

УДК 622.765

*Л.А. Попова, Н.В. Фадеева*

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ  
ФЛОТАЦИИ УГЛЕЙ СИНТЕЗИРОВАННЫХ  
РЕАГЕНТОВ С ЗАРАНЕЕ ЗАДАНЫМИ  
ФЛОТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ**

*Изложены результаты научных исследований, в которых на базе современных представлений углехимической науки, общей теории поверхностных явлений и образования фаз выявлены и разрешены основные противоречия во взглядах на механизм взаимодействия фаз в ходе элементарного акта флотации и причины, по которым синтез реагента с заранее заданными флотационными свойствами не представляется возможным.*

*Ключевые слова: флотация углей, органическая масса углей, невалентные взаимодействия.*

**И**дея синтеза реагента с заранее заданными флотационными свойствами является одним из наиболее дерзновенных помыслов исследователей, занимающихся обогащением минералов методом флотации. Эта идея время от времени возникает на научном небосклоне и как-то незаметно безрезультатно исчезает.

Эта задача является очень многоплановой. Существует очень много мнений, подтвержденных опытом, а потому имеющих право на существование. Например, при рассмотрении вопросов, связанных с флотоактивностью реагентов, применяемых для флотации углей, можно выделить четыре наиболее четко сформулированные точки зрения.

1. Флотационная активность реагента определяется его химическим составом и, главным образом, соответствием молекулярной структуры реагента молекулярной структуре органической массы углей (ОМУ).

2. Флотоактивность определяется способностью реагента к эмульгиро-

ванию и диспергированию воздушных пузырьков, т.е. тоже химическим составом и строением молекул, но в связи с процессами взаимодействия на границе раздела жидкость-газ (Ж-Г).

3. Флотоактивность определяется наличием в составе молекулы гетероатомов и гетероцентров, особенно кислородсодержащих.

4. Флотоактивность не зависит от химического состава реагентов, а определяется растворимостью в воде и летучестью.

Поскольку растворимость и летучесть веществ симбатно связаны с их вязкостью и температурой кипения, то последнее положение было многократно проверено при изучении возможности использования вязкости и величины температурного интервала выкипания отдельных фракций реагентов в качестве оптимальных параметров, характеризующих их флотоактивность. Единого значения величины этих параметров для всех флотирующих технических продуктов выявить не удалось. Даже для фракций, относящихся к одному го-

мологическому ряду органических веществ, значения параметров, соответствующие максимальной флотоактивности, полученные при разгонке разных технических продуктов, различались в широких пределах (3—200) $10^4$  м<sup>2</sup>/с (для вязкости). И, тем не менее, тот факт, что «со всеми соединениями, независимо от их положения в гомологических рядах, можно практически полностью извлечь уголь в концентрат...», также подтверждается.

На основе изложенных представлений была предложена классификация реагентов для флотации углей «... не по признаку действия, а по их химической характеристике». Реагенты подразделяются на аполярные, поверхностно-активные, неорганические вещества и органические коллоиды. Эта классификация является основополагающей и в настоящее время, но ставит под сомнение возможность синтеза такого реагента, который выполнял бы функции каждого из компонентов, установленных классификацией и необходимых для реализации флотационного процесса в целом. В основе общей классификации реагентов для флотации минералов также заложено сродство к электрону, т.е. химический принцип валентной связи. В последнее время эта идея возникла вновь именно в той интерпретации, в какой она была изложена В.А. Глембоцким в 1972 г.

Живучесть идей, противоречащих друг другу, требует изучения явления на более глубоком уровне, позволяющем выявить их общую основу и взаимную приоритетность форм влияния на процессы взаимодействия. Кроме того, необходимо выяснить характер влияния на результаты взаимодействия твердой и

газовой фаз, участвующих во флотационном процессе, что в достаточной мере или совсем не учитывалось ранее.

Исследование проводилось на базе общей теории поверхностных явлений и образования фаз с учетом принципа резонансного поглощения энергии. Уголь рассматривался как система кластеров, трансформация которых в ходе метаморфизма идет в направлении разрушения и структурной перестройки соединений внешней сферы кластеров. Процесс флотации рассматривается как процесс образования двух новых границ раздела твердое — реагент (Т-Р) и реагент — газ (Р-Г) с учетом метастабильности переходных процессов и необходимости наличия зародышей, как главного фактора ускорения образования реагентной фазы на новых границах раздела.

В этом плане первостепенное значение принимают растворимость реагентов в воде и их летучесть, т.к. именно они определяют скорость образования реагентной фазы на границах раздела. Следовательно, при адсорбции реагентов на границах раздела определяющими являются термодинамические параметры (растворимость в воде, летучесть и температура среды), обуславливающие скорость диффузии и образования зародышей новой фазы. Последнее особенно важно на границе раздела жидкость — газ (Ж-Г), т.к. электрическое поле в воздухе в (35 — 50) раз сильнее, чем в пульпе, что резко повышает роль пор как зародышей газообразной фазы. В процессе формирования самой реагентной фазы определяющими являются соответствие структур реагента и макромолекул ОМУ, поскольку именно они определяют устойчивость связей,

ориентацию молекул, избирательность действия и структуру реагентного слоя, т.е. эффект гидрофобизации и вспенивающие свойства а также расход реагента.

Соответствие накопленных фактических данных углекислоте и результатов этой работы дало возможность использования моделей отдельных фрагментов угольной поверхности и их квантового расчета. Полученные данные позволяют утверждать, что наиболее активными локальными центрами поверхности ОМУ являются углерод и кислород, несущие экстремальные заряды ( $q_C=0,4560e$ ,  $q_O=0,4399e$ ), а азот и сера не несут экстремальных зарядов ( $q_N=0,1165e$ ,  $q_S=0,0918e$ ), но именно они определяют форму существования активных структурных комплексов поверхности и степень деформации  $\sigma$ -,  $\pi$ -электронных связей и плотности неспаренных магнитных моментов (НММ). В целом, результаты исследования позволяют теоретически утверждать возможность преобразований ОМУ по механизму взаимодействий НММ как вследствие донорно-акцепторного взаимодействия (ДАВ), так и при облучении и газообразовании, что обосновывает возможность повышения активности поверхности ОМУ действием падающего излучения, а также действием реагентов-модификаторов радикального типа.

Квантовые расчеты фрагментов ОМУ позволили оценить энергетическое содержание локальных центров поверхности, а квантово-химический анализ этих расчетов в совокупности с расчетами молекул реагентов и воды позволили утверждать, что взаимодействия на границах твердое – реагент (Т-Р) и реа-

гент – газ (Р-Г), возникающие в элементарном акте флотации, не являются строго валентными, а реализуются как орбитально стимулируемые электронные смещения по донорно-акцепторному, диполь-дипольному и механизму взаимодействия НММ. Кроме того, установлено, что инициатором процессов взаимодействия с исследованными реагентами является именно уголь, т.к. он имеет более высоко лежащие занятые молекулярные орбитали (ВЗМО) и значительно более низко лежащие свободные молекулярные орбитали (НСМО). Наличие буферных свойств у углей является еще одним фактором влияния ОМУ на ход взаимодействия с реагентами. Большинство функциональных групп ОМУ являются радикалами.

Кроме того, установлено и расчетно подтверждено, что формирование границ Т-Р и Р-Г может быть следствием межфазной радикальной поликонденсации, что следует из отсутствия полного переноса заряда в процессах межфазных взаимодействий (ПМВ) и принципа резонансного поглощения энергии. Именно последним обусловлено островное строение реагентной фазы и неоправданно большой расход реагента.

Интенсификация ПМВ возможна посредством увеличения энергии межмолекулярного электростатического поля (МЭСП) реагентов, например, за счет повышения степени смещения  $\sigma$ -электронной плотности по индуктивному механизму в линейных молекулах и углеводородных цепях заместителей (в циклических соединениях); за счет введения двойной связи в линейных и циклических соединениях, вызывающего деформацию  $\pi$ -электронной плотности вследствие мезомерного эф-

**Влияние наличия невалентных взаимодействий на результаты флотации углей химически чистыми углеводородами**

Название реагента	гексан	гептан	гексен	гептен	бензол	толуол	этил-бензол	гексил-бензол
Наличие невалентных взаимодействий (PM)	-	PM	-	PM	-	PM	PM	PM
Расход реагента, доля М	0,25	0,25	0,25	0,25	0,16	0,16	0,16	0,16
Извлечение горючей массы в концентрат, %	67,0	82,6	67,4	94,1	60,0	87,7	96,4	95,1
<i>Примечания.</i> М — молярная масса, PM — взаимодействие по радикальному механизму.								

фекта; а также за счет введения гетероатомов в цикл как следствие аномального эффекта;

Кроме того, повышение эффективности проявления флотационных свойств возможно посредством увеличения количества одновременно активируемых центров поверхности ОМУ как по принципу Льюиса (принцип энергетического соответствия в химии), так и за счет увеличения поверхности контакта на границе раздела Т-Ж (шероховатость и трещиноватость поверхности ОМУ);

А также интенсивность взаимодействия можно повысить использованием реагентов-модификаторов — высокомолекулярных радикалов, которые, распадаясь в монослой на отдельные радикальные звенья, увеличивают количество одновременно активируемых центров на поверхности ОМУ. Последние два способа позволяют снизить расход реагентов.

С развитием теоретической органической химии и, в частности, химии свободных радикалов все большее внимание уделяется невалентным взаимодействиям. На базе этих взаимодействий рассматриваются процессы комплексообразования и обуглероживания ОМУ. Отмечается, что максимум невалентных взаимодействий соответствует содержанию угле-

рода 85 %. При этом взаимодействия бывают двух типов: между плоскостями  $\pi$ -связей ароматических структур, параллельных друг другу и между атомами водорода одной структуры и  $SP^2$ -гибридным углеродом другой структуры. Приводится величина энергии невалентной связи между ароматическими кольцами бензола ( $\approx 12$  кДж/М).

Если учесть, что энергии химических связей в радикалах O-H, C-O, C=O, N-O составляют соответственно (26,4; 20,4; 41,9 и 23,7) кДж/М, то процесс обуглероживания углей со временем в представлениях, существующих в настоящее время, является, по меньшей мере, спорным. Существует мнение, что на любом отрезке времени в близких пространственных зонах могут образоваться угли разного химического возраста за счет различной интенсивности природных воздействий. В частности, имеются практически подтвержденные сведения о полном преобразовании структуры одного из компонентов ОМУ под действием одного только давления. То же подтверждается и процессами тиксотропного преобразования угольного вещества.

По результатам данной работы влияние наличия невалентных взаи-

модействий можно проследить по результатам флотации, представленным в таблице.

Как следует из таблицы, наличие невалентных взаимодействий улучшает результаты флотации, кроме того, действие конечных радикалов зависит от длины их углеводородной цепи.

### **Выводы**

Изложенные результаты научных исследований позволили вскрыть основные противоречия по поводу механизма взаимодействий в процессе элементарного акта флотации; выявить возможный механизм структурных преобразований фаз в ходе этих изменений; установить степень и форму влияния структурных изменений на результаты флотации; теоретически обосновать возможности и направления интенсификации процесса флотации.

С точки зрения поставленной цели, полученные результаты позволя-

ют: поставить метод флотации углей на современный уровень теоретических представлений углехимической науки и органической химии; выяснить причины, по которым синтез реагента с заранее заданными флотационными свойствами не представляется возможным.

Уже из чисто экономических соображений флотация реагентом, состоящим из одинаковых молекул, неизбежно сопряжена с его высоким расходом, а позволяющая решить эту проблему флотация с использованием высокомолекулярных радикалов практически невозможна из-за очень высокой стоимости этих веществ.

Если установить законы структурных изменений взаимодействующих фаз в условиях изменяющихся внешних факторов, то о синтезе реагента с заранее заданными флотационными свойствами можно будет говорить с какой-то степенью вероятности.

---

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Попова Л.А.* Исследование физико-химических основ межфазных взаимодействий // Монография. Магнитогорск, «Мини-Тип». 2006. –145с. **ГИАБ**

---

### **КОРОТКО ОБ АВТОРАХ**

*Попова Любовь Александровна* — кандидат технических наук, доцент,  
*Фадеева Наталья Владимировна* — кандидат технических наук, доцент,  
Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова,  
mgtu@mgtu.ru

