

ПАПИН Андрей Владимирович

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА УТИЛИЗАЦИИ УГОЛЬНЫХ
ШЛАМОВ КУЗНЕЦКОГО БАСЕЙНА В ВИДЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ**

Специальность: 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Томск 2004

Работа выполнена в Государственном учреждении “Кузбасский государственный технический университет”.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор, **Г.А. Солодов**

Официальные оппоненты: доктор технических наук, заслуженный деятель

науки и техники Российской Федерации, профессор **Кравцов А.В.**

кандидат технических наук, доцент **Бабенко С.А.**

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие “Научно-производственный центр “Экотехника”, г. Новокузнецк

Защита состоится ” 27 ” апреля 2004 г. в 14⁰⁰ час на заседании диссертационного совета Д212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан 25 марта 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент

Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В первой половине XXI века, прогнозируется повышение роли угля в энергетике, что обусловлено его крупными запасами и истощением месторождений нефти и газа. В тоже время экологические проблемы, возникающие при использовании угольного топлива, требуют разработки и внедрения новых эффективных с экономической и экологической точек зрения угольных технологий, которые обеспечат существенный экономический эффект с максимально высокой полнотой использования добытого топлива. Особенно остры эти проблемы для угольных регионов России, таких как Кузбасс, испытывающих недостаток в экологически чистых природных энергоносителях. Кроме того, вокруг многих угледобывающих и углеперерабатывающих предприятий в гидроотвалах и отстойниках скапливается большое количество добываемого угля, представленного в виде тонкодисперсных угольных шламов, перевод которых в технологически приемлемое топливо позволит не только улучшить экологическую обстановку в регионах, но и получить существенный экономический эффект.

В связи с этим становится актуальным использование шламов для создания водоугольных суспензий (ВУС), разработка эффективных процессов получения и применения которых должна базироваться на научно обоснованных процессах физического и физико-химического воздействия на исходный уголь с учетом свойств его органической и минеральной составляющих.

Преимущества водоугольных суспензий в сравнении с твердым угольным топливом состоят в следующем:

- предотвращение взрывов и пожаробезопасность во всех технологических операциях (приготовление, транспортирование, хранение и использование);
- отсутствие пыли и других загрязнений при хранении и транспортировании;
- снижение вредных выбросов оксидов азота, углерода и серы в атмосферу при сжигании.

Кроме того, водоугольные суспензии обеспечивают:

- сохранность технологических свойств при хранении и транспортировании;
- возможность транспортирования их трубопроводным, речным, морским, авто- или железнодорожным транспортом;
- возможность полной механизации и автоматизации процессов приготовления, транспортирования и использования.

Основными проблемами на пути к расширенному применению водоугольных топлив являются: низкие показатели стабильности основных технологических характеристик, высокая зольность исходных угольных шламов, низкая эффективность известных реагентов – пластификаторов и стабилизаторов, а также отсутствие научно обоснованных методических рекомендаций и процессов физико-химического воздействия на исходный уголь с учетом его свойств. Этими соображениями определяется актуальность настоящей работы.

Цель работы: разработка и обоснование научных и технологических основ процесса утилизации угольных шламов Кузнецкого бассейна в виде высококонцентрированных водоугольных суспензий.

Задачи исследований. Исходя из анализа состояния вопроса и поставленной цели, при выполнении работы необходимо было решить следующие основные задачи:

- выявить основные физико-химические закономерности процессов подготовки угольных шламов для оптимизации технологии их промышленного использования;
- оптимизировать технологию утилизации угольных шламов и получить водоугольное топливо с высокими показателями стабильности и реологических свойств;
- исследовать и обосновать физико-химические основы механизма формирования структуры, стабилизационных и реологических характеристик полученных водоугольных суспензий, за счет применения поверхностно-активных веществ.

Автор защищает:

- разработанные и обоснованные технологические способы подготовки угольных шламов, позволяющие получать угольные концентраты с низким содержанием зольности ($A^d=5,0$ % масс.) и сернистости ($S_{\text{общ.}} = 0,25$ % масс.);
- процесс мокрого измельчения углемасляных агломератов в присутствии реагента-пластификатора;
- обоснование процесса формирования устойчивой структуры и устойчивых реологических характеристик полученных водоугольных суспензий.

Научная новизна заключается:

- в установлении зависимости: обогащение угольных шламов методом масляной агломерации с использованием топочного мазута в качестве основы эмульсии, снижает содержание зольности и сернистости в угольных концентратах;
- в обосновании механизма формирования водоугольной суспензии на основе измельченных углемасляных агломератов с добавкой гуматов натрия как реагента-пластификатора заключающегося в образовании сетеподобной, пространственной структуры;
- в оптимизации технологии обогащения, выполненной с использованием метода математического моделирования, что позволило создать адекватную модель этого процесса, и управлять режимами новой технологии.

Практическое значение работы заключается в следующем:

- разработана технологическая схема утилизации угольных шламов в виде высококонцентрированных водоугольных суспензий;
- установлены зависимости процесса формирования структуры, стабилизационно-реологических характеристик водоугольных суспензий, полученных из обогащенных методом масляной агломерации угольных шламов Кузнецкого бассейна;
- выбран оптимальный связующий реагент (топочный мазут) для обогащения угольных шламов, методом масляной агломерации;
- разработанная технология приготовления водоугольных суспензий из угольных шламов Кузбасса использована в промышленных условиях.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на Всероссийской научно-практической конференции “Экологичность ресурсо- и энергосберегающих производств на предприятиях народного хозяйства”, Пенза, 2002; межрегиональной научно-практической конференции “Финансово-экономическая самодостаточность регионов”, Кемерово, 2003; всероссийской научно-практической конференции “Химическое загрязнение среды обитания и проблемы экологической реабилитации нарушенных экосистем”, Пенза, 2003.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, перечня использованной литературы из 107 наименований и приложения, содержит 134 страницы машинописного текста, 22 таблицы и 53 рисунка.

Автор выражает глубокую признательность за ценные консультации к.т.н., с.н.с. Института угля и углехимии СО РАН А.Н. Заостровскому. Автор благодарен д.т.н., проф. В.И. Мурко за интерес и поддержку, а также сотрудникам лаборатории каталитических процессов в углехимии Института угля и углехимии СО РАН к.т.н., с.н.с. И.В. Кучину, к.х.н., с.н.с. Г.А. Мандрову, гл. инженеру Института угля и углехимии СО РАН А.И. Ефремову и к.т.н., доц. кафедры обогащения полезных ископаемых Кузбасского государственного технического университета М.С. Клейну за теоретическую и практическую помощь.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновываются актуальность темы и выбор объектов исследования, формулируются задачи исследования, излагается структура работы.

1. Предпосылки развития и состояние проблемы получения и использования водоугольных суспензий

В первой части главы представлен литературный обзор, в котором рассмотрены основные этапы развития и использования технологий водоугольных суспензий в нашей стране и за рубежом. Приведен аналитический обзор научных работ, описывающих достигнутые и современные направления по данной тематике. В литературном обзоре показано, что влияние на структурно-реологические параметры оказывает тип угля, его зольность, состав и свойства минеральной и органической части, тип и количество вводимых реагентов-пластификаторов, но мало изученными остаются процессы обогащения тонкодисперсных угольных шламов, формирование структуры водоугольных суспензий. Выполненный литературный обзор и анализ состояния проблем производства водоугольного топлива позволил сформулировать цель и задачи диссертационной работы.

2. Разработка и обоснование процессов подготовки угольных шламов к использованию в водоугольных суспензиях

В главе приведены требования к угольным шламам, применяющимся для приготовления водоугольных суспензий, представлены данные технического и элементного анализов использованных угольных шламов марок Д, Г и СС Кузнецкого бассейна (данные предоставлены шахтами), которые удовлетворяют существующим требованиям, и являлись исходными материалами для приготовления водоугольных суспензий (табл.1).

Таблица 1.

Технический и элементный анализ исходных угольных шламов

Вид анализа	Наименование показателя	Шлам марки Д	Шлам марки СС	Шлам марки Г
Технический анализ	Влага аналитическая, W^a , % мас.	5,5	3,6	25
	Зольность, A^d , % мас.	20,0	18,5	19,0
	Высшая теплота сгорания, Q_t^{daf} , кДж/кг	31220	30380	34150
	Выход летучих веществ, V_t^{daf}	39,8	30,0	39,5
Элементный состав, % мас.	Углерод, C_t^{daf}	76,4	79,5	82,5
	Водород, H_t^{daf}	4,9	5,2	5,8
	Азот, N^{daf}	2,4	2,0	2,9
	Сера, S_t^d	0,6	0,6	0,6
	Кислород, O_t^{daf}	16,3	12,7	8,1
Химический состав Золы, % мас.	SiO_2	49,5	46,5	45,5
	Al_2O_3	16,7	16,0	16,1
	Fe_2O_3	12,8	14,0	3,7
	CaO	7,3	6,8	15,0
	MgO	1,9	2,0	2,8
	TiO_2	0,6	0,4	0,2
	MnO_2	4,0	2,0	0,01
	SO_3	----	10,0	12,0
	Na_2O+K_2O	----	----	----
	P_2O_5	0,12	0,6	0,7

Исследования проводились с угольными шламами средней зольности. Выбор и работа с данными шламами позволили более четко воспроизвести технологию их утилизации и выявить закономерности основных технологических процессов.

Сущность процессов подготовки угольных шламов к использованию в водоугольных суспензиях заключается в их сгущении и дальнейшем обогащении по методу масляной агломерации (т.к. другие методы обогащения не приемлемы в виду низкой селективности

этих процессов при обогащении из-за тонкодисперсного состояния угольных частиц). Сгущение угольных шламов производилось на стендовой установке гравитационного сгущения каскадного типа представленной на рис.1. (разработана Институтом угля и углехимии СО РАН). В главе представлена методика процесса сгущения, приведен анализ работы установки и экспериментальные данные.

В результате выполненных исследований по сгущению угольных шламов различной зольности (от 18,5 % до 20,0 % мас.) в процессе их сгущения установлено, что более крупные частицы (500 - 125 мкм) осаждаются под действием центробежной силы, способствуют осаждению более мелких частиц (<125 мкм), при этом необходима стимуляция процесса сгущения во втором отстойнике путем ввода флокулянта. В качестве флокулянта использовались гуминовые кислоты полученные из бурого угля по ГОСТ 9517-76.

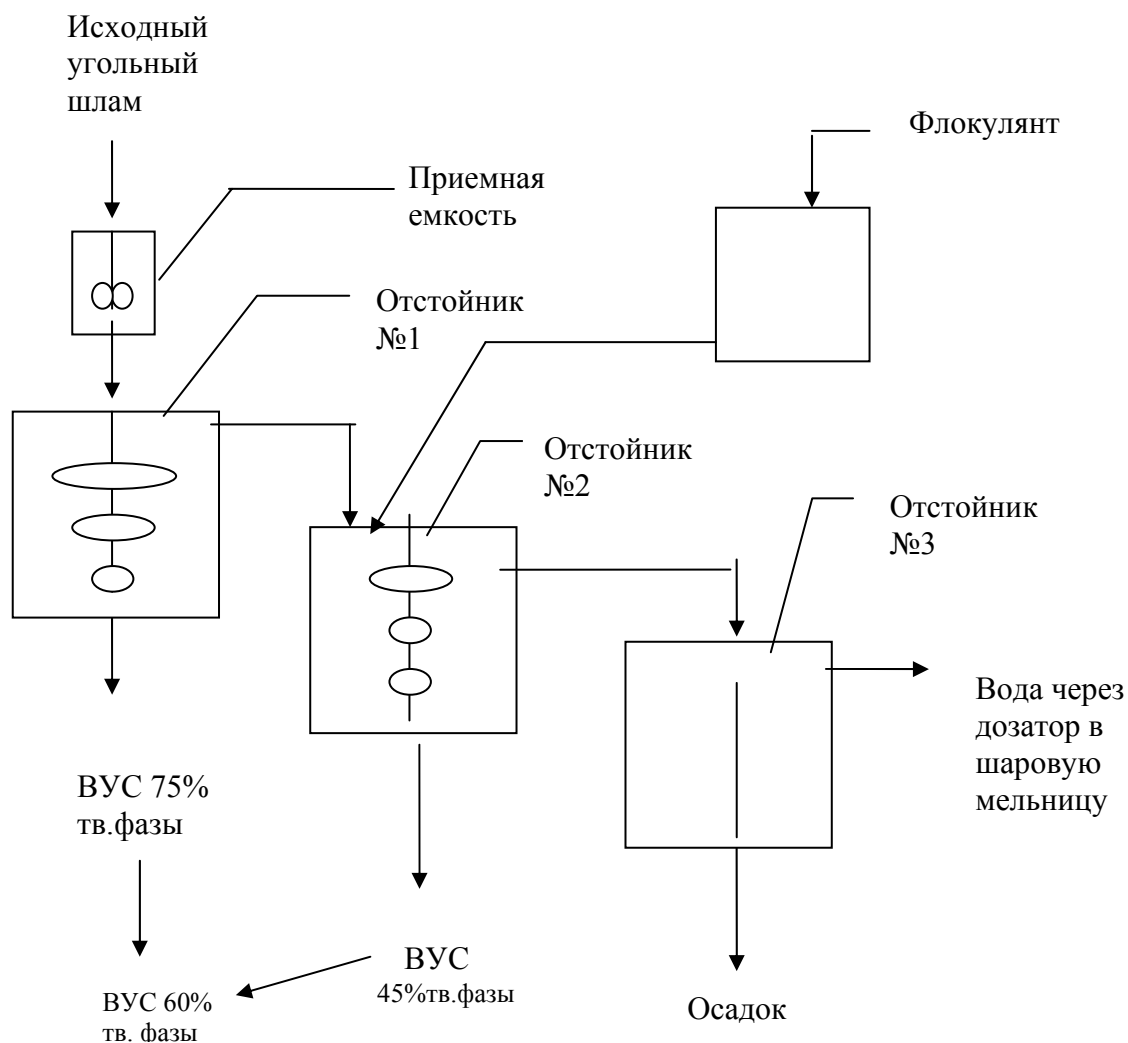


Рис. 1. Принципиальная схема каскадной установки сгущения

В результате на выходе из установки получался сгущенный угольный шлам с концентрацией твердой фазы около 60 % об. Отделенная вода из каскадной установки направлялась в шаровую мельницу для приготовления водоугольного топлива.

Сгущенный угольный шлам направлялся на установку обогащения, принцип действия которой основывался на методе масляной агломерации (рис.2.). В результате выполненных исследований по обогащению было установлено, что оптимальным связующим реагентом из использованных в данной работе (топочный мазут, поглотительное мало, газойль) является топочный мазут (табл. 2.).

Таблица 2.

Обогащение угольных шламов марок СС, Г, Д различными реагентами

Реагенты	A^d , % мас.	W^a , % мас.	V^{daf} , % мас.	Q_6^t , кДж/кг
Мазут	5,0-6,0	16,7-18,5	38,0-42,0	34360-35620
Поглотительное масло	8,0-10,0	16,8-17,5	35,0-39,0	32000-32900
Газойль	6,5-7,5	16,2-18,0	35,5-37,5	33100-33720

Обогащенные с помощью этого реагента угольные шламы имели наименьшую по сравнению с другими реагентами зольность ($A^d = 5,0-6,0$ % мас.), выход концентрата (более 80 %мас.), более высокий выход летучих веществ(V^{daf}) и теплоты сгорания (Q_6^t).

Полученные результаты показали высокую селективность процесса масляной агломерации и возможность получения низкозольного концентрата.

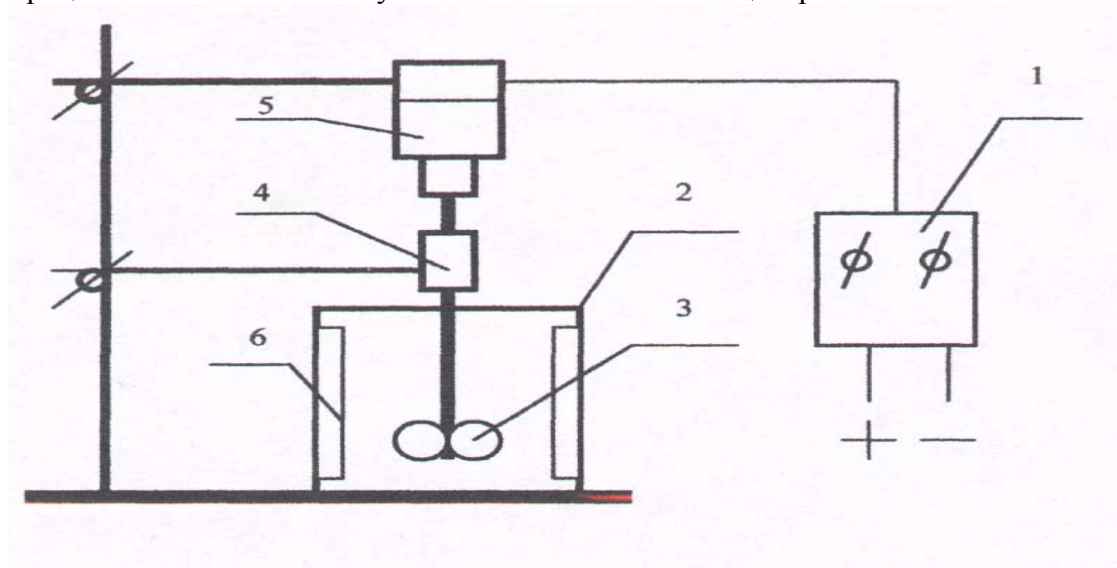


Рис. 2. Принципиальная схема установки для обогащения угольных шламов: 1- пульт управления; 2- емкость; 3- мешалка; 4- опорный фиксатор; 5-двигатель; 6- преградитель.

Весьма важным было проследить зависимости распределения зольности от классов крупности исходного угля в концентрате и перераспределения общей серы через зольность в исходных угольных шламах и концентратах, т.к. она является крайне нежелательной примесью при сжигании углей.

При обогащении угольных шламов марок Д, Г, СС и их крупности (-1,0 мм; -0,5 мм; -0,2 мм) при расходе связующего (топочного мазута) 15% от массы исходного угля в процессе масляной агломерации были получены низкозольные углемазутные концентраты с выходом 80-84% мас.

Зависимость зольности и сернистости исходного угля (марка Д) от класса крупности представлены в табл.3.

Таблица 3.

Зависимость зольности и сернистости исходного угля (марка Д) от класса крупности

Класс крупности, мм	A^d , % мас.	Содержание серы, % мас.
0,2	19,5	0,6
0,5	18,5	0,58
1,0	18,8	0,6

Зависимость зольности и сернистости концентрата от класса крупности исходного угля представлены в табл. 4.

Таблица 4.

Зависимость зольности и сернистости концентрата от класса крупности исходного угля

Класс крупности, мм	A ^d , % мас.	Содержание серы, % мас.
0,2	7,8	0,2
0,5	5,7	0,25
1,0	6,0	0,3

Результаты анализа показали, что промежуточные классы в угольных шламах обладают наименьшей зольностью и сернистостью. Указанная зависимость сохраняется и в концентратах после обогащения. Данная закономерность распределения минеральной части угля по классам крупности обусловлена тем, что при измельчении, раздробление угольных частиц происходит по наиболее слабым зонам, между органической и минеральной составляющими угля. Так как размер минеральных частиц очень мал, происходит отделение породных частиц от крупных и средних классов, переходящих в тонкие классы.

Снижение зольности концентрата после обогащения исходного угля объясняется более глубоким разделением органической части угля от породной (благодаря разным их взаимодействием с мазутом), вследствие чего, уменьшается содержание высокозольных частиц.

Снижение общего содержания серы объясняется тем, что сера, содержащаяся в угле, находится в виде пирита (FeS₂), имеющего значительно более высокую плотность по сравнению с углем, вследствие чего, в процессе масляной агломерации угля происходит более полное отделение пиритной серы, уходящей в отходы.

На основе полученных экспериментальных данных, разработана система математических уравнений, позволяющая расчетным путем вычислить интегральную и дифференциальную функции распределения частиц по размерам, краевой угол смачивания и смоченный периметр угольных частиц мазутом, время необходимое на проведение процесса масляной агломерации, которые являются исходными данными для расчета и выбора технологического оборудования и оптимизации процесса обогащения в целом.

Разработанная система математических уравнений процесса агломерации записывается следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dV_{az}}{dt} = kV_{az}C_{yz} \frac{4}{3}\pi \int_{r_y^*}^{r_y^{\max}} \psi(r)r^3 dr \\ \frac{dV_{oc}}{dt} = kV_{az}C_{yz} \frac{4}{3}\pi \int_0^{r_y^*} \psi(r)r^3 dr \\ \frac{dC_{yz}}{dt} = -kV_{az}C_{yz} \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dV_{az}}{dt} = kV_{az}C_{yz} \frac{4}{3}\pi \int_{r_y^*}^{r_y^{\max}} \psi(r)r^3 dr \\ \frac{dV_{oc}}{dt} = kV_{az}C_{yz} \frac{4}{3}\pi \int_0^{r_y^*} \psi(r)r^3 dr \\ \frac{dC_{yz}}{dt} = -kV_{az}C_{yz} \end{array} \right. \quad (2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dV_{az}}{dt} = kV_{az}C_{yz} \frac{4}{3}\pi \int_{r_y^*}^{r_y^{\max}} \psi(r)r^3 dr \\ \frac{dV_{oc}}{dt} = kV_{az}C_{yz} \frac{4}{3}\pi \int_0^{r_y^*} \psi(r)r^3 dr \\ \frac{dC_{yz}}{dt} = -kV_{az}C_{yz} \end{array} \right. \quad (3)$$

$$\text{Начальные условия: } t = 0, V_{az} = V_{масл}, V_{oc} = 0, C_{yz} = C_{yz0}. \quad (4)$$

Здесь $V_{масл}$ - удельный объем масла в смеси, м³/м³;

$$C_{y20} - \text{начальная концентрация частиц угля, } C_{y20} = \frac{m_{y20}}{\rho_{y2}(v_{масл} + v_{вод})\overline{V}};$$

m_{y20} - начальная масса угля в смеси, кг; ρ_{y2} - средняя плотность угля, кг/м³;

$v_{масл}, v_{вод}$ - объем масла, и воды в смеси, м³.

Следует отметить, что время необходимое для получения концентрата с оптимальными свойствами опытным путем составило 25 минут, а расчетным (решением системы уравнений) 26 минут, т.е. разработанная система уравнений позволяет прогнозировать время образования углемасляного агломерата с точностью до 96,0%.

Полученные данные показывают возможность получения малозольного, с низким содержанием серы концентрата, который в дальнейшем может служить сырьём для производства водоугольного топлива.

3. Исследования и обоснование процессов приготовления водоугольных суспензий из угольных шламов Кузбасского бассейна

В третьей главе приведены результаты исследований процессов приготовления водоугольных суспензий, получаемых при измельчении угольных шламов, обогащенных методом масляной агломерации, одновременно со смешиванием их с водой и реагентом-пластификатором в шаровой мельнице.

Приготовление водоугольного топлива из угольных шламов осуществлялось по следующей технологической схеме (рис. 3):

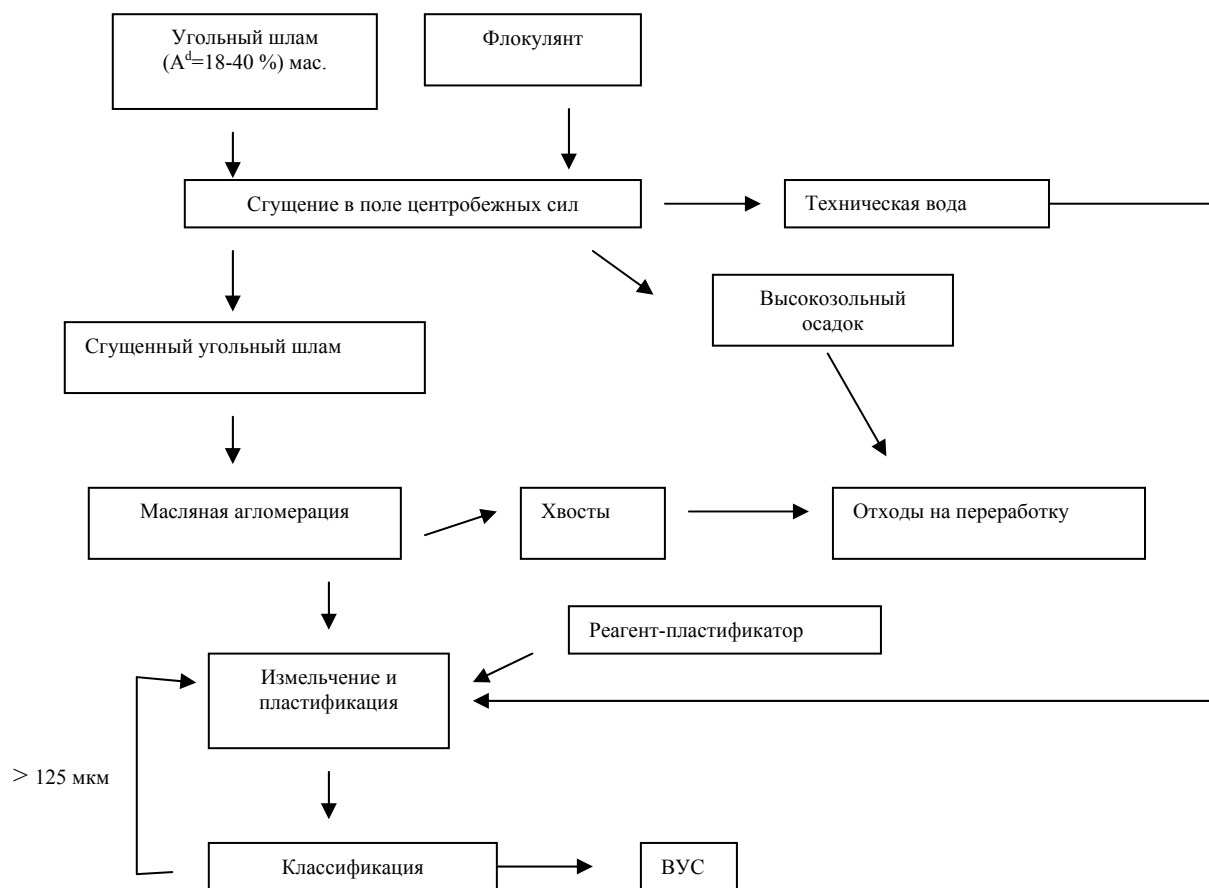


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема получения водоугольного топлива на основе угольных шламов

Подготовленные угольные шламы направлялись на мокрый помол в лабораторную шаровую мельницу в присутствии реагента-пластификатора. Реагент-пластификатор добавлялся в шаровую мельницу в количестве 1 % к массе сухого угольного шлама.

Через заданные промежутки времени производился отбор проб, в которых определялся гранулометрический состав путем мокрого рассева на ситах с размером сетки 32, 63, 125, 250, 500 мкм и зольность угольных частиц. В табл. 3 приведено процентное содержание фракций угля в ВУС. Из данных табл. 5 видно, что наибольшее содержание фракций приходится на класс угля <32 мкм.

Таблица 5.

Содержание фракций угля в ВУС

Класс угля, мкм	Содержание, % мас.
500	0,03
250	0,06
125	16,07
63	17,88
32	20,34
<32	45,62
Итого:	100,0
Концентрация угля в суспензиях, % мас.	62,0

На рис. 4. представлена кинетика мокрого помола частиц угля (изменение остатка на сите 500, 125 и 32 мкм в зависимости от длительности измельчения) в шаровой мельнице.

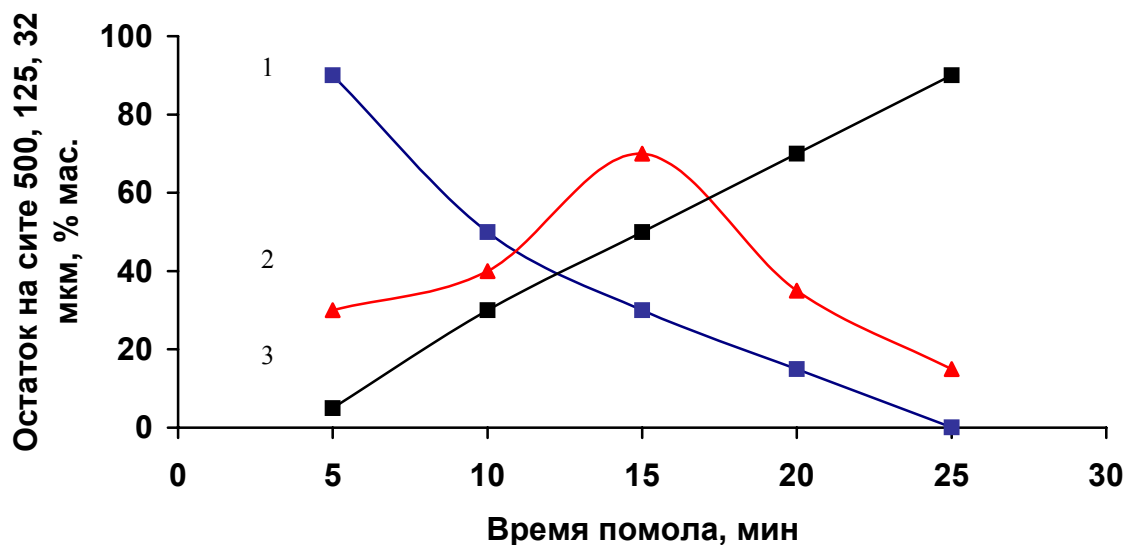


Рис. 4. Кинетика мокрого помола частиц угля в зависимости от длительности измельчения в шаровой мельнице: 1-500 мкм; 2-125 мкм; 3-32 мкм.

Анализ полученных результатов показывает, что измельчение крупных классов идет непрерывно, содержание средних классов в начальный период помола возрастает, а к концу заметно снижается. Содержание наиболее мелких классов постоянно увеличивается. Следовательно, на скорость измельчения существенное влияние оказывает крупность исходного угля. Далее, в процессе дробления это влияние уменьшается, причем для более крупного класса быстрее, чем для более мелкого. Отсюда, было весьма интересным проследить изменение содержания минеральной части водоугольных суспензий от класса крупности (табл. 6.).

Таблица 6.

Изменение содержания минеральной части водоугольных суспензий от класса крупности

Остаток на сите, мкм	A^d , % мас.
125	5,2
63	3,8
32	5,0
<32	6,0

Из данных табл. 6. видно, что промежуточные классы в полученных водоугольных суспензиях обладают наименьшей зольностью, так же как в угольных шламах и концентратах.

Полученные водоугольные суспензии исследовались по технологическим показателям.

4. Исследование и обоснование процесса физико-химического формирования структурно-реологических характеристик водоугольных суспензий, полученных из угольных шламов

На основе проведенного литературного обзора были выбраны известные реагенты-пластификаторы, применяющиеся в разных технологиях приготовления водоугольных суспензий. С целью подбора наиболее эффективных реагентов-пластификаторов для водоугольных суспензий, приготовленных из угольных шламов, в данной работе было изучено влияние следующих реагентов: желатина, карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), лигносульфоната (ЛСТ), гумата натрия полученного из бурого угля и торфа. Данные реагенты удовлетворяют требованиям предъявляемым к реагентам-пластификаторам, дешевы (стоимость данных добавок приблизительно в 8-10 раз ниже стоимости добавок заложенных в проект комплекса трубопровода Белово-Новосибирск) и легкодоступны. Эффективность действия данных добавок обусловлена их физико-химическими свойствами, особенностью их строения, состоящего из углеводородных, ароматических, карбоксильных, гидроксильных и других групп.

О стабильности водоугольных суспензий судили по высоте слоя осаждающейся дисперсной фазы и изменении технологических характеристик с течением времени. Экспериментальные данные показали, что максимальной устойчивостью обладали ВУС с добавкой желатина 0,5 % к массе угля. Однако изучение реологических свойств ВУС с этой добавкой показало высокую вязкость. Поэтому дальнейшие исследования с данным реагентом были не проводились. Эффективное стабилизирующее действие на устойчивость ВУС оказывают добавки КМЦ от 2 % к массе угля (рис. 5).

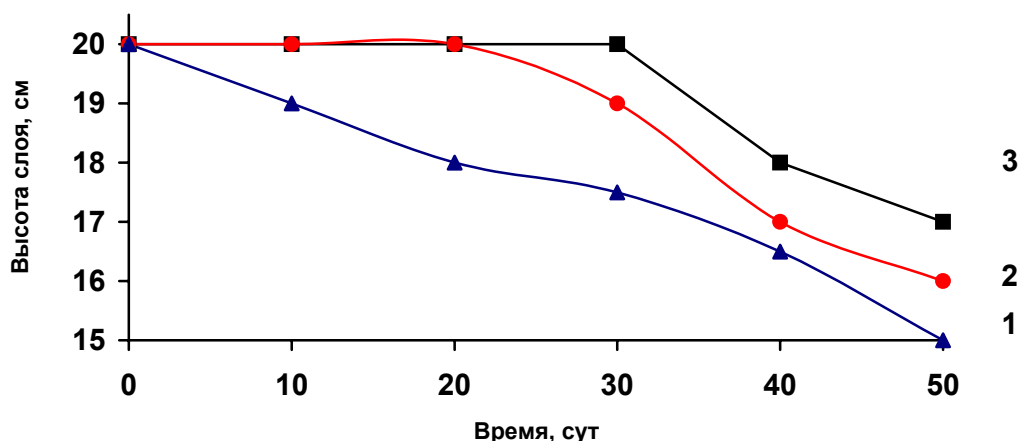


Рис. 5. Зависимость высоты слоя дисперсной фазы от времени (суспензии с добавками КМЦ различного количества): 1 – 0,5 % к массе угля; 2 – 1,0 % к массе угля; 3 – 2,0 % к массе угля

Следует отметить, что суспензии в присутствии добавок КМЦ обладают и хорошей текучестью.

Суспензии с добавкой лигносульфоната от 2 % к массе угля (рис.6) обладали стабильностью в течение длительного времени, однако при уменьшении содержания лигносульфоната менее 1,0% к массе угля, происходит заметное снижение стабильности суспензий.

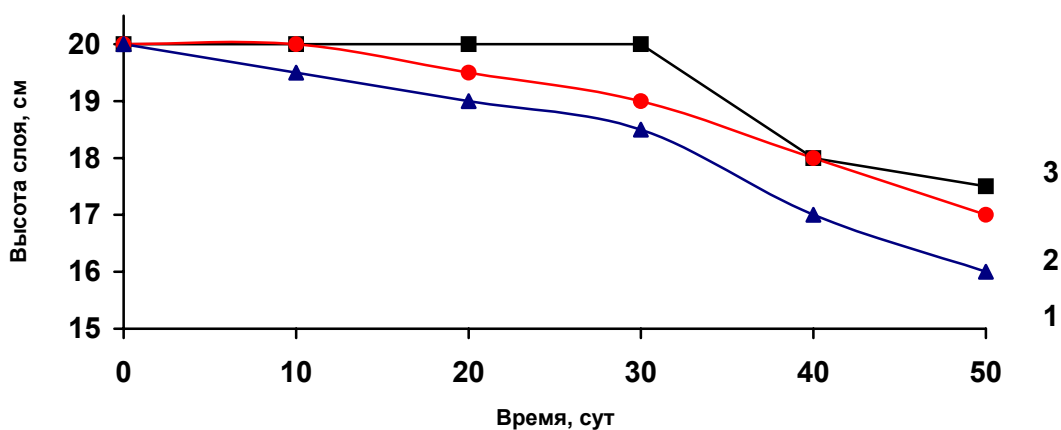


Рис. 6. Зависимость высоты слоя дисперсной фазы от времени (суспензии с добавками ЛСТ различного количества): 1 – 0,5 % к массе угля; 2 – 1,0 % к массе угля; 3 – 2,0 % к массе угля

Применение в качестве стабилизатора гуминового препарата (гумата натрия) позволило получить стабильную водоугольную суспензию, со стабильными, практически не изменяющимися во времени свойствами. Стабильность водоугольных суспензий была максимальной при использовании от 1 % гумата натрия к массе угля (рис.7).

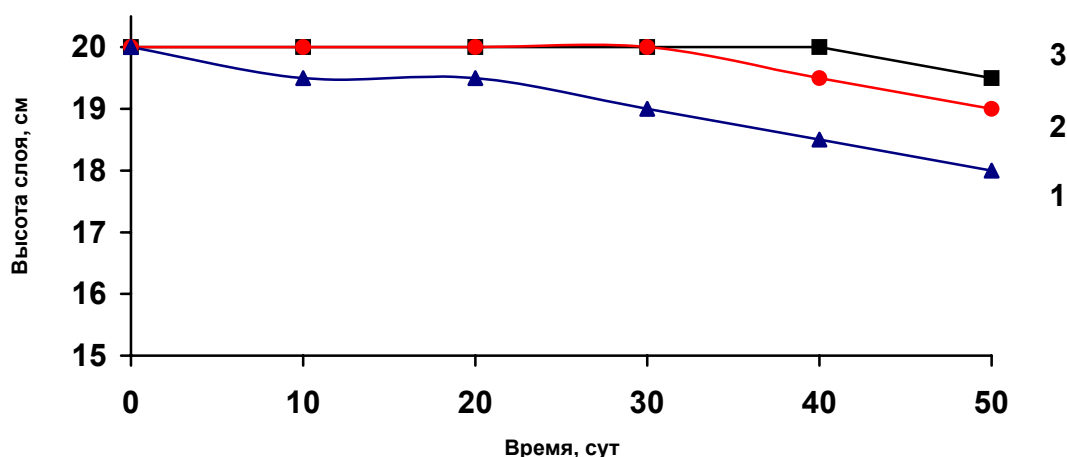


Рис. 7. Зависимость высоты слоя дисперсной фазы от времени (суспензии с добавками гумата натрия различного количества): 1 – 0,5 % к массе угля; 2 – 1,0 % к массе угля; 3 – 2,0 % к массе угля

Добавление больше 2% гуматов натрия существенного влияния на стабильность не оказывает.

Для более наглядного представления об эффективности стабилизационного действия этих реагентов-пластификаторов полученные данные представлены на рис.8 в виде графических зависимостей высоты осадка дисперсной фазы от времени неподвижного стояния ВУС. Все реагенты-пластификаторы добавлялись в количестве 1 % к массе угля.

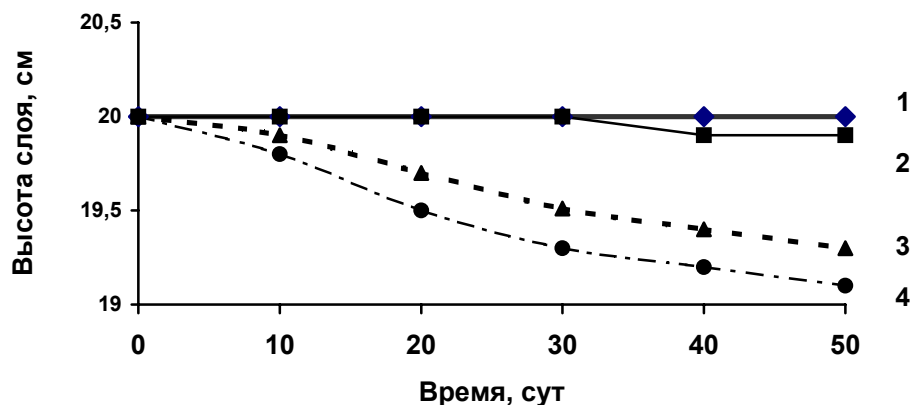


Рис. 8. Зависимость высоты осадка дисперсной фазы от времени: 1 - с добавкой желатина; 2 - гумата натрия; 3 - КМЦ; 4 - ЛСТ

Из полученных данных видно, что наилучшей стабильностью обладают суспензии с добавкой гумата натрия. В связи с выше упомянутыми требованиями к водоугольным суспензиям, предназначенным к прямому сжиганию в котлоагрегатах (раздел 1) было весьма важным определить вязкость полученных водоугольных суспензий, по значениям которой можно было делать выводы об их текучести. Вязкость водоугольных суспензий измерялась на ротационном вискозиметре “Реотест-2”. На рис. 9. приведены графические зависимости вязкости водоугольных суспензий от скорости сдвига.

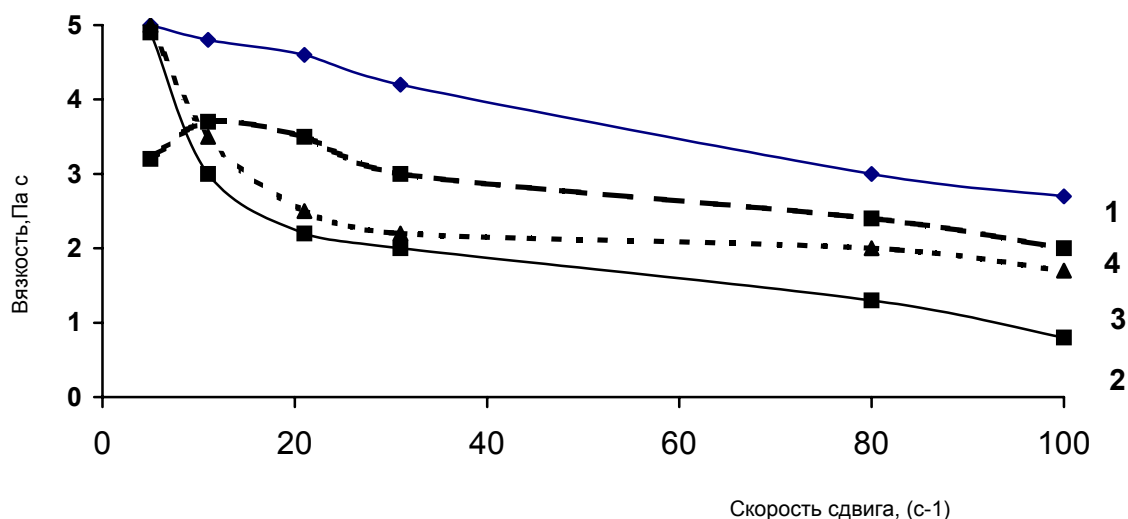


Рис. 9. Зависимость вязкости водоугольных суспензий от скорости сдвига:
1- суспензии с добавкой желатина; 2- гумата натрия; 3- ЛСТ; 4- КМЦ

Из полученных данных видно, что наилучшими реологическими характеристиками обладают суспензии с добавками гумата натрия (вязкость при скорости сдвига 100 с^{-1} не более $0,8 \text{ Па·с}$).

После весьма длительного хранения (более 30 суток) водоугольные суспензии самопроизвольно уплотнялись с образованием рыхлых осадков, выделяя жидкую фазу, содержащуюся в их структуре. Это является результатом перегруппировки частиц в процессе их коагуляции, сопровождающееся увеличением числа контактов между частицами, что и приводит к сжатию водоугольных суспензий и “выжиманию” из них водной дисперсионной среды. При применении механического воздействия (перемешивания) происходило восстановление первоначальной структуры суспензий. Повторные эксперименты анализа стабильности этих суспензий показали, что стабильность в суспензиях с добавками ЛСТ и КМЦ снизилась, тогда как, в водоугольных суспензиях с добавкой гумата натрия ее значения остались неизменными. На рис. 10 представлены графические зависимости высоты осадка дисперсной фазы от времени для ВУС (после перемешивания).

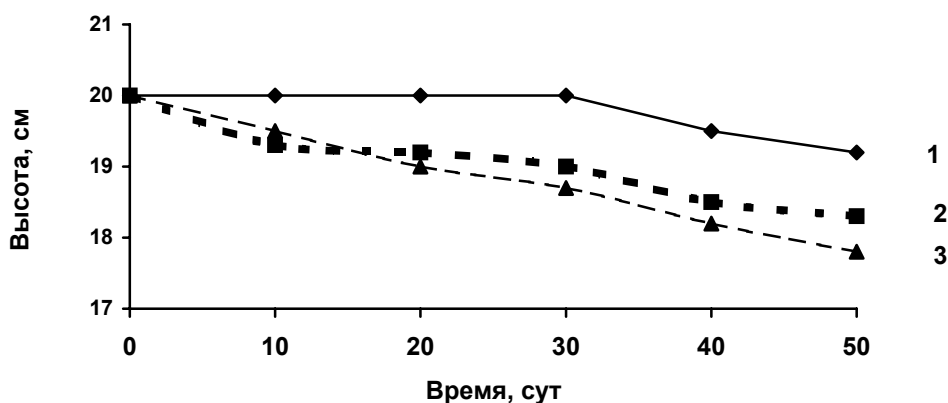


Рис. 10. Зависимость высоты осадка дисперсной фазы от времени:
1- с добавкой гумата натрия; 2- КМЦ; 3- ЛСТ

В определенной степени водоугольные суспензии, приготовленные с добавкой гумата натрия, сохраняют существовавшую при их образовании внутреннюю структуру. Таким образом, механизм структурообразования данных водоугольных суспензий отличен от суспензий приготовленных с другими добавками. Вероятно, это объясняется наличием более плотных слоев гуматов на более мелких частицах угля, что обуславливает их отталкивание и препятствует агрегации; частицы как бы скользят одна по другой и занимают наиболее выгодное положение, характеризующееся минимальной потенциальной энергией.

При обогащении угольного шлама применялся топочный мазут, который в процессе использования адсорбировался на поверхности угольных частиц, при мокром измельчении происходил разлом углемасляных гранул с образованием поверхностей без мазута, в связи с этим катионы гумата натрия могли взаимодействовать лишь с свободными центрами поверхности угольных частиц и водой. В этом случае взаимодействие молекул гумата натрия с угольной поверхностью в определенной степени затруднена предварительной адсорбцией топочного мазута. Вследствие этого, связывание гуматов натрия с поверхностью угольных частиц в присутствии топочного мазута уменьшается. Из этого следует, что при получении водоугольной суспензии происходит неполная стабилизация дисперсной системы гуматом натрия.

При неполной стабилизации дисперсной системы двойной электрический слой и сольватная оболочка более крупных частиц нарушается лишь частично, происходит слипание частиц в определенных местах, на участках поверхности не имеющих фактора устойчивости после стабилизации, т.е. в местах, где адсорбировался мазут. Образуется пространственная сетка, в петлях которой сохраняется дисперсионная среда. Образующаяся жидкостная прослойка между частицами, хотя и уменьшает прочность структуры, но придает ей некоторую пластичность и эластичность.

В свою очередь, мелкие частицы угля в суспензии стабилизируются полностью. Это объясняется наличием более плотных слоев гуматов на мелких частицах угля, что обуславливает их отталкивание и препятствует агрегации. Таким образом, можно представить модель пространственной структуры данной водоугольной суспензии (рис. 11).

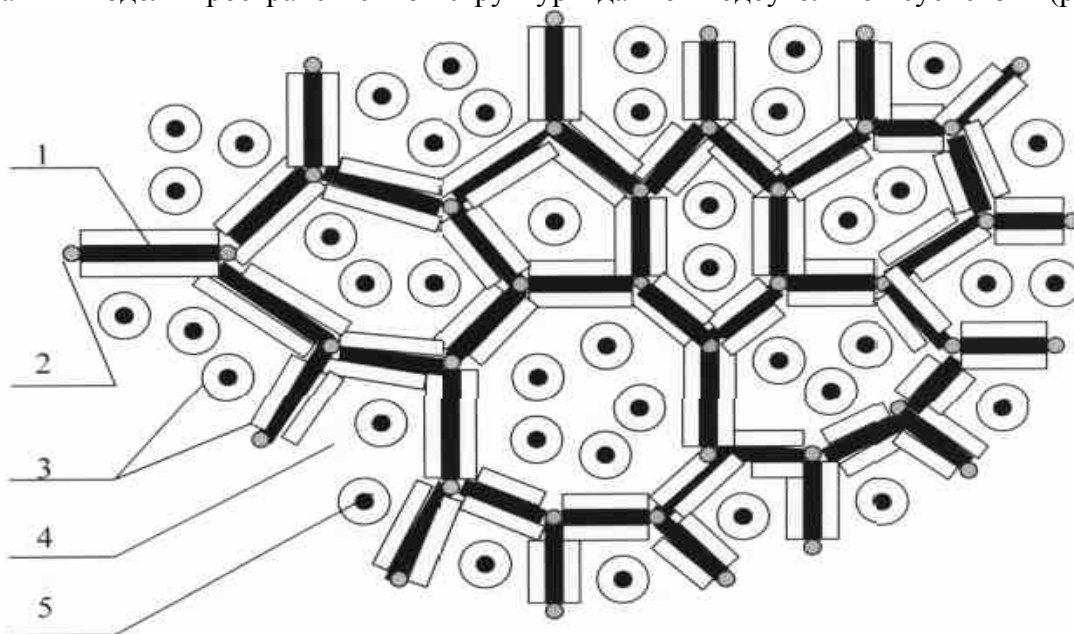


Рис. 11. Модель пространственной структуры водоугольной суспензии (плоскостная проекция): 1 – крупные частицы угля; 2 – участки поверхности частиц, не имеющих фактора устойчивости; 3 – участки поверхности частиц, имеющие фактор устойчивости; 4 – петли структуры заполненные дисперсионной средой; 5 – мелкие частицы угля

Как уже отмечалось, при продолжительном хранении (более 30 суток) водоугольные суспензии постепенно сжимались с образованием рыхлых осадков, выделяя жидкую фазу, содержащуюся в их структуре. Предположительно, это результат коагуляционной перегруппировки частиц, число контактов которых очевидно увеличивается, что и приводит к сжатию водоугольных суспензий и “выжиманию” из них дисперсионной среды. При применении механического воздействия (перемешивания) происходило восстановление первоначальной структуры суспензий. Это явление объясняется тем, что в определенной степени данная водоугольная суспензия сохраняет существовавшую при ее образовании внутреннюю структуру.

Из литературных источников известно, что восстановление структур после их разрушения под действием механического воздействия свойственно тиксотропным системам. Явление тиксотропии связано с восстановлением нарушенных связей между частицами, при механическом воздействии. Такое явление встречается у золь, гелей, студней и носит название “память студня”.

Следовательно, можно предположить, что водоугольные суспензии, приготовленные с добавками мазута и гумата натрия, обладают структурированной пространственной сеткой из угольных частиц.

Графическая зависимость вязкости от скорости сдвига показывает, что водоугольные суспензии с добавкой гумата натрия обладают свойствами тиксотропных жидкостей.

Эти свойства, обусловленные особенностями строения структуры, обеспечивают получение водоугольных суспензий со стабильными свойствами.

Дальнейшие исследования проводились с суспензиями приготовленными с добавкой реагента-пластификатора гумата натрия. Были определены зависимости вязкости этих водоугольных суспензий (при скорости сдвига 100 с^{-1}) от количества вводимого гумата натрия (рис.12.).

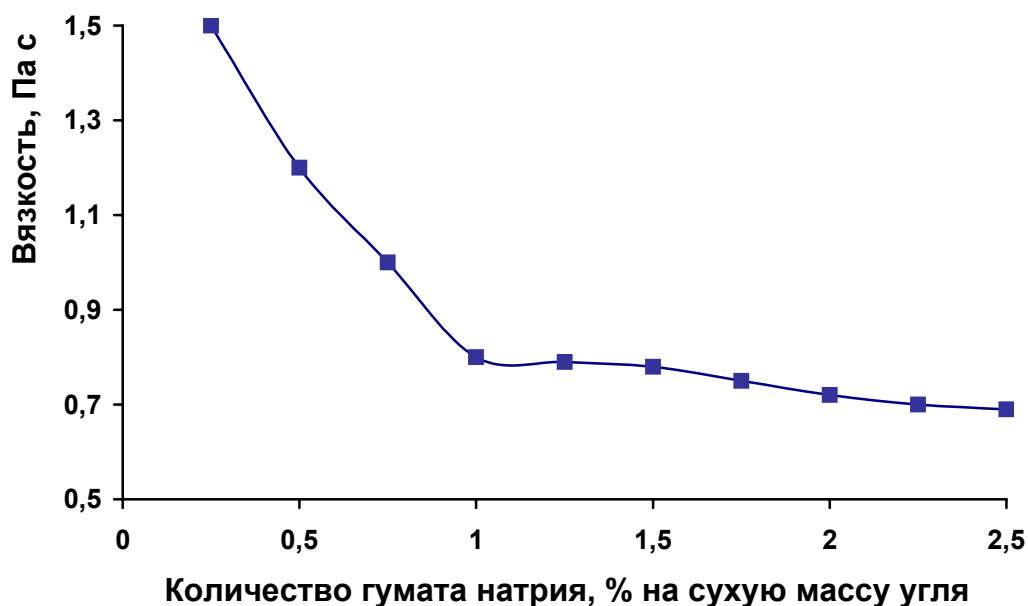


Рис. 12. Зависимость вязкости водоугольных суспензий от количества введенных добавок гумата натрия

Из данных, представленных на рис. видно, что требуемая вязкость достигается при введении от 1 % добавки к массе угля, добавление больше 1 % гумата натрия хотя и улучшает значения вязкости, но это влияние незначительно.

Существенное влияние на вязкость водоугольных суспензий оказывает влияние массовой доли твердой фазы (рис.13).

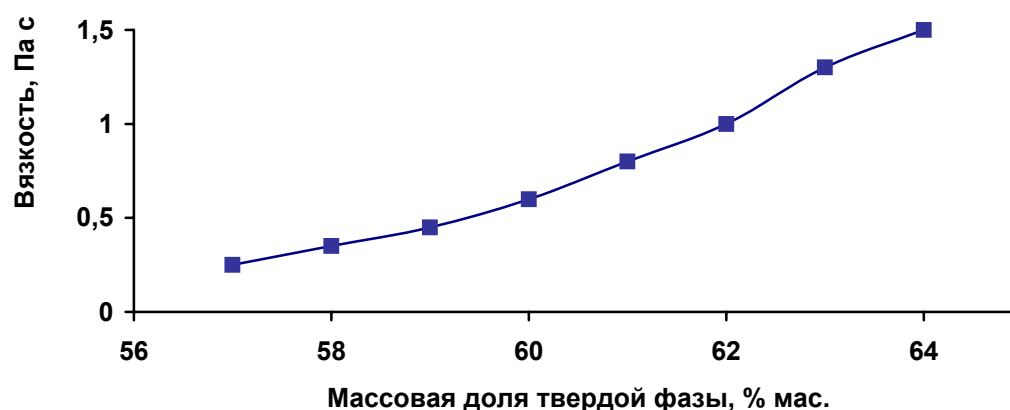


Рис. 13. Зависимость вязкости водоугольных суспензий от массовой доли твердой фазы (суспензии с $A^d = 5,0$ % мас.)

Из данного графика видно, что при увеличении массовой доли твердой фазы вязкость полученных суспензий растет. Это объясняется увеличением числа контактов в структурной сетке водоугольных суспензий.

Теплотворную способность водоугольных суспензий определяли сжиганием на калориметре В – 081. Она составила (на сухую массу угля) для водоугольного топлива из подготовленного шлама марки Д – 31850 кДж/кг; СС – 31800 кДж/кг; Г – 34350 кДж/кг.

Полученные характеристики водоугольного топлива (угольный шлам марки Д) сведены в табл. 7.

Таблица 7.

Характеристика полученного водоугольного топлива

Наименование показателя	Значение
Гранулометрический состав, класс, мкм	Содержание, % мас.
500	0,01
250	0,03
125	16,12
63	17,84
32	20,38
- 32	45,62
Итого:	100,0
Концентрация угля, % мас.	62,0
Влагосодержание, % мас.	38,0
Теплотворная способность (сух. масса), кДж/кг	31850
Вязкость, Па·с, при 100 с-1	0,8
Зольность, % мас.	5,0
Элементное содержание, % мас.	
С	83,3
Н	6,25
N	2,3
O	7,9
S	0,25

Сравнивая данные технологических характеристик полученных суспензий (табл. 7.) и норм технологических характеристик водоугольных суспензий заложенных в технологический регламент комплекса трубопровода Белово – Новосибирск (табл. 8.) можно сделать вывод, что полученные водоугольные суспензии приемлемы для прямого сжигания в топках котлоагрегатов.

Таблица 8.

Нормы технологических характеристик водоугольного топлива для трубопровода
Белово-Новосибирск

Наименование показателя	Значение
Зольность, % мас.	14-16
Концентрация твердой фазы, % мас.	57-58
Вязкость, Па с при 100 с^{-1}	0,8

Технологическая схема получения водоугольных суспензий из угольных шламов представлена на рис. 3.

Основные научные результаты, выводы и рекомендации сводятся к следующим:

1. Изучен процесс обогащения угольных шламов Кузнецкого бассейна, методом масляной агломерации, показано, что наилучшие результаты получены при использовании топочного мазута марки М-100 в количестве 15% от массы угля для всех изученных шламов. При этом уменьшается зольность получаемого угольного концентрата до ($A^d = 5\%$ мас.) и сернистость до $S_{\text{общ.}} = 0,25\%$ мас.
2. Исследован процесс формирования пространственной структуры водоугольных суспензий, изучены их реологические свойства, установлено, что стабильность водоугольных суспензий полученных на основе углемасляных концентратов, определяется физико-химическими свойствами реагентов-пластификаторов. Применение гумата натрия как реагента-пластификатора (в количестве 1% к массе углемасляного концентрата) позволяет создать водоугольные суспензии с пространственной сетчатой структурой, не расслаивающиеся в течении 30 суток.
3. Оптимизация технологии обогащения, выполнена с использованием метода математического моделирования, что позволило создать адекватную модель этого процесса, и управлять режимами новой технологии.
4. Созданная технология приготовления водоугольных суспензий апробирована в промышленных условиях с использованием типовых шламов Кузнецкого бассейна.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Папин А.В. Экологические аспекты применения высококонцентрированных водоугольных суспензий // Химическое загрязнение среды обитания и проблемы экологической реабилитации нарушенных экосистем: Сбор. матер. Всероссийской науч.-практ. конф. Пенза. 2003. С.134-135.
2. Папин А.В. Угольные шламы – потенциальные ресурсы Кузбасса // Финансово-экономическая самодостаточность регионов: Матер. Межрегион. Науч.-практ. конф. Кемерово. 2003. С.214-215.
3. Папин А.В. Адсорбция гуматов натрия и ее роль на поверхности частиц твердой фазы высококонцентрированных водоугольных суспензий // Молодые ученые Кузбассу: Матер. втор. обл. конф. Кемерово. 2003. С. 188-189.
4. Папин А.В. Физико-химические изменения углей при измельчении в жидких средах // Молодые ученые Кузбассу: Матер. втор. обл. конф. Кемерово. 2003. С. 257-258.
5. Заостровский А.Н., Мурко В.И., Папин А.В., Клейн М.С., Папина Т.А. Применение масляной агломерации для глубокого обогащения угля // Научные технологии разработки и использования минеральных ресурсов: Сб. науч. статей междунар. Науч.-практ. конф. Новокузнецк. 2003. С. 32-37.
6. Папин А.В., Солодов Г.А., Заостровский А.Н., Папина Т.А. Процесс формирования структуры высококонцентрированных водоугольных суспензий приготовленных из обогащенных угольных шламов методом масляной агломерации // Вестн. Кузбасс. гос. технич. ун-та. Кемерово. 2003. № 4. С. 96-99.
7. Солодов Г.А., Исмагилов М.С., Заостровский А.Н., Папин А.В., Папина Т.А. Установка для повышения выхода гуминовых веществ из углей // Вестн. Кузбасс. гос. технич. ун-та. Кемерово. 2003. № 3. С. 84-86.
8. Солодов Г.А., Заостровский А.Н., Папин А. В., Папина Т.А. Стабилизация водоугольных суспензий органическими реагентами // Вестн. Кузбасс. гос. технич. ун-та. Кемерово. 2003. № 2. С. 79-82.
9. Солодов Г.А., Папин А.В., Малышева В.Ю., Сивакова Л.Г. Установка для подготовки шламов углеобогачительных фабрик к использованию в водоугольных суспензиях // Экологичность ресурсо- и энергосберегающих производств на предприятиях народного хозяйства: Сб. матер. Всеросс. науч.-практ. конф. Пенза. 2002. С. 36-37.
10. Солодов Г.А., Мандров Г.А., Папин А.В., Малышева В.Ю., Сивакова Л.Г. Технология приготовления водоугольных суспензий из шламов углеобогачительных фабрик // Экологичность ресурсо- и энергосберегающих производств на предприятиях народного хозяйства: Сб. матер. Всеросс. науч.-практ. конф. Пенза. 2002. С. 35-36.
11. Заостровский А.Н., Папин А.В., Папина Т.А., Мурко В.И., Солодов Г.А., Клейн М.С. Обогащение тонкодисперсных шламов методом масляной агломерации // Труды международной науч.-практ. конф. «Энергетическая безопасность России: Новые подходы к развитию угольной промышленности». Кемерово. 2003. С. 123-125.
12. Солодов Г.А., Заостровский А.Н., Папин А.В., Папина Т.А., Клейн М.С. Утилизация угольных шламов Кузбасса в виде высококонцентрированных суспензий // Вест. Кузбасс. гос. технич. ун-та. Кемерово. 2003. № 6. С. 71-74.