

МАСЛЯНА АГЛОМЕРАЦІЯ ВУГІЛЛЯ І ЇЇ ЗАСТОСУВАННЯ У ЗБАГАЧЕННІ КОРИСНИХ КОПАЛИН

Доктор технічних наук Володимир Білецький
Донецький національний технічний університет

Преамбула. Можливості традиційних технологій збагачення корисних копалин з точки зору селективності розділення в основному вичерпали себе. Водночас сьогодні спостерігається погіршення якості вихідної сировини, яка призначена для збагачення. Необхідний високий рівень селективності розділення може бути досягнутий за допомогою використання принципово нових технічних рішень, які ґрунтуються на масляній агломерації вугілля: “вугілля-золото”, “агломерація – гідротранспорт вугілля”, “демінералізація-агломерація солоного вугілля”, “масляна агломерація вугілля – приготування вугільно-масляних суспензій і інших. В Україні створені технологічні основи цих процесів.

Ключові слова: Енергетичне і коксівне вугілля, масляна агломерація, теорія, адгезія, хімічні зв'язки, агрегатоутворення, експериментальні результати, практична апробація, паливні вугільно-масляні суспензії, гідротранспорт, збагачення корисних копалин, зневоднення, технологія “вугілля-золото”.

Вступ. Перспектива виснаження природних ресурсів нафти і газу і зростання вугільного споживання зумовили підвищення світового інтересу до вивчення вугільних технологій. Особлива увага сьогодні прикута до спеціальних процесів збагачення та облагородження вугілля, що відкривають нові можливості обробки низькоякісної сировини з одержанням екологічно кондиційних продуктів [1].

Дослідження селективної агломерації вугілля активно розвивалися протягом минулих 15 років. Інтерес до цієї проблеми значний не тільки спеціалістів у збагаченні вугілля, але також вуглехіміків, енергетиків, спеціалістів-транспортників [2-5]. Масляна агломерація вугілля розглядається як перспективна ефективна технологія збагачення низькоякісного коксівного та енергетичного вугілля, підготовки його до піролізу та зрідження. Крім того, деякі дослідники продемонстрували переваги застосування технології масляної агломерації в системах гідравлічного транспорту вугілля - енергетичного і коксівного [6, 7].

Протягом періоду 1980-2000 років в Україні проведена серія науково-дослідних робіт, пов'язаних із застосуванням і

теоретичними аспектами процесу масляної агломерації вугілля. Досліди були проведені в Донецькому національному технічному університеті і Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії Національної академії наук (НАН України), інститутах УралВТІ, ВНИИПИгидротрубопровод, ЛенНИИхиммаш, Харківському політехнічному інституті, Інституті біоколоїдної хімії НАН України, а також на вуглезбагачувальних фабриках і теплоелектростанціях Донбасу. Виконані теоретичні і практичні розробки, одержані позитивні експериментальні результати.

Теоретичні основи процесу селективної масляної агломерації розвинуті на базі сучасного стану фізичної хімії, фізичної хімічної гідродинаміки, теорії адгезії, хімії твердого палива. Сформульовано необхідні і достатні умови для агрегатоутворення вугілля і масляного компонента у воді. Вирішена центральна проблема взаємодії "вугілля-реагент" в процесі селективної масляної агрегації. Виявлена наявність хімічних зв'язків, Н-зв'язків в міжфазній зоні "вугілля-масло", змін у надмолекулярній структурі вугілля в процесі його пелетування (на прикладі українського солоного вугілля). Був виконаний математичний опис процесів формування вуглемасляних агрегатів, включаючи їх кінетику. Виконано аналіз факторів математичних моделей, які впливають на процес.

Визначені раціональні умови пелетування енергетичного і коксування вугілля, вугільної сировини і продуктів вуглезбагачувальних фабрик, теплоелектростанцій, гідротранспортних систем. Одержані результати комплексного дослідження технологічних властивостей вугільних агрегатів як об'єктів зневоднення, гідротранспортування, спалювання, коксування, піролізу і як носіїв при адгезійному збагаченні золота.

Детально розроблені теоретичні принципи і експериментальні дані, які служать основою для створення близько 40 нових методів і винаходів щодо процесу селективної агломерації вугілля. Продуманострована універсальність, поліфункціональність і простота реалізації процесу селективної масляної агломерації, можливість збагачення цим методом вугілля всіх стадій метаморфізму.

Експериментальна частина.

Початкова сировина і реактиви. Досліджене енергетичне і коксівне вугілля Донецького басейну (Україна) різної хімічної зрілості із зольністю від 10 до 14 %. Характеристики проби вугілля, результати дослідження якого подаються нижче: %: $W = 21,6$; $A^d = 10,1$; $C^{daf} = 72,0$; $H^{daf} = 5,5$; $V^{daf} = 40,3$. Масляний зв'язуючий реагент - мазут (М100).

Параметри процесу масляної агломерації: Агломераційний процес був проведений в лабораторному імпульсному грануляторі при параметрах пульпи: тверде : рідкого = 1:3, рН = 7, $t = 18-20^{\circ}\text{C}$, частота обертання ротора 1500 хв^{-1} , витрати зв'язуючого була від 3-5 до 25-30 мас. %, розмір вугільних частинок був від 0 до 200 мк.

Методи дослідження:

- пелетування вугілля у воді,
- оптична мікроскопія агломератів (мікроскоп НЕОРНОТ-21);
- технічний аналіз продуктів
- методи фотоколориметрії

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ.

1. Лабораторні дослідження.

Мікроскопічні дослідження вуглемасляних структур (флокул, агломератів, гранул), виявили 4 типи вугільних агрегатів:

I – *плівкові* компактні утворення, з тонкими плівковими прошарками зв'язуючої речовини між окремими вугільними зернами.

II – *меніскові структури* з ввігнутим меніском зв'язуючої речовини між вугільними зернами і на поверхні вугільних агрегатів.

III – *краплевидні*, коли краплі зв'язуючої речовини заповнені з вугільними зернами.

IV – *місточкові* утворення вугільних зерен, які зв'язані місточками масляної зв'язуючої речовини.

Методом фотоколориметрії з використанням метиленового голубого вирішення [8] була встановлена частина поверхні вугільних частинок, яка покривається масляним зв'язуючим. Для структур I типу це 57-79 % поверхні вугільних зерен, які їх складають, II - **86-95 %**, III - 100%, IV - **40-44 %**. Зафіксовано випадок наявності на поверхні вугільних частинок I типу оксі-плівки ("білий кордон" навколо вугільного зерна); в гранулах типу III цей ефект відсутній.

Мікроскопічні дослідження дозволяють підтвердити проникнення зв'язуючої речовини в пори і тріщини вугільної субстанції. Очевидно, що цей процес супроводжується явищами інфільтрації, в процесі яких легкі фракції зв'язуючого проникають у мікропори, а більш важкі фракції зв'язуючого залишаються на поверхні вугільних частинок. Останній і формує шар реагенту-зв'язуючого на вугільній поверхні.

У результаті вказаних ефектів, адгезійна здатність зв'язуючої речовини збільшується, і стабільність вугільно-масляних агрегатів (агломератів, гранул) збільшується.

Особливий інтерес викликають дослідження водневих і хімічних зв'язків у міжфазній зоні між інгредієнтами вугільно-масляних структур. Для їх виявлення ми дослідили вугілля різних стадій метаморфізму, різні зв'язуючі речовини, а також вугільно-масляні агломерати на їх основі методом ІЧ-спектроскопії в діапазоні хвиль 3800-400 см⁻¹. Зокрема, було вивчене коксівне донецьке вугілля. Характер змін в спектрі вугільно-масляних агрегатів по відношенню до окремих спектрів адгезиву і субстрату дає можливість встановити, що у міжфазній зоні “вугілля-зв'язуюче” разом з фізичними взаємодіями присутні Н-зв'язки. Про це свідчать зміни інтенсивності піків абсорбції в області 3460 і 3200-3100 см⁻¹, які відповідають коливанням ОН-груп [9]. Зникнення в спектрі агломерату піка абсорбції середньої інтенсивності в області 2730 см⁻¹, який є в спектрі зв'язуючого відповідно до даних [9] може бути пояснений зникненням Н-зв'язків в комплексі зв'язуючого внаслідок взаємодії між з'єднаними функціональними ОН-групами вугілля.

2. Промислове випробування.

Детально розроблені теоретичні принципи і одержані нами експериментальні дані дозволили реалізувати процес селективної масляної агломерації вугілля в промислових умовах. Процес масляної секції був виконаний для переробки вугілля в демонстраційній установці продуктивністю 3 т/год, установці з переробки коксівного вугілля на Авдіївському коксохімзаводі продуктивністю 6 т/год і установці з переобки вугільних енергетичних шлаків продуктивністю 30-40 т/год на вуглебагачувальній фабриці “Росія”. Результати наведені в табл. 1.

Таблиця 1. - Результати досліджень масляної агломерації вугілля

Об'єкт	Вугілля	Гранули (агломерат)	Відходи
Демонстрацій на установка	0 - 0,2 мм 14-16%- 60-70 % *	0,5-5 мм 6 - 15% *	0-0,2 мм 75-90%* 15-18%**
Установка на Авдіївському КХЗ	0 - 1 мм 60-80%*	0,2-1,2 мм 11,3-18,7%*	0 - 1 мм 73-86%*
Фабрика “Росія”	0 - 6 мм 53%*	0,2-6,3 мм 18-23% *	0-0,2 мм 76-77%* 19-20%**

* A^d , %; ** W_t^r , %.

3. Варіанти застосування технологій з хорошими перспективами вуглемасляної агломерації.

3.1. *“Агломерація-гідротранспорт вугілля”*. Ми дослідили шість головних технологічних альтернативних схем гідротранспорту вугілля. Аналіз одержаних результуючих даних досліджень дозволяють зробити висновок щодо очевидних переваг поєднання процесу агломерації з гідротранспортом вугілля. Застосування техніки масляної грануляції вугілля в умовах дальнього гідравлічного транспорту дозволяє наступне [10]:

- зменшити вологість вугільного кеку осадової центрифуги в 2-3 рази при певній транспортній віддалі 250-1700 км;
- радикально зменшити втрати вугільної фази з фугатом центрифуг приймального терміналу системи дальнього гідротранспорту вугілля і забезпечити зольність твердої фази фугату на рівні $> 80\%$;
- забезпечити збереження коксівних технологічних властивостей вугілля при дальності його гідравлічного транспортування до 500 км.

Таким чином, масляна агломерація вугілля є перспективним процесом при його гідравлічному транспорті – як у промисловому, так і магістральному варіантах.

3.2. *Українська технологія “вугілля-золото”* вигідно відрізняється від відомої австралійської тим, що, наприклад, збагачення здійснюється практично до "0". Випробування цієї технології на російських рудах родовища “Многовершинное” (ИРГИРЕДМЕТ, Іркутськ), довело експерт виникає і демонструє можливість індустріальний підтвердило перспективність її примислового застосування. Вилучення найбільш важких для збагачення мікронних фракцій, які у вихідному матеріалі досягали вмісту 72 г/т склало не менше ніж 80%. Технологічні переваги технології “вугілля-золото” в порівнянні з традиційним вилуговуванням дуже істотні. Ця технологія може використовуватися для інших гідрофобних матеріалів, наприклад, алмазів [11].

3.3. Технологія *“Масляна агломерація вугілля – приготування вугільно-масляних паливних суспензій”*. Завдяки стабільній зольності вугільно-масляного концентрату на рівні 6-8%, допустимості високої дисперсності і гомогенності твердої вугільної фази (0-100 мкм) процес вугільної агломерації вигідний в технологіях виготовлення паливних суспензій. Масляна агломерація вугілля розглядається нами як перспективна технологія при переробці середньо і низькоякісного вугілля для одержання з нього паливних вугільних суспензій.

3.4. Технологія *“збагачення корисних копалин-агломерація”* забезпечує збагачення надтонких мікронних фракцій мінералу (ефективність традиційних технологій в цій зоні крупностей досягає

10-15%) і радикально збільшує ефективність механічного зневоднення (~ в 2 разів). Однак, у випадку солоного вугілля (СВ), ці високі параметри досягаються тільки при спеціальному аглоритмі обробки сировини масляним агентом (“ноу хау”). Без спеціальної обробки поверхні вугілля, її покриття масляним реагентом коливається лише між 0-5 %. Цей факт пояснюється дуже низькою природною здатністю СВ до агломерації [12].

ВИСНОВКИ:

Виконані дослідження показують актуальність вивчення і застосування процесу масляної агломерації як не традиційного методу переробки мінеральної сировини. Зокрема, нами показано перспективність застосування масляної агломерації в технології “вугілля-золото”, в облагородженні, зневодненні вугілля, яке гідротранспортується, збагачення вугілля і його підготовки при приготуванні вуглемасляних паливних суспензій. Технологія масляної агломерації вугілля успішно апробована нами на пілотних установках і в промислових умовах.

ПОСИЛАННЯ

1. Ding Y., Erten M. Selective flocculation versus oil agglomeration in removing sulfur from ultra fine coal// Proc. and Util. High Sulfur Coals III: 3 rd. Int. Conf. Ames. Iowa, Nov. 14-16, 1989.- Amsterdam.- 1990.- p. 255-264.
2. Білецький В.С., Сергеев П.В., Папушин Ю.Л. Теорія і практика селективної масляної агрегації вугілля. – Донецьк: Грань.- 1996.- 264 с.
3. Shrauti S.M., Arnold D.W. Recovery of waste fine coal by oil agglomeration// Fuel, 1995, v. 74, № 3, p. 454-465.
4. Tomas D. Wheelock etc. The role of air in oil agglomeration of coal at a moderate shear rate// Fuel , 1994, v.73, № 7, p.1103-1107.
5. Fine coal processing/ Ed Mishra Surendra K., Klimpel Richard R. - Park Ridge., N.J.: Noyes Publ., 1989. - 450 p.
6. Beletskyi V.S., Papayani F.A., Svitly J.G., Vlasov J.F. Hydraulic Transport of Coal in Combination With Oil Granulation// 8-th Int. Conference on Transport and Sedimentation of Solids Particles. 24-26 January 1995, Prague. - D6.
7. Rigbi G.R., Jones C.V., Meiwaring D.E. Slurry pipeline Studies the BHP-BPA 30-tonne per hour demonstration plant// 5-th Int. Conf. on the Hydraulic Transport of Solids in Pipes. Johannesburg, August 25-27.- 1982. - D1.
8. Колбановская А.С. Колориметрический метод для определения адгезии битума на материалах. - Москва: Автотрансиздат - 1959.- 32 с.
9. Наканиси С. ИК- спектры. - Москва. “Мир”, 1965.- 216 с.
10. Воздействие гидротранспорта на далекие расстояния на технологические свойства коксующегося угля/ Елишевич А.Т., Гребенюк А.Ф., Белецкий В.С., Дедовец И.Г.//Кокс и химия. - 1989. № 4. - С. 5-7.

11. Biletskyi V.S., Elichevich A.T. Utilisation of coal oil granulation in ore in processing of ores of precious metals// Processing of fine coals and coal content minerals. ZBNTI: Donetsk, 1993, p.21-24.
12. Beletskyi V.S., Shendrik T.G., Kheloufi A., The problems and perspectives technologies of coals demineralisation// Manuel of works of faculty of electromechanical of mines of Donetsk state technical university.1996. p. 76-77.