



УДК 622.765.063.24

## РОЗШИРЕННЯ СИРОВИННОЇ БАЗИ ПАЛИВНИХ КОРИСНИХ КОПАЛИН ЗА РАХУНОК ПЕРЕРОБКИ ВУГІЛЬНИХ ШЛАМІВ

*Білецький В.С.<sup>1</sup>, Сергєєв П. В.<sup>2</sup>*

*1 – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, e-mail [biletsk@i.ua](mailto:biletsk@i.ua)*

*2 – доктор технічних наук, професор, м. Новомиргород, Україна, e-mail [pavelopi@ukr.net](mailto:pavelopi@ukr.net)*

## EXPANSION OF THE RAW FRAME OF FUEL FEEDBACK UNDER CONSUMPTION OF COAL PROCESSING

*Biletsky V.S.<sup>1</sup>, Sergeyev P. V.<sup>2</sup>*

*1 - Doctor of Technical Sciences, Professor, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine, e-mail [biletsk@i.ua](mailto:biletsk@i.ua)*

*2 - Doctor of Technical Sciences, Professor, Novomirgorod, Ukraine, e-mail [pavelopi@ukr.net](mailto:pavelopi@ukr.net)*

Анотація . У статті подано результати досліджень та описані практичні аспекти технологій переробки вугільних шламів енергетичного та коксівного вугілля. Викладені практики збагачення вугільних шламів традиційними методами. Показана перспективність методів «селективна агрегація – флотація». Зокрема описана селективна електролітна коагуляція вугільних шламів, збагачення вугільних шламів масляною грануляцією й агломерацією, селективна флокуляція вугільних шламів органічними реагентами, в тому числі маслами, водорозчинними і гідрофобними полімерами, синтетичними латексами.

Abstract . The article presents the results of research and describes the practical aspects of technologies for the processing of coal slags of power and coking coal. The practice of preparation of coal sludge with traditional methods is outlined. The promising methods of "selective aggregation - flotation" are shown. In particular, the selective electrolytic coagulation of coal sludge, the preparation of coal sludge by oil granulation and agglomeration, selective flocculation of coal sludge with organic reagents, including oils, water soluble and hydrophobic polymers, synthetic latexes, are described.



Четверта міжнародна науково-практична конференція  
"Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування"  
6-10 листопада 2017 року

У нашому попередньому дослідженні [1] подана характеристика вугільних шламів як вторинних ресурсів, їх запасів і локалізації. Пропоновані тези доповіді розкривають перспективні методи переробки вугільних шламів для одержання кондиційної вугільної сировини – як енергетичної, так і для коксування.

Перспективними процесами переробки тонко- (менше 100-200 мкм) і дрібнодисперсних (менше 1 мм) вугільних шламів є різні варіанти агрегаційно-флотаційної технології. Класифікацію процесів селективної агрегації вугілля в суспензіях подано на рис. 1.

Основним способом збагачення вугільних шламів крупністю  $-0,5$  мм на вітчизняних



Рис. 1. Класифікація процесів селективної агрегації вугілля Донецького національного технічного університету.

фабриках сьогодні залишається пінна флотація. На вуглезбагачувальних фабриках України пінною флотацією збагачують до 30-45 % шламів коксівного та енергетичного вугілля зольністю від 14 до 53 % (у середньому 26 %) [2]. Але в певних випадках пінна флотація не забезпечує необхідної якості продуктів через недостатню селективність розділення органічної та мінеральної складової збагачуваного вугілля [3]. Причинами цього є збільшення у видобутому вугіллі частки погано флотованого малометаморфізованого вугілля, висока розмокаємість порід, яка властива для багатьох



**Четверта міжнародна науково-практична конференція  
"Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування"  
6-10 листопада 2017 року**

пластів вугілля. Крім того, на вітчизняних підприємствах якісний склад збагачуваного коксівного вугілля досить неоднорідний – це вугілля Західного та Центрального Донбасу, Львівсько-Волинського басейнів, яке суттєво відрізняється за зольністю, сірчистістю, петрографічним складом, і, як результат, – за збагачуваністю.

Аналіз показує, що основною причиною недостатньої селективності розділення при оптимальному режимі флотації найчастіше є наявність у шлами великої кількості тонкодисперсних високозольних фракцій крупністю менше 40-50 мкм. Маючи високу питому поверхню, тонкі шлами поглинають значні кількості флотаційних реагентів і регуляторів середовища. Однак їхня флотація є малоефективною через низьку імовірність зіткнення і закріплення вугільних частинок на бульбашках повітря [3]. Крім того, налипаючи на поверхні більш крупних вугільних зерен, тонкі високозольні шлами перешкоджають їхній флотації. Зауважимо, що присутність у вихідному матеріалі тонких частинок не тільки знижує якість концентратів та відходів, але й призводить до виникнення великої кількості стійкої піни, знижує швидкість флотації та зменшує продуктивність флотаційних машин.

У результаті зниження селективності процесу флотації частина дефіцитної органічної маси вугілля втрачається з відходами. Для збагачення вугільних шламів усе ширше використовуються важкосередовищні гідроциклони [4]. Але маючи ряд конструктивних та технологічних переваг, вони забезпечують високу якість розділення корисних копалин тільки крупністю більше 0,2-0,5 мм, і тому застосовуються майже виключно для збагачення крупнозернистих шламів. Попри ряд спроб до сьогодні вирішити проблему ефективного збагачення тонких шламів за допомогою важкосередовищних гідроциклонів не вдається.

Не забезпечують високої якості розділення тонкого вугілля й інші методи гравітаційного збагачення. Мінімальна крупність збагачуваного матеріалу складає 0,2 мм у спеціалізованих шламмових відсаджувальних машинах; 0,074 мм у концентраційних столах; 0,074 мм під час гідрокласифікації; 0,1 мм у гвинтових сепараторах [4]. Причиною цього є, зокрема, малі швидкості переміщення частинок мулу в умовах підвищеної в'язкості тонкодисперсних суспензій. Здійснюються спроби заміни флотації інтенсивними технологіями на основі гравітаційного розділення і гідрокласифікації в закордонних апаратах типу «гідросайзер» [4]. Але ефективність їхньої роботи також різко знижується при підвищеному вмісті у вихідному матеріалі ультратонких мулових фракцій.

**Селективна електролітна коагуляція (СЕК)** тонких вугільних класів використовується як підготовча операція перед флотацією вугілля та його селективною агрегацією полімерами або маслами. Цей процес пов'язаний зі зміною стану подвійного електричного шару (ПЕШ) вугільних та (або) мінеральних частинок суспензій. Це забезпечує можливість їхнього зближення на відстань дії дисперсійних ван-дер-ваальсових сил притягування. Спостерігається коагуляція вугільних частинок у первинному потенційному мінімумі потенційних кривих їхньої взаємодії. Одночасно з електролітами-коагулянтами можуть застосовуватися реагенти-електроліти для пептизації тонкодисперсної мінеральної складової вугілля. Селективна коагуляція вугільних зерен може здійснюватися залежно від природи поверхневих йоногенних груп і характеру їхньої дисоціації у водному середовищі нейтральними, лужними або кислотними електролітами.

У лабораторних і напівпромислових умовах ЦЗФ «Селидівська» була вивчена селективна коагуляція вугільних шламів із застосуванням вугільно-лужного реагенту, який одержували з бурого вугілля, каустичної соди та води. При оптимальному режимі (витраті коагулянту 5 кг/т, вміст твердого в пульпі 80-120 кг/м<sup>3</sup>, питомого навантаження згущувальної воронки 0,7-1,0 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> за годину) отримано концентрат зольністю 28-31 %, відходи 60-64 % при початковому 42-44 %.

У Дніпропетровському гірничому інституті (сьогодні Національний гірничий університет) при вивченні селективної коагуляції вугільних шламів фабрик Донбасу і Придніпров'я були використані такі електроліти, як карбонат, тетраборат, оксалат, пірофосфат, триполіфосфат та гексаметафосфат натрію. З результатів дослідження, отриманих при СЕК пульпи, яка була попередньо оброблена кальцинованою содою (0,7-0,8 кг/м<sup>3</sup>), найбільш низькозольні концентрати (близько 9,5 %) отримані при використанні пірофосфату і гексаметафосфату натрію. Зольність відходів при цьому також була високою і складала 44-47 %. При витратах кальцинованої соди 6,6 кг/т шламу і відносно невисокій зольності (16,9 %) були отримані такі продукти розділення: концентрат зольністю 12,7 і відходи – 69,1 %, відповідно. Отримані при селективній коагуляції відходи мають високу агрегатну стійкість. Відходи селективної коагуляції можна збагачувати методом флотації. При витратах гасу 1,2 кг/т і масла Х – 0,2 кг/т з мулитої пептизованої фракції шламів були отримані



**Четверта міжнародна науково-практична конференція  
"Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування"  
6-10 листопада 2017 року**

концентрат зольністю 9,4 % і відходи близько 70 %. У результаті застосування селективної коагуляції у поєднанні з флотацією вилучення горючої маси склало 96 %.

Таким чином, лабораторна і промислова апробація ряду електролітів – карбонатів, тетраборату, оксалату, пірофосфату, триполіфосфату, гексаметафосфату натрію, полісилікату натрію (рідкого скла), вапна, кальцинованої соди – на вуглебагачувальних фабриках (ВЗФ) Донбасу і Придніпров'я (витрати реагенту 3-11 кг/т) показала можливість отримання із шламів зольністю 16-28 % коагульованого концентрату і відходів зольністю 10 – 25 %, 51 – 70 %, відповідно.

**Збагачення вугільних шламів масляною грануляцією й агломерацією** належить до нетрадиційних методів збагачення шламів, але добре вивчених у лабораторних, стендових, полігонних та дослідно-промислових умовах. При цьому діапазон зольності вихідного вугілля широкий – від 10-15 до 60-75 %, а процес вирізняється високим самовирівнюванням, що забезпечує стабільні характеристики концентрату при коливанні характеристик збагачуваного вугілля в широких межах. Розрізняють масляну грануляцію (зерна до 3-5 мм, витрати реагенту – від 8-10 до 40-50 мас. %) і агломерацію (полідисперсний матеріал 0-3(5) мм, витрати реагенту складають 2-7 мас. %). Як реагент застосовують різні нафтопродукти, кам'яновугільні смоли, вторинні масла. Гранулят являє собою моно- або полідисперсний продукт крупністю від 0,5-0,7 до 7-10 мм. Агломерат – частково згранульований полідисперсний матеріал крупністю від 0,2-0,3 мм і більше. У загальному випадку суть методу полягає у вибірковій агрегації гідрофобних вугільних частинок у водовугільній гідросуміші аполярним вуглеводневим зв'язуючим (маслом) у відносно міцні вуглемасляні агрегати (агломерати, гранули). При цьому гідрофільні мінеральні частинки, які не змочуються маслом, залишаються у водній фазі гідросуміші в диспергованому стані.

Найбільш відомими закордонними технологіями масляної грануляції (агломерації) тонкодисперсного вугілля є Трент-процес; процеси CFRI (Індія); NRCC (Канада); метод фірми «Шелл»; метод ВНР (Австралія). В Україні широкі дослідження з масляної грануляції (агломерації) вугілля проведені в Донецькому державному технічному університеті. Процес масляної грануляції забезпечує збагачення та зневоднення вугільних фракцій крупністю 0-0,5 (1) мм. При цьому одна з найважливіших переваг масляної грануляції (агломерації) полягає в можливості ефективної переробки вугільних фракцій крупністю 0-100 мкм. Результати з селективності розділення, вологості концентратів перевищують технологічні показники альтернативних технологій.

Ряд вуглевмісних продуктів збагачувальних фабрик – відходи флотації, фугати центрифуг, шламові води – відрізняється низьким вмістом твердої фази (менше 40-50 кг/м<sup>3</sup>) зольністю до 50-70 %. Дослідження закономірностей вилучення вугільних фракцій у гранульований продукт при масляній грануляції таких продуктів протікає за «коалесцентним» механізмом, максимальне вилучення досягається вже на стадії утворення мікрофлокул, тобто протягом 1-2 хвилин турбулентного перемішування. При цьому мінімальна кількість зв'язуючого, необхідна для селективного розділення, складає не більше 1-3 % від сухої маси твердого у вихідному живленні.

**Селективна флокуляція вугільних шламів органічними реагентами** – сукупність процесів вибіркової агрегації тонкодисперсних частинок корисних копалин у мікрофлокули крупністю 100-300 мкм за допомогою реагентів-флокулянтів різної природи. Останні, як правило, вводяться у водні дисперсії перероблюваного тонкодисперсного матеріалу, які піддаються інтенсивній агітації в турбулентному режимі перемішування гідросуміші. У турбулентних потоках суспензії протікає вибіркоче закріплення флокулянта на поверхні частинок певної природи з подальшим їх зв'язуванням за рахунок флокулянта в пухкі просторові структури – мікрофлокули. При цьому вирішального значення набуває ступінь спорідненості флокулянта і поверхні частинок. Відокремлення зфлокульованого продукту від диспергованих частинок може здійснюватися гравітаційним, флотаційним або магнітним методом.

Залежно від виду застосовуваного реагенту можна виділити три основні різновиди процесів селективної флокуляції вугілля органічними реагентами – *маслами, водорозчинними та гідрофобними (нерозчинними) полімерними сполуками*.

Одним з перспективних є вітчизняний процес селективної флокуляції вугілля *маслами* ОВЗУМС [1] – високошвидкісна агрегація вугільних частинок у мікрофлокули (0,2-0,3 мм) протягом 0,5-3 хвилин турбулентного перемішування водовугільної суспензії з масляним реагентом. Відокремлення зфлокульованого продукту може здійснюватися або за рахунок аероефекту в камері флотомашини, або у



**Четверта міжнародна науково-практична конференція  
"Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування"  
6-10 листопада 2017 року**

відцентровому полі відсаджувальної центрифуги. Технологія вирізняється низькими витратами флокулянта-масла (0,5-2%) та високою селективністю розділення. Сфера її застосування – збагачення та зневоднення вугілля, переважно високозольного (до 50-70%), тонкодисперсного (50-70 мкм та менше) вугільного шламу із суспензій малої густини (1-10 мас. % твердого), які належать до важкозбагачуваних. Аналоги процесу ОВЗУМС розроблені в дослідницьких центрах Німеччини, Великобританії, США, Канади, Японії та інших країн.

Процеси селективної флокуляції *полімерами* (СФП) можуть здійснюватися як водорозчинними, так і нерозчинними полімерними флокулянтами. В обох випадках має місце місточковий механізм структуроутворення. Серед водорозчинних розрізняють аніонні, катіонні та нейоногенні полімерні флокулянти. Основу аніонних полімерів складають поліакрилова кислота, її солі або акриламід. Катіонні полімерні флокулянти містять позитивно заряджені групи аміну, іміну або четвертинного аміну. Нейоногенні полімери складаються головним чином із поліспиртів, негідролізованих поліефірів і поліамідів. З них у процесах СФП найбільш широко використовуються негідролізований поліакриламід (ПАА) та поліоксиетилен (ПОЕ). Довжина макромолекули нейоногенного флокулянта повинна бути вдвічі більшою радіуса дії йонно-електростатичних сил, що забезпечує механізм місточкового зв'язку між вугільними частинками. Селективна флокуляція суміші «вугілля – сланець» крупністю 0-60 мкм із використанням аніонних та катіонних поліакриламідних флокулянтів дозволяє отримувати з вихідного вугілля  $A_{\text{вих.}}^d = 50-55\%$  флокуляційний концентрат  $A_k^d = 31\%$  при вилученні вугілля 80-90%. Технологія селективної агрегації вугілля водорозчинними полімерами пройшла лабораторну та дослідно-промислову апробацію, але її широке промислове впровадження стримується дифіцитністю реагентів і недостатньою в ряді випадків селективністю розділення.

Серед гідрофобних полімерних сполук найбільш перспективними селективними флокулянтами є *синтетичні латекси*, які являють собою водні дисперсії каучукових частинок (глобул) колоїдних розмірів, стабілізовані різними емульгаторами (найчастіше йоногенними ПАР аніонного типу). Латекси є типовими представниками ліофобних колоїдних систем, дисперсна фаза яких має яскраво виражені гідрофобні властивості, обумовлені, у свою чергу, аполярним характером структурних мономерних ланок. Каучукові глобули, які виникають у процесі емульсійної полімеризації, мають крупність у межах 0,08-0,3 мкм, високу агрегативну стійкість і є майже нерозчинними у воді. Висока поверхнева активність, обумовлена колоїдним характером полімеру, а також його гідрофобність є передумовою ефективної вибіркової взаємодії латексних систем із природно гідрофобною вугільною фазою. Апробація технології здійснювалася в умовах вуглепідготовчих цехів коксохімічних заводів Донбасу. У табл. 1 наведені результати досліджень селективної флокуляції вугільних шламів при використанні серійних латексів.

Таблиця 1– Результати випробувань латексів як селективних флокулянтів  
(УХІН, Донецький національний технічний університет)

Марка латексу	Зольність шламу, %	Концентрат		Відходи		Коефіцієнт селективності <sup>1)</sup>
		$\gamma$ , %	$A^d$ , %	$\gamma$ , %	$A^d$ , %	
СКС-50 ГПС	16,4	94,7	13,2	5,3	73,3	71,9
СКС-30 ШР	17,6	92,4	12,7	7,6	76,8	77,8
СКС-75 К	18,8	94,6	16,8	5,4	54,1	45,9
БСК-65/2ГП	18,8	95,3	16,9	4,7	57,5	50,0
СКС-50 ГП	17,6	94,8	14,4	5,2	75,6	74,3
СКД-1 С	17,4	94,7	14,2	5,3	74,7	73,2
БС-30 С	16,5	95,5	12,9	5,5	76,2	75,8
БС-65/3	19,0	95,3	17,1	4,7	57,8	50,3
ДММА-65 ГП	18,8	94,3	16,4	5,7	58,3	51,6
СКС-65 ГП	18,9	95,4	17,0	4,6	58,3	50,9
СКС-30 Д	18,6	88,2	11,1	11,8	74,9	78,4
СКД-1	19,3	94,8	16,4	5,2	71,7	68,5
СКС-С	Селективна флокуляція не спостерігається					
БС-50	23,1	91,3	18,1	8,7	75,3	74,4
СКС-30УК	17,6	92,4	12,8	7,6	75,6	76,2
БС-85	Селективна флокуляція не спостерігається					



**Четверта міжнародна науково-практична конференція  
"Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування"  
6-10 листопада 2017 року**

СКС-65ГП	18,0	95,1	15,9	4,9	58,9	52,4
СКС-1С	17,3	95,7	174,7	4,3	75,0	72,9
СКС-50И	17,0	95,0	14,0	5,0	74,7	73,1
БС-30Ф	18,8	88,2	11,0	11,8	77,1	81,4

<sup>1)</sup> коефіцієнт селективності за Трушлевичем

Наведені в таблиці дані свідчать, що використання синтетичних латексів як селективних флокулянтів вугілля (витрати 0,3 кг/т шламу) у більшості випадків дозволяє отримати концентрат зольністю 11,1-12,7 % і відходи – 74,9-76,8 %. Найбільш ефективними є бутадієн-стирольні латекси зі співвідношенням бутадієн/стирол на рівні 50/50 або 70/30. Крім того, ці латекси вирізняються невеликою вартістю, виготовляються в достатній кількості, щоб задовольняти потреби не тільки традиційних споживачів, але й вуглезбагачувальних фабрик. Воронежським заводом СК було синтезовано бутадієн-стирольний латекс БС-30Ф, спеціально призначений для селективної флокуляції вугільних шламів. Встановлено, що найбільш придатними емульгаторами цього латексу є натрієві та калієві мила СЖК або диспропорціонованої каніфолі, які не зашпонують оборотні води вуглезбагачувальних фабрик.

Лабораторні випробування довели, що інтенсивність турбулентного режиму змішування (за критерієм Рейнольдса) під час флокуляції повинна знаходитися в межах  $5 \times 10^4 - 9 \times 10^4$ . При цьому оптимальний час флокуляції складає 40 с, а густина суспензії – 80-120 кг/м<sup>3</sup>. Також експериментально встановлено, що зростання зольності вихідного шламу знижує ефективність дії латексу, а зольність більше 32-33 % стає критичною для процесу – селективність розподілу практично зникає. Для вугілля зольністю 28 % і більше рекомендовано попереднє обезшамлювання вихідного продукту. При витратах латексу 0,2-0,3 кг/т шламу і флотаційному розділенні продукту флокуляції вихід флотоконцентрату підвищується на 2-5 % при зниженні тривалості флотації на 30-40 %. Випробування в умовах Ясинівського КХЗ довели, що використання латексу (при витратах 0,24 кг/т шламу) дозволяє значно підвищити швидкість (на 50 %) флотації та її селективність. При зольності вихідного шламу 21,8 % концентрат флотації мав зольність 11,1 %, а відходи – 81,8 %. Застосування латексу суттєво підвищує ефективність процесу вакуумної фільтрації пінного продукту – продуктивність вакуум-фільтрів зростає на 30 % за рахунок агрегації тонких вугільних зерен.

За кордоном технологія селективної флокуляції гідрофобними полімерами застосовується для збагачення та зневоднення різних видів корисних копалин, у тому числі тонкодисперсних класів вугілля.

#### Література

1. Сергєєв П.В., Білецький В.С. / Вугільні шлами як вторинні ресурси та їх властивості / Третя науково-практична конференція «Надрокористування в Україні перспективи інвестування» Трускавець 4-7 жовтень 2016. С. 91-97.
2. Сергєєв П. В. Селективна флокуляція вугільних шламів органічними реагентами / П. В. Сергєєв, В. С. Білецький ; Донець від-ня наук. т-ва ім. Шевченка, Ред. Укр. гірничої енцикл. – Донецьк : Сх. вид. дїм, 2010. – 240 с.
3. Смирнов В.О. Флотаційні методи збагачення корисних копалин / В.О. Смирнов, В.С. Білецький. – Донецьк: Сх. вид. дїм, 2010. – 492 с.
4. Смирнов В.О., Сергєєв П.В., Білецький В.С. Технологія збагачення вугілля. Донецьк: Донецький національний технічний університет. Східний видавничий дїм, 2011. – 476 с.