

УДК 61.53.03

ЗАВИСИМОСТЬ СМАЧИВАЕМОСТИ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕЙ ОТ ПЕТРОГРАФИЧЕСКОГО СОСТАВА

© 2020 г. С. А. Семенова^{1,*}, Ю. Ф. Патраков^{1,**}, С. Ю. Лырщиков^{2,***}

¹ Институт угля Федерального исследовательского центра Угля и углекими СО РАН, 650065 Кемерово, Россия

² Центр коллективного пользования Федерального исследовательского центра Угля и углекими СО РАН,
650000 Кемерово, Россия

*e-mail: semilight@mail.ru

**e-mail: yupat@icc.kemsc.ru

***e-mail: serstud@mail.ru

Поступила в редакцию 01.04.2019 г.

После доработки 16.09.2019 г.

Принята к публикации 04.10.2019 г.

На основе сопоставления данных элементного анализа, ИК- и ¹³C-ЯМР-спектроскопии установлены принципиальные отличия химического состава литотипов, выделенных по характеристическим признакам из углей разных стадий метаморфизма Кузнецкого бассейна. Установлено влияние химического состава и физических свойств (пористости, топографии поверхности) литотипов на смачиваемость их поверхности водой. Показано, что угли с большим содержанием фюзенизированных компонентов обладают повышенной гидратированностью поверхности за счет развитой пористости, выраженной текстуры поверхности, минерализованности угольной массы и сложения ОМУ из ароматических фрагментов, замещенных гетероатомами кислорода, которые обладают большей гидрофильностью, чем углеводородные структуры.

Ключевые слова: *каменный уголь, петрографический состав, литотипы, химическая структура, текстура, пористость, смачиваемость поверхности*

DOI: 10.31857/S0023117720020103

Разработка новых месторождений сложного геологического строения, рост темпов добычи углей и внедрение высокопроизводительных горных машин, способствующих повышенному пылеобразованию и газодинамическим явлениям, а также переход обогатительных фабрик на безотходные технологии требуют комплексного подхода к изучению вещественного состава и свойств углей. В этой связи актуально изучение смачиваемости поверхности углей в рамках развития научных основ для организации мероприятий по пожаро-взрывобезопасности и пылеподавлению в шахтах и разработки технологий флотационного обогащения углей.

К первоочередным факторам, оказывающим влияние на смачиваемость, относятся химические свойства угольной поверхности, включающие наличие полярных функциональных групп (главным образом, кислородсодержащих), количество которых варьируется от степени метаморфизма и окисленности углей. Решающую роль также играют физические свойства поверхности и объема углей – пористость, локальные дефекты, трещины, шероховатость и т.д., а также осо-

бенности минеральных составляющих, различающихся по гидрофильности и степени диспергирования в основной массе.

Из многолетней практики флотации руд и углей получен большой объем данных по влиянию физико-химических свойств (химический состав, плотность, форма и размер частиц, топография поверхности и т.д.) отдельных минеральных компонентов на смачиваемость породы [1]. Изучено влияние степени метаморфизма углей на гидрофобные свойства поверхности. Имеются сведения о влиянии петрографических компонентов, слагающих вещественный состав углей, на показатели флотации (кинетику, эффективность процесса) [2, 3]. Вместе с тем, данных о влиянии сочетания петрографических компонентов и чередования их в основной массе на гидрофобные свойства поверхности весьма недостаточно, что определяет продолжение исследований в этой области.

Угли Кузбасса представлены как сугубо блестящими витринитовыми, матовыми дюреновыми углями, так и переходными формами с различным типом распределения, сочетания и чередова-

ния микрокомпонентов в основной массе. В зависимости от геологического периода углеобразования среди пермских углей балахонской серии преобладают полуматовые полосчатые кларено-дюрены (20–70% витринита); для более поздней кольчугинской серии характерны блестящие однородные кларены и полублестящие полосчатые дюрено-кларены (60–90% витринита). По стадии метаморфизма угли представлены метаморфическим рядом от длиннопламенных до антрацитов с $R_o = 0.9–3.5\%$ для балахонской и $0.5–1.2\%$ для кольчугинской серий [4, 5].

Цель данной работы – выявить отличительные особенности химического состава и физических свойств литотипов углей разных стадий метаморфизма и оценить влияние петрографических компонентов на смачиваемость угольной поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали наиболее характерные петрографические разновидности углей Кузбасса с показателем отражения витринита R_o от 0.7 до 2.2%, выделенные по внешним отличительным признакам при отборе и разделке пластовых проб (цвет, блеск, излом, текстура, сопротивление механическому воздействию и т.д.).

Петрографический анализ углей проводили на автоматическом петрографическом комплексе *SIAMS-620* в масляной иммерсии в отраженном свете (увеличение 300 раз). Микрофотографии получали на сканирующем электронном микроскопе *JEOL-6390LA*. Элементный анализ углей проводили на *CHNOS*-анализаторе “*ThermoFlash 2000*”. ИК-спектры регистрировали на инфракрасном фурье-спектрометре “Инфралюм” с использованием приставки диффузного отражения “*EasyDIFF*”. ИК-спектральный параметр HI (индекс гидрофильности) рассчитывали по отношению суммы интенсивностей полос поглощения гидроксильных (3400 см^{-1}) и карбоксильных (1710 см^{-1}) групп к сумме интенсивностей полос поглощения C-H -ароматических (3040 см^{-1}) и C-H_x -алифатических (2920 см^{-1}) групп: $HI = (2D_{3400} + D_{1710}) / (D_{3040} + D_{2920})$ [6].

^{13}C -ЯМР-спектры высокого разрешения в твердом теле регистрировали на приборе *Bruker Avance III 300 W* на частоте 75 МГц с применением стандартной методики кросс-поляризации и вращением под магическим углом (*CPMAS*). Для получения количественных данных проводили моделирование спектров с использованием программы *Dmfit*. На спектрах выделяли диапазоны, соответствующие резонансному поглощению следующих групп углеродных атомов, м.д.: (187–171) – атомы углерода карбоксильных групп и их производных (COO-); (171–148) – атомы углеро-

да ароматических систем, связанные с атомом кислорода (C_{ar}O); (148–93) – атомы углерода ароматических систем с замещенным и незамещенным атомом водорода ($\text{C}_{ar} + \text{CH}_{ar}$); (93–51) – атомы углерода алифатических структур, связанные с атомом кислорода (C_{al}O); (51–25) – атомы углерода метиленовых фрагментов (CH_2), (25–0) – атомы углерода метильных групп (CH_3). На основании анализа спектров определены значения нормализованных интегральных интенсивностей основных типов углеродных структур литотипов. Степень ароматичности OB углей (f_a) рассчитывали по формуле $f_a = (\text{C}_{ar}\text{O} + \text{C}_{ar} + \text{CH}_{ar}) / 100$ [7].

Исследования пористой структуры углей проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на объемной вакуумной статической установке *ASAP-2020 “Micromeritics”*. Величину удельной поверхности углей ($S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) получали из анализа изотерм адсорбции-десорбции азота при $T = -196^\circ\text{C}$ (77 К). Для определения удельной поверхности использовали модель *Brunauer-Emmett-Teller* (БЭТ).

Для характеристики степени гидрофобности поверхности угля использовали краевой угол контакта (смачиваемости) θ между поверхностью угля и пузырьком воздуха, который отсчитывали от касательной, проведенной в точке раздела трех фаз (жидкой, газообразной, твердой) в сторону жидкости [3]. Для эксперимента использовали монолитные кусочки угля с визуальной плоской поверхностью исследуемой грани, которую предварительно очищали от угольной пыли напорной струей воды. Образец угля закрепляли на предметном стекле, помещали в кювету с дистиллированной деионизированной водой сколом в воду и подводили к поверхности угля пузырек воздуха. Равновесную форму и краевой угол сцепления воздушного пузырька с поверхностью угля регистрировали с помощью микроскопа, снабженного видеокамерой. Краевые углы θ между поверхностью угля и воздушным пузырьком определяли с обеих сторон пузырька. Для обеспечения воспроизводимости результатов использовали не менее пяти образцов каждого литотипа угля с одним типом поверхности и многократное закрепление пузырька на каждом образце. Относительная ошибка определения составила 5–10%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Низкометаморфизованные угли кольчугинской геологической серии преимущественно представлены блестящими литотипами витрина и кларена с содержанием микрокомпонентов группы витринита 83–94% (табл. 1). Для более метаморфизованных углей балахонской серии выбор блестящих литотипов по их характеристическим признакам без дополнительных методов концен-

Таблица 1. Петрографический состав исследуемых образцов углей

Месторождение	Марка угля	Стадия метоморфизма	Код образца	Литотип	R_o , %	Vt	Sv	I	ΣOK
Ленинское	Г	I–II	1.1	Блестящий (витрен)	0.68	94	3	3	5
			1.2	Матовый (фюзен)	0.71	29	6	65	69
Ерунаковское	ГЖО	II–III	2.1	Блестящий (витрен)	0.85	93	1	6	6
			2.2	Матовый (фюзен)	0.86	33	7	60	64
Карагайлинское	КО	III	3.1	Блестящий (кларен)	1.06	83	4	13	16
			3.2	Матовый (фюзен)	1.07	28	8	64	69
Бирюлинское	ОС	IV	4.1	Блестящий (кларен)	1.30	65	14	21	30
			4.2	Полуматовый (кларено-дюрен)	1.31	31	20	49	62
Краснобродское	Т	V	5.1	Полублестящий (дюрено-кларен)	1.91	65	6	29	33
			5.2	Полуматовый (кларено-дюрен)	1.92	30	8	62	67
Бунгурское	Т	VI	6.1	Полублестящий (дюрено-кларен)	2.24	69	5	26	30
			6.2	Полуматовый (кларено-дюрен)	2.26	24	7	69	74

трирования гелефицированного вещества (например, расслаивание в тяжелых жидкостях по градиенту плотности) менее эффективен. Наиболее трудному разделению по визуальным признакам поддаются высокометаморфизованные угли с $R_o > 1.9\%$ с однородной массивной текстурой. При рассмотрении под микроскопом микрокомпоненты зрелых углей также хуже визуализируются вследствие нивелирования различий в их окраске. Гелефицированные компоненты с увеличением стадии зрелости углей приобретают рельефные очертания и светлую окраску, обусловленную явлением анизотропии отражения [8] (рис. 1).

Фюзен в низко- и среднетемпературных углях концентрируется в прослойках высотой 1–3 мм и линзах между блестящими и полублестящими слоями, по которым происходит расслаивание угля. В более метаморфизованных углях фюзенизированные компоненты тонко распределяются среди гелефицированной массы (рис. 1). В составе матовых и полуматовых литотипов преобладают микрокомпоненты группы инертинита

(49–69%). Для всех фюзенизированных образцов наряду с инертинитом увеличивается доля семивитринита (до 20%) (табл. 1), образование которого может быть связано как с незначительным окислением органического материала на стадии диагенеза, так и с метаморфическими преобразованиями витринита на более поздних стадиях [9, 10].

В зависимости от преобладания в вещественном составе углей тех или иных петрографических компонентов химический состав ОМУ существенно различается (табл. 2). Блестящие литотипы всех исследуемых углей, в отличие от матовых, имеют повышенное содержание атомов водорода в ОМУ, а на низкой стадии метаморфизма ($R_o < 1.0\%$) – кислорода. Фюзенизированные угли содержат больше углерода. Перераспределение количества C^{daf} , H^{daf} и O^{daf} в ОМУ по мере увеличения степени химической зрелости более выражены для витринитовых компонентов углей (табл. 2), что, по-видимому, связано с большей реакционной способностью их органического вещества в условиях естественных геологических преобразований [11].

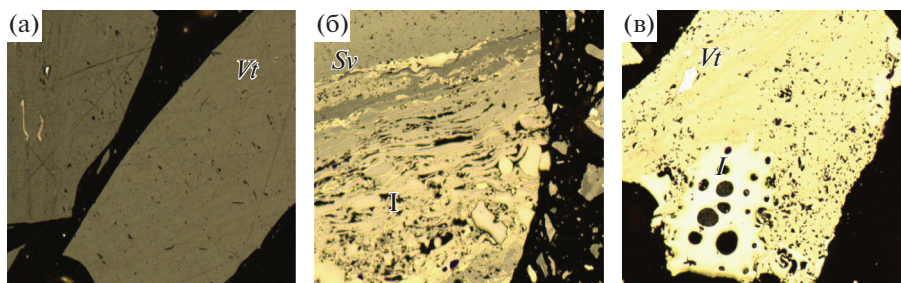


Рис. 1. Микрофотографии угольных частиц литотипов: витрен угля Г (а) и кларенодюрены углей ОС (б) и Т (в) (увеличение 300 раз).

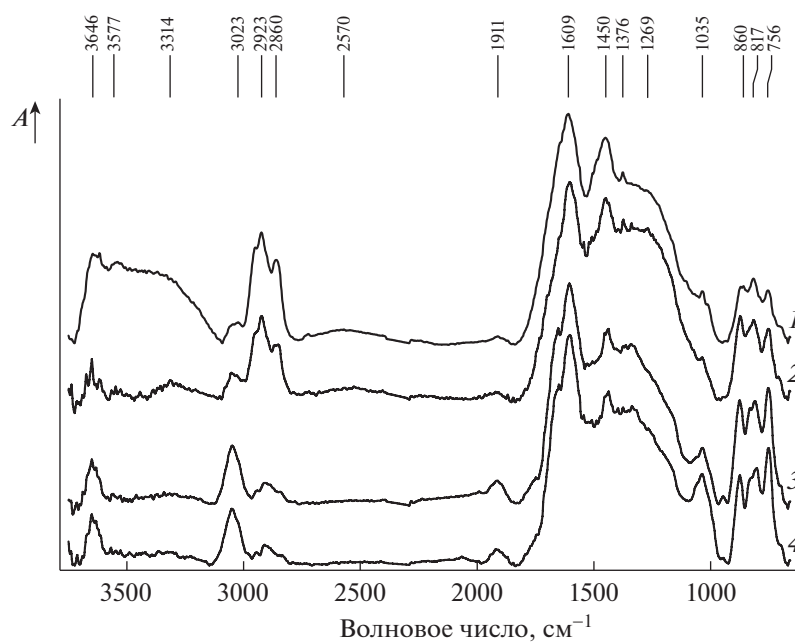
Таблица 2. Технические характеристики и элементный состав литотипов

Код образца	Зольность A^d , %	Выход летучих веществ V^{daf} , %	Содержание элементов, % на daf					Атомное отношение	
			C	H	N	S	O	H/C	O/C
1.1	2.9	42.6	81.1	5.9	2.7	0.4	9.9	0.87	0.09
1.2	4.4	22.5	86.8	4.5	2.1	0.4	6.2	0.62	0.05
2.1	2.9	35.4	83.5	5.3	1.7	0.3	9.2	0.76	0.08
2.2	21.6	28.0	85.1	4.5	1.6	0.2	8.6	0.63	0.07
3.1	3.1	29.9	86.7	5.0	2.1	0.3	5.9	0.69	0.05
3.2	3.4	22.8	87.4	4.3	1.9	0.4	6.0	0.59	0.05
4.1	4.4	24.5	88.8	4.6	1.9	0.3	4.4	0.62	0.04
4.2	6.0	19.1	89.3	4.2	1.7	0.2	4.6	0.56	0.04
5.1	4.2	12.8	89.8	4.1	2.1	0.5	3.5	0.55	0.03
5.2	13.8	18.8	90.3	3.6	1.9	0.4	3.8	0.48	0.03
6.1	2.5	8.1	90.9	3.3	1.7	0.4	3.7	0.44	0.03
6.2	6.5	8.9	91.2	3.2	1.5	0.4	3.7	0.42	0.03

Традиционным и особо чувствительным методом исследования состава и структуры поверхностных слоев угольных частиц является инфракрасная спектроскопия (ИКС). Блестящие угли характеризуются повышенной интенсивностью полос поглощения алифатических CN_n -связей (2920 , 2850 , 1460 и 1380 cm^{-1}), фенольных (3400 cm^{-1}), хиноидных (1650 cm^{-1}), карбоксильных (1700 – 1730 cm^{-1}) групп. ИК-спектры матовых углей отличаются более интенсивным поглощением CN -ароматических групп (3040 , 700 – 870 cm^{-1}), сложноэфирных, лактонных и ангидридных

форм кислорода (1740 , 1770 , 1160 cm^{-1}), а также $Si-O$ -связей (1000 – 1100 cm^{-1}), указывающих на присутствие силикатов в минеральной части углей. Полублестящие и полуматовые литотипы зрелых углей балахонской серии по спектральным характеристикам отличаются в меньшей степени (рис. 2).

Для выявления особенностей состава функциональных групп на поверхности литотипов были подобраны ИК-спектральные параметры в виде отношения интенсивностей наиболее характеристичных полос поглощения кислородсодержа-

**Рис. 2.** ИК-спектры витринизированных (1, 3) и фюзенизированных (2, 4) литотипов углей марок Г (1, 2) и Т (3, 4).

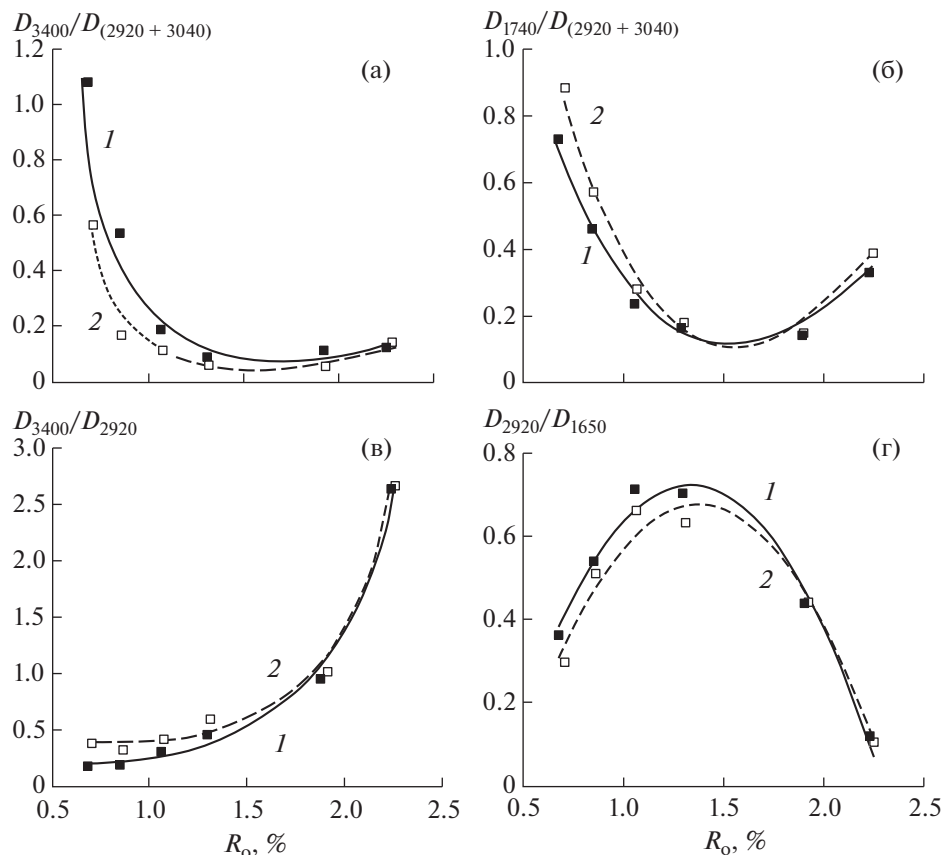


Рис. 3. ИК-спектральные параметры $D_{3400}/D_{(2920+3040)}$ (а), $D_{1740}/D_{(2920+3040)}$ (б), D_{3040}/D_{2920} (в), D_{2920}/D_{1650} (г) для витринизированных (1) и фюзенизированных (2) литотипов.

щих фенольных (3400 см^{-1}), хиноидных (1650 см^{-1}), сложноэфирных (1740 см^{-1}) групп, а также углеводородных алифатических (2920 см^{-1}) и ароматических (3040 см^{-1}) структур ОМУ (рис. 3). Наиболее показательно отличия функционального состава блестящих и матовых литотипов в зависимости от степени метаморфизма выражаются параметрами $D_{3400}/D_{(2920+3040)}$ и $D_{1740}/D_{(2920+3040)}$. Из них первый соответствует доле гидрофильных фенольных групп (3400 см^{-1}), а второй — слабо гидрофильным сложноэфирным и лактонным группам (1740 см^{-1}).

Оба параметра для всех исследуемых литотипов изменяются однонаправленно, уменьшаясь от низко- к высокометаморфизованным углям. При этом параметр $D_{3400}/D_{(2920+3040)}$ имеет повышенные значения для блестящих литотипов, а $D_{1740}/D_{(2920+3040)}$ — для матовых. При достижении $R_o > 1.3\%$ различия становятся менее заметными. Использование в виде аналогичных параметров полос поглощения других кислородсодержащих групп ($1690\text{--}1730$, 1260 , 1100 см^{-1} и т.д.) не выявило каких-либо закономерностей для анализа их вклада в структуру литотипов, что связано либо с

уменьшением содержания карбоксильных групп (вплоть до полного исчезновения) с ростом степени метаморфизма углей (область поглощения при $1690\text{--}1730\text{ см}^{-1}$), либо с наложением полос поглощения разных кислородсодержащих С–О-групп ($1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$). В совокупности с анализом ИК-спектров выявленные закономерности свидетельствуют о том, что в области низко- и среднеметаморфизованных углей в поверхностном слое блестящих литотипов преобладают кислородсодержащие группы повышенной гидрофильности (фенольные, карбоксильные). Фюзенизированные матовые угли отличаются повышенным содержанием слабо гидрофильных О-групп, присутствующих в ОМУ в виде сшивок между макромолекулами или в циклической форме (лактоны, ангидриды).

Традиционно используемые в углехимии параметры D_{3040}/D_{2920} и D_{2920}/D_{1650} , характеризующие соотношение ароматических и алифатических структур в ОМУ, а также алифатических и карбонильных групп, соответственно, также изменяются однонаправленно для обоих типов литотипов (рис. 3). Параметр D_{3040}/D_{2920} имеет большие значения для фюзенизированных углей, а

Таблица 3. Параметры фрагментарного состава литотипов по данным ^{13}C -ЯМР-спектроскопии

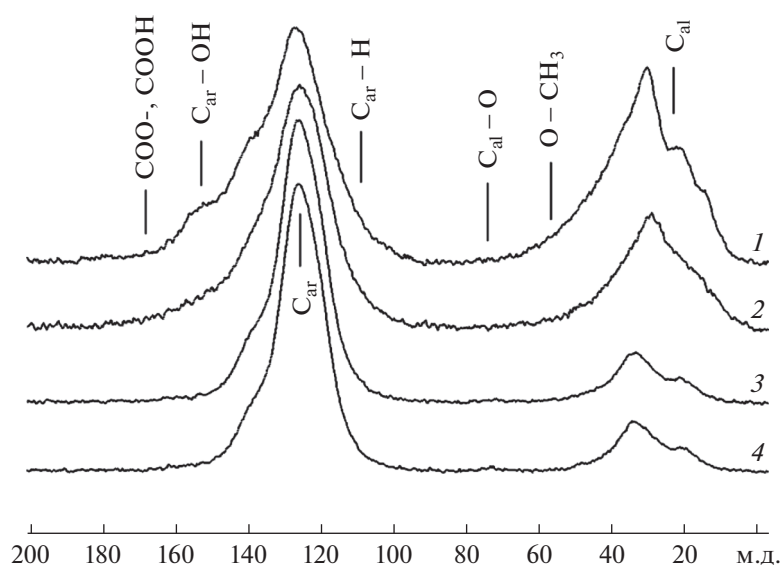
Код образца	Распределение атомов углерода по структурным группам, отн. %							f_a
	CH_3	CH_2	C_{al}O	C_{ar}H	C_{ar}	C_{ar}O	$\text{COO}-$	
1.1	4.1	24.32	2.48	40.23	23.57	4.25	1.05	0.68
1.2	11.49	8.67	1.62	56.17	17.61	2.74	1.70	0.77
2.1	3.96	17.79	2.43	47.16	20.89	6.68	1.09	0.75
2.2	3.18	15.74	1.71	51.82	21.94	4.40	1.21	0.78
3.1	6.45	16.65	0.02	56.11	15.04	6.59	0.13	0.78
3.2	4.52	9.02	0.02	60.55	14.06	7.06	0.34	0.82
4.1	6.64	15.48	0.02	60.64	14.91	5.47	0.16	0.81
4.2	5.39	12.56	0.02	65.05	15.75	3.62	0.24	0.84
5.1	4.48	6.64	0.11	72.23	13.57	2.76	0.21	0.88
5.2	4.30	6.38	0.50	72.59	13.74	2.99	0.51	0.89
6.1	2.55	3.68	0.51	82.25	9.53	1.03	0.23	0.93
6.2	2.55	3.27	0.62	83.32	8.74	1.36	0.15	0.93

D_{2920}/D_{1650} — для витринизированных, что может быть следствием вклада в их структуру ароматических и алифатических групп соответственно.

По данным ^{13}C -ЯМР-спектроскопии (табл. 3, рис. 4), основным типом структурных единиц углей являются ароматические фрагменты ($\delta = 93$ – 148 м.д.), доля которых в ряду метаморфизма увеличивается от 68 до 93% для блестящих и от 77 до 93% для матовых литотипов. Алифатические структуры представлены метильными и метиленовыми группами ($\delta = 0$ – 51 м.д.), из которых преобладает доля углерода в составе линейных и циклических фрагментов. Степень ароматичности f_a , рассчитанная из относительного содержания аро-

матических структур по данным ^{13}C -ЯМР-спектроскопии (табл. 3), изменяется в соответствии с ИК-спектральным параметром D_{3040}/D_{2920} (рис. 3) и обратно изменениям атомарного отношения Н/С и выхода летучих веществ V^{daf} (табл. 2).

Доля алифатического углерода выше в составе блестящих ингредиентов, что согласуется с восстановленностью и гидрофобностью их ОМУ [2, 9, 10]. Большая степень ароматичности f_a фюзенов обусловлена повышенным содержанием СН-ароматических атомов углерода (табл. 3), что в совокупности с данными ИК-спектроскопии (рис. 3) свидетельствует о невысокой степени конденсации ароматических ядер в ОМУ. Из всех

**Рис. 4.** ^{13}C -ЯМР-спектры витринизированных (1, 3) и фюзенизированных (2, 4) литотипов углей марки Г (1, 2) и Т (3, 4).

регистрируемых форм кислорода ($C_{ar}O$, $C_{al}O$, COO^-) основная его часть приходится на гетероатомы, связанные с ароматическими фрагментами ОМУ (табл. 2). Для фюзенизированных образцов на протяжении всего метаморфического ряда характерно большее содержание карбоксилатных форм кислорода, что, по-видимому, связано с особенностями торфогенеза фюзенов при доминировании аэробных условий накопления органического материала [8, 9]. Алкоксильные группы $C_{ar}O$ имеют решающее значение только у литотипов низкометаморфизованных углей с большей их долей у витринизированных образцов. Отметим, что наиболее ярко различия фрагментарного состава органического вещества гелефицированных и фюзенизированных компонентов углей раскрываются на ранних стадиях углефикации (табл. 3, рис. 4). С ростом степени химической зрелости углей эти различия нивелируются.

Объяснением расхождений в химическом составе гелефицированных и фюзенизированных литотипов могут служить отличия процессов, сопровождающих формирование их органического вещества. Образование углей витренового и кларенового типов связано с анаэробными восстановительными процессами разложения в спокойных условиях застойных болот. Высокое содержание кислорода и кислородных групп в ОМУ на низких стадиях метаморфизма обусловлено недостаточной преобразованностью органического материала при переходе от буроугольной стадии к каменноугольной. Образование фюзенизированных компонентов связано с повышенным окислительным потенциалом среды при активном участии аэробных бактерий в среде тлеющих слабоувлажненных торфяников или, наоборот, — проточных болот, а также при смене анаэробных условий на аэробные [5, 8, 9], поэтому, наряду с естественной обуглерожённостью фюзенов доля карбоксилатных (сложноэфирных, в том числе циклических) форм кислорода у них выше, чем у витринитовых углей (табл. 3). Отметим, что принципиальные отличия химического состава витринизированных и фюзенизированных компонентов сохраняются независимо от характера распределения последних — в самостоятельных конкрециях в виде фюзена или в диспергированном состоянии в основной массе полуматовых углей.

В технологических процессах, связанных с добычей и подготовкой углей (измельчение, обогащение) к основным направлениям их переработки (энергетика, коксование), необходимо учитывать функциональный состав поверхностных слоев и физические свойства углей, определяющие взаимодействие углей с атмосферной влагой и реагентами [2, 3]. Один из важных показателей гидратированности поверхности углей — это краевой угол смачивания θ , который определяется

соотношением сцепления пузырька воздуха (или капли воды) с поверхностью угля. На величину угла смачивания оказывает влияние множество факторов — количество и качество функциональных групп на реакционной поверхности угля, минеральный состав, шероховатость и угловатость частиц и др. [12–14].

Для блестящих, и в меньшей степени для матовых, литотипов прослеживается тенденция образования локального максимума значений θ на средней стадии метаморфизма углей ($R_o = 1-2\%$, $\theta = 55-60$ град.) (рис. 5). Как и многие другие свойства углей, имеющие подобную закономерность (ИК-спектральный параметр D_{2920}/D_{1650} (рис. 3), спекаемость, выход жидких продуктов терморазложения, размолоспособность, флотированность и т.д.), это явление связано с особенностями молекулярной организации ОМУ [9], межмолекулярными взаимодействиями [15] и физическими свойствами углей [16]. Для всех исследуемых образцов повышенные значения краевого угла смачивания, а, следовательно, гидрофобность, соответствуют витринизированным литотипам (рис. 5). Пузырек воздуха, закрепленный на сколе блестящего угля, покрывает большую площадь поверхности, чем при закреплении пузырька на грани матового угля (рис. 6). Поверхность скола блестящего литотипа сложена из параллельных, горизонтальных плоскостей напластования (рис. 7), наличие которых, по-видимому, создает благоприятные условия для вытеснения слоя жидкости и распределения периметра контура закрепления пузырька по поверхности угля. Вместе с тем при измельчении до аналитической крупности (<0.2 мм) блестящие ингредиенты углей (витрен, кларен) образуют частицы с массивными ромбовидными формами и четко очерченными гранями (рис. 8). Острые торцевые грани, как правило, более поляризованы и являются центрами закрепления флотационных реагентов и пузырьков газа, что придает частицам витрена повышенную гидрофобность [2, 3].

Несмотря на то, что общее содержание кислорода, а также наличие полярных гидроксильных и карбоксильных групп в органическом веществе блестящих углей выше, чем у матовых (главным образом при $R_o < 1\%$), эти особенности не оказывают значимого влияния на повышение смачиваемости их поверхности. Так, значения ИК-спектрального параметра HI (доля гидроксильных и карбоксильных групп по отношению к углеводородным фрагментам ОМУ) [6], который применяют для характеристики степени гидрофильности углей, выше у блестящих углей, однако краевой угол смачивания θ больше у матовых (рис. 5). Следовательно, можно полагать, что для сравнения гидрофильных свойств отдельных литотипов использование параметра HI не совсем корректно. Вместе с тем этот показатель может быть до-

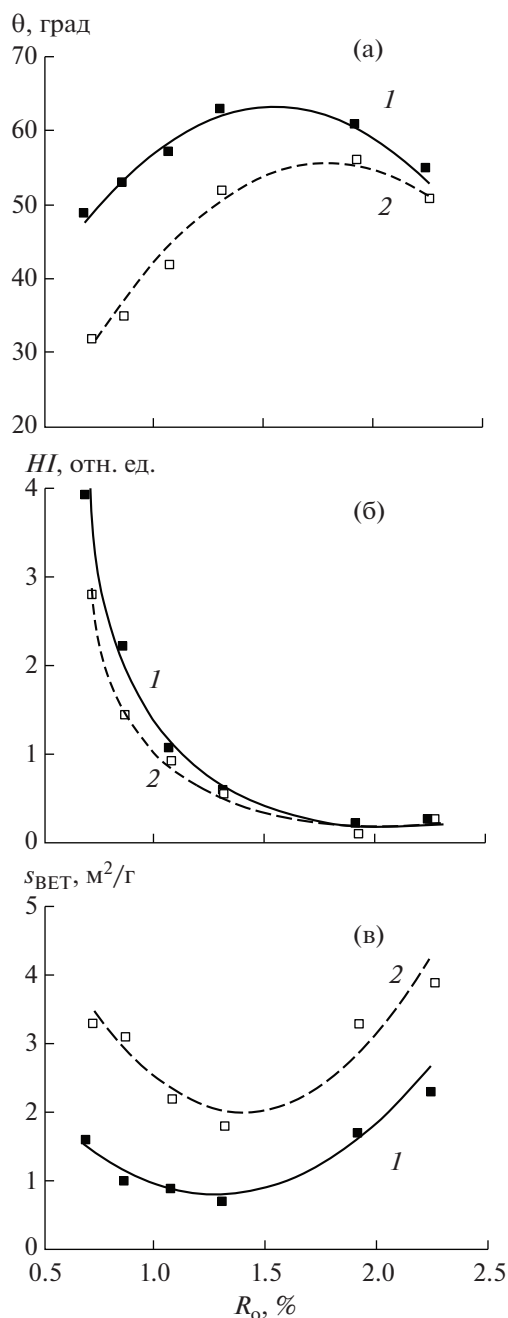


Рис. 5. Физико-технические свойства витринизированных (1) и фюзенизированных (2) литотипов: краевой угол смачивания θ (а), ИК-спектральный параметр показатель гидрофильности HI (б), удельная поверхность S_{BET} (в).

полнительным инструментом для оценки гидрофильности принципиально различающихся по химическому составу углей, в частности углей разных стадий метаморфизма, либо равнометаморфизованных углей с различной степенью окисленности ОМУ.

Одним из важных факторов, оказывающим влияние на повышение смачиваемости фюзени-

зированных углей, является их развитая удельная поверхность, определенная методом БЭТ (рис. 5). Для всех исследуемых углей (от газового до тощих) большей величиной удельной поверхности обладают фюзенизированные литотипы. По-видимому, благодаря высокой пористости вода в условиях эксперимента быстрее заполняет устья пор фюзенов, что приводит к общей гидрофилизации поверхности. Более того, за счет сорбции и осаждения в порах солей металлов (из торфяных вод на стадии торфогенеза и из минерализованных фильтрационных вод в пластовых условиях [5]), содержание гидрофильных минеральных компонентов (кварц, кальциты, глина) у матовых углей, как правило, выше, чем у блестящих [2]. Косвенно это можно наблюдать по повышению зольности матовых углей (табл. 2). Другим определяющим фактором, оказывающим влияние на повышение смачиваемости фюзенов, может быть наличие на поверхности многочисленных макро- и микродефектов, обусловленных волокнистым строением литотипа (рис. 7). Вероятно, при подобном типе шероховатости вода задерживается между выступами волокон, гидратные слои закрепляются прочнее и труднее сдвигаются воздухом, что способствует повышению смачиваемости угля [12]. При механическом воздействии фюзены переизмельчаются в мелкодисперсную пыль, состоящую из слоистых пластинок с округлыми краями (рис. 8), что в условиях флотации будет способствовать их гидрофилизации и ухудшению эффективности процесса [2, 3].

Дополнительный вклад в гидратированность поверхности фюзенов может вносить повышенное содержание в ОМУ слабоконденсированных ароматических фрагментов, содержащих гетероатомы кислорода [17]. На периферийных участках, где находятся такие группы, связи атомов некомпенсированны, строение ароматических колец несимметрично, что способствует притяжению молекул воды и формированию устойчивых гидратных слоев [2]. Совокупность указанных факторов – высокая пористость, ароматичность в сочетании с функциональными группами, волокнистость поверхности и присутствие гидрофильных минеральных компонентов в вещественном составе фюзенов способствует повышению их смачиваемости, и, как следствие, ухудшению флотиремости матовых углей по сравнению с блестящими [18].

Учитывая, что вклад фюзенизированных компонентов в сложение углей кольчугинской серии Кузнецкого бассейна весьма незначителен (в тонких прослоях среди гелефицированной массы), можно полагать, что их присутствие мало скажется на смачиваемости углей в целом, чего нельзя не отметить для однородных полуматовых углей балахонской серии с равномерным распределением инертинита в основной массе.

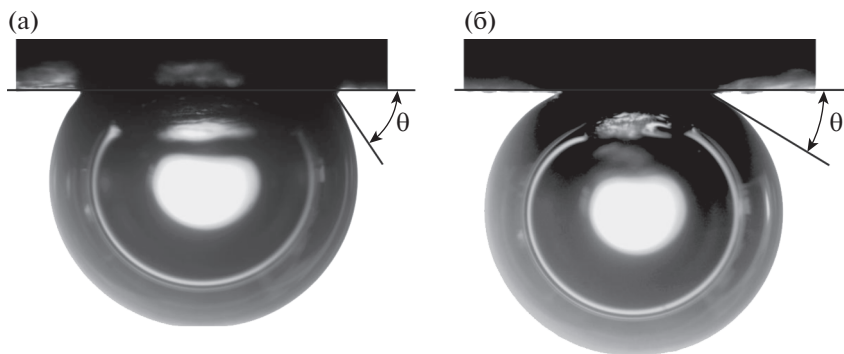


Рис. 6. Микрофотографии пузырьков воздуха, закрепленных на поверхности блестящего (а) и матового (б) литотипов угля марки Г.

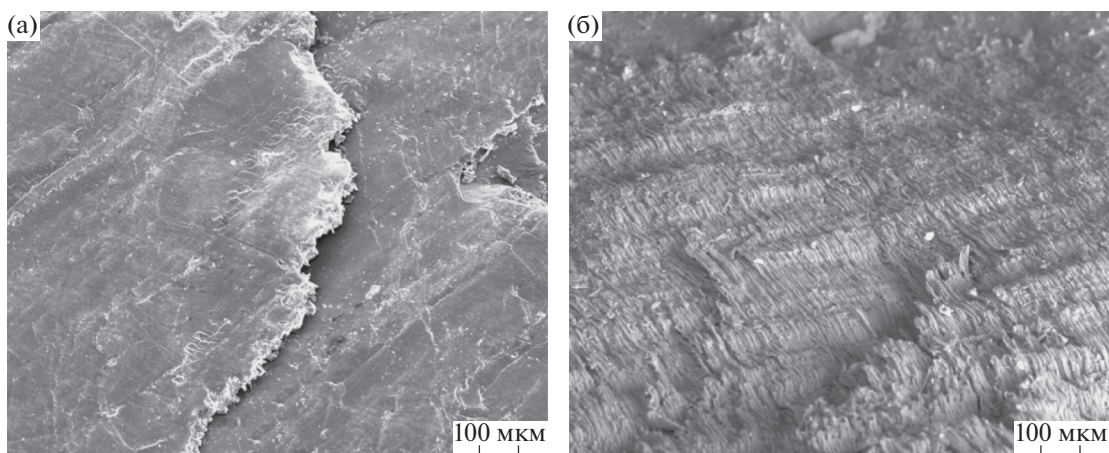


Рис. 7. Микрофотография поверхности рабочей грани блестящего (а) и матового (б) литотипов угля марки Г для определения краевого угла смачивания.

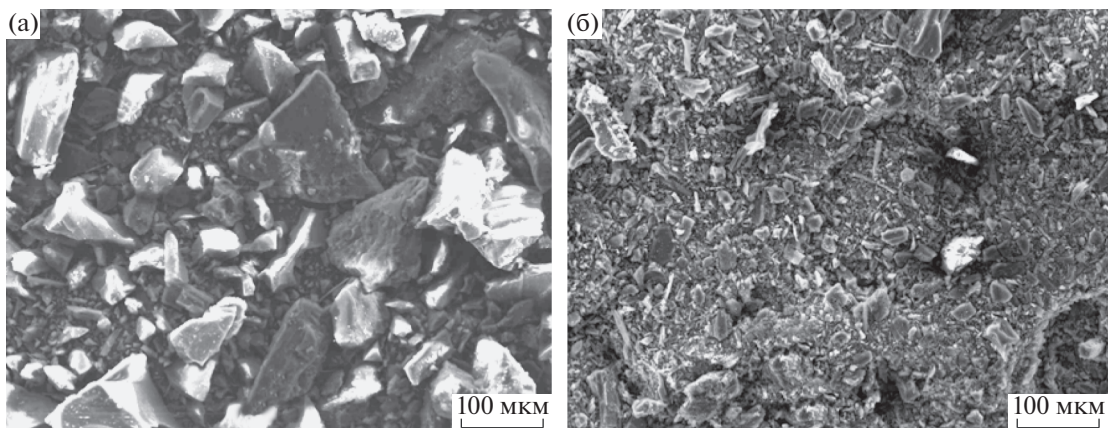


Рис. 8. Микрофотографии блестящего (а), матового (б) литотипов угля Г (фракция $<0.2\text{ мм}</math>).$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данного исследования, проведенного с использованием литотипов углей разных стадий метаморфизма Кузнецкого бассейна, показано,

что смачиваемость поверхности углей зависит от совокупности множества факторов: особенностей строения ОМУ, пористости, топографической неоднородности (макро- и микрошерохова-

тостей), размера и формы частиц, количества минеральных составляющих и др. Наличие гидрофильных функциональных групп на поверхности естественно восстановленных углей, в отличие от некоторых минералов [1] и окисленных углей [2, 3], по-видимому, не оказывает определяющего влияния на их смачиваемость.

Вне зависимости от характера распределения инертинита в основной массе углей — в самостоятельных конкрециях в углях кольчугинской серии или в диспергированном виде среди гелефицированных компонентов в составе кларенодюреневых балахонской серии, литотипы с большим содержанием фюзенизированных компонентов имеют общие физико-химические свойства. К ним относятся повышенные пористость, минерализованность, а также выраженный рельеф поверхности. В совокупности с особенностями химического состава, наличие этих факторов способствует повышению смачиваемости фюзенизированных углей по сравнению с гелефицированными.

Нивелирование различий химических свойств и гидрофобности поверхности у полублестящих (дюренокларенов) и полуматовых (кларенодюреневых) литотипов углей балахонской серии может быть связано не только с невозможностью их четкого разделения на пограничные типы (витрены и фюзены), но и с влиянием повышения стадии метаморфизма, когда различия физико-химических свойств литотипов стираются.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении экспериментов сотрудникам ФИЦ УУХ СО РАН Ю.А. Харлампенковой, А.В. Шиляеву, Н.А. Грабовой, а также сотрудникам ЦКП С.А. Созинову и О.С. Ефимовой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрамов А.А.* Собрание сочинений: Т. 4: Флотационные методы обогащения. М.: Горная книга, 2017. 597 с.
2. *Классен В.И.* Флотация углей. М.: Гос. Науч.-тех. изд-во по горному делу, 1963. 380 с.
3. *Laskowski J.S.* Coal flotation and fine coal utilization. Amsterdam: Elsevier Science, 2001. 368 p.
4. *Арцер А.С., Протасов С.И.* Угли Кузбасса: происхождение, качество, использование. Т. 1. Кемерово: Изд-во КузГТУ, 1999. 177 с.
5. Атлас верхнепалеозойских углей Кузнецкого бассейна / Под ред. *И.Н. Звонарева*. Новосибирск: Наука, 1966. 367 с.
6. *Jena M.S., Biswal S.K., Rudramuniyappa M.V.* // Int. J. Miner. Process. 2008. V. 87. P. 42.
7. *Kalaitzidis S., Georgakopoulos A., Christanis K., Iordanidis A.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 947.
8. *Артемьев В.Б., Еремин И.В., Гагарин С.Г.* Петрография углей и их эффективное использование. М.: “Недра коммюникейшенс ЛТД”, 2000. 334 с.
9. *Krevelen Dirk W. van.* Coal: typology, physics, chemistry, constitution. Amsterdam: Elsevier, 1993. 979 p.
10. *Адмакин Л.А.* // Кокс и химия. 2008. № 12. С. 10.
11. *Бычев М.И., Петрова Г.И., Бычев Р.М.* // Кокс и химия. 2005. № 10. С. 6.
12. *Зимон А.Д.* Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974. 416 с.
13. *Polat M., Polat H., Chander S.* // Int. J. Miner. Process. 2003. V. 72. P. 199.
14. *Wang H., Zhang L., Wang D., He X.* // Adv. Powder Technol. 2017. V. 28. P. 3130.
15. *Русьянова Н.Д.* Углекислотная химия. М.: Наука, 2003. 316 с.
16. *Агроскин А.А.* Физика угля. М.: Недра, 1965. 352 с.
17. *Семенова С.А., Патраков Ю.Ф.* // ХТТ. 2008. № 1. С. 23 [Solid Fuel Chemistry, 2008, vol. 42, no. 1, p. 18. DOI: 10.1007/s11985-008-1005-z]
18. *Семенова С.А., Патраков Ю.Ф., Клейн М.С.* // ХТТ. 2018. № 5. С. 13. [Solid Fuel Chemistry, 2018, vol. 52, no. 5, p. 289. DOI: 10.3103/S0361521918050075] <https://doi.org/10.1134/S0023117718050080>