

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАСЛЯНОЙ АГЛОМЕРАЦИИ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

А.В. Папин, А.Ю. Игнатова, Е.С. Злобина

Твёрдые углеводородные отходы – источник техногенного загрязнения. Метод масляной агломерации позволяет снизить зольность данного сырья, получить углемасляной концентрат. По калорийности концентрат не уступает рядовому углю и может использоваться как добавка к нему или сырьё для производства композиционных видов топлива.

Ключевые слова: углеводородные отходы, угольные шламы, коксовая пыль, масляная агломерация, углемасляной концентрат, переработка, топливные брикеты.

В процессах, связанных с освоением недр, в том числе, добычи полезных ископаемых, образуется большое количество отходов. Большая часть из них представлена минеральной основой. Ввиду высокой зольности и неудовлетворительных технологических качеств, очень часто эти отходы отправляются на полигоны и склады, оставаясь невостребованными [1–4]. Однако, они обладают потенциалом стать отличной сырьевой базой для производства брикетированного и композиционных видов топлив, строительных материалов. Для этого нужно разработать правильный и оптимальный подход для работы с данным видом сырья, чтоб лишить их отрицательных качеств.

Кроме того, наличие минеральных отходов подразумевает убытки для собственников угледобывающих компаний: большие потери ценного продукта в массе отходов, некупаемость вложенных средств, трудность с логистикой производственного процесса, необходимость платить штрафы за загрязнение окружающей среды и нерациональное природопользование.

Твёрдые углеводородные отходы в виду их значительных объемов можно рассматривать как минеральное сырьё – техногенные месторождения. Они образуются, преимущественно, при обогащении углей, их переработке, классификации, транспортировке твердых углеводородов. Количество минеральных веществ в их составе колеблется от 20 до 70 %. Только в Кузбассе выход шламов с обогатительных предприятий составляет до 17 млн. т в год, что соответствует 10 % мас. от перерабатываемого угля [5, 6]. Коксовой пыли образуется около 18–20 тыс. т в среднем в год на одном коксохимическом предприятии, в России же насчитывается более 10 коксохимических произ-

водств, поэтому эти объемы весьма существенны [7].

Полигоны и промплощадки для хранения тонкодисперсных высокзолых угольных отходов занимают гектары площади, сокращая количество плодородных почв. К тому же, в процессе хранения качество и технологические характеристики отходов могут изменяться. Например, шламы и угольная пыль интенсивно окисляются при взаимодействии с атмосферным кислородом, что приводит к снижению концентрации в их составе горючих веществ, а увеличению – минеральных.

Цель работы: разработать эффективную технологию переработки твёрдых углеводородных отходов (угольных шламов, низкосортных углей, коксовой пыли и др.) в товарный продукт – высококалорийный низкзолый углемасляной концентрат.

Существует несколько способов переработки углеводородных отходов. Например, окисление и гидролиз, которые позволяют использовать богатый химический потенциал углеводородсодержащего сырья. Для осуществления этих процессов не требуется высокое давление и подача чистого водорода. Другие методы: сепарация (в электрическом или магнитном поле), флотация. Причем, флотация как метод обогащения тонкодисперсного сырья подразумевает высокие энергетические и материальные затраты на производство концентратов, покупку флотореагентов. Не все компоненты сырья используются, метод не является экологически безопасным. Альтернативой флотации является гравитационная сепарация – метод более эффективный, менее затратный и более безопасный для окружающей среды. Угольные шламы возможно утилизировать в виде высококонцентрированных водоугольных суспензий или водоугольного топлива. Однако, наличие

инертной среды (воды) снижает теплоту сгорания топлива, ухудшает процесс горения. Существует так же метод эффективной и комплексной переработки тонкодисперсного углеродсодержащего сырья – метод масляной агломерации. В результате получается углемасляной концентрат, обладающий низкой зольностью и высокой теплотворной способностью.

При переработке углеводородного сырья фракции 0–1 мм не вся аппаратура одинаково эффективна. Например, отсадочные машины обладают высоким коэффициентом полезного действия и относительно невысокой энергоёмкостью, однако мало эффективны при обогащении тонких классов. Спиральные сепараторы не отличаются высокой удельной производительностью по питанию на единицу занимаемой площади, но при этом характеризуются низкими затратами на техническое обслуживание [8].

Альтернативный способ переработки тонкодисперсного углеродсодержащего сырья – метод масляной агломерации – активно применяется учёными КузГТУ для решения этих задач. Основные достоинства метода масляной агломерации [6, 9]:

- 1) высокая селективность процесса при разделении частиц менее 100 мкм;
- 2) широкий диапазон зольности обогащаемого угля;
- 3) практически полное извлечение (85–90 %) в угольный концентрат органической части угля и углеводородного связующего, что способствует снижению зольности и увеличению теплотворной способности конечного продукта;
- 4) возможность вести процесс при плот-

ности пульпы до 600 г/л;

- 5) дополнительное обезвоживание концентрата вытеснением воды маслом.

Полученный углемасляной концентрат по технологическим свойствам подходит для технологии коксования, процесса газификации (использование в когенеративных системах газообразного энергоносителя, полученного с использованием углемасляного концентрата [10]), как компонент композитных видов топлив.

Высокая теплота сгорания концентрата – 7200–7600 ккал/кг (в зависимости от вида отходов, из которых был получен концентрат) [11] – не исключает его применимость для энергетической промышленности. Процесс обогащения позволяет отделить угольную составляющую зерна шлама от минеральной за счет различной смачиваемости угольных и породных частиц в воде.

Были проведены эксперименты по обогащению угольного шлама, коксовой пыли и технического углерода (твёрдый продукт пиролиза автошин) методом масляной агломерации. Размер частиц – 0–1 мм. Результаты технического анализа исходного сырья представлен в таблице 1, где A^d – зольность на сухое состояние, W^a – влага аналитическая, V_t^{daf} – выход летучих веществ на сухое беззольное вещество, Q_s^r – теплота сгорания, S_t^d – содержание серы на сухое вещество.

Значения выхода летучих веществ (ГОСТ 6382-2001 [12]), зольности (ГОСТ 11022-95 (метод медленного озоления) [13]) и влажности (ГОСТ 11014-2001 [14]) определялись по изменению массы навески. Теплоту сгорания определяли по ГОСТ 147-95 [15], общую серу – по ГОСТ 2059-95 [16].

Таблица 1 – Результаты технического анализа углеводородных отходов

Наименование	W^a , мас. %	A^d , мас. %	V_t^{daf} , мас. %	Q_s^r , ккал/кг	S_t^d , % мас.
Угольный шлам	1,1	43,6	24,1	6300–6500	0,55
Коксовая пыль	1,8	15,3	3,5	7250–7400	0,44
Пиролитический углерод	1,2	15,8	8,0–12,0	6350–6700	3,5

Процесс обогащения осуществлялся в несколько этапов. В цилиндрическую емкость наливали воду и загружали отход в количественном отношении 4:1 соответственно. Производили интенсивное смешивание компонентов при помощи мешалки, соединенной с двигателем. Скорость перемешивания суспензии составляет 1000–1500 об./мин. В качестве реагента-связующего использовали отработанное машинное масло. Его вводили

в количестве до 10 % от массы обогащаемого сырья, и всю смесь перемешивают еще в течение 5–8 мин, постепенно с интервалом 1–2 мин увеличивают скорость вращения мешалки, достигая скорости вращения 4000 об/мин. В результате турбулизации пульпы, происходило образование углемасляных агрегатов из углеродсодержащих частиц и связующего, которые уплотнялись и структурно преобразовывались в прочные гранулы сферической

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАСЛЯНОЙ АГЛОМЕРАЦИИ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

формы (углемасляной концентрат). Концентрат собирался в виде «пены» на поверхности суспензии [6, 11].

Перемешивание менее 5 мин. не приводит к образованию масляных агломератов, так как углеводородный реагент не успевает полностью смочить поверхность пылевых

частиц. Увеличение времени перемешивания свыше 8 мин нецелесообразно, так как расход дополнительной энергии не приводит к увеличению выхода готового продукта [17].

После обогащения был проведён технический анализ полученных углемасляных концентратов (таблица 2).

Таблица 2 – Результаты технического анализа углемасляных концентратов

Наименование	W^a , мас. %	A^d , мас. %	V_t^{daf} , мас. %	Q_s^r , ккал/кг	S_t^d , % мас.
Концентрат из угольного шлам	2,2	7,0	24,4	6500–6700	0,3
Концентрат из коксовой пыли	4,3	4,4	1,5	7550–7600	0,3
Концентрат из пиролитического углерода	7,5	4,0–5,5	8,0–12,0	6450–6550	0,55

Из результатов, представленных в таблицах, следует, что в процессе обогащения снижается зольность и сернистость. Незначительное увеличение аналитической влаги связано с тем, что процесс осуществляется в водной среде.

Метод масляной агломерации является комплексным, так как все компоненты вовлечены в процесс и отходов не образуется [6]. Оставшаяся после обогащения минеральная часть («хвосты») может применяться в технологиях извлечения редких рассеянных элементов (в зависимости от их наличия), при изготовлении строительных и отделочных

материалов [18]. Отработанная вода после очистки может повторно использоваться для обогащения [5].

Полученный углемасляной концентрат подвергли брикетированию со связующим веществом (карбамид) в количестве 6–8 % к массе исходного концентрата (образец 2) и без связующего (образец 1). Были проведены испытания брикетов на сжатие, истирание, сбрасывание, а также определены технологические характеристики – зольность, теплота сгорания и сернистость по тем же методикам, что и для углеводородного сырья. Данные испытаний приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты физико-химических испытаний брикетов

Наименование образца	Физические испытания			Топливные характеристики		
	сжатие, кг/см ²	сбрасывание, % содержание кусков размером > 25 мм	истирание, % содержание кусков размером > 25 мм	A^d , % мас.	S_t^d , % мас.	Q_s^r , ккал/кг
Образец 1	51–59	55–62	42–53	8,0–9,0	0,3–0,5	7550–7650
Образец 2	82–90	90–96	90–96	8,0–9,0	0,4–0,5	6900–7200

Топливные брикеты, полученные на основе углемасляного концентрата, обладают прочностью, низкой зольностью и сернистостью, хорошо горят, выделяя при этом большое количество тепла, поэтому могут использоваться в качестве горючего вещества для бытовых и производственных целей.

Утилизация производственных углеводородных отходов позволит улучшить экологическую обстановку в углеперерабатываю-

щих регионах, снизить техногенную нагрузку на окружающую среду, а также расширить сырьевую базу промышленных производств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. USGS. Mineral Commodity Summaries 1997–2002 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>.
2. USGS. Minerals Yearbook 1995–2005 [Элек-

тронный ресурс]. – Режим доступа: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/myb.html>.

3. Gluckauf. – 2007. – № 1. – С. 28–39.

4. Industrial Minerals. 2006. # 466. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.ucm.es/BUCM/compludoc/W/10608/00198544_1.htm.

5. Злобина, Е. С. Экологические и технологические аспекты утилизации твердых углеводородных отходов / Е. С. Злобина, А. В. Папин, А. Ю. Игнатова // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2015. – № 3. – С. 92–102.

6. Папин, А. В. Перспективы использования композиционных жидких топлив на основе углеводородсодержащих отходов / А. В. Папин, А. Ю. Игнатова, Е. С. Злобина // Ползуновский вестник. – 2015. – № 4-2. – С. 52–57.

7. Макаров, Г. Н. Химическая технология горючих ископаемых / Г. Н. Макаров, Г. Д. Харлампович, Ю. Г. Королев и др.; под ред. Г. Н. Макарова и Г. Д. Харламповича. – М.: Химия, 1986 – 496 с.

8. Торопова, Н. В. Получение углекоксового концентрата для энергетике и коксования / Н. В. Торопова, А. В. Папин, А. Ю. Игнатова // Сборник материалов III Международной научно-практической конференции «Современные тенденции развития науки и производства». – Западно-Сибирский научный центр. – 2016. – С. 223–226.

9. Солодов, Г. А. Технология комплексной переработки шламовых вод предприятий угольной отрасли / Г. А. Солодов, Е. В. Жбырь, А. В. Папин, А. В. Неведров // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310, №1. – С. 139–144.

10. Солодов, В. С. Разработка технологии утилизации коксовой пыли коксохимических производств в виде брикетов повышенной прочности / В. С. Солодов, А. В. Папин, А. Ю. Игнатова, Т. Г. Черкасова, В. И. Косинцев, А. И. Сечин, Е. А. Макаревич, А. В. Неведров // Ползуновский вестник. – № 4-2. – 2011. – С. 159–164.

11. Папин, А. В. Получение топливных брикетов из тонкодисперсных отходов угледобычи и углепереработки / А. В. Папин, А. Ю. Игнатова, А. В. Неведров, Т. Г. Черкасова // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2015. – № 5. – С. 43–49.

12. ГОСТ 6382-2001 Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 9 с.

13. ГОСТ 11022-95 Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. – М.: Изд-во стандартов, 1995. – 5 с.

14. ГОСТ 11014-2001 Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренный метод определения влаги. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 3 с.

15. ГОСТ 147-95 Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания. – М.: Изд-во стандартов, 1995. – 45 с.

16. ГОСТ 2059-95 Топливо твердое минеральное. Метод определения общей серы сжиганием при высокой температуре. – М.: Изд-во стандартов, 1995. – 16 с.

17. Белоусов, В. А. Перспективные методы обогащения угольных шламов / В. А. Белоусов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014 – № 4. – С. 15–17.

18. Зиборов, А. П. Разработка рациональной и экологически безопасной технологии очистки шламовых отстойников угольных шахт / А. П. Зиборов, А. П. Бордий, А. И. Денисенко, В. П. Франчук, А. Н. Шломин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 1996. – № 1. – С. 124–132.

Папин Андрей Владимирович, к.т.н., доцент, доцент кафедры химической технологии твердого топлива Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева, e-mail: rapinandrey@rambler.ru.

Игнатова Алла Юрьевна, к.б.н., доцент, доцент кафедры химической технологии твердого топлива Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева, e-mail: allaignatova@rambler.ru.

Злобина Елена Сергеевна, студентка 4 курса профиля «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева, e-mail: zlobina94@mail.ru.