



УДК 622.7

ВУГІЛЬНІ ШЛАМИ ЯК ВТОРИННІ РЕСУРСИ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

Сергєєв П.В., д. тех. н., професор, pavelopi@ukr.net,

Білецький В.С., д. тех. н., професор, biletsk@i.ua,

Полтавський національний технічний університет, м. Полтава, Україна

Вугільні шлами як вторинні ресурси відрізняються великим різноманіттям фізико-хімічних властивостей і, зокрема, високими значеннями зовнішньої питомої поверхні та зольності. В свою чергу, поверхневі властивості вугільних частинок визначають їх реакційну здатність. Вони обумовлюються особливостями структури вугільної речовини, характером та інтенсивністю процесів механо-хімічної, окислювальної та гідролітичної деструкції вугілля при їх видобутку, транспортуванні, зберіганні та переробці, а також характеристиками зольних компонентів. Вугільні шлами є складним багатofакторним об'єктом. Вони потребують індивідуального дослідження фізико-хімічних властивостей поверхні з метою розробки ефективних методів їх переробки.

COAL MUDS AS SECONDARY RESOURCES AND THEIR PROPERTIES

Sthgeev P., Dr. Sci. (Eng.), professor, pavelopi@ukr.net,

Biletsky V., Dr. Sci. (Eng.), professor, biletsk@i.ua,

Poltava National Technical Yuriy Kondratyuk University, Poltava, Ukraine,

Coal muds as secondary resources a large variety of different physical and chemical properties, particularly high values of specific external surface and ash. In turn, the surface properties of the coal particles determine their reactivity. They are conditioned by the peculiarities of the structure of coal substance, character and intensity of mechano-chemical, oxidative and hydrolytic degradation of coal in their production, transportation, storage and processing, as well as the characteristics of mineral components. Coal slurry is a complex multifactorial object. They need an individual study of physical and chemical properties of the surface in order to develop efficient methods of recycling.

Вступ. До вугільних шламів, як правило, зараховують вуглевмісні продукти крупністю менше 0,5–1 мм. Розрізняють зернисті (> 50...60 мкм) та тонкі (< 50...60 мкм) шлами. За місцем утворення шлами поділяють на первинні (надходять на фабрику з рядовим вугіллям) та вторинні (утворюються в процесі збагачення). На вуглезбагачувальних фабриках шлам знаходиться в незбагаченому вигляді (рядовий), у збагаченому (концентрат флотації, гідроциклонів, концентраційних столів, шламових відсаджувальних машин, гвинтових сепараторів тощо), у вигляді відходів (флотації, гідроциклонів, концентраційних столів тощо).

Шлами різко змінюють властивості суспензії і утруднюють збагачення, осадження, згущення, зневоднення. На вітчизняних вуглефабриках збагачення вугільного матеріалу шламової крупності найчастіше здійснюється флотацією. При цьому особливу трудність викликає флотація вугільних зерен мікронних фракцій (тонких шламів).

За даними [1], вміст у рядовому вугіллі класів крупності – 1 мм досягає сьогодні близько 20 %. Додатковим джерелом переподібнювання (шламоутворення) є операції по транспортуванню та збагаченню вугілля. Вихід вторинних шламів тільки в процесі збагачення вугілля сягає 8–17 % [2]. Зокрема вихід вторинних шламів при збагаченні вугілля марки Г коливається в межах 2,5–8 %, антрацитів – 3–4 %, неміцного вугілля марок ПС, Ж, К – 9–17 %. В результаті сумарний вихід вугільних шламів на деяких вуглезбагачувальних фабриках складає 25–30 %. Вміст важкозбагачуваних тонкодисперсних класів (–0,063 мм) у незбагаченому шламі коксівного вугілля може складати 31,2–79,5 %; в антрацитовому шламі – 6–61,7 %; у флотаційному концентраті – 25,5–72,4 %; у відходах флотації до 67–90 %. За таких умов наявність в технологічній схемі ефективної технології переробки шламів стає вирішальною умовою стабільної та якісної роботи фабрик.

Особливий інтерес являють шлами-відходи, які можуть бути об'єктом повторного збагачення з метою вилучення додаткової кількості вугілля. Шлами, які скидаються в очисні споруди збагачувальних фабрик, як правило, вловлюються в дві стадії. Крупні шлами, які мають меншу зольність, вловлюються на першій стадії прояснення оборотної води. На більшості фабрик на першій стадії вловлюються шлами зольністю 30,0...40,0 % (в шламових відстійниках), а на другій



стадії – більш тонкі і високозольні класи крупності зольністю 40,0...60,0 % (в мулонакопичувачах). При вуглезбагачувальних фабриках України знаходиться 35 мулонакопичувачів загальним об'ємом 129 млн м³, які займають площу 180 га і містять 114 млн т шламів, переважно відходів флотації зольністю від 45 до 75 % [3]. На підприємствах по переробці вугілля в Україні запаси високозольних забалансових шламів складають більше 5 млн т; відходів флотації зольністю до 70 % – більше 40 млн т. Їх пересічна зольність $A^d = 50\text{--}60\%$; масова частка загальної сірки 2,3 %; теплота згоряння 13,2 МДж/кг.

Таким чином, у рядовому вугіллі та продуктах вуглезбагачення шлами складають технологічно значиму частку, яка має тенденцію до зростання. На вуглезбагачувальних підприємствах України сьогодні зосереджені значні ресурси шламів, відходів збагачення коксівного та енергетичного вугілля, причому кількість цих ресурсів зростає, що являє собою як технічну так і екологічну проблему. Це обумовлює актуальність ефективної переробки дрібно- і тонкодисперсних вугільних шламів, як в основному процесі збагачення, так і в спеціальних процесах по перезбагаченню вторинної вугільної сировини.

Виклад основного матеріалу.

Мета роботи – дослідження вугільних шламів як вторинних ресурсів, фізичні та хімічні характеристики вугільних шламів.

Методи досліджень: технічний аналіз вугільних шламів, метод Товарова для визначення зовнішньої питомої поверхні дрібнодисперсного матеріалу, дзета-потенціометрія, електроосмос, рН-метрія, молекулярна спектроскопія.

Результати і новизна досліджень. При переробці вугільних шламів особливе значення мають їх фізико-хімічні характеристики: гранулометричний склад та зовнішня питома поверхня; зольність та властивості мінеральних компонентів.

В табл. 1 наведено гранулометричний склад шламів вуглезбагачувальних фабрик України, а в табл. 2 основні характеристики дрібнодисперсних продуктів, що містять вугілля.

Як видно з табл. 1 і 2 вугільні шлами відрізняються широким діапазоном гранулометричних характеристик. Однак, у більшості випадків у їх складі переважають частинки крупністю 0–0,1 мм, вміст яких може досягати 80–95 %. В роботі [4] виходячи з умов термодинамічної рівноваги знайдено, що залежність концентрації частинок твердої речовини від їх радіусу носить екстремальний характер. При цьому положення екстремуму-максимуму на кривій розподілу залежить від природи речовини, поверхневого натягу та температури. У випадку здрібненого вугільного шламу теплових електростанцій цей максимум відповідає частинкам крупністю 80 мкм.

Відомо, що інтегральним показником дисперсності матеріалів є їх зовнішня питома поверхня S_n . На рис. 1 показана одержана нами за методом Товарова та усереднена для всіх марочних різновидів вугілля залежність S_n от діаметра зерен d_z [5]. Графік $S_n(d_z)$ показує різке збільшення питомої поверхні вугільних зерен крупністю менше 100 мкм. Ця закономірність добре узгоджується з даними табл.2 – шлами з підвищеним вмістом класу 0–0,1 мм відрізняються високими значеннями S_n . Пов'язані з цим параметром поверхневі явища досить різноманітні і обумовлюють реакційну здатність тонкодисперсного вугілля в різних середовищах. У свою чергу, поверхневі властивості тонких вугільних зерен багато в чому залежать від молекулярної та надмолекулярної структури, а також характеру і ступеня деструкції вугільної речовини в процесах видобутку, зберігання, транспортування та переробки.



**ТРЕТЯ НАУКОВО-ПРАКТИЧНА КОНФЕРЕНЦІЯ
«НАДРОКОРИСТУВАННЯ В УКРАЇНІ.
ПЕРСПЕКТИВИ ІНВЕСТИВАННЯ»
Україна, м. Трускавець, 4–7 жовтня 2016 р.**

Таблиця 1

Гранулометричний склад шламів вуглезбагачувальних фабрик

Збагачувальна фабрика	Вихід (%) класів крупності, мм								
	+3,0	3,0+2,0	2,0+1,0	1,0+0,5	0,5+0,4	0,4+0,3	0,3+0,2	0,2+0,1	-0,1
«Комсомольська»	0,80	0,44	4,77	8,18	7,15	9,64	9,69	9,25	50,08
«Краснолиманська»	0,50	0,72	3,11	2,36	5,42	7,14	5,01	10,17	65,57
«Дзержинська»	0,20	0,64	2,46	5,42	10,51	4,0	9,57	11,40	55,80
«Добропільська»	-	-	2,1	2,0	6,0	10,3	19,7	18,5	41,4
«Павлоградська»	2,26	2,41	5,03	5,60	6,82	6,38	9,8	10,3	51,4
«Слав'яносербська»	6,61	8,21	7,05	8,74	6,23	3,38	3,88	12,94	42,96
«Курахівська»	0,60	0,50	1,00	4,6	7,53	5,64	6,06	3,81	64,26
«Україна»	0,5	0,62	2,2	3,5	4,52	3,42	5,02	5,33	74,89
«Шахтарська»	3,71	1,52	2,0	1,46	4,50	3,72	10,91	13,71	58,4
«Постниківська»	3,70	1,20	2,2	1,60	3,30	8,2	4,4	5,2	70,14
«Червона зірка»	0,40	1,45	1,35	1,40	2,40	6,60	8,90	6,30	70,00
Ясинівського КХЗ	0,15	0,21	1,44	6,60	14,2	10,0	14,1	16,1	36,7
Авдіївського КХЗ	0,42	1,17	1,81	6,1	7,50	6,30	6,00	12,20	58,50

Таблиця 2

Основні характеристики шламів збагачувальних фабрик

Вид продукту	Максимальне зерно, $d_{\max}$, мм	Вміст класів		Зольність, A_B^d %	$S_{\text{пит}}$ $\text{см}^2/\text{г}$
		0-0,5 мм	0-0,1мм		
Шлами вуглезбагачувальних фабрик	до 3	60-80	20-60	20-56	1300-3200
Фугати центрифуг	0,5	100	60-95	15-45	3500-6000
Фільтрати вакуум-фільтрів	0,2-0,3	100	80-95	10-25	4000-7000
Вугілля магістральних гідротранспортних систем:					
- коксівне	6 (3)	40-50	15-30	7-12	1200-1400
- енергетичне	1 (2)	70-75	15-40	10-20	1500-5000
Шлами мулонакопичувачів, шламовідстійників	1-6	80-95	60-75	30-60	2500-3500

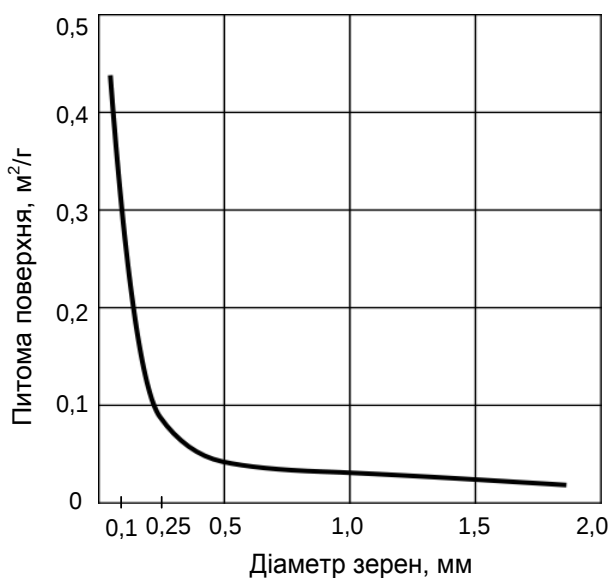


Рис. 1. Залежність $S_p(d_z)$

Однією з найбільш характерних властивостей вугільних шламів є їх велика зольність (табл. 2 та 3). В складі вугілля викопного визначено близько 50 мінералів та 60 мікроелементів. Найбільш розповсюджені (80–90 %): глинисті (60–80 %), карбонати (сидерит, кальцит), кварц, сульфід заліза (пірит, марказит). Глинисті мінерали включають: каолінит, монтморилоніт, іліт, серицит, хлорит, полімінеральні глинисті речовини – глініт. Ці мінерали присутні у вугіллі у тонкорозсіяному стані, а також у вигляді грудок, шарів та прошарків різної потужності, заповнюють порожнечу.

Золотворюючі компоненти, як правило, представлені оксидами SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , Al_2O_3 та ін. Мінеральна складова може суттєво впливати на властивості вугілля. Високий негативний потенціал тонкодисперсних кварцових частинок у воді обумовлює існування на їх поверхні товстих та міцних гідратних плівок зі значною часткою в них граничного шару. Наявність останнього пов'язують з орієнтацією диполів води під дією сильного електричного поля поверхні частинок SiO_2 ($\approx 105 \text{ В/см}$). При $\text{pH} = 6\text{--}8$ товщина граничного шару змінюється в межах 6–16 нм.

Типовими представниками глинистих мінералів неорганічної фази вугілля є гідроліта, монтморилоніт та каолінит. У водних дисперсіях на поверхні глинистих частинок виникає не менше п'яти типів активних центрів: обмінні катіони (Na^+ , K^+ і т.п.); гідроксильні групи кислого (SiOH) та лужного (AlOH , MgOH) характеру; координаційно-ненасичені катіони Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} ; поверхневі атоми кисню. Наявність багатого арсеналу активних центрів сприяє утворенню на поверхні глинистих частинок потужних гідратних плівок. При цьому товщина граничних шарів змінюється в межах від 8–10 нм для монтморилоніту до 2,5–3 нм для каолінітів.

Характерною особливістю глинистих мінералів є здатність до набухання й наступне диспергування у воді з виникненням сильно гідратованих мулистих часток колоїдних розмірів. Велика ємкість обміну мулистих часток обумовлює високий заряд їх поверхні й значні сили іонноелектростатичного відштовхування. Обмінні катіони мають порівняно малу енергію специфічної адсорбції, здатні дисоціювати і утворювати поблизу поверхні розвинутий подвійний електричний шар (ПЕШ). Ультратонкі мінеральні частинки можуть осідати на поверхні вугільних зерен шламу чим суттєво змінювати їх інтегральні поверхневі характеристики в бік гідратованості.

Таблиця 3

Зольність вугільного шламу деяких вітчизняних вуглезбагачувальних фабрик



ТРЕТЯ НАУКОВО-ПРАКТИЧНА КОНФЕРЕНЦІЯ
«НАДРОКОРИСТУВАННЯ В УКРАЇНІ.
ПЕРСПЕКТИВИ ІНВЕСТИВАННЯ»
Україна, м. Трускавець, 4–7 жовтня 2016 р.

Збагачувальна фабрика	Зольність вугільного шламу, %
«Вузлівська»	47,38
«Червоноармійська»	52,31
«Добропільська»	48,90
«Павлоградська»	58,5
«Україна»	56,5
«Слов'яносербська»	40,16
«Сердитянська»	52,2
«Постниковська»	55,1
«Комендантська»	43,7
«Дзержинська»	57,8
«Курахівська»	57,24
Авдіївського КХЗ	39,70

Таким чином, тонкодисперсні мінеральні частинки неорганічної компоненти вугілля, які у водній суспензії мають значний потенціал поверхні, розвинутий ПЕШ з яскраво вираженими гідрофільними властивостями, можуть суттєво впливати на властивості шламу загалом.

Макромолекули вугілля, як елементарні структурні одиниці, складаються з ядерної частини і периферійної частини, представленої бічними радикалами та функціональними групами з включеннями гетероатомів. Просторовою моделлю макромолекули вугілля є гексагональна вуглецева сітка з конденсованих ароматичних кілець (ядерна частина) з бічними радикалами та функціональними групами (периферійна частина).

Реакційна здатність вугілля визначається, головним чином, характером та концентрацією сполук в периферійній частині їх макромолекул. Як показують дослідження вугілля методами молекулярної спектроскопії [5, 6], поверхнева активність вугілля (особливо тонкодисперсного) значною мірою визначається наявністю в периферійній частині макромолекул різних кисень-вмісних функціональних груп: гідроксильних, карбоксильних, карбонільних, хіноїдних і т.п. Для цих груп характерним є нерівномірний розподіл електронної щільності, що, в свою чергу, пов'язане з високою електронегативністю атомів кисню, їх здатністю утворювати специфічні водневі та полярні ковалентні зв'язки.

Окиснення вугілля киснем повітря при його зберіганні та переробці веде до підвищення концентрації кисень-вмісних груп і, як наслідок, до поляризації структурних ланок поверхневих макромолекул. Маючи значний електричний дипольний момент, ці структурні ланки обумовлюють орієнтаційну та індукційну складові сил ван-дер-ваальсової взаємодії макромолекул вугільної поверхні з оточуючим середовищем, особливо при наявності в ній достатньої кількості полярних сполук та груп. Підвищена кількість кисень-вмісних груп приводить, в свою чергу, до порушень ліофільно-ліофобного балансу поверхні в бік переваги гідрофільних ділянок і навіть до зміни структури вугілля [6].

В процесах переробки неминуче протікає часткове руйнування структури вугільної речовини. Механічне подрібнення супроводжується механохімічною деструкцією з розривом хімічних зв'язків. При цьому найбільш імовірним є відрив бічних ланцюжків з виникненням вільних радикалів, що мають підвищену реакційну здатність. Характер сполук що виникають залежить від умов руйнування вугілля. В усіх випадках розрив макромолекул призводить до виникнення макрорадикалів, які слугують початком реакційного ланцюга і можуть далі взаємодіяти з оточуючим середовищем.

При механічній деструкції в присутності кисню повітря вільні радикали, що виникають, ініціюють процес окиснювальної деструкції, що приводить до більш глибокого руйнування вугілля з виникненням свіжорозкритих поверхонь з високим ступенем окисненості в місцях виникнення



вільних радикалів. Таким чином, нова поверхня, яка виникає після подрібнення, з одного боку, характерна підвищеною реакційною здатністю, а з іншого відрізняється високим ступенем гетерогенності. Найбільш реакційно здатними є ділянки, представлені бічними вуглецевими ланцюгами та функціональними групами, а найменш – ділянки з переважно конденсованими ароматичними структурами [6].

При контакті вугільних частинок з водою крім окиснення та механо-хімічної деструкції протікає також гідролітична деструкція. Вона зводиться до активної взаємодії частинок з диполями води, яка суттєво змінює поверхневі властивості вугілля. Електролітична дисоціація поверхневих йоногенних груп, екстрагування, вибіркова та обмінна адсорбції суттєво змінюють енергетичний стан вугільної поверхні. Процеси механо-хімічної та гідролітичної деструкції інтенсифікують іонообмінні реакції на межі «вугілля–вода», що приводить до формування й зростання як загального електричного, так і дзета-потенціалу поверхні вугільних частинок. Це, в свою чергу, посилює взаємодію частинок з водою, і в кінцевому рахунку приводить до потовщення і зміцнення гідратної плівки на вугільній поверхні. Потужних гідратні шари суттєво утруднюють зближення та контакт вугільних зерен з краплями реагентів. Очевидно, найкращі умови для протікання фізико-хімічних процесів переробки шламів мають місце при мінімальному заряді вугільної поверхні або коли її ζ -потенціал дорівнює нулю.

З метою визначення величини та знаку ζ -потенціалу частинок нами проведено дослідження вугілля у воді, а також його залежності від рН суспензії нами проведені дослідження методом електроосмосу. Регуляторами кислотно-лужних властивостей середовища прийнято соляну кислоту та гідроксид натрію відповідно. Встановлено (див. рис. 2), що у діапазоні рН суспензії 1–11 донецьке вугілля марок Ж, К та П має негативний знак заряду поверхні, а вугілля марки Г – позитивний. Для всіх проб вугілля спостерігається екстремальний характер залежності $\zeta = f(\text{pH})$. Причому, для вугілля марки Г ζ -потенціал частинок у кислому середовищі спершу зростає, а потім по мірі збільшення рН суспензії падає, досягаючи екстремального значення при рН = 3–3,2.

Висновки:

1. Таким чином, вугільні шлами як вторинні ресурси, мають вихідні характеристики, що

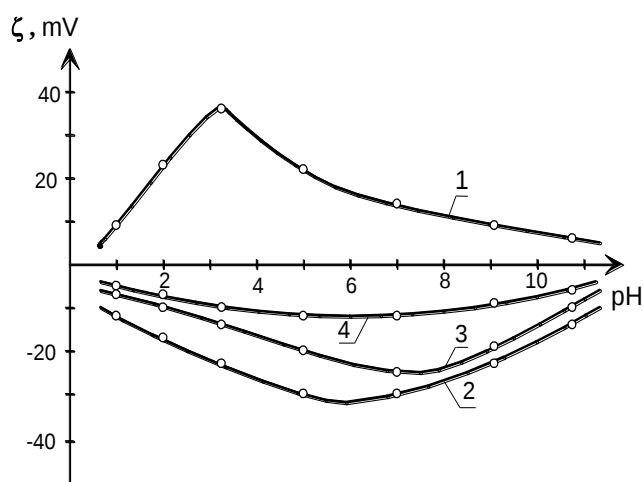


Рис. 2 Залежність електрокінетичного потенціалу часток донецького вугілля від рН суспензії [7, 8]:

1 – марка Г ; 2 – марка Ж ; 3 – марка К ; 4 – марка П



ТРЕТЯ НАУКОВО-ПРАКТИЧНА КОНФЕРЕНЦІЯ
«НАДРОКОРИСТУВАННЯ В УКРАЇНІ.
ПЕРСПЕКТИВИ ІНВЕСТИВАННЯ»
Україна, м. Трускавець, 4–7 жовтня 2016 р.

дозволяють при відповідній переробці, зокрема, перезбагаченні використовувати їх як сировина для коксування і спалювання. Зокрема, вугільні шлами можуть бути використані як сировина для одержання висококонцентрованого водовугільного палива, в сухому вигляді їх можна спалювати в циклонних топках, а після фракціонування на ситах окремі класи крупності – для спалювання у топках з киплячим шаром.

2. Для всього досліджуваного вугілля спостерігається екстремальний характер залежності $\zeta = f(\text{pH})$ при помітному зниженні електрокінетичного потенціалу в кислій та лужній областях. Слід очікувати суттєвого підвищення ефективності фізико-хімічних процесів переробки тонких вугільних шламів при їх веденні в кислому або лужному середовищі.

Література

1. Курченко И.П., Золотко А.А. Состояние, проблемы и перспективы развития обогащения углей в Украине // Збагачення корисних копалин: Наук. техн. зб. – 2004, вип.20 (61). – С. 3–13.
2. Федоров В.И., Курченко И.П. Извлечение угля из отходов обогащения: техника, технология качества, возможные ресурсы // Углекимический журнал. – 1999. – № 1–2 – С. 15–16.
3. Федоров В.И., Курченко И.П., Золотко А.А. Состояние и проблемы развития углеобогащения Украины // Уголь Украины. – 1999. – № 8 – С. 13–17.
4. Егоров П.А., Кирнарский А.С. О термодинамике поверхностных явлений // Науковий вісник Національної гірничої академії України. – 1999. – № 4. – С. 59–61.
5. Білецький В.С. Розробка наукових основ і способів селективної масляної агрегації вугілля та вуглевміщуючих продуктів / Дисертація на здобуття вченого ступеня докт. техн. наук. – Донецьк, 1994. – 452 с.
6. Саранчук В.И. Окисление и самовозгорание углей. – Киев: Наукова думка, 1982. – 168 с.
7. Нікітін І.М., Сергєєв П.В., Білецький В.С. Селективна флокуляція вугільних шламів латексами. – Донецьк: Східний видавничий дім. – 2001. – 152 с.
8. Электрокинетические свойства гидравлически транспортируемого угля / В.С. Белецкий, М.К. Борейко, П.В. Сергеев, И.Д. Зозуля // Химия твердого топлива. – 1989. – № 5. – С. 121–124.

Подяки:

Автори дякують:

- колегам Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії НАН України, зокрема, д.х.н.В.І.Рибаченко – за надану можливість дослідити вугільну речовину методами молекулярної спектроскопії,
- колегам Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» – за надану можливість дослідити дрібнодисперсну вугільну речовину вугільних шламів методом Товарова,
- колезі к. хім. н., доц. М.К. Борейко за спільні дослідження електрокінетичних властивостей частинок вугільних шламів,
- працівникам вуглезбагачувальних фабрик Донбасу та НВО «Гаймек» за можливість дослідження промислових шламів вуглезбагачувальних фабрик, фугатів центрифуг, фільтратів вакуум-фільтрів, вугілля магістральних гідротранспортних систем, шламів мулонакопичувачів, шламовідстійників.