещением (изменение характера спектра в области $900-680 \text{ см}^{-1}$), что может быть связано с образованием дикарбоновых кислот (например, фталевой) [13]. Возрастает интенсивность полос поглощения кислородсодержащих групп: O-H

(3200 см^{-1}) и C=O ($1730, 1710 \text{ см}^{-1}$) карбоновых кислот, связанных водородными связями, C=O сложных эфиров, лактонов и ангидридов (1790 см^{-1}), ароматических кетонов (1690 см^{-1}), C-O простых и сложных эфиров линейного и циклического характера ($1170, 1060 \text{ см}^{-1}$). Рассчитанная из отношения интенсивностей полос поглощения кислородсодержащих групп кислого характера ($\text{OH} + \text{COOH}$) и углеводородных фрагментов по данным ИК-спектроскопии степень окисленности K_0 по мере поглощения озона керосином возрастает в 16 раз (см. табл. 1).

Анализ ЯМР ^{13}C и ^1H -спектров показывает, что в составе керосина преобладают алифатические и нафтеновые углеводороды с химическими сдвигами сигналов в диапазонах $0-60$ м. д. в спектре ЯМР ^{13}C и $0-2.3$ м. д. в спектре ЯМР ^1H . По данным ^1H ЯМР-спектроскопии определены значения нормализованных интегральных интенсивностей основных типов протонов компонентов керосина. Исходя из количественных данных ЯМР ^1H (табл. 2), доля водорода в составе алифатических и алициклических соединений превышает 90 отн. %. Из ароматических соединений, представленных на спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H , в диапазонах $93-171$ и $6-8.6$ м. д. соответственно преобладают моноциклические арены. В результате озонирования уменьшается доля водорода в составе CH- и CH_2 -групп в α -по-

ТАБЛИЦА 2

Фрагментарный состав из спектров ЯМР ^1H образцов керосина

Диапазон ХС, м. д.	Отнесение атомов водорода	Распределение атомов водорода по структурным группам керосина, отн. %	
		Исходный	Озонированный
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	34.21	35.54
1.0–2.0	CH_2 -группы парафиновых цепей и цикланов, CH_3 -группы в β -положении к ароматическому ядру	55.32	56.24
2.0–2.25	CH -группы парафиновых и нафтеновых фрагментов	3.25	3.40
2.25–2.8	CH_3 -группы в α -положении к ароматическим фрагментам	1.89	1.99
2.8–4.5	CH- и CH_2 -группы α -положении к ароматическим фрагментам	0.68	0.18
4.5–6.0	Атомы водорода олефиновых фрагментов	0.97	0.71
6.0–7.3	Атомы водорода моноароматических соединений	3.03	3.24
7.3–8.0	Атомы водорода конденсированных ароматических колец	0.28	0.28
8.0–8.6	Атомы водорода полициклических и гетероатомных ароматических колец	0.46	0.38

ложении к ароматическому ядру и возрастает доля водорода в составе CH_3 -групп насыщенных соединений, а также CH - и CH_2 -групп нафтенов и циклоалканов (см. табл. 2), что согласуется с данными ИК-спектроскопии. Среди других компонентов, присутствующих в керосине в менее значительных количествах (1–4 %), отмечается снижение доли водорода в составе олефиновых и полициклических ароматических соединений. Полученные результаты согласуются с известными данными о реакционных особенностях озона: более высокие скорости взаимодействия по связям $\text{C}=\text{C}$ непредельных ($k = (2-5) \cdot 10^5$ л/(моль · с)), полиароматических ($k = 20-500$ л/(моль · с)) углеводородов и связям $\text{C}-\text{C}$ в α -положении к ароматическому ядру ($k = 0.2-10$ л/(моль · с)) по сравнению с $\text{C}=\text{C}$ -связями бензола ($k = 0.06$ л/(моль · с)) и связями $\text{C}-\text{C}$ алканов и цикланов ($k = 0.02-0.20$ л/(моль · с)) [13].

Высокомолекулярные смолистые продукты также подвергали комплексному анализу. По данным элементного анализа, керосиновые смолы имеют следующий состав, мас. %: С 67.1, Н 6.7, S 0.6, О 25.6; Н/С 1.19, О/С 0.29. Согласно результатам анализа ЯМР ^{13}C , ^1H и данным ИК-спектров (см. рис. 1), в состав смолистых продуктов, полученных при озонировании керосина, входят кислородсодержащие соединения преимущественно алифатического и/или алициклического строения, поскольку атомарное отношение Н/С > 1. На это указывает наличие в спектрах наиболее интенсивных полос CH_2 (5–40 (ЯМР ^{13}C), 1.1–1.8 м. д. (ЯМР ^1H) и 2850–3100, 1460, 930, 720 cm^{-1} (ИКС)) и CH_3 (5–35 (ЯМР ^{13}C), 0.8–1.2 м. д. (ЯМР ^1H) и 1380 cm^{-1} (ИКС)) групп [11]. Присутствие незначительной доли ароматических соединений подтверждается наличием в спектрах менее интенсивных полос, отвечающих группам C_{ar} , CH_{ar} (110–150 м. д. (ЯМР ^{13}C)), $\text{H}-\text{C}_{\text{ar}}$ (6.5–7.5 м. д. (ЯМР ^1H)), а также $\text{C}-\text{H}_{\text{ar}}$ (3040 cm^{-1}) и $\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$ (1600, 1550 cm^{-1}) (ИКС). Кислородсодержащие соединения могут быть представлены алифатическими линейными и циклическими эфирами (30, 52, 96–99 м. д. (ЯМР ^{13}C)), 3–6 м. д. (ЯМР ^1H)), 1100–1300 cm^{-1} (ИКС); кетонами (207 м. д. (ЯМР ^{13}C)), 2–3.6 м. д. (ЯМР ^1H)), 1650–1770 cm^{-1} (ИКС)); карбоновыми кислотами (168–172, 176 м. д. (ЯМР ^{13}C)), 10.2 м. д. (ЯМР ^1H)), 2500–2700, 3200–3500 cm^{-1} (ИКС)) али-

фатического (5–50 м. д. (ЯМР ^{13}C), 2–2.6 м. д. (ЯМР ^1H), 1715 cm^{-1} (ИКС)) и ароматического (120–150 м. д. (ЯМР ^{13}C), 7.5–8 м. д. (ЯМР ^1H), 1695 cm^{-1} (ИКС)) строения; сложными эфирами, лактонами и ангидридами (160–165 м. д. (ЯМР ^{13}C), 2–2.5, 7.5–8 м. д. (ЯМР ^1H), 1780–1730, 1300–980 cm^{-1} (ИКС)). Обнаруживаемая элементарным анализом сера может входить в состав сульфонов и сульфоксидов (146, 51–53, 33–37 м. д. (ЯМР ^{13}C), 2.5 м. д. (ЯМР ^1H), 1300, 1150, 1050 cm^{-1} (ИКС)) [11].

Анализ химического и фрагментарного состава керосиновых смол свидетельствует о высоком содержании в них соединений кислотного характера ($K_o = 2.2$), благодаря чему они могут использоваться для получения полиэфирных, лакокрасочных и антикоррозийных защитных покрытий [14].

Керосин и производные на его основе оценивались в качестве реагентов при флотации угольной мелочи марки КС зольностью 16.0 %. Флотация шлама с использованием немодифицированного керосина способствует получению концентрата зольностью (A_k^d) 10.5 % в количестве $\gamma_k = 57.4$ % (табл. 3), что свидетельствует о низкой эффективности собирателя без дополнительной добавки модификаторов и вспенивателей. Использование в качестве основного реагента озонированного керосина позволило повысить выход концентрата на 16.5 %, а зольность отходов A_o^d – на 14.1 %; коэффициент селективности процесса $K_{\text{сел}}$ при этом увеличился более чем вдвое по сравнению с исходным керосином. Повышение флотационной активности керосина, по-видимому, обусловлено появлением в результате озонирования в его составе гетерополярных кислородсодержащих соединений, способных образовывать водородные связи с гидрофильными группами на поверхности угля [15], что способствует закреплению реагента и гидрофобизации поверхности угольных зерен.

Аналогичные результаты показали опыты с добавкой к керосину товарных вспенивателей на спиртовой основе ОПСБ и Экофол. Флотационная активность керосина при их введении растет, а при высоких концентрациях (0.2 кг/т) выход чистого угольного продукта больше, чем при флотации с озонированным керосином. Однако зольность концентрата при этом существенно выше, что способствует уве-

ТАБЛИЦА 3

Результаты лабораторной флотации угля марки КС (собиратель – керосин)

Номер опыта	Вспениватель		Концентрат						$A_{ор}^d$, %	$K_{сел}^{**}$
	Тип	Расход, кг/т	γ_k , %	A_k^d , %	E_k , %	$V_{п}$, мл	$Y_{п}$, %	C_k , г/л		
1	–	–	57.4	10.5	61.1	130	22.3	84	23.4	0.15
2*	–	–	73.9	8.4	80.5	245	24.5	134	37.5	0.35
3	Экофол	0.10	70.6	8.7	76.6	235	25.1	116	33.4	0.29
4	«	0.15	73.9	9.1	79.9	260	26.2	119	35.5	0.31
5	«	0.20	75.3	9.5	81.1	280	26.8	120	35.8	0.31
6	ОПСБ	0.10	69.9	8.8	75.8	220	25.0	111	32.6	0.28
7	«	0.15	73.6	9.5	79.2	255	25.5	114	34.1	0.29
8	«	0.20	74.8	9.6	80.5	270	25.9	125	35.0	0.30

* Собиратель – керосин озонированный.

** $K_{сел} = (A_o^d - A_k^d)/(100 - A_i^d)$, где A_o^d , A_k^d и A_i^d – зольность отходов, концентрата и исходного угля соответственно.

личению потерь угля с отходами флотации и свидетельствует о слабой селективности реагентов. Кроме того, добавка к керосину реагентов ОПСБ и Экофол, чья цена в 3–5 раз выше по сравнению с керосином, приводит к заметному удорожанию угольного продукта.

Результаты флотации показывают, что использование озонолитической модификации способствует преобразованию аполярного реагента-собирателя керосина в реагент комплексного действия с собирательными и пенообразующими свойствами. По параметрам флотационная пена ($V_{п}$ и $Y_{п}$) озонированного керосина не только не уступает вспенивателям ОПСБ и Экофол (см. табл. 3), но и заметно превосходит их: она менее обводненная (C_k) и легче разрушается ($Y_{п}$). Таким образом, очевидна технологическая и экономическая целесообразность применения озонированного керосина как более избирательного и эффективного реагента при флотации шламов коксующихся углей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате озонирования происходит преобразование и перераспределение компонентного состава керосина с увеличением доли гетерополярных кислородсодержащих соединений. В углеводородном составе керосина уменьшается относительное содержание али-

фатических CH_2 -связей в α -положении к ароматическому ядру, при этом возрастает доля метильных, метоксильных, алкилэфирных и алициклических структур; уменьшается доля полициклических аренов и увеличивается доля моноциклических; возрастает содержание алифатических карбоновых кислот, простых и сложных эфиров линейного и циклического характера, лактонов и ангидридов, ароматических кетонов.

Модифицирование керосина озоном способствует получению флотореагента комплексного действия, который сочетает свойства собирателя и вспенивателя и по характеристикам почти не уступает комбинированным реагентам на основе аполярного углеводородного реагента и реагента на спиртовой основе.

Кислородсодержащие смолы, образующиеся в результате озонирования керосина, могут найти применение при производстве полиэфирных смол и лакокрасочных изоляционных покрытий.

Авторы выражают благодарность за помощь в выполнении работы и физико-химических методов анализа А. В. Шиляеву, Ю. А. Харлампенковой, В. Ю. Мальпшевой, канд. хим. наук С. Ю. Лырщиковой (ЦКП).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Sönmez I., Cebeci Ya. // Fuel. 2006. Vol. 85. P. 1866–1870.
- 2 Абрамов А. А. Собрание сочинений: Т. 7. Флотация. Реагенты-собиратели. М.: Горная книга, 2012. 656 с.

- 3 Чантурия В. А., Курков А. В., Пастухова И. В. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2006. № 4. С. 75–88.
- 4 Melo F., Laskowski J. S. // Miner. Eng. 2006. Vol. 19. P. 766–773.
- 5 Khoshdast H., Sam A. // Open Miner. Process. J. 2011. Vol. 4. P. 25–44.
- 6 Патраков Ю. Ф., Семенова С. А., Клейн М. С., Вахонина Т. Е. // Кокс и химия. 2017. № 4. С. 22–26.
- 7 Абрамов А. А. Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2011. № 1. С. 90–104.
- 8 Polata M., Polatb H., Chander S. // Int. J. Miner. Process. 2003. Vol. 72. P. 199–213.
- 9 Лихтерова Н. М., Лунин В. В., Торховский В. Н., Сазонов Д. С., Васильева Е. С., Кириллова О. И. // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 4. С. 18–21.
- 10 Семенова С. А., Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р., Лырщиков С. Ю. // Кокс и химия. 2013. № 6. С. 36–40.
- 11 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.
- 12 Садыков Б. Р., Стариков В. П., Садыков Р. Х., Калабин Г. А. // Нефтехимия. 2012. Т. 52, № 1. С. 25–30.
- 13 Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 322 с.
- 14 Лившиц М. Л., Пшиялковский Б. И. Лакокрасочные материалы. Справочное пособие. М.: Химия, 1982. 360 с.
- 15 Jia R., Harris G. H., Fuerstenau D. W. // Int. J. Miner. Process. 2000. Vol. 58. P. 99–118.

