

На правах рукописи

ЖБЫРЬ ЕЛЕНА ВИКТОРОВНА

**РАЗРАБОТКА АППАРАТУРНО–ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА
УТИЛИЗАЦИИ УГОЛЬНЫХ ШЛАМОВ КУЗБАССА**

Специальность: 05.17.08 – Процессы и аппараты
химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Томск – 2009

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

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Солодов Геннадий Афанасьевич

Научный консультант:

кандидат технических наук, доцент
Папин Андрей Владимирович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Сечин Александр Иванович

доктор технических наук, профессор
Немова Татьяна Николаевна

Ведущая организация

Открытое акционерное общество
“Кокс”, г. Кемерово.

Защита диссертации состоится «17» февраля 2009 г. в «14⁰⁰» ч., на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «16» января 2009 г.

Ученый секретарь по защите
докторских и кандидатских
диссертаций Д 212.269.08,
кандидат технических наук, доцент



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. В будущем прогнозируется повышение роли угля в энергетике, что обусловлено его крупными запасами и истощением месторождений нефти и газа. Поскольку с ростом добычи, а также, вследствие ухудшения горно-геологических условий и широкой механизации производства, ухудшается качественная характеристика углей по зольности, гранулометрическому составу, влажности и сернистости, следовательно, практически весь добываемый уголь требуется подвергать обогащению. В связи с чем, значительно увеличивается количество шламовых вод и угольных шламов в гидроотвалах и шламонакопителях, приводящих к загрязнению окружающей среды, поэтому разработка аппаратурно-технологического процесса утилизации угольных шламов Кузбасса является весьма актуальной.

Данная работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Кузбасского государственного технического университета и в рамках федеральной целевой программы «Повышение эффективности энергопотребления в Российской Федерации».

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ. Целью диссертационной работы является разработка аппаратурно-технологического процесса утилизации угольных шламов коксующихся марок угля для получения угольного концентрата и очищенных шламовых вод.

В соответствии с общей целью работы в диссертации решались следующие основные задачи:

- исследование основных физико-химических закономерностей процессов подготовки угольных шламов коксующихся марок угля для обогащения методом масляной агломерации;
- разработка технологии получения из угольных шламов концентратов для процесса коксования;
- разработка математической модели процесса обогащения угольных шламов методом масляной агломерации;
- разработка технологии очистки шламовой воды с целью возврата ее в технологический цикл обогащения и использования в системах теплоснабжения;
- разработка технологической схемы утилизации угольных шламов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. В работе для решения поставленных задач изучены теоретические и экспериментальные работы отечественных и зарубежных исследователей в данной области; проведены натурные наблюдения и эксперименты; использованы физико-химические методы: потенциометрия; метод прямого титрования; гравиметрический метод; а также технический анализ углей, пластометрия, спекаемость по методу Рога, седиментационный анализ, математическое планирование экспериментов.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА:

– установлен механизм процесса масляной агломерации угольных шламов, который интенсифицируется за счет перемешивания пульпы с помощью гравитационных сил с образованием эмульсии, что объясняется равновесием поверхностных сил, действующих на границе раздела фаз (вода-масло-уголь);

– достигнуто снижение содержания общей серы в угольных шламах (с 0,5 до 0,25 мас.%), путем удаления пирита, входящего в состав минеральной части угля, за счет применения технологии масляной агломерации;

– выполнено математическое моделирование процесса обогащения угольных шламов методом масляной агломерации, что позволило установить время образования углемасляного концентрата с учетом его диаметра с точностью до 96%.

– впервые из угольных шламов угля марки К получен коксовый королек с соотношением ОУК = 50 мас.%, Г = 25 мас.% и Ж = 25 мас.%, обладающий максимальной прочностью 50,1 Н/см² при статических условиях.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ:

Разработан альтернативный способ обогащения угольных шламов методом масляной агломерации с использованием в качестве реагента отработанного машинного масла с эксгаустеров машинного зала коксохимических производств.

Получены и исследованы зависимости влияния на процесс обогащения угольных шламов, их зольности и крупности.

Предложена технология умягчения шламовых вод с целью последующего их использования в системах теплоснабжения.

Предложена технологическая схема процесса утилизации угольных шламов в сырье для коксования.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ:

- разработанные и обоснованные технологические способы подготовки угольных шламов (сгущение и обогащение методом масляной агломерации), позволяющие получать угольные концентраты с низким содержанием зольности и сернистости, а также использование их в технологии коксования;
- разработанная математическая модель процесса обогащения угольных шламов методом масляной агломерации;
- использованное в качестве связующего реагента отработанного машинного масла для обогащения угольных шламов методом масляной агломерации;
- разработанная технология очистки шламовых вод от механических примесей и растворенных веществ с последующим возвращением очищенной воды в технологический цикл, а также разработанную технологию умягчения очищенных шламовых вод с целью последующего применения воды в системах теплоснабжения предприятий.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные результаты диссертации были доложены на конференциях:

- международных: «Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты» (Кемерово, 2006, 2008), «Энергия молодых – экономике России» (Томск, 2006), «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2007), «Кузбасский международный угольный форум – 2007» (Кемерово, 2007).
- межвузовских: 52-й научно-практической конференции КузГТУ (Кемерово, 2007); 53-й научно-практической конференции КузГТУ (Кемерово, 2008).

ПУБЛИКАЦИИ. Основное содержание работы изложено в 11 научных публикациях, в том числе 3 работы опубликованы в журналах рубрикатора ВАКа. По результатам исследований получено: 2 акта об опытно-промышленных испытаниях, 1 акт о внедрении, оформлена заявка на патент.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ РАБОТЫ. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, приложения. Ее содержание изложено на 126 м.с. и включает в себя 22 таблицы, 28 рисунков и библиографию, состоящую из 144 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, а также основные положения диссертации, выносимые на защиту.

В первой главе систематизированы сведения по развитию и использованию технологий переработки угольных шламов в нашей стране и за рубежом. Приведен аналитический обзор научных работ, описывающих достигнутые и современные направления по данной тематике. Проведен анализ технологических схем переработки угольных шламов и основные способы их переработки, потребительские свойства и практическая значимость, получаемой продукции, область ее применения.

Вторая глава посвящена процессам подготовки к обогащению угольных шламов методом масляной агломерации, получению угольных концентратов и коксового королька из них. Для исследования процесса утилизации угольных шламов Кузнецкого бассейна объектами исследования экономически целесообразным было выбрать шламы средней зольности углей марок К (ЦОФ «Березовская») и Г (ОАО шахта «Заречная»), так как известно, что увеличение зольности влечет за собой повышение затрат на ее удаление. Кроме того, в гидроотвалах и отстойниках сосредоточено большое количество тонкодисперсных угольных шламов этих марок, применение которых в качестве исходного сырья для коксования позволит получить высокий экономический и экологический эффекты.

В табл.1. приведена характеристика исходных угольных шламов.

Таблица 1

Технический анализ исходных угольных шламов

Наименование показателя	Шлам угля марки К	Шлам угля марки Г
Влага аналитическая, W^a , %	1,44	1,35
Зольность, A^d , %	34,5	38,0
Высшая теплота сгорания, Q_s^r , кДж/кг	35500	34250
Выход летучих веществ, V^{daf} , %	27,85	40,85

Сущность процессов переработки угольных шламов заключалась в их сгущении с последующим обогащением методом 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 экспериментальной установке гравитационного сгущения, представленной на рис. 1.

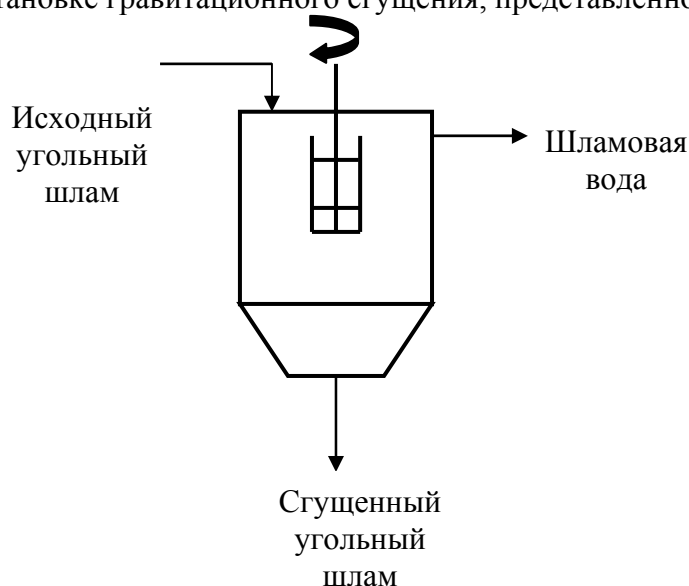


Рис. 1. Принципиальная схема установки сгущения

Изначально угольные шламы представляли собой водные суспензии с концентрацией твердой фазы приблизительно 100-150 г/л. Поэтому первоначальным этапом подготовки (перед обогащением) угольных шламов к использованию в технологии коксования являлось их сгущение. Полученная водно-угольная суспензия имела 56–60 мас.% твердой фазы, т.е. с концентрацией около 600 г/л, и далее подвергалась обогащению по методу масляной агломерации.

Сгущенный угольный шлам направлялся на установку обогащения, по своей работе основанной на методе масляной агломерации, для получения глубоко обогащенных угольных концентратов (рис.2).

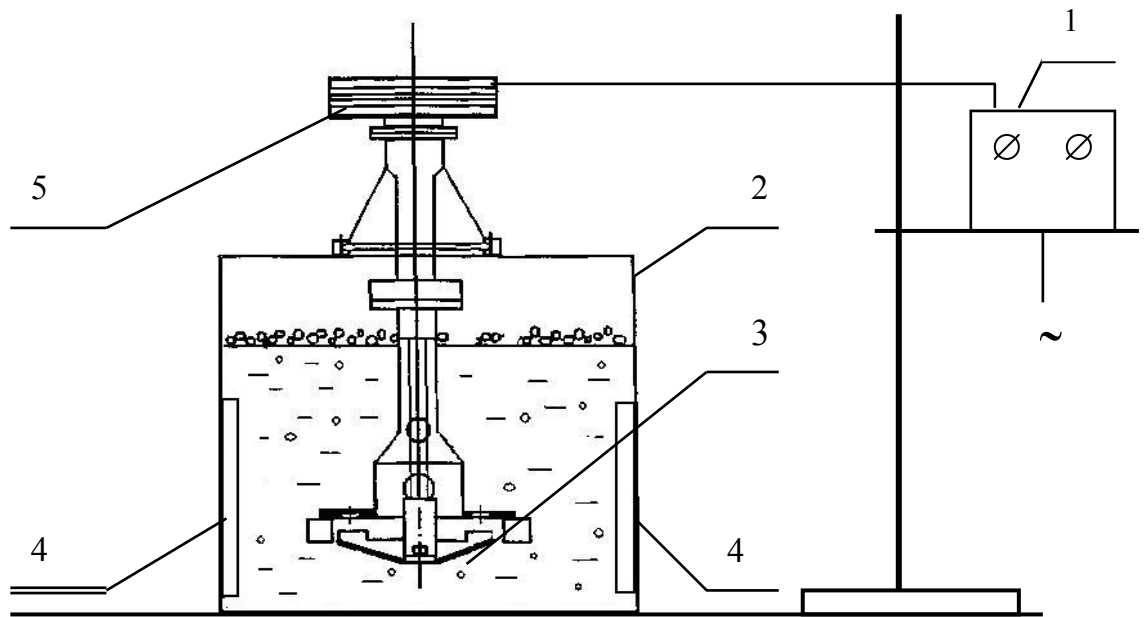


Рис. 2. Принципиальная схема установки обогащения методом масляной агломерации
 1 – пульт управления; 2 – емкость; 3 – мешалка;
 4 – преградители для разрушения воронки; 5 – двигатель

В результате выполненных исследований по обогащению было установлено, что оптимальным связующим реагентом из использованных в данной работе (отработанное машинное масло, поглотительное масло, газойль) является отработанное машинное масло с эксгаустеров коксохимических производств (табл.2.).

Расход связующего был определен потребностью для формирования агломерированного концентрата с минимально возможной зольностью и зависел от зольности исходного угольного шлама.

Таблица 2

Обогащение угольного шлама марки К и Г различными реагентами

Название реагента	A^d , %	W^a , %	V^{daf} , %	Q_s^r , ккал/кг
Отработанное машинное масло	5,4-9,0	8,5-10,5	25-28	8150-8600
Поглотительное масло	8,0-10,0	16,8-17,5	35,0-39,0	7650-7850
Газойль	6,5-7,5	16,2-18,0	35,5-37,5	7900-8050

Обогащенные с помощью этого реагента угольные шламы имели наименьшую по сравнению с другими реагентами зольность (A^d), хороший выход концентрата (82-84 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.

В табл.3. представлены данные экспериментов обогащения угольных шламов (углей марок К и Г).

Таблица 3

Данные экспериментов обогащения угольных шламов

Наименование продукта	A^d , мас.%		Выход продукта, мас.%		Период опыта, мин	
	К	Г	К	Г	К	Г
Концентрат	5,4	9,0	84	82	24	28

Для коксования зольность (A^d) исходного угля согласно технологическим регламентам не должна превышать 10 мас.%. Увеличение зольности приводит к получению некачественного кокса и отрицательно влияет на технологию коксования в целом.

Из данных приведенных в табл.3. видно: зольность полученных концентратов не превышает 10 мас.%, что говорит о приемлемости полученных угольных концентратов для технологии коксования и энергетики; высокий выход продукта и более низкая зольность концентратов обусловлены полнотой разделения органической и минеральной частей угольных шламов в процессе обогащения масляной агломерации.

Весьма важным было проследить зависимости распределения зольности по фракциям исходного угля и концентрата, перераспределения общей серы через зольность в исходных угольных шламах и концентратах, т.к. она является нежелательной примесью при переработке углей.

При обогащении угольных шламов марок К, Г и их крупности (-1,6 мм; -0,4 мм; -1,0 мм) при расходе связующего реагента (отработанного машинного масла) 15% от массы исходного угля в процессе масляной агломерации были получены низзолные углемасляные концентраты с выходом 82-84 мас.%.

Зависимость зольности и сернистости исходных углей (марок К и Г) от среднего размера частиц по фракциям представлены в табл.4.

Таблица 4

Зависимость зольности и сернистости исходных угольных шламов (марок К, Г) от среднего размера частиц по фракциям

Средний диаметр частиц по фракциям, мм	Зольность (A^d), мас.%		Содержание серы ($S_{общ.}$), мас.%	
	К	Г	К	Г
0,160	38,0	43,0	0,50	0,55
0,4	32,0	35,0	0,45	0,50
1,0	34,0	37,0	0,40	0,46

Зависимость зольности и сернистости концентрата от среднего размера частиц по фракциям представлены в табл.5.

Таблица 5

Зависимость зольности и сернистости концентрата от среднего размера частиц по фракциям

Средний диаметр частиц по фракциям, мм	Зольность (A^d), мас.%		Содержание серы ($S_{общ.}$), мас.%	
	К	Г	К	Г
0,160	7,0	10,0	0,3	0,35
0,4	5,4	9,0	0,25	0,3
1,0	6,5	9,5	0,22	0,25

Результаты анализа показали, что промежуточные фракции в угольных шламах обладают наименьшей зольностью и сернистостью. Указанная зависимость сохраняется и в концентратах после обогащения. Данная закономерность распределения минеральной части угля по фракциям 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 фракций, переходящих в тонкие.

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

Снижение общего содержания серы объясняется тем, что сера, содержащаяся в угле, находится в виде пирита (FeS_2), 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.

Для выполнения основных исследований и возможности получения приемлемого концентрата для коксования из отходов обогащения углей коксующихся марок, был выбран угольный шлам марки К с ЦОФ «Березовская» (г. Березовский).

Требуемые качественные показатели шихты для коксования и полученного угольного концентрата отражены в табл.6.

Таблица 6

Качественные показатели шихты и угольного концентрата

Наименование	Обозначение	Требования к показателям шихты по технологическому регламенту	Показатели обогащенного угольного концентрата угля марки К
Толщина пластического слоя, мм	У	не менее 14	14
Пластометрическая усадка, мм	Х	не менее 30	33
Выход летучих веществ, мас. %	V^{daf}	25-28	28,0
Зольность, мас. %	A^d	не более 9,2	5,4
Сера общая, мас.%	$S_{общ.}$	не более 0,5	0,25
Влага в рабочем состоянии, мас.%	W_t^r	8-10	10,5
Содержание классов 0-3 мм (помол), мас.%		не менее 74	98

Определение индекса свободного вспучивания выполняли по ГОСТ 30313-95.

Индекс свободного вспучивания равен 5 единицам, показывающий, что полученный угольный концентрат пригоден для технологии коксования.

Полученный концентрат из угольного шлама угля марки К, отвечающий требованиям технологических регламентов производства кокса, необходимо исследовать на возможность применения его в технологии коксования.

Наиболее точную информацию о пригодности углемасляного концентрата в технологии коксования можно получить, приготовив из него или при помощи него прочный кокс.

Коксование угольного концентрата осуществлялось путем применения ГОСТированной методики – технического анализа углей. Согласно методике, при определении выхода летучих веществ, образуется коксовый королек, по свойствам которого можно сделать вывод о качестве кокса.

Для определения прочности королька применялась методика определения механической прочности гранул. Анализ осуществлялся на чашечных весах. На одну чашку помещались гранулы, на другую гири. Надавливали на гранулу какой либо пластиной до ее растрескивания. По показаниям стрелки весов замеряли нагрузку на гранулу и делили ее на поперечное сечение гранулы. Это являлось прочностью гранул на раздавливание в статических условиях. Расчет прочности ведется по формуле:

$$P = F \times g / S, [H/cm^2] \quad (1)$$

где F – показания весов, кг;

g – ускорение свободного падения, $\approx 9,8 \text{ м/с}^2$

S – площадь сечения гранулы, cm^2

$$\text{Для сферических гранул: } S = \pi \times r^2, \quad (2)$$

где r – радиус гранулы, см.

В табл.7. приведены данные испытаний на прочность коксовых корольков из обогащенного угольного концентрата и его смесей согласно состава производственных и аварийных шихт на коксохимических заводах. Угли марок Г и Ж соответствовали требованиям к углям идущим на коксование.

Данные испытания на прочность в статических условиях коксовых королек

Наименование королька	Прочность на раздавливание в статических условиях, Н/см ²
Уголь марки К ($A^d = 10$ мас.%) для сравнения	25,0
Обогащенный угольный концентрат (ОУК)	28,0
Смесь ОУК(75мас.%) + уголь марки Ж(25 мас.%)	21,2
Смесь ОУК(50мас.%) + уголь марки Ж(50 мас.%)	22,0
Смесь ОУК(50 мас.%) + уголь марки Г(50 мас.%)	6,8
Смесь ОУК(25 мас.%) + уголь марки Г(75 мас.%)	5,5
Смесь ОУК(50 мас.%) + уголь марки Г(25 мас.%) + уголь марки Ж(25 мас.%)	50,1
Смесь ОУК(80 мас.%) + уголь марки Г(10 мас.%) + уголь марки Ж(10 мас.%)	36,6

Максимальной прочностью в смеси обладал корольек ОУК + Г + Ж с соотношением ОУК = 50 мас.%, Г = 25 мас.% и Ж = 25 мас.%. Полученные данные показывают эффективность применения угольного концентрата для процесса коксования и возможность применения масляной агломерации с целью получения ценного коксохимического сырья хорошего качества и соответственно получения качественного кокса.

По результатам исследований в данном направлении оформлена авторская заявка на патент.

В третьей главе 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 отработанным машинным маслом, время необходимое на проведение процесса масляной агломерации, которые являются исходными данными для расчета и выбора технологического оборудования и управления технологическими параметрами.

В основу построения математической модели процесса было положено представление агломерата масло-уголь в виде совокупности угольных частиц, содержащихся в капле масла (рис.3.).

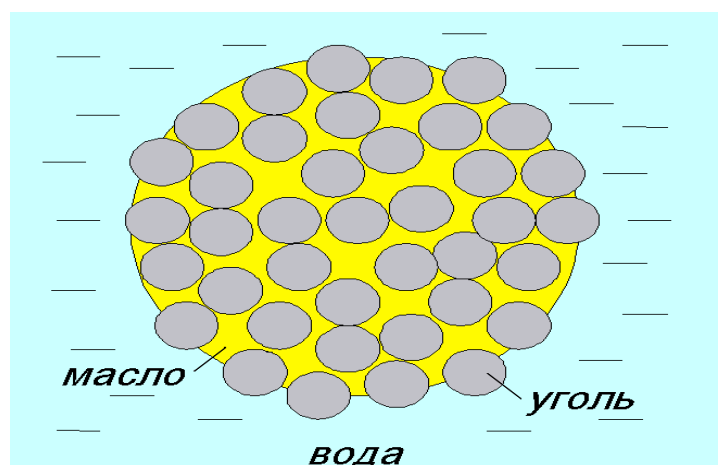


Рис.3. Схематичное представление агломерата масло-уголь

Будем считать, что показанный на рис.3. масло-угольный агломерат также как и частицы угля имеет сферическую форму. Тогда любую из угольных частиц, расположенных на границе этого агломерата, можно считать контактирующей с частицей масла размером с весь масло-угольный агломерат (рис.4.). Влиянием друг на друга угольных частиц, входящих в состав агломерата, пренебрегаем.

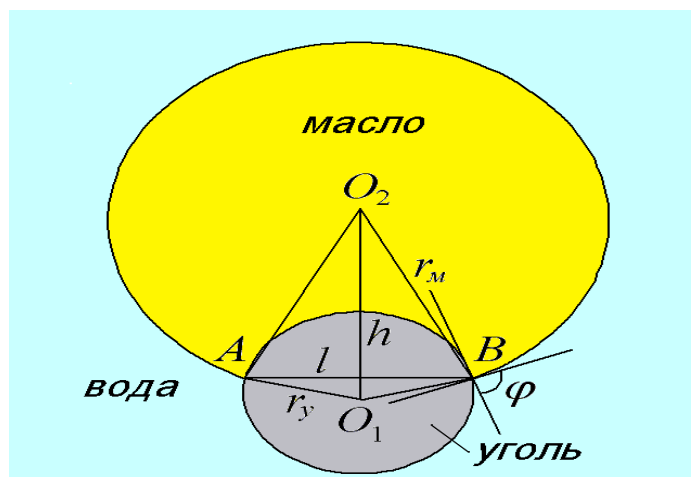


Рис.4. Система угольная частица-капля масла.

Положение угольной частицы при контакте с каплей масла характеризуется расстоянием $h=O_1O_2$ между центрами сфер, которое в свою очередь определяется краевым углом смачивания φ для системы уголь–масло–вода. Угол φ представляет собой угол между касательными к границам раздела фаз в точке B контакта трех фаз. Значение угла φ зависит от степени смачивания поверхности угольной частицы маслом. В зависимости от смачивания при соприкосновении частиц угля с маслом могут получаться разные типы соединений. В случае низкосольных углей, обладающих хорошей смачиваемостью маслом (рис.5, а), определяемой большим углом смачиваемости φ , смоченный периметр, равный длине πl , довольно велик и сила поверхностного натяжения, удерживающая частицу, будет больше веса этой частицы:

$$\pi l \sigma > \frac{4}{3} \pi r_y^3 (\rho_y - \rho_g) g \quad (3)$$

Здесь ρ_y, ρ_g – плотности частицы угля и воды, соответственно, кг/м³.

По этим причинам, образовавшийся агломерат (угольная частица–капля масла) не разрывается, и частица входит в состав масло–угольного агломерата.

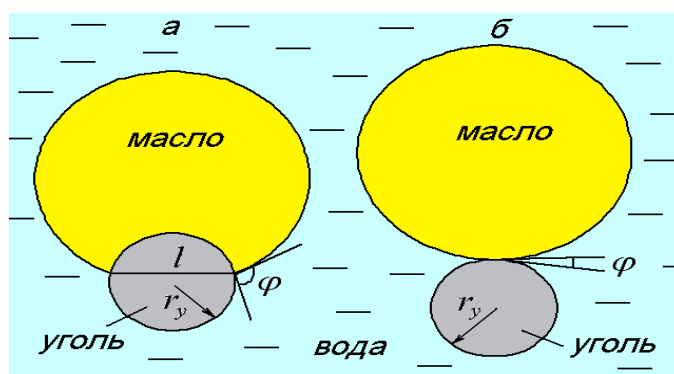


Рис.5. Различные типы соединений частиц угля с маслом:
а – хорошая смачиваемость поверхности угля маслом;
б – плохая смачиваемость поверхности угля маслом.

В случае частиц высокой зольности, поверхность которых обладает плохой смачиваемостью маслом (рис.5, б), имеет место малый угол смачивания φ и очень малый периметр соприкосновения частицы с маслом. Поэтому сила поверхностного натяжения будет меньше веса частицы и образовавшийся агрегат (частица–масло) будет разорван. Такие частицы не будут присоединяться к масло–угольному агломерату, а осядут на дно аппарата.

Смоченный периметр, как и расстояние h между центрами частиц, целиком определяется значением угла φ . Расстояние h можно найти из треугольника O_1O_2B . Угол между радиусами r_y и r_m в этом треугольнике равен $180^\circ - \varphi$. Тогда:

$$h^2 = r_y^2 + r_m^2 - 2r_y r_m \cos(180^\circ - \varphi) = r_y^2 + r_m^2 + 2r_y r_m \cos \varphi \quad (4)$$

Для нахождения отрезка $AB=l$, являющегося диаметром смоченного периметра, найдем площадь треугольника O_1O_2B :

$$S = \frac{1}{2} r_y r_m \sin(180^\circ - \varphi) = \frac{1}{2} r_y r_m \sin \varphi \quad (5)$$

Тогда отрезок $l/2$, представляющий собой высоту в рассматриваемом треугольнике, равен:

$$\frac{l}{2} = \frac{2S}{h} = \frac{r_y r_m \sin \varphi}{\sqrt{r_y^2 + r_m^2 + 2r_y r_m \cos \varphi}} \quad (6)$$

Откуда:
$$l = \frac{2r_y r_m \sin \varphi}{\sqrt{r_y^2 + r_m^2 + 2r_y r_m \cos \varphi}} \quad (7)$$

Полученное уравнение (3.2.5.) определяет зависимость смоченного периметра πl от краевого угла смачивания φ .

Если размер частицы угля значительно меньше размера частицы масла ($r_y \ll r_m$), формула (3.5.) принимает вид:

$$l = 2r_y \sin \varphi \quad (8)$$

Эта зависимость соответствует случаю, когда кривизной поверхности масла можно пренебречь (рис.6).

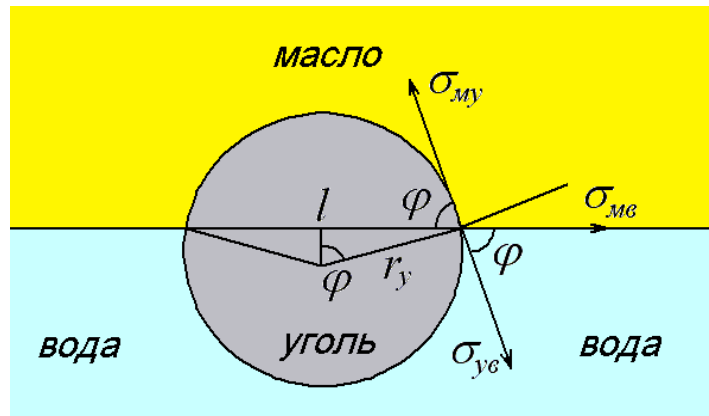


Рис.6. Система частица угля - частица масла

Случай, когда размеры частицы масла значительно больше размеров угольной частицы. Поскольку под частицей масла мы подразумеваем масло-угольный агломерат, размеры которого значительно превышают размеры отдельной частицы угля, в дальнейшем мы будем пользоваться уравнением (7).

Краевой угол φ находится из условия равновесия сил поверхностного натяжения, приложенных к границе раздела фаз масло-вода у поверхности угольной частицы (рис.5):

$$\sigma_{\mu y} = \sigma_{y v} + \sigma_{m v} \cos \varphi, \quad (9)$$

где $\sigma_{\mu y}$, $\sigma_{y v}$, $\sigma_{m v}$ – поверхностные натяжения на границах масло-уголь, вода-уголь, вода-масло, соответственно, Н/м.

Тогда:

$$\varphi = \arccos\left(\frac{\sigma_{.му} - \sigma_{yг}}{\sigma_{.мв}}\right) \quad (10)$$

Кинетическую модель процесса агломерации будем строить на основе следующих представлений.

Скорость роста масло–угольного агломерата тем выше, чем чаще свободные угольные частицы сталкиваются с этим агломератом. Число столкновений N , происходящих в единицу времени в единице объема смеси, прямо пропорционально объему, занимаемому масло–угольным агломератом и количеству свободных угольных частиц, содержащихся в единице объема смеси:

$$N = kV_{az} C_{yг}, \quad 1/(м^3 \text{ с}) \quad (11)$$

Здесь V_{az} - объем масло-угольного агломерата, приходящийся на единицу объема смеси (удельный объем агломерата), $м^3/м^3$;

$C_{yг}$ - число свободных угольных частиц, содержащихся в единице объема смеси (концентрация частиц), $1/м^3$;

k – коэффициент пропорциональности, зависящий от скорости перемешивания, вязкости среды и других факторов, $1/с$.

Частицы, поверхность которых хорошо смачивается маслом, при столкновении с агломератом прилипают к нему, обуславливая тем самым его рост, остальные частицы, хотя и сталкиваются с агломератом, но вследствие плохой смачиваемости маслом не прилипают к нему, а осаждаются на дно аппарата. Тогда скорость прироста объема масло-угольного агломерата будет пропорциональна среднему объему \bar{V}_1 частиц, присоединившихся при столкновении к агломерату, тогда как скорость роста объема осадка будет пропорциональна среднему объему \bar{V}_2 частиц, не присоединившихся при столкновении к агломерату:

$$\frac{dV_{az}}{dt} = N\bar{V}_1, \quad \frac{dV_{oc}}{dt} = N\bar{V}_2 \quad (12)$$

Здесь V_{oc} - удельный объем осадка, $м^3/м^3$; t - время, с.

Согласно условию (1), для удержания частицы угля при ее контакте с маслом необходимо, чтобы сила сцепления, удерживающая частицу, была больше веса частицы. Так как обе эти силы являются функциями размера частицы, то существует некоторое значение r^* радиуса частицы, при котором наступает равенство данных сил (см. рис.7).

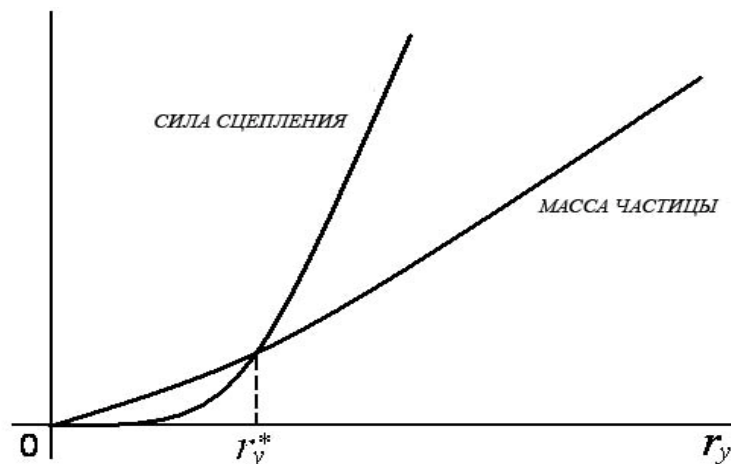


Рис.7. Зависимость сил, действующих на частицу угля при ее контакте с маслом, от размера частицы

Для частиц с радиусом $r_y < r_y^*$ условие (1) не выполняется и они оседают на дно. Для частиц с радиусом $r_y > r_y^*$ это условие выполняется, следовательно, происходит их сцепление с масло–угольным агломератом.

Средние объемы \bar{V}_1 и \bar{V}_2 двух данных классов частиц можно рассчитать по формулам:

$$\bar{V}_1 = \int_{r_y^*}^{r_y^{\max}} \psi(r) Y(r) dr \quad \bar{V}_2 = \int_0^{r_y^*} \psi(r) Y(r) dr \quad (13)$$

Здесь $\psi(r)$ - плотность распределения частиц по размерам;

$V(r) = \frac{4}{3} \pi r^3$ - объем частицы, м³; r_y^{\max} - максимальный радиус частиц, м.

Скорость убывания концентрации свободных частиц во времени будет равна числу столкновений в единицу времени:

$$\frac{dC_{y2}}{dt} = -N \quad (14)$$

Итак, математическая модель процесса агломерации в окончательном виде запишется следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dV_{az}}{dt} = kV_{az} C_{y2} \frac{4}{3} \pi \int_{r_y^*}^{r_y^{\max}} \psi(r) r^3 dr \\ \frac{dV_{oc}}{dt} = kV_{az} C_{y2} \frac{4}{3} \pi \int_0^{r_y^*} \psi(r) r^3 dr \\ \frac{dC_{y2}}{dt} = -kV_{az} C_{y2} \end{array} \right. \quad (15)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dV_{az}}{dt} = kV_{az} C_{y2} \frac{4}{3} \pi \int_{r_y^*}^{r_y^{\max}} \psi(r) r^3 dr \\ \frac{dV_{oc}}{dt} = kV_{az} C_{y2} \frac{4}{3} \pi \int_0^{r_y^*} \psi(r) r^3 dr \\ \frac{dC_{y2}}{dt} = -kV_{az} C_{y2} \end{array} \right. \quad (16)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dV_{az}}{dt} = kV_{az} C_{y2} \frac{4}{3} \pi \int_{r_y^*}^{r_y^{\max}} \psi(r) r^3 dr \\ \frac{dV_{oc}}{dt} = kV_{az} C_{y2} \frac{4}{3} \pi \int_0^{r_y^*} \psi(r) r^3 dr \\ \frac{dC_{y2}}{dt} = -kV_{az} C_{y2} \end{array} \right. \quad (17)$$

Начальные условия: $t = 0$, $V_{az} = V_{масл}$, $V_{oc} = 0$, $C_{y2} = C_{y20}$.

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

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

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;

\bar{V} – средний объем угольных частиц в исходном шламе, $\bar{V} = \int_0^{r_y^{\max}} \psi(r) V(r) dr$.

Расчеты по модели проводились для различных исходных шламов. Результаты расчетов для шлама марки К показаны на рис.8–16. Расчеты проводились при следующих значениях параметров: $v_{масл} = 30$ мл; $v_{вод} = 850$ мл; $m_{y20} = 200$ г; $\rho_{y2} = 1400$ кг/м³; $\rho_o = 1200$ кг/м²; $\rho_3 = 2200$ кг/м³; $k = 0.03$ 1/с; $\rho_e = 1000$ кг/м³. Система дифференциальных уравнений решалась численно методом Рунге-Кутты 4-го порядка.

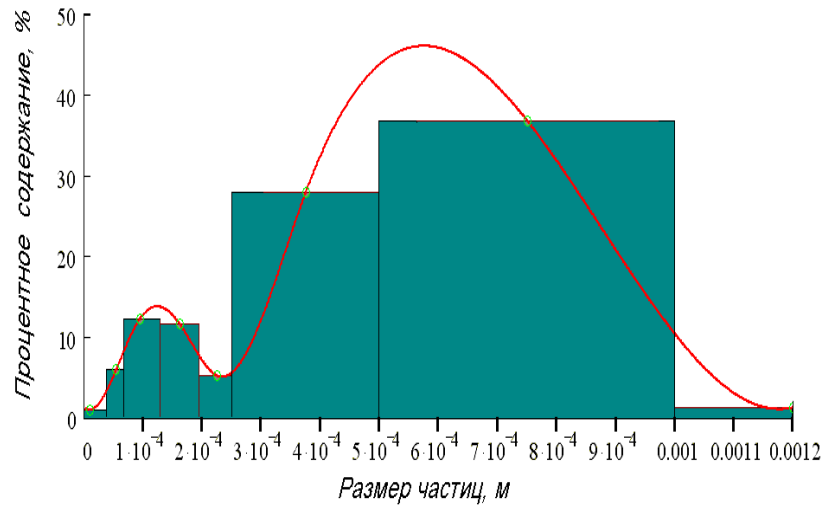


Рис.8. Гранулометрический состав исходного шлама марки К

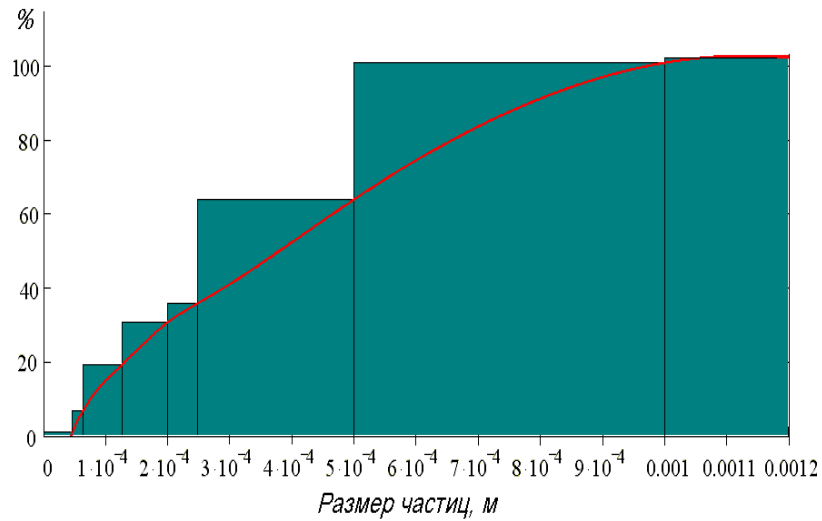


Рис.9. Интегральная функция распределения частиц по размерам для шлама марки К

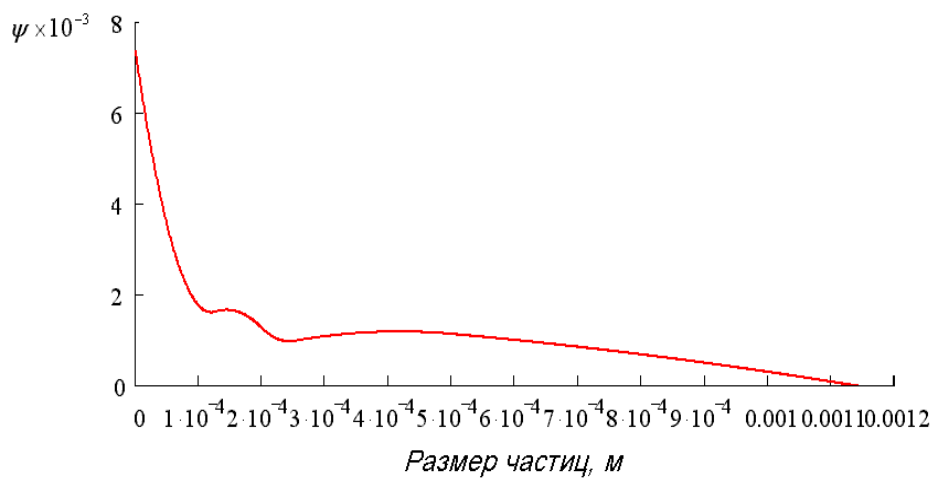


Рис.10. Дифференциальная функция распределения (плотность распределения) частиц по размерам для шлама марки К

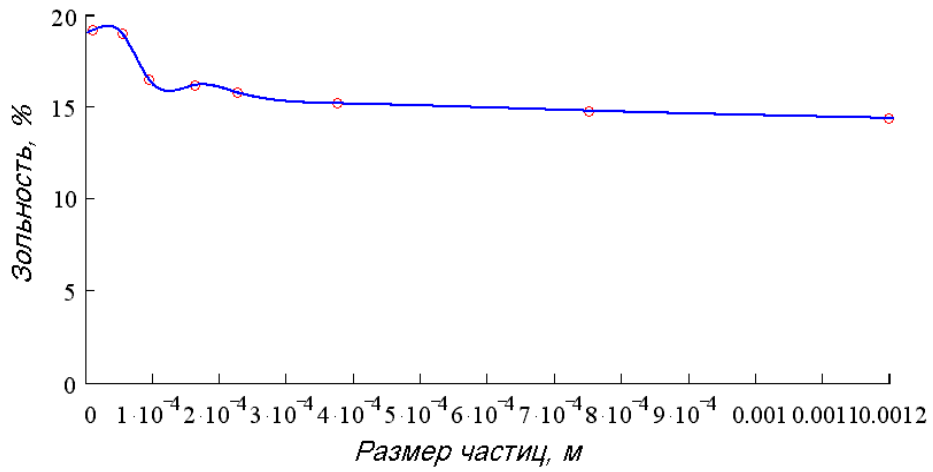


Рис.11. Зависимость зольности от размера частиц для шлама марки К

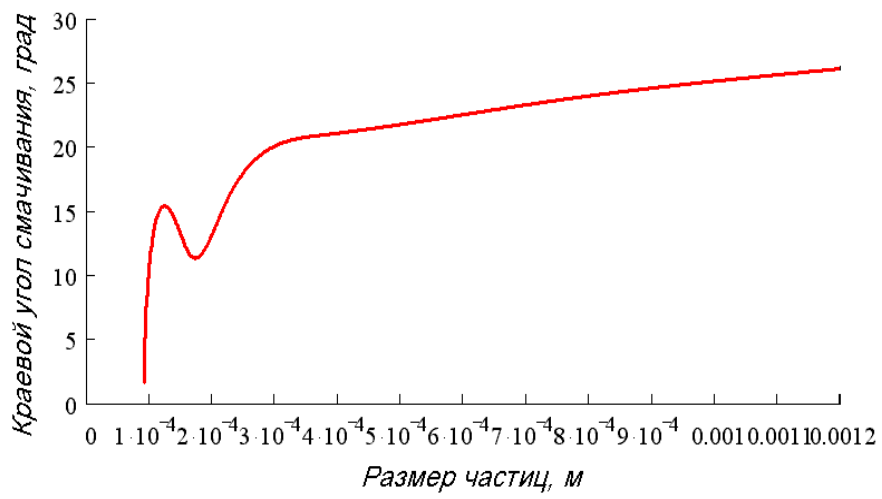


Рис.12. Краевой угол смачивания как функция размера частиц для шлама марки К

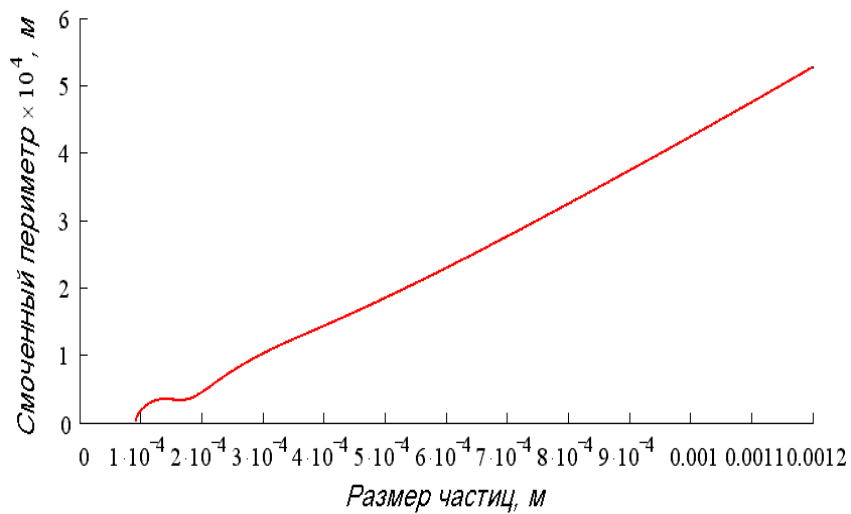


Рис.13. Смоченный периметр как функция размера частиц для шлама марки К

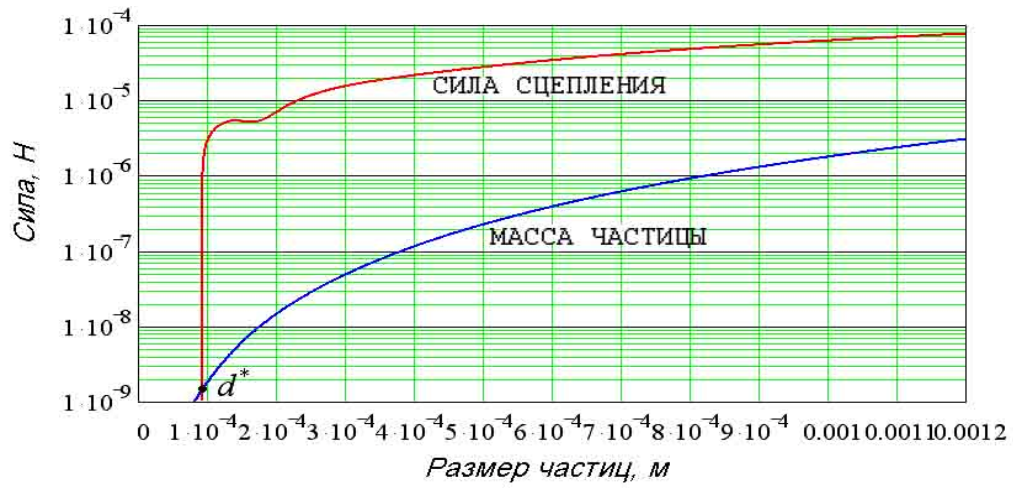


Рис.14. Силы, действующие на частицы при их контакте с маслом (шлам марки К)

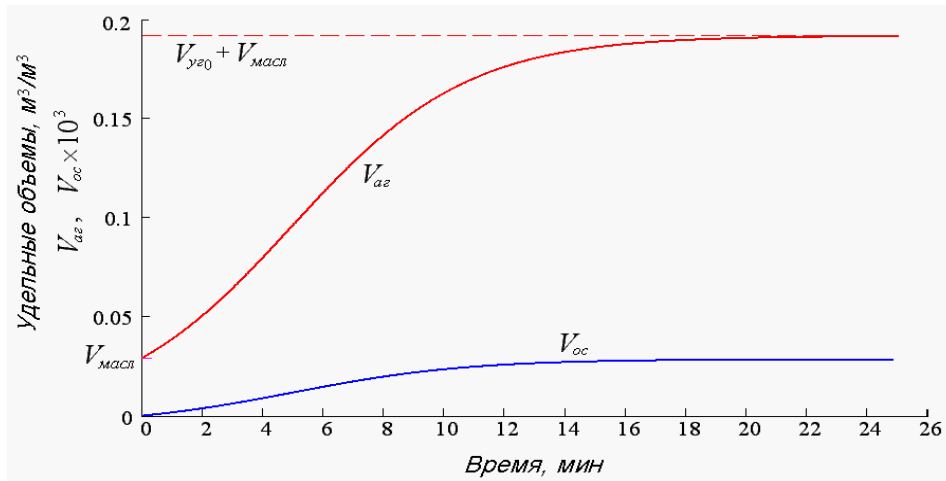


Рис.15. Протекание процесса масляной агломерации во времени (шлам марки К)

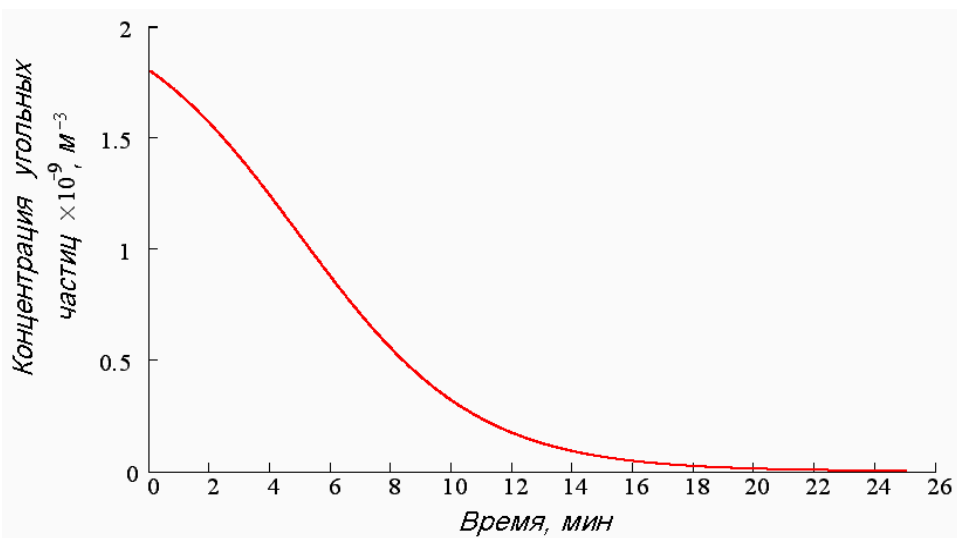


Рис.16. Изменение во времени концентрации свободных угольных частиц (шлам марки К)

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%.

На рис.17 представлен алгоритм функционирования математической модели процесса обогащения угольных шламов методом масляной агломерации.



Рис.17. Алгоритм функционирования математической модели

В четвертой главе представлен технологический процесс стабилизационной обработки шламовых вод электрическим полем.

Для выявления эффективности стабилизационной обработки очищенной технической воды шламовых вод электрическим полем был проведен ряд экспериментов. Эксперименты проводились на исходной шламовой воде, имеющей следующие характеристики: рН=8,12; жесткость 3,44 ммоль/дм³; взвешенные вещества 80,1 мг/дм³; ХПК=19,38 мгО₂/дм³ и др.

Обработка шламовой воды электрическим полем осуществлялась в герметичной ячейке, в которой встроены металлический катод, графитовый анод и штуцера для входа и выхода воды (рис.18). На катод и анод подавался электрический ток от источника постоянного тока. Таким образом, между анодом и катодом создавалось постоянное электрическое поле.

Исследуемая шламовая вода, проходя между анодом и катодом, подвергалась действию электрического поля, в результате чего частицы накипеобразователей, присутствующие в воде, приобретали положительный заряд, перемещались к металлическому катоду и осаждались на его поверхности в виде слоя накипи.

Количество накипи, выделившейся на поверхности нагревательного элемента, определялось гравиметрическим методом.

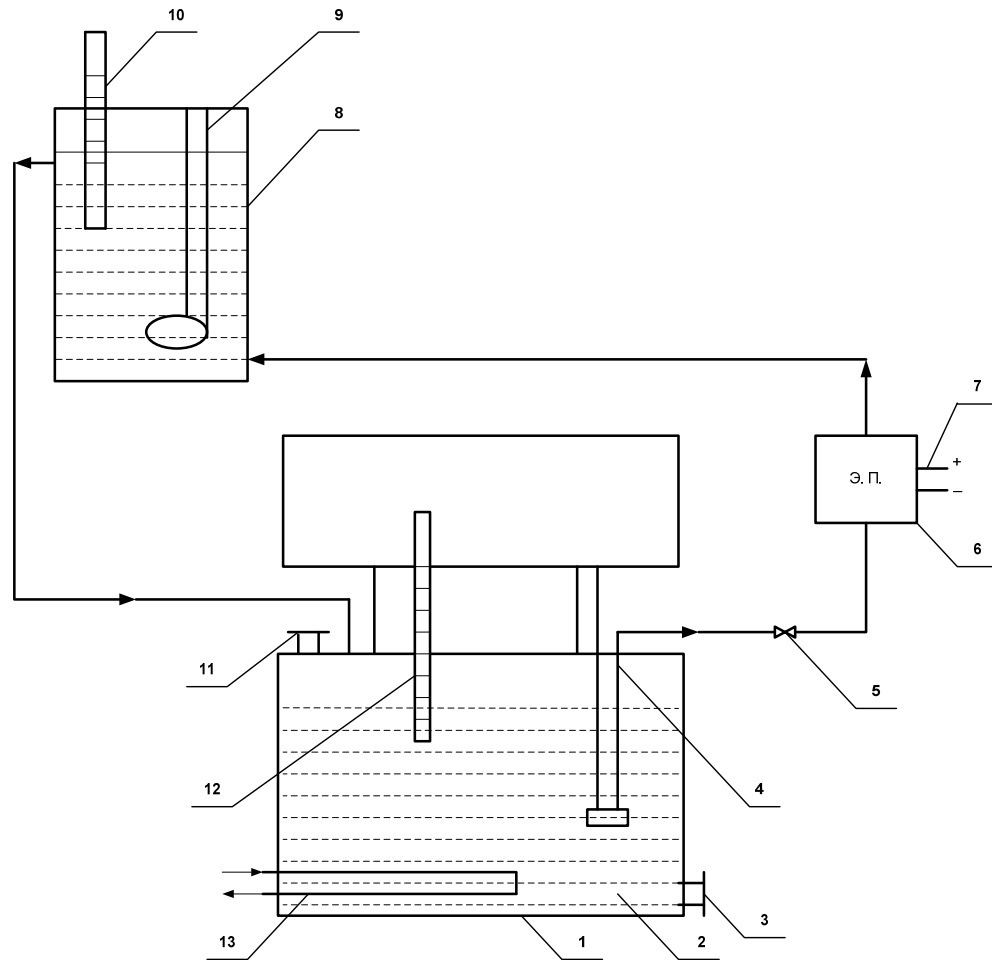


Рис.18. Схема лабораторной установки стабилизационной обработки шламовой воды электрическим полем:

1 – термостат; 2 – исследуемая вода; 3,11 – штуцера для подачи и отвода воды соответственно; 4 – насос; 5 – вентиль; 6 – аппарат для обработки шламовой воды электрическим полем; 7 – источник постоянного тока; 8 – нагревательная ячейка; 9 – нагревательный элемент; 10,12 – термометры; 13 – U-образная трубка для охлаждающей воды

Обработка шламовой воды электрическим полем осуществлялась в цилиндрической ячейке с соотношением площадей поверхностей катода и анода равном 2:1. Плотности катодного и анодного токов варьировались от 3,5 до 14 А/м² и от 7 до 28 А/м² соответственно.

Эффективность защиты нагревательного элемента от накипи при обработке шламовой воды электрическим полем определялась по формуле:

$$E = \frac{m_H - m_O}{m_H} \cdot 100 \%, \quad (15)$$

где m_H – масса накипи, отложившейся на нагревательном элементе в шламовой воде, не обработанной электрическим полем; m_O – масса накипи, отложившейся на нагревательном элементе в шламовой воде, обработанной электрическим полем.

Исследования проводились в замкнутом режиме работы установки, т.е. без подпитки системы свежей шламовой водой. Обработка шламовой воды электрическим полем осуществлялась при разных значениях плотностей тока на катодах и анодах. Для того, чтобы возможно было узнать противонакипный эффект обработки шламовой воды электрическим полем сначала был проведен контрольный опыт, в ходе которого определялась динамика отложения накипи на нагревательном элементе в условиях отсутствия электрического поля. Эксперименты проводились на шламовой воде ОАО ЦОФ «Березовская». Условия проведения экспериментов представлены в табл.8.

Таблица 8

Условия проведения экспериментов

№ п/п	Наименование	Единицы измерения	Значение параметров
1	Объем воды в установке	$\text{м}^3 \cdot 10^{-3}$	5,1
2	Скорость воды, пропускаемой через нагревательный элемент	м/с	0,3
3	Плотность катодного тока	А/м^2	3,5–14
4	Плотность анодного тока	А/м^2	7–28

Для выявления эффективности стабилизационной обработки очищенной технической воды шламовых вод электрическим полем был проведен ряд экспериментов. Эксперименты проводились на исходной шламовой воде, имеющей следующие характеристики: рН=8,12; жесткость 3,44 ммоль/дм³; взвешенные вещества 80, 1 мг/дм³; ХПК=19,38 мгО₂/дм³ и др. Вода подвергалась обработке при различных значениях плотностей тока. Полученные значения противонакипного эффекта обработки воды электрическим полем представлены в табл. 9.

Таблица 9

Противонакипные эффекты обработки очищенных шламовых вод электрическим полем

№ п/п	Плотность электрического тока, А/м^2		Противонакипный эффект, %
	на аноде	на катоде	
1	7	3,5	44
2	14	7	59
3	28	14	70

Из табл.9. видно, что при повышении плотности тока на аноде и катоде происходит увеличение противонакипного эффекта обработки технической воды электрическим полем. При этом, достигаемый противонакипный эффект, позволяет обеспечить надежную защищенность водогрейного оборудования от накипи.

Рассмотренные способы обработки шламовых вод позволяют вернуть их в технологический цикл производства. Кроме того, существует возможность использовать очищенные шламовые воды для обеспечения предприятий угольной отрасли теплом и горячей водой.

Пятая глава содержит рекомендуемую технологическую схему утилизации отходов предприятий угольной отрасли Кузбасса.

Из угольных шламов в зависимости от марки исходного угля можно получать следующие продукты: 1) из органической части – концентрат для сжигания (виды котельного топлива), кокс, полукокс, сорбенты и т.д.; 2) из минеральной части – редкие рассеянные элементы, магнетит, строительные материалы и т.д. Отделенную от шламов воду можно вернуть в производственный цикл обратно.

Предлагается следующая принципиальная технологическая схема утилизации угольных шламов (рис.19.).

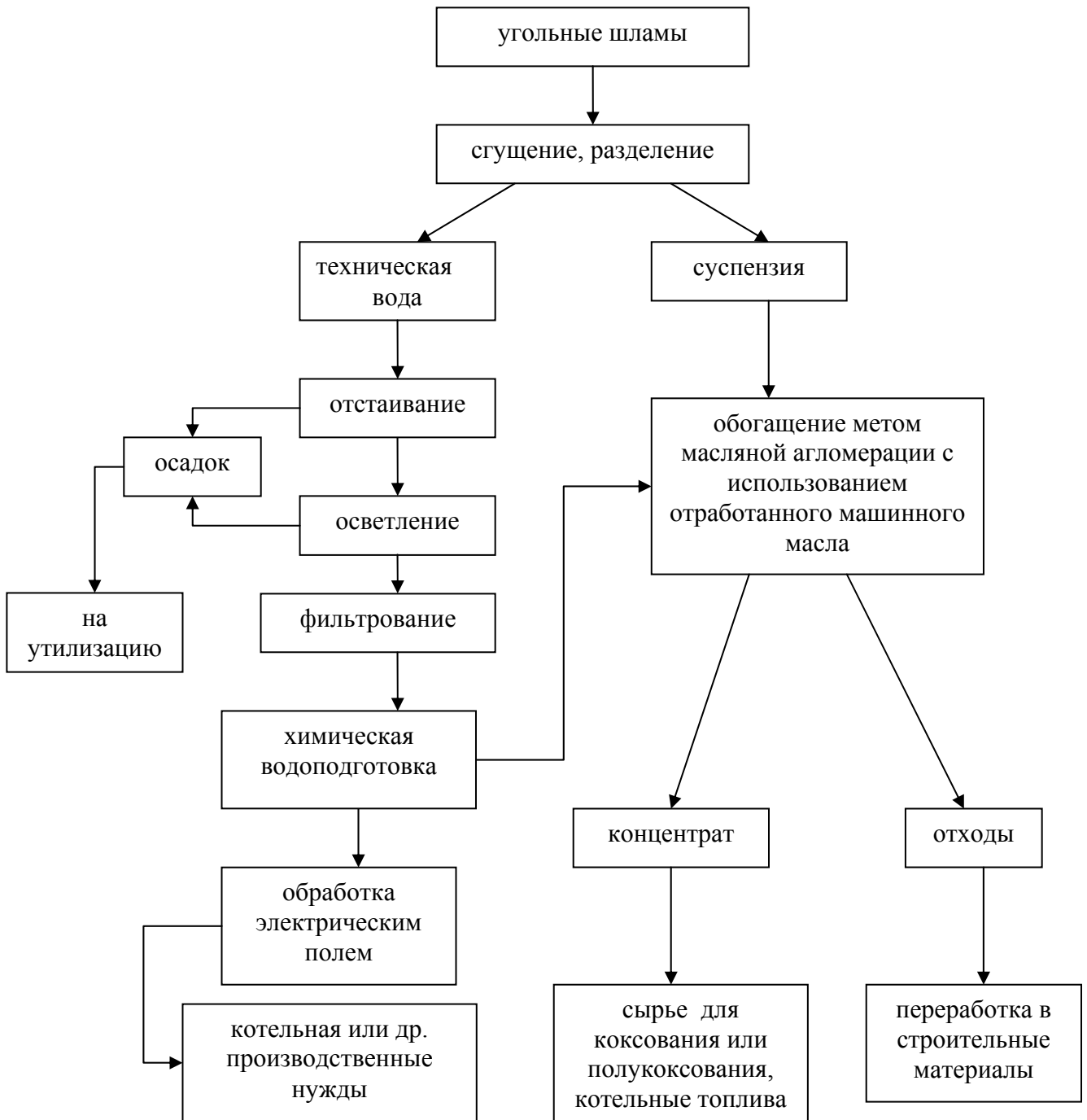


Рис.19. Принципиальная технологическая схема процесса утилизации угольных шламов

Согласно предлагаемой схеме – первоначальным этапом утилизации угольных шламов является отделение угольной составляющей от жидкой фазы путем сгущения в поле центробежных сил. В результате получают два полупродукта – сгущенный угольный шлам, представляющий собой суспензию с содержанием твердой фазы 60-75 мас.%, и техническая вода.

Отделенный угольный шлам перерабатывается в зависимости от дальнейшего применения (ВУТ, сырье для коксования, полукоксования, твердые энергетические топлива и т.д.). При необходимости его можно обогатить методом масляной агломерации, так как крупность частиц угольного шлама (менее 500 мкм) не позволяет это сделать другими методами. Хвосты обогащения могут использоваться в технологиях извлечения ценных элементов, строительных материалов и т.п.

Техническая вода проходит стадии отстаивания, отделения от остатков твердой фазы флотацией и очищения химическими методами. После этого в воде устанавливается определенная концентрация веществ органического происхождения – флотационных реагентов и флокулянтов.

Многочисленная циркуляция технической воды и ее контактирование с углем приводят к поглощению твердой фазой избытка флокулянтов и флотореагентов. Таким образом, происходит очищение технической воды от флокулянтов и флотореагентов. Глубокая очистка оборотной воды от флокулянтов и флотореагентов может производиться сорбционным методом с помощью активного угля.

Кроме взвешенных нерастворимых веществ в оборотных водах угольных предприятий велико содержание растворимых веществ. Снизить содержание растворимых веществ можно методами химической или физико-химической водоподготовки. Осадок, выделяемый на различных стадиях водоподготовки, также можно использовать в технологиях извлечения ценных элементов и строительных материалов.

Воду, очищенную от нерастворимых, растворимых солей и флотореагентов, согласно данной схеме, можно использовать в котельных установках или для других производственных нужд.

В результате промышленной реализации этой или подобной этой технологических схем утилизации угольных шламов угледобывающих и углеперерабатывающих предприятий, будут найдены и внедрены новые направления применения технологий обогащения сырья и угольной продукции из которых могут быть получены не только ценные угольные концентраты, но и извлечены редкие и ценные элементы, значительно превосходящие по стоимости добываемые угли. Соответственно – повысится конкурентоспособность угольной продукции на рынке сбыта.

В диссертационной работе на основе разработки технологических процессов утилизации угольных шламов содержится решение задачи переработки угольных отходов Кузнецкого бассейна, имеющей существенное значение для рационального использования природных ресурсов, вторичного сырья и улучшения экологической обстановки региона.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Установлена закономерность агломерирования угольных шламов методом масляной агломерации коксующихся марок угля (влияние диаметра частиц агломератов, способность агломератов к росту).

2. Выявлены основные физико-химические закономерности подготовки угольных шламов, а именно:

– промежуточные классы угольных шламов обладают наименьшей зольностью и сернистостью (со средним диаметром частиц по фракциям от 0,160 мм до 1,0 мм, т.е. зольностью от 43 мас.% до 34 мас.% и сернистостью от 0,55 мас.% до 0,40 мас.%);

– в процессе сгущения установлено, что более крупные частицы (от 500 мкм до 250 мкм) способствуют осаждению мелких частиц (от 125 мкм и ниже);

– в процессе технологии масляной агломерации угля происходит снижение содержания общей серы в угольных шламах (с 0,5 до 0,25 мас.%) путем удаления пирита входящего в минеральную часть угля.

3. Разработана математическая модель процесса обогащения угольных шламов методом масляной агломерации, позволяющая прогнозировать время образования углемасляного концентрата с учетом его диаметра с точностью до 96% (что на опыте для среднего диаметра частиц будет составлять 25 мин, а при расчете данных 26 мин)

4. Разработана технология получения из угольных шламов концентратов для коксования, соответствующих требованиям технологического регламента для шихт коксования.

5. Разработана технология очистки шламовой воды с целью возврата ее в оборотный технологический цикл.

6. Разработана технологическая схема утилизации угольных шламов.

7. Разработана технология переработки угольных шламов, позволяющая увеличить выход товарной продукции на 47% и при объеме перерабатываемого шлама 50000 т получить прирост прибыли от выпуска товарной продукции по данной технологии в размере 84612 тыс. руб., а за счет применения отработанного машинного масла в технологии увеличить экономию еще в 1,5-2 раза и исключить платежи за вредное воздействие отработанного машинного масла на окружающую среду.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих публикациях:

1. Солодов Г.А. Направление комплексного использования шламовых вод углеобогатительных фабрик Кузбасса / Г.А. Солодов, Е.В. Жбырь, А.В. Неведров, А.В. Папин // Вест. Кузбасс. гос. технич. ун-та. Кемерово, 2006.- № 3. – С. 110-112.
2. Жбырь Е.В. Технология комплексной переработки шламовых вод повышающая экологическую безопасность предприятий угольной отрасли / Е.В.Жбырь, А.В. Папин, А.В. Неведров // Энергия молодых – экономике России: Труды VII Междунар. науч.-практ. конф. Томск, 2006. – С. 571-572.
3. Солодов Г.А. Комплексная переработка углеродных отходов предприятий угольной отрасли / Г.А.Солодов, А.В. Неведров, А.В. Папин, Е.В. Жбырь // Химия XXI век – новые технологии, новые продукты: Труды IX междунар. науч.-практ. конф. Кемерово, 2006. – С. 290-292.
4. Солодов Г.А. Технология переработки шламовых вод предприятий угольной отрасли / Г.А. Солодов, Е.В. Жбырь, А.В. Папин, А.В. Неведров // Известия Томского политехнич. ун-та. Томск, 2007. – Т. 310, № 1. – С. 139-144.
5. Жбырь Е.В. Комплексная переработка отходов предприятий угольной отрасли / Е.В. Жбырь // Химическое загрязнение среды обитания и проблемы экологии: Сбор. матер. 52-й науч.-практ. конф. Кемерово, 2007. – С. 37-39.
6. Жбырь Е.В. Разработка технологии комплексной переработки шламовых вод, повышающей экологическую безопасность предприятий угольной отрасли / Е.В. Жбырь, А.В. Папин, А.В. Неведров // Проблемы геологии и освоения недр: Труды X Международного симпозиума им. акад. М.А.Усова студ. и молодых ученых. Томск, 2007. – Т. III. – С. 112-113.
7. Солодов Г.А. Технология переработки угольных шламов в зависимости от исходных углей / Г.А. Солодов, А.В. Неведров, А.В. Папин, Е.В. Жбырь // Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности: Труды междунар. научн.-практ. конф. – Кемерово: ИУУ СО РАН, КузГТУ, ННЦ ГП – ИГД им. А.А. Скочинского, ЗАО КВК «Экспо-Сибирь», 2007. – 150 с.
8. Жбырь Е.В. Технология переработки отходов угольных шламов в кокс / Е.В. Жбырь // По результатам 52-й научн.-практ. конф. ГУ КузГТУ. – Кемерово, 2008. – 278 с.
9. Солодов Г.А. Технология переработки отходов угольной отрасли в сырье для коксования и энергетики / Г.А. Солодов, А.В. Папин, А.В. Неведров, Е.В. Жбырь // Химия XXI век: новые технологии, новые продукты: доклады XI междунар. Научн.-практ. конф. ГУ КузГТУ. – Кемерово, 2008. – 350 с.
10. Жбырь Е.В. Направление комплексной переработки шламовых вод предприятий угольной отрасли / Е.В. Жбырь, А.В. Неведров, А.В. Папин // «Уголь». – Москва, 2008. - № 8. – С. 79.
11. Жбырь Е.В. Технич.-экономическое обоснование переработки угольных шламов в сырье для коксования / Е.В. Жбырь, А.В. Папин, А.В. Неведров // «Уголь». Москва, 2008. - № 9. – С. 62.