

УДК 52.45.19

## ВЛИЯНИЕ ОЗОНИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА НЕФТЕПРОДУКТОВ – ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ОБОГАЩЕНИЯ КОКСУЮ- ЩИХСЯ УГЛЕЙ

Яркова А.В., студентка гр. ХОм – 201, 2 курс

Научные руководители: Котельникова Т.С., к.х.н., доцент

Семенова С.А., к.х.н., доцент, вед.н.с. (Институт угля Федерального исследо-  
вательского центра Угля и углехимии Сибирского отделения Российской ака-  
демии наук, г. Кемерово)

Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева  
г. Кемерово

Нефть - один из главных источников сырья для органического синтеза, производства компонентов моторного топлива и смазочных материалов. В зависимости от особенностей месторождений в состав нефти входят углеводороды (УВ) различного строения: алифатические, непредельные, ароматические, гетероатомные (кислород-, азот-, серосодержащие) и комплексные металлоганические (например, никельсодержащие). Для более эффективного использования нефтяное сырье разделяется на отдельные компоненты – нефтяные фракции.

Для определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов используют перегонку. В процессе перегонки при постепенном повышении температуры получают фракции с различными пределами температуры кипения [1]:

Таблица 1. Температуры кипения нефтяных фракций

Фракции	Температура кипения, °C
Углеродные газы (бутан и более легкие газы)	менее 32
Бензин (газолин)	32-105
Нафта (тяжелый бензин, бензин-лигроиновая фракция, лигроин)	105-160
Керосин	160-230
Газойль	230-430
Мазут	остаток разгонки

Одним из направлений использования нефтепродуктов является флотационное обогащение углей. Некоторые нефтяные фракции (керосин, газойль, мазут в сочетании с менее вязкими УВ) используют как флотореагенты, которые вводятся в пульпу для регулирования и управления флотационным процессом на обогатительных фабриках. Флотореагенты на основе нефтяных фракций имеют аполярные свойства и применяются в качестве собирателей,

которые образуют масляную пленку на поверхности угольных частиц, увеличивают скорость прилипания и прочность их закрепления к пузырькам воздуха. При этом происходит отделение полезных минералов от пустой породы, пульпа насыщается прочными воздушными пузырьками, которые поднимают на поверхность флотируемые минеральные частицы (концентрат) [2].

Чтобы повысить эффективность флотации, в пульпу добавляют пенообразующие реагенты с полярными функциональными группами: органические кислородсодержащие соединения, алифатические, циклические (циклогексанол), кубовые остатки производства бутанола (реагент КОБС) и др. При использовании пенообразователей происходит процесс адсорбции на границе фаз «жидкость – газ», с их помощью регулируется коалесцентная способность воздушных пузырьков, степень их дисперсности в пульпе, скорость подъема пузырьков и прочность пены.

С помощью окислительной модификации нефтепродуктов можно получать комплексные реагенты, одновременно обладающие собирающими и пенообразующими свойствами. Подобный реагент должен иметь в своем составе полярный гетероатом кислорода или кислородсодержащую функциональную группу (-ОН, -СООН, -С=О). Наличие полярной функциональной группы обеспечивает возможность закрепления углеводородов на энергетически неоднородной поверхности угля за счет сил межмолекулярного взаимодействия (например, водородных связей) с полярными группами органической массы угля [3].

Озонирование является одним из способов окислительной модификации органических веществ, который по сравнению с другими традиционными методами (окисление молекулярным кислородом, пероксидом водорода, перманганатом калия и др.) имеет ряд преимуществ: высокую реакционная способность, селективность к определенным типам связей, мягкие условия процесса (без повышения температуры, давления и использования катализатора).

Цель работы: исследовать влияние озонолитической обработки на изменение флотационных свойств нефтепродуктов, используемых при обогащении коксующегося угля.

### **Экспериментальная часть**

В качестве объектов исследования использовали товарную пробу сырой нефти (месторождение – г. Стрижевой) и керосиновую фракцию разгонки нефти.

Озонирование нефтяных углеводородов ( $V=50$  мл) проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении в реакторе барботажного типа при различных концентрациях озона: 45, 85 и 100 мг/л. Концентрацию озона регулировали изменением мощности озонатора. Продолжительность озонирования 1 ч. Скорость газового потока 140 мл/мин. В качестве озонируемого газа использовали газообразный кислород высокой чистоты марки 4,0. Количество озона в газовой смеси определяли УФ-газоанализатором (поглощение озоном в ультрафиолетовой области спектра при длине волны около 250 нм)

до и после ее выхода из реактора. По экспериментальным данным рассчитывали общее количество прореагированного озона (г/кг).

Вязкость нефтепродуктов определяли на капиллярном стеклянном вискозиметре ВНЖ с диаметром капилляра 0,61 мм.

Кислотное число (КЧ) определяли по ГОСТ 22304-07 титрованием растворенного в спиртобензольной смеси образца раствором KOH (индикатор – фенолфталеин).

Отделение смол от нефтепродукта проводили методом осаждения с последующим растворением в полярном растворителе ацетоне.

Флотационную активность нефтепродуктов оценивали по обогащению угольной мелочи (фракция <0,2 мм) зольность  $A_{ii}^d = 9,0\%$  марки К (коксовый) Кузнецкого угольного бассейна. Опыты проводили в лабораторной флотационной машине при постоянном расходе собираателя с содержанием твердого в питании 50 г/л, при расходе реагентов 2 кг/т.

Результаты опытов процесса флотации оценивали по выходу концентрата  $\gamma_k$  и отходов  $\gamma_o$ , зольности концентрата  $A_k^d$  и отходов  $A_o^d$ , извлечению горючей массы в концентрат  $E_k$  и селективности процесса  $K_{sel}$ . Показатель  $K_{sel}$  рассчитывали:

$$K_{sel} = (A_o^d - A_k^d) / (100 - A_{ii}^d),$$

где  $A_o^d$ ,  $A_k^d$  и  $A_{ii}^d$  – зольность отходов, концентрата и исходного угля соответственно.

### Результаты и обсуждения

При обработке озоно-кислородными смесями все насыщенные (алканы, нафтены), ароматические и гетероатомные нефтяные УВ подвергаются радиально цепным окислительным превращениям, либо реагируют по механизму электрофильного присоединения с разрывом непредельных C=C-связей. Наибольшей реакционной активностью по отношению к озону обладают непредельные ( $k = 2-5 \cdot 10^5$  л/моль·сек), полиароматические ( $k = 20-500$  л/моль·сек) и гетероатомные серо- и кислородсодержащие соединения (тиофен, фенол). Скорость взаимодействия алифатических иmonoароматических соединений существенно ниже (алканы и циклоалканы:  $k = 0,02 - 0,2$  л/моль·сек; бензол:  $k = 0,06$  л/моль·сек) [4, 5].

Характеристики исходных и озонированных нефтепродуктов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристика используемых нефтепродуктов

Реагент	Концентрация озона, мг/л	Плотность кг/м <sup>3</sup>	Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с	Удельный расход озона на окисление, г/кг	Кислотное число КЧ, мг/100 г	Выход смолистых продуктов, %
Керосин	0	785	1,20	-	0,04	0
	45	-	-	5,89	0,52	0,36
	85	-	-	12,08	0,84	0,92
	100	-	-	13,55	0,85	1,1

Нефть	0	854	13,5	-	0,04	-*
	45	-	-	7,6	0,26	-
	85	-	-	14,98	0,43	-
	100	-	-	19,48	0,66	-

\*Выход смолистых продуктов из нефти не определяли вследствие интенсивного окрашивания исходного продукта.

Результатом озонирования нефтепродуктов является образование кислородсодержащих соединений различного состава: неустойчивых озонидов (первичных продуктов реакции), кислот, альдегидов, эфиров, кетонов и т.д. [4, 5]. С этим согласуется повышение кислотного числа нефтепродуктов по мере увеличения количества потребляемого озона (табл. 2). Так, при озонировании керосиновой фракции КЧ возросло в 21,2 раза; для сырой нефти увеличение КЧ составило 16,5 раз.

Помимо растворимых кислородсодержащих соединений в составе модифицированных озоном нефтепродуктов образуются нерастворимые высокомолекулярные коричневоокрашенные вещества - смолы. Образование смол происходит за счет протекания побочных реакций при взаимодействии первичных продуктов окисления с озоном и друг с другом [6]. Выход смолистых продуктов возрастает с повышением концентрации озона, и, как следствие, его расхода на реакцию с углеводородами нефтепродуктов (табл. 2).

На рис. 1 представлены кинетические зависимости изменения концентрации озона в газовой смеси на выходе из реактора.

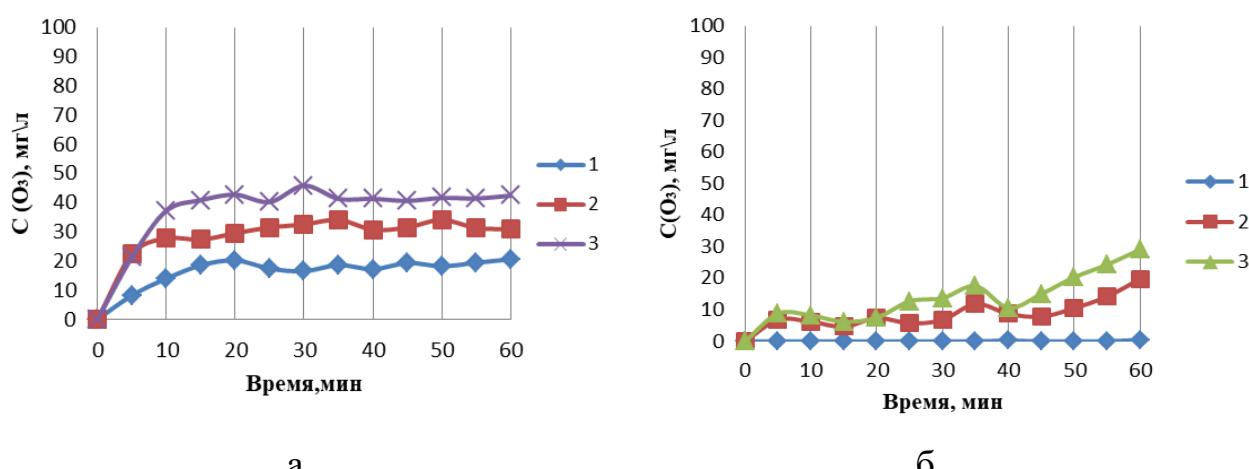


Рис. 1. График изменения концентрации озона на выходе из реактора при озонировании керосиновой фракции (а) и сырой нефти (б) с концентрацией озона на входе в реактор  $C(O_3) = 45$  (1), 85 (2) и 100 (3)  $\text{мг}/\text{л}$

Анализ динамики поглощения озона (рис. 1) показывает, что большее количество озона затрачивается на реакции с УВ сырой нефти. Отметим, что при использовании наименьшей концентрации озона (45  $\text{мг}/\text{л}$ ) окислитель почти полностью поглощается УВ нефти и практически не регистрируется на выходе из реактора на протяжении всего процесса (рис. 1, б). Объясняется это

наличием в составе нефти соединений более разнообразного строения с различной реакционной способностью по отношению к озону по сравнению с компонентами керосиновой фракции. При этом состав керосина более сбалансирован и содержит главным образом алифатические соединения состава C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>, циклоалканы, а также небольшие количестваmono- и биароматических УВ [7].

С повышением концентрации озона от 45 до 100 мг/л количество озона на выходе из реактора возрастает по мере продолжительности процесса (рис. 1). По достижении 10 мин процесс озонирования выходит на стационарный режим. Это указывает на большую полноту реакций озона с компонентами нефтепродуктов при выборе относительно низких концентраций озона. Поэтому можно полагать, что использование высоких концентраций озона ведет не только к развитию побочных окислительных реакций и осмолению продукта, но и к нецелесообразной затрате материальных и энергетических ресурсов.

Кислородсодержащие соединения, образующиеся в составе нефтепродуктов при их озонировании, имеют гетерополярные свойства (полярная кислородная группа и аполярный углеводородный каркас) и способны образовывать водородные связи с гидрофильными группами на поверхности угля. В совокупности это способствует гидрофобизации угольной поверхности, закреплению реагента и повышению выхода концентрата (табл. 3, рис. 2).

В таблице 3 представлены результаты флотационного обогащения угля марки К с использованием модифицированных нефтепродуктов.

Таблица 3. Результаты флотационного обогащения угля марки К

Концен- трация озона, мг/л	Выход концентр- ата $\gamma_k$ , %	Зольность концентр- ата, A <sup>d</sup> <sub>k</sub> , %	Выход отходов $\gamma_o$ , %	Зольность отходов, A <sup>d</sup> <sub>o</sub> , %	E <sub>k</sub> , %	K <sub>сел</sub>
Керосин						
0	70,64	8,00	29,36	15,87	87,78	0,087
45	74,52	8,01	25,48	15,67	87,53	0,084
85	91,46	8,37	8,54	17,65	93,46	0,100
100	78,79	7,41	21,21	13,93	92,88	0,079
Нефть						
0	22,98	7,48	77,02	10,17	41,97	0,030
45	66,9	7,88	33,1	11,8	71,31	0,043
85	73,14	7,50	26,86	11,53	62,84	0,044
100	80,65	7,69	19,35	16,6	86,11	0,098

Анализ результатов флотации показал, что использование модифицированных нефтепродуктов в процессе флотационного обогащения коксующегося угля позволило существенно повысить выход обогащенного угля по сравнению с использованием исходных реагентов. Максимальное увеличение выхода концентрата  $\gamma_k$  составило 1,3 раза в случае керосина и 3,5 раза при ис-

пользовании нефти. При этом коэффициент селективности возрастает в 1,2 и в 3,3 раза соответственно.

На рис. 2 представлен график изменения выхода угольного концентрата в зависимости от концентрации озона, используемой для модифицирования керосина и нефти. Из графика видно, что эффективность озонированных нефтепродуктов во флотации возрастает с увеличением доли озона на их модификацию. Большая флотационная активность модифицированных озном реагентов обусловлена повышением в их составе полярных кислородсодержащих соединений, способных образовывать межмолекулярные связи с полярными функциональными группами на поверхности угольных частиц и тем самым способствовать лучшему закреплению реагента [8]. Максимальная эффективность реагентов отмечается при использовании на их модификацию озона с концентрацией 45-85 мг/л. Применение более высоких концентраций озона может привести к обратному эффекту и снижению выхода концентрата, как в случае с керосином (рис. 2), вследствие возможного закисления пульпы реагентами.

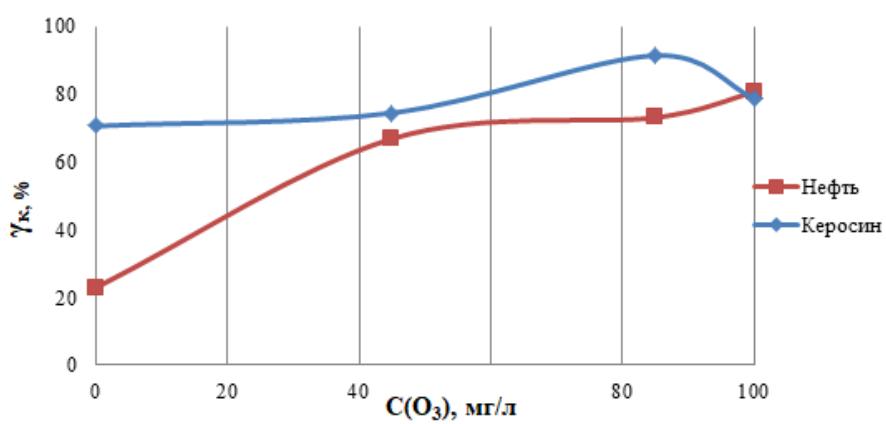


Рис. 2. Выход концентрата при использовании в качестве флотореагентов озонированных сырой нефти и керосина

Отметим, что сырая нефть в качестве флотореагента обычно не используется вследствие ее низких флотационных показателей. При этом ее озонированный аналог показал себя как очень эффективный флотореагент, сравнимый по показателям с традиционными аполярными реагентами на нефтяной основе – керосином и газойлем [9].

### **Заключение**

Таким образом, в ходе работы рассмотрено влияние озонирования на изменение флотационных свойств сырой нефти и керосиновой фракции в процессе обогащения коксующегося угля.

Озонирование способствует преобразованию углеводородного состава нефтепродуктов с увеличением в них доли полярных кислородсодержащих соединений, что позволяет получать на их основе гетерополярные реагенты для флотации. Поэтому озонированные нефтепродукты представляют из себя

комплексные реагенты, сочетающие свойства полярных пенообразователей и аполярных углеводородов-собирателей. Их использование может позволить отказаться от введения в технологический процесс дорогостоящих вспенивателей и существенно сократить расходы на обогащение углей.

Предварительная озонолитическая обработка нефтепродуктов эффективно влияет на процесс флотации: увеличиваются выход концентрата, извлечение горючей массы в концентрат и коэффициент селективности процесса. Показана целесообразность использования невысоких концентраций озона (45-85 мг/л) для достижения оптимальных результатов флотации.

Полученные в результате побочных реакций озонирования смолы могут быть использованы в производстве лакокрасочных материалов и антикоррозийных покрытий [6].

#### **Список литературы:**

1. Уильям, Л. Леффлер. Переработка нефти. – М.: ЗАО «ОЛИМП-БИЗНЕС», 2005. – 223 с.
2. Петухов В.Н., Бычкова А.В., Гунина Е.В. Применение полимерных соединений в качестве реагента – модификатора при флотации каменноугольной мелочи // Теория и технология металлургического производства. 2014. № 2. С. 16-18.
3. Семенова С.А., Патраков Ю.Ф., Использование озонированных нефтепродуктов для интенсификации процесса флотации угля // Кокс и химия. 2018. № 8. С. 24-28.
4. Камьянов В.Ф. Лебедев А.К., Сивирилов П.П. Озонолиз нефтяного сырья. - Томск: Раско, 1997. – 271 с.
5. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. - М.: Наука, 1974. – 322 с.
6. Лившиц М.Л., Пшиялковский Б.И. Лакокрасочные материалы. Справочное пособие. М.: Химия, 1982. – 360 с.
7. Семенова С.А., Патраков Ю.Ф., Клейн М.С. Влияние озонирования на компонентный состав и флотационные свойства керосина // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. С. 435-441.
8. Власова Н.С., Классен В.И., Плаксин И.Н. Исследование действия реагентов при флотации каменных углей. - М.: Изд-во Академии наук СССР, 1962. - 172 с.
9. Классен В.И. Флотация углей. - М.: Гос. науч-тех. изд-во по горному делу, 1963. - 380 с.