

## ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАГЕНТІВ ДЛЯ ЗБАГАЧЕННЯ І БРИКЕТУВАННЯ ВУГІЛЛЯ

Білецький В.С., докт. техн. наук, проф.  
Донецький національний технічний університет,  
Мостика Ю.С., докт. техн. наук, с.н.с.,  
Національний гірничий університет

*У статті розглянуто сучасний стан реагентного забезпечення фізико-хімічних методів переробки вугілля. Систематизовано і досліджено методом ІЧ-спектроскопії основні групи масляних реагентів використовуваних у процесах збагачення і брикетування вугілля. Виконано порівняльний аналіз даних ІЧ-спектроскопії та технологічних випробовувань реагентів.*

*In article a contemporary state of reagent guaranteeing of physical-chemical coal alteration methods considered. Systematized and inquired by infra-red spectroscopy method into basic groups oily reagent used in preparation and briquetting of coal. Faced out comparative infra-red spectroscopy data analysis and reagents technological testing.*

**Проблема та її зв'язок з науковими або практичними задачами.** Основні і допоміжні фізико-хімічні процеси збагачення корисних копалин, зокрема флотація, флокуляція, масляна агрегація, а також брикетування кам'яного вугілля та антрацитів зі зв'язуючими потребують застосування аполярних та комплексних реагентів, асортимент яких внаслідок технологічних та економічних обставин весь час змінюється. Це актуалізує необхідність системних досліджень альтернативних речовин, які потенційно можуть застосовуватися як реагенти у зазначених процесах.

**Мета цієї роботи** – систематизація і вивчення речовин, які застосовуються як реагенти і потенційно застосовних речовин для процесів збагачення і брикетування.

**Аналіз досліджень та публікацій.** Виходячи з досліджень [1, 2] можна виділити такі чотири основні групи масляних реагентів використовуваних у процесах збагачення і брикетування вугілля:

- 1) реагенти - нафтопродукти;
- 2) реагенти з твердого палива (вугілля, торф, горючі сланці);
- 3) вторинні масла;

4) реагенти-суміші.

**Викладення матеріалу та результати досліджень.** В таблицях 1, 2, 3 наведені узагальнені нами основні характеристики вітчизняних масляних реагентів та реагентів виробництва країн СНД, застосовуваних в процесах збагачення та брикетування кам'яного вугілля.

Реагенти-нафтопродукти характеризуються багатотонажним виробництвом, а їх компоненти - порівняно низьким класом небезпеки (ГОСТ 12.1.005-76).

Реагенти з твердого палива (кам'яновугільні смоли, смоли напівкоксування, різні фракції рідинних продуктів коксування та зрідження тощо) теж доступні для масової промислової переробки вугілля, але містять деякі високошкідливі компоненти. З останніх слід особливо виділити феноли та піридин і його гомологи, які мають клас небезпеки 2.

Кількість вторинних масел незначна, а за шкідливістю вони займають проміжне місце між реагентами 1 та 2.

Суміші реагентів використовуються тоді коли треба поєднати їх властивості, наприклад, підвищити в'язкість шляхом вводу добавок, або модифікувати основний реагент.

Високов'язкі масла погано диспергуються і розтікаються по вугільній поверхні результатом чого є зниження швидкості кондиціонування (флотація), флокуляції та агрегування. Для одержання задовільних технологічних результатів при інших рівних умовах для процесів флокуляції та агрегування необхідні підвищені витрати в'язких зв'язуючих та більш інтенсивне перемішування у водо вугільній суміші (флокуляція, масляна агрегація).

Малов'язкі реагенти хорошо диспергуються, забезпечують високу ступінь покриття вугільної поверхні, але в той же час мають низьку когезію, що знижує міцність вугільних флокул, агрегатів, брикетів. Тонкі плівки малов'язких реагентів не забезпечують ефективного аутогезійного зчеплення вугільних зерен імовірно, внаслідок того, що товщина граничних плівок  $h_a$  на вугіллі (які мають найбільшу адгезійну здатність до вугільної поверхні та когезійну міцність) менша висоти мікроступів  $z_0$  шорсткості поверхні зерен вугілля і останні контактують безпосередньо, а не по плівках зв'язуючого. Тому мінімальна в'язкість зв'язуючого у процесах флокуляції-грануляції-брикетування повинна відповідати вимозі  $h_a \geq z_0$ .

Таблиця 1. Основні характеристики масляних реагентів з нафти

| Реагент             | Густина при 20°C | В'язкість                               |                    | Температура запусання °C            | Елементний склад, % |                |                |                                |                             | Поверхневий натяг срг/см <sup>2</sup> |                          |
|---------------------|------------------|---|--------------------|-------------------------------------|---------------------|----------------|----------------|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|--------------------------|
|                     |                  | кінематич на 50°C                       | умовна ВУ при 50°C |                                     | C <sup>r</sup>      | H <sup>r</sup> | S <sup>r</sup> | O <sup>r</sup> +N <sup>r</sup> | W <sup>r</sup> <sub>t</sub> |                                       | A <sup>r</sup>           |
| Мазут М40           | 0,96 - 1,02      | 260сСТ                                  | 30                 | 10* <sup>1</sup> - 25* <sup>2</sup> | 85,3                | 10,2           | 0,5            | 0,7                            | 3,0                         | 0,3                                   | 30 - 37 (40°C)           |
| М100                | 0,96 - 0,99      | 700сСТ                                  | 80                 | 25* <sup>1</sup> - 42* <sup>2</sup> | 85,3                | 10,2           | 0,5            | 0,7                            | 3,0                         | 0,3                                   | 24 - 33 (100°C)          |
| ГАС                 | 0,82 - 0,86      | 2,0сСТ                                  |                    | -38                                 |                     |                | 0,1            |                                |                             |                                       | 26 - 33 (20°C)           |
| ААР-1               | 0,85             | 2 - 3,5сСТ                              |                    | 25                                  |                     |                |                |                                | 0,2                         |                                       |                          |
| ААР - 2             | 0,91             | 4 сСТ                                   |                    | -30                                 |                     |                |                |                                | 0,2                         |                                       |                          |
| Дизпаливо           | 0,9              | 36* <sup>3</sup> сСТ<br>1,5-8сСТ (20°C) | 5-20* <sup>3</sup> | -5 ÷ -55 (Дм:+10)                   |                     |                | 0,2            |                                |                             |                                       | 31 (20°C)                |
| Індустріальні масла | 0,85 - 0,9       | 2,5 - 190 сСТ                           | -8 ÷ -60           |                                     |                     |                |                |                                | 0,1                         |                                       | 18 - 25 (20°C)<br>дин/см |

\*1 – мазути звичайні; \*2 – мазути з високопарафіністої нафти; \*3 – дизпаливо ДТ, ДМ;

Таблиця 2. Основні характеристики масляних реагентів з вугілля, торфу і сланцю

| Реагент                                    | Густина при 20°C Г/см <sup>3</sup> | В'язкість        |                                     | Елементний склад, % |                |                |                                    |                             |                | Фракційний склад % |              | Вміст фенолів % |                  |         |
|--|------------------------------------|------------------|-------------------------------------|---------------------|----------------|----------------|------------------------------------|-----------------------------|----------------|--------------------|--------------|-----------------|------------------|---------|
|  |                                    | при 80°C         | умовна ВУ при 50°C                  | C <sup>r</sup>      | H <sup>r</sup> | S <sup>r</sup> | O <sup>r</sup> +N <sup>r</sup>     | W <sub>t</sub> <sup>r</sup> | A <sup>r</sup> | °C перегонки       |              |                 |                  |         |
| Смола - кам'яно-вугільна коксування        | 1,17-1,22                          | 2,5-4,2 °Енглера | 24                                  | 90                  | 7              | 1              | 2                                  | 5                           | 1              | 1014<br>230        | 9-13<br>300  | 22-29<br>360    | 47-53<br>залишок | 1,4-3,2 |
| - кам'яно-вугільна напівкоксування         | 1,0 - 1,2                          |                  | 6,8                                 | 85-80               | 7-11           | 1              | 3                                  | 5                           | 1              |                    |              |                 |                  | 7 - 33  |
| -буро-вугільна                             | 0,9 - 1,1                          |                  | 10 <sup>*1</sup> - 55 <sup>*2</sup> | 83-85               | 7-11           | 1              | 3                                  |                             | 1              | 17<br>250          | 18<br>300    | 42<br>360       | 23<br>залишок    | 16      |
| - торфяна                                  | 0,95 - 1,1                         |                  | 5 <sup>*1</sup> -26 <sup>*2</sup>   | 85-87               | 9-10           | 0,1            | 2 <sup>*1</sup> - 10 <sup>*2</sup> | 5                           | 1              |                    |              |                 |                  | 15-22   |
| - сланцева                                 | 0,96 - 1,0                         |                  | 1,6 - 4,7                           | 83-84               | 5-10           | 0,5 - 2        | 5-6                                | 5                           | 1              |                    |              |                 |                  |         |
| Масло омаслювання (МО) вугілля та деревини | 1,09-1,13                          |                  | 3,5сСТ                              | 90,5                | 5,2            | 0,2            | 2,5                                | 1,5                         | 0,1            | 13-38<br>275       | 30-50<br>315 | 70<br>360       | 30<br>залишок    |         |

Продовження таблиці 2

| Реагент                                       | Густина при 20°C г/см <sup>3</sup> | В'язкість                       |                    | Елементний склад, % |                |                |                                |                             |                | Фракційний склад %  |  | Вміст фенолів %                                    |         |
|---|------------------------------------|---------------------------------|--------------------|---------------------|----------------|----------------|--------------------------------|-----------------------------|----------------|---------------------|--|--|---------|
|   |                                    | при 80°C                        | умовна ВУ при 50°C | C <sup>r</sup>      | H <sup>r</sup> | S <sup>r</sup> | O <sup>r</sup> +N <sup>r</sup> | W <sub>t</sub> <sup>r</sup> | A <sup>r</sup> | об'єму °С перегонки |  |  |         |
| Вбирне ма-сло                                 | 1,05 - 1,09                        | 1,04 сСТ                        |                    | 90,0                | 6,4            | 0,3            | 3                              | 0,2                         | 0,1            |                     |  | $\frac{2-3}{230}$ $\frac{95}{285}$                 | 0,7-0,8 |
| Антрацено-ве масло                            | 1,1-1,14                           | 1,4-2,7 сСТ                     |                    | 91,0                | 5,6            | 0,1            | 3                              | 0,2                         | 0,1            |                     |  | $\frac{1}{210}$ $\frac{25}{300}$ $\frac{65}{360}$  |         |
| Полімери бензолъ-ного виро-бниц-тва (ПВВ) КХЗ | 1,2                                | (20°C) 43,410 м <sup>2</sup> /с |                    |                     |                |                |                                |                             | 1,5            |                     |  | $\frac{10}{250}$ $\frac{20}{270}$ $\frac{44}{360}$ |         |
| Нейтральне *3 масло                           | 0,917                              |                                 | 1,22 (75°C)        |                     |                |                |                                |                             |                |                     |  | $\frac{1}{180}$ $\frac{100}{280}$                  |         |

Примітки: Спосіб отримання: \*1 - напівкоксування; \*2 - газифікацією; \*3 - Нижньотагільський торфохімізавод

Таблиця 3. Високов'язкі зв'язуючі реагенти

| Добавка                              | Бітуми |          |         | Брикетин |       | КВАГУ |
|--------------------------------------|--------|----------|---------|----------|-------|-------|
|                                      | БН-70  | Марка IV | Марка V | 1        | 3     |       |
| Температура розм'якшення °С по К і К | 65-70  | 75       | 95      | 35-50    | 48-50 | 50-52 |
| Коксове число                        | 23-26  | 25       | 25      | 15-20    | 18-20 | 20    |

В'язкісні властивості визначаються складом вуглеводнів. В'язкість цих рідин залежить від розгалуженості молекул сполук, вона збільшується в ряді: аліфатичні - ароматичні - нафтеніві вуглеводні. В'язкість поліциклічних вуглеводнів збільшується зі збільшенням числа циклів [1].

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

Агрегаційна здатність зв'язуючих речовин 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 [2]); - здатністю утримувати омаслені вугільні зерна в одному агрегаті за рахунок високої когезії, поверхневого натягу зв'язуючого.

Методом ІЧ-спектроскопії (спектрометри VR-20, SPECORD) нами досліджено обширний набір речовин використовуваних як реа-

генти і зв'язуючі в процесах флотації, флокуляції, масляної агрегації та брикетування - продуктів і відходів нафтопереробного, коксохімічного та масложирового виробництв, вторинних масел. Аналіз ІЧ-спектрів (рис. 1 і 2) показує, що продукти і відходи коксохімічного виробництва, нафтопродукти, смола напівкоксування відрізняються значним вмістом ароматичних (смуги поглинання 1950-1900, 1770, 1600, 900-700  $\text{cm}^{-1}$ ) і неароматичних (смуги 3040, 2920, 2850, 1450, 1380  $\text{cm}^{-1}$ ) вуглеводнів, містять функціональні групи (смуги 3460, 2100 - 2000, 1700, 1320, 1270, 1240, 1180, 1030, 1010, 620 - 600  $\text{cm}^{-1}$ ) [3, 4, 5-10]. Фуси бавовникового масла ФБМ (рис. 1в) і вторинне веретінне масло ресорного заводу (рис. 2 з) характеризуються майже повною відсутністю ароматичних структур, наявністю ациклічних вуглеводнів (смуги 2920, 2850  $\text{cm}^{-1}$ ), а ФБМ також порівняно високим вмістом полярних сполук (піки при 1650, 1240, 1150, 1090  $\text{cm}^{-1}$ ). Виробничі та пасткові відходи нафтомаслозаводу (рис.1 б,г) за своїми спектрально-хімічними характеристиками займають проміжне положення між ФБМ та іншими маслами. При цьому виробничі відходи більш „ароматичні“.

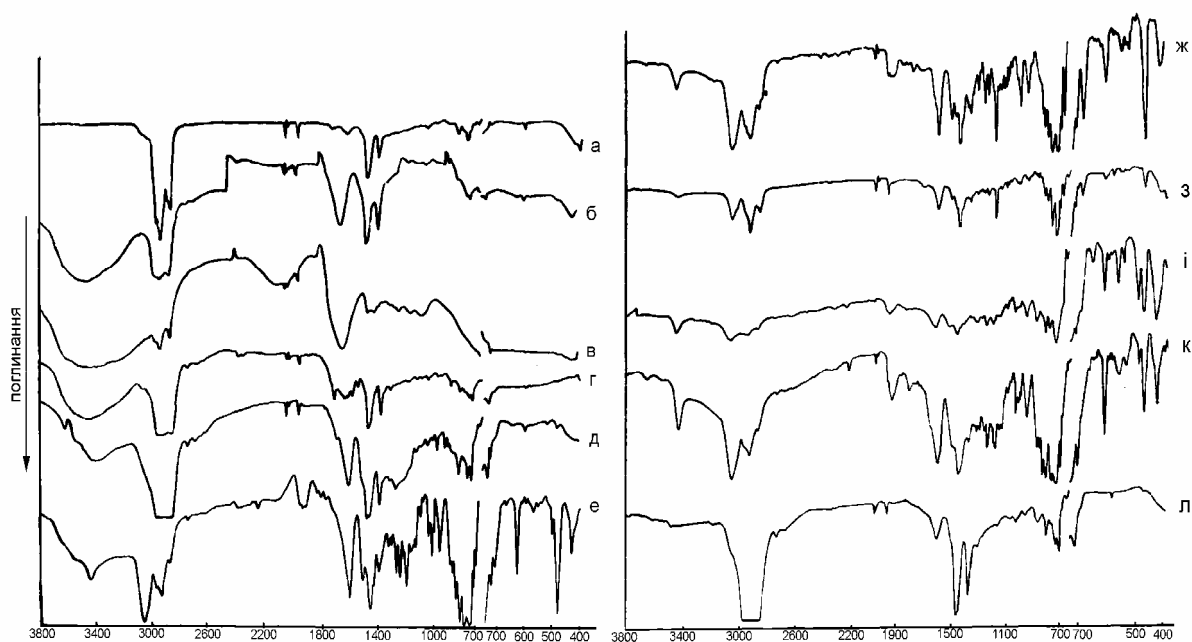


Рис. 1. ІЧ-спектри реагентів і зв'язуючих:  
а - масло АМТ-300; б - пасткові відходи; в - фуси бавовникового масла; г - виробничі відходи нафтомаслозаводу; д - смола напівкоксування кузнецького вугілля; е - масло омаслювання шихти (МОШ); ж - вбирне масло; з - полімер бензольного виробництва (ПБВ) КХЗ; і, к - антраценові фракції 1; 2; л - мазут М100

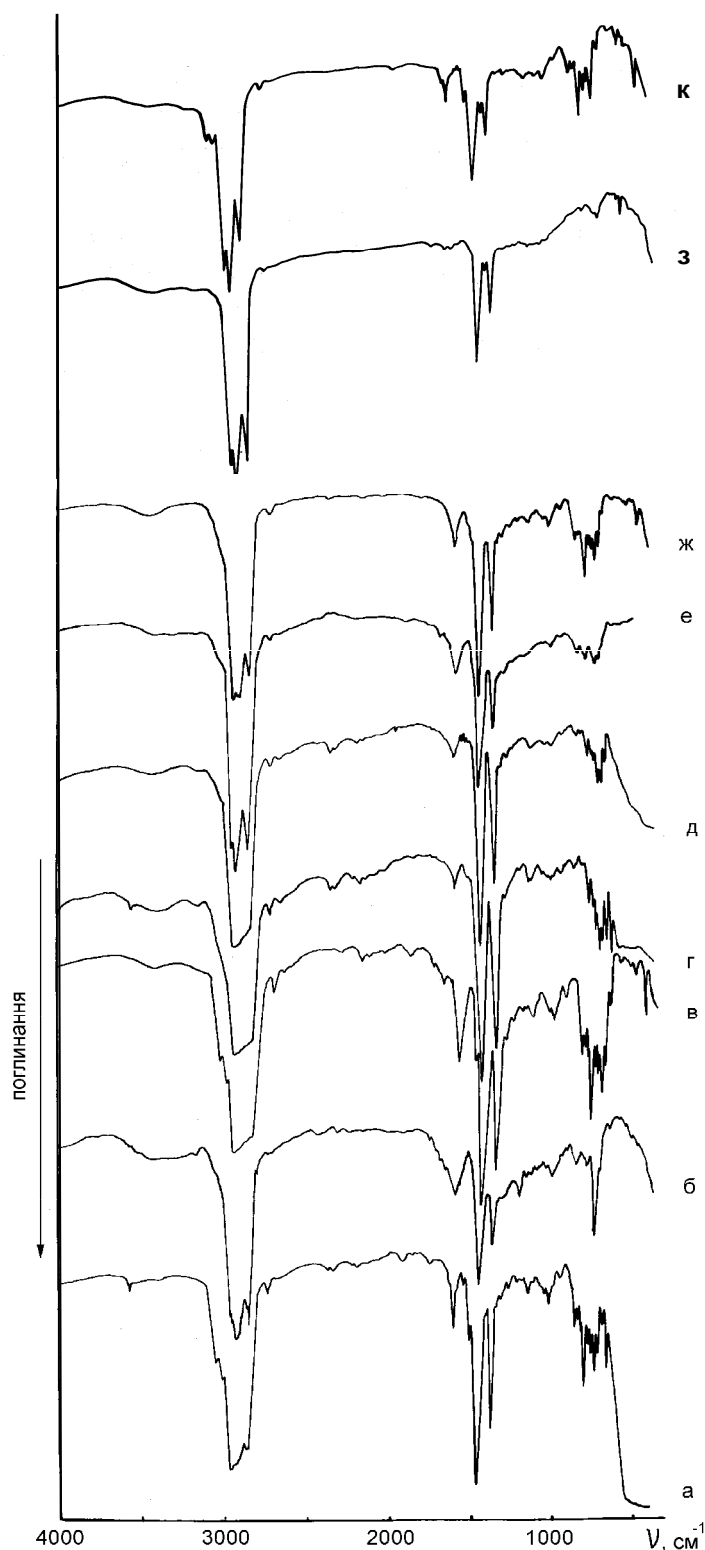


Рис. 2. ІЧ-спектри реагентів і зв'язуючих: а - ААР-2; б- бітум БН-3; в - суміш бітуму БН-3 та ААР-2; г - гас; д - дизельне паливо; е - Брикетин-1; ж - суміш Брикетину-1 та ААР; з - вторинне веретінне масло Кіровського ресорного заводу (Донецька область); к - реагент ААР - 1.



Таблиця 4. Оцінка агрегаційної здатності різних пар «вугілля - зв'язуюче»

| Вугілля - зв'язуюче          | Марка „К“ ш. „Карагандинська“<br>$A^d = 29,0\%$ | Марка „К“ ш. „Кочегарка“<br>$A^d = 34,5\%$ | Марка ОС ш. ім. „К.Маркса“<br>$A^d = 31,2\%$ | Марка „Г“ ш. „Абашевська“<br>$A^d = 25,0\%$ | Марка „Г“ ш. „Інська“<br>$A^d = 19,2\%$ | Марка „Ж“ ш. „Варгашорська“<br>$A^d = 19,2\%$ | Буре вугілля КАБа<br>$A^d = 10,5\%$ |
|------------------------------|---|--|--|---|---|---|-------------------------------------|
| Масло омаслювання шихти      | 0,3<br>20                                       | 0,3<br>90                                  | 0,5<br>35                                    | 0,3<br>25                                   | 0,3<br>20                               | 0,3<br>45                                     | 0,3<br>20                           |
| Вбирне масло                 | 0,4<br>5  | 0,2<br>15                                  | 0,3<br>10                                    | 0,3<br>5                                    | 0,3<br>7                                | 0,2<br>12                                     | 0,2<br>7                            |
| Антраценова фракція № 1      | 0,3<br>17                                       | 0,2<br>30                                  | 0,3<br>22                                    | 0,3<br>18                                   | 0,3<br>20                               | 0,2<br>20                                     | 0,2<br>20                           |
| Полімер бензольного відділку | 0,3<br>15                                       | 0,2<br>120                                 | 0,3<br>20                                    | 0,3<br>20                                   | 0,3<br>15                               | 0,3<br>40                                     | 0,3<br>15                           |
| Мазут М100                   | 0,3<br>55                                       | 0,3<br>120                                 | 0,3<br>75                                    | 0,4<br>60                                   | 0,3<br>90                               | 0,3<br>75                                     | 0,3<br>90                           |
| Гас                          | 0,2<br>50                                       | 0,2<br>110                                 | 0,2<br>60                                    | 0,3<br>40                                   | 0,2<br>50                               | 0,2<br>60                                     | 0,2<br>80                           |

Продовження таблиці 4.

| Вугілля - зв'язуюче                        | Марка „К“ ш. „Карагандинська“<br>$A^d = 29,0\%$ | Марка „К“ ш. „Кочегарка“<br>$A^d = 34,5\%$ | Марка ОС ш. ім. „К.Маркса“<br>$A^d = 31,2\%$ | Марка „Г“ ш. „Абашевська“<br>$A^d = 25,0\%$ | Марка „Г“ ш. „Іньська“<br>$A^d = 19,2\%$ | Марка „Ж“ ш. „Варгашорська“<br>$A^d = 19,2\%$ | Буре вугілля КАБа<br>$Ad = 10,5\%$ |
|--|---|--|--|---|--|---|------------------------------------|
| ААР-2                                      | 0,3<br>17                                       | 0,3<br>23                                  | 0,3<br>15                                    | 0,3<br>12                                   | 0,3<br>15                                | 0,3<br>20                                     | 0,3<br>11                          |
| Суміш ААР-2 / 70% / та бітуму БН-3 / 30% / | 0,4<br>21                                       | 0,3<br>32                                  | 0,3<br>17                                    | 0,3<br>15                                   | 0,3<br>19                                | 0,3<br>20                                     | 0,3<br>15                          |
| Дизельне паливо                            | 0,3<br>45                                       | 0,3<br>120                                 | 0,3<br>65                                    | 0,3<br>45                                   | 0,2<br>70                                | 0,2<br>65                                     | 0,2<br>85                          |
| Пастові відходи                            | 0,1<br>10                                       | 0,1<br>30                                  | 0,1<br>15                                    | 0,1<br>15                                   | 0,1<br>20                                | 0,1<br>15                                     | 0,1<br>20                          |
| ФВМ  | 0,1<br>300                                      | флокул<br>нет                              | 0,1<br>720                                   | 0,1<br>720                                  | 0,1<br>1200                              | 0,1<br>1200                                   | флокул<br>нет                      |
| Виробничі відходи                          | 0,2<br>7  | 0,1<br>15                                  | 0,2<br>10                                    | 0,3<br>10                                   | 0,3<br>15                                | 0,3<br>12                                     | 0,3<br>10                          |
| Смола напівкоксування                      | 0,2<br>10                                       | 0,1<br>30                                  | 0,2<br>75                                    | 0,3<br>10                                   | 0,4<br>7                                 | 0,2<br>10                                     | 0,2<br>10                          |
| Вторинні мас-ла ресерного заводу           | 0,1<br>280                                      | 0,1<br>1000                                | 0,1<br>900                                   | 0,1<br>900                                  | флокул<br>нет                            | флокул<br>нет                                 | 0,1<br>1250                        |

Порівняння одержаних даних ІЧ-спектроскопічних та технологічних досліджень (табл. 4) показує, що висока реакційна (агрегаційна) здатність притаманна реагентам і зв'язуючим із значним вмістом ароматичних вуглеводнів і полярних груп, а низька – неароматичним структурам зі слабкою поверхневою активністю. Підвищення агрегаційної здатності зв'язуючого за рахунок одно- та багатоядерних ароматичних сполук пов'язане, імовірно, з специфікою будови і властивостей бензольних ядер – їх компланарністю і ненасиченістю С=C зв'язків. Останнє може приводити до виникнення  $\pi$ - зв'язків з фрагментами макромолекули вугілля.

**Висновок.**

Отримані результати досліджень специфічних властивостей маляних реагентів та зв'язуючих є основою для вирішення задач їх раціонального підбору в залежності від характеристик вугілля при його збагаченні фізико-хімічними методами і брикетуванні, а також основою для теоретичних розробок механізму взаємодії „реагент-вугілля”.

Список джерел.

1. Глембоцкий В.А. Основы физико-химии флотационных процессов.– М.: Наука, 1980.– 391 с.
2. John Comyn, *Adhesion Science*, Royal Society of Chemistry Paperbacks, 1997.
- Лазаров Л., Ангелова Г. Структура и реакции углей.– София: Болгарская Академия наук, 1990.– 232 с.
3. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля.– Київ: Наукова думка. 1988.– 192 с.
4. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии.– М.: МГУ, 1971.– 293 с.
5. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.– 1982.– 216.
6. Кухаренко Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли.– М.: Недра, 1972.– 320 с.
7. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. С. 290.
8. Кендал Д. Прикладная инфракрасная спектроскопия. М.: Мир, 1970.– 376 с.
9. Колебательная спектроскопия. - М.: Мир, 1981.– 480.