

ОБОГАЩЕНИЕ ТВЁРДЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ОТХОДОВ МЕТОДОМ МАСЛЯНОЙ АГЛОМЕРАЦИИ

Е.С. Злобина, А.В. Папин, А.Ю. Игнатова

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, Россия,
650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28, e-mail: zlobina94@mail.ru

Аннотация. Работа посвящена разработке технологии переработки тонкодисперсных углеводородных отходов (шламов, угольной и коксовой пыли, отходов переработки автошин и др.). В технологии используется эффективный метод обогащения угольных шламов и других твердых углеводородов (масляная агломерация), который является наиболее оптимальным, так как позволяет получить из отходов ценную химическую и топливную продукцию, новый товарный продукт – высококалорийный низкосольный углемасляной концентрат. Брикетирование концентрата позволяет получать топливо, имеющее низкие показатели по выбросам сернистого газа при сжигании и твёрдых веществ с дымовыми газами, удобное для транспортировки, обладающее достаточно высокой теплотой и полнотой сгорания. Для оценки эффективности процесса применялся технический анализ исходного сырья и полученного концентрата (определяется влажность, зольность, выход летучих веществ, теплота сгорания и сернистость). Внедрение проекта в практическое использование позволит повысить экологическую безопасность регионов, улучшить качество жизни населения за счёт снижения техногенной нагрузки на окружающую среду, вовлечь в производственный процесс высокосольные углеводородные отходы, сделать процессы переработки угля безотходными.

Ключевые слова: углеводородные отходы, угольные шламы, коксовая пыль, масляная агломерация, углемасляной концентрат, переработка, топливные брикеты.

В процессах, связанных с освоением недр, в том числе, добычи полезных ископаемых, образуется большое количество отходов. Большая часть из них представлена минеральной основой. Ввиду высокой зольности и неудовлетворительных технологических качеств, очень часто эти отходы отправляются на полигоны и склады, оставаясь невостребованными [1-4]. Однако, они обладают потенциалом стать отличной сырьевой базой для производства брикетированного и композиционного видов топлив, строительных материалов. Для этого нужно разработать правильный и оптимальный подход для работы с данным видом сырья, чтоб лишить их отрицательных качеств.

Кроме того, наличие минеральных отходов подразумевает убытки для собственников угледобывающих компаний: большие потери ценного продукта в массе отходов, некупаемость вложенных средств, трудность с логистикой производственного процесса, необходимость платить штрафы за загрязнение окружающей среды и нерациональное природопользование.

Твёрдые углеводородные отходы в виду их значительных объемов можно рассматривать как минеральное сырьё – техногенные месторождения. Они образуются, преимущественно, при обогащении углей, их переработке, классификации, транспортировке твердых углеводородов. Количество минеральных веществ

в их составе колеблется от 20 до 70 %. Только в Кузбассе выход шламов на обогатительных предприятиях составляет до 17 млн. т в год, что соответствует 10 % от массы перерабатываемого угля [5, 6]. Коксовой пыли образуется около 18-20 тыс. т в среднем в год на одном коксохимическом предприятии, в России же насчитывается более 10 коксохимических производств, поэтому эти объемы весьма существенны [7].

Полигоны и промплощадки для хранения тонкодисперсных высокосольных угольных отходов занимают гектары площади, сокращая количество плодородных почв. К тому же, в процессе хранения качество и технологические характеристики отходов могут изменяться. Например, шламы и угольная пыль интенсивно окисляются при взаимодействии с атмосферным кислородом, что приводит к снижению концентрации в их составе горючих веществ, а увеличению – минеральных.

Цель работы: разработать эффективную технологию переработки твёрдых углеводородных отходов (угольных шламов, низкосортных углей, коксовой пыли и др.) в товарный продукт – высококалорийный низкосольный углемасляной концентрат.

Существует несколько способов переработки углеводородных отходов, например, окисление и гидролиз позволяют использовать богатый химический потенциал углеродсодержащего сырья. Для

осуществления этих процессов не требуется высокое давление и подача чистого водорода. Другие методы: сепарация (в электрическом или магнитном поле), флотация. Причем, флотация как метод обогащения тонкодисперсного сырья подразумевает высокие энергетические и материальные затраты на производство концентратов, покупку флотореагентов. Не все компоненты сырья используются, метод не является экологически безопасным. Альтернативой флотации является гравитационная сепарация - метод более эффективный, менее затратный и более безопасный для окружающей среды. Угольные шламы возможно утилизировать в виде высококонцентрированных водоугольных суспензий или водоугольного топлива. Однако, наличие инертной среды (воды) снижает теплоту сгорания топлива, ухудшает процесс горения. Существует так же метод эффективной и комплексной переработки тонкодисперсного углеродсодержащего сырья - метод масляной агломерации. В результате получается углемастный концентрат, обладающий низкой зольностью и высокой теплотворной способностью.

При переработке углеводородного сырья фракции 0–1 мм не вся аппаратура одинаково эффективна. Например, отсадочные машины обладают высоким коэффициентом полезного действия и относительно невысокой энергоёмкостью, однако, малоэффективны при обогащении тонких классов. Спиральные сепараторы не отличаются высокой удельной производительностью по питанию на единицу занимаемой площади, но при этом характеризуются низкими затратами на техническое обслуживание [8].

Альтернативный способ переработки тонкодисперсного углеродсодержащего сырья – метод масляной агломерации – активно применяется учёными КузГТУ для решения этих задач. Основные достоинства метода масляной агломерации [6, 9]:

- 1) высокая селективность процесса при разделении частиц менее 100 мкм;
- 2) широкий диапазон зольности обогащаемого угля;
- 3) практически полное извлечение (85-90 %) в угольный концентрат органической части угля и углеводородного связующего, что способствует снижению зольности и увеличению теплотворной способности конечного продукта;
- 4) возможность вести процесс при плотности пульпы до 600 г/л;
- 5) дополнительное обезвоживание концентрата вытеснением воды маслом.

Полученный углемастный концентрат по технологическим свойствам подходит для технологии коксования, процесса газификации (использование в когенеративных системах газообразного энергоносителя, полученного с использованием углемастного концентрата [10]), как компонент композитных видов топлив.

Высокая теплота сгорания концентрата – 7200–7600 ккал/кг (в зависимости от вида отходов, из которых был получен концентрат) [11] - не исключает его применимость для энергетической промышленности. Процесс обогащения позволяет отделить угольную

составляющую зерна шлама от минеральной за счет различной смачиваемости угольных и породных частиц в воде.

Был проведён эксперимент по обогащению угольного шлама, коксовой пыли и технического углерода (твёрдый продукт пиролиза автошин) методом масляной агломерации. Размер частиц – 0-1 мм. Результат технического анализа исходного сырья представлен в таблице 1. Значения выхода летучих веществ (ГОСТ 6382-2001 [12]), зольности (ГОСТ 11022-95 (метод медленного озоления) [13]) и влажности (ГОСТ 11014-2001 [14]) определялись по изменению массы навески. Теплоту сгорания определяли по ГОСТ 147-95 [15], общую серу - по ГОСТ2059-95 [16].

Таблица 1
Результаты технического анализа
углеводородных отходов

Параметр	Угольный шлам	Коксовая пыль	Пироли- тический углерод
W^a , мас. %	1,1	1,8	1,2
A^d , мас. %	43,6	15,3	15,8
V_t^{daf} , мас. %	24,1	3,5	8,0-12,0
Q_s^r , ккал/кг	6300-6500	7250-7400	6350-6700
S_{ts}^s , % мас.	0,55	0,44	3,5

Процесс обогащения осуществлялся в несколько этапов. В цилиндрическую емкость налили воду и загрузили отход в количественном отношении 4:1 соответственно. Производили интенсивное смешивание компонентов при помощи мешалки, соединенной с двигателем. Скорость перемешивания суспензии составляет 1000-1500 об/мин. В качестве реагента-связующего использовали отработанное машинное масло. Его вводили в количестве до 10% от массы обогащаемого сырья, и всю смесь перемешивают еще в течение 5-8 мин, постепенно с интервалом 1-2 мин увеличивают скорость вращения мешалки, достигая скорости вращения 4000 об/мин. В результате турбулизации пульпы, происходило образование углемастных агрегатов из углеродсодержащих частиц и связующего, которые уплотнялись и структурно преобразовывались в прочные гранулы сферической формы (углемастный концентрат). Концентрат собирался в виде «пены» на поверхности суспензии [6, 11].

Перемешивание менее 5 мин. не приводит к образованию масляных агломератов, так как углеводородный реагент не успевает полностью смочить поверхность пылевых частиц. Увеличение времени перемешивания свыше 8 мин нецелесообразно, так как расход дополнительной энергии не приводит к увеличению выхода готового продукта [17].

После обогащения был проведён технический анализ полученных углемастных концентратов (табл. 2).

Из результатов, представленных в таблицах, следует, что в процессе обогащения снижается зольность и сернистость. Незначительное увеличение аналитической влаги связано с тем, что процесс осуществляется в водной среде.

Метод масляной агломерации является комплексным, так как все компоненты вовлечены в процесс и отходов не образуется [6].

Таблица 2
Результаты технического анализа
углемасляных концентратов

Параметр	Концентрат из угольного шлама	Концентрат из коксовой пыли	Концентрат из пиролитического углерода
W^a , мас. %	2,2	4,3	7,5
A^d , мас. %	7	4,4	4,0-5,5
V_t^{daf} , мас. %	24,4	1,5	8,0-12,0
Q_s^r , ккал/кг	6500-6700	7550-7600	6450-6550
S_{ts}^d , % мас.	0,3	0,3	0,55

Оставшаяся после обогащения минеральная часть («хвосты») может применяться в технологиях извлечения редких рассеянных элементов (в зависимости от их наличия), при изготовлении строительных и отделочных материалов [18]. Отработанная вода после очистки может повторно использоваться для обогащения [5].

Полученный углемасляный концентрат подвергли брикетированию со связующим веществом (карбамид) в количестве 6-8% [19] к массе исходного концентрата (образец 2) и без связующего (образец 1). Были проведены испытания брикетов на сжатие, истирание, сбрасывание, а также определены технологические характеристики – зольность, теплота сгорания и сернистость по тем же методикам, что и для углеводородного сырья. Данные испытаний приведены в таблице 3.

Таблица 3
Результаты физико-химических испытаний брикетов

Наименование образца		Образец 1	Образец 2
Физические испытания	сжатие, кг/см ²	51-59	82-90
	сбрасывание: содержание кусков размером >25 мм, %	55-62	90-96
	истирание: содержание кусков размером > 25 мм, %	42-53	90-96
Топливные характеристики	A^d , мас. %	8,0-9,0	8,0-9,0
	S_{ts}^d , % мас.	0,3 -0,5	0,4 -0,5
	Q_s^r , ккал/кг	7550-7650	6900-7200

Топливные брикеты, полученные на основе углемасляного концентрата, обладают прочностью, низкой зольностью и сернистостью, хорошо горят, выделяя при этом большое количество тепла, поэтому могут использоваться в качестве горючего вещества для бытовых и производственных целей [19].

Утилизация производственных углеводородных отходов позволит улучшить экологическую обстановку в углеперерабатывающих регионах, снизить техногенную нагрузку на окружающую среду, а также расширить сырьевую базу промышленных производств.

Литература

1. USGS. Mineral Commodity Summaries 1997–2002 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>

2. USGS. Minerals Yearbook 1995–2005 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/myb.html>

3. Gluckauf. 2007. № 1. С. 28–39.

4. Industrial Minerals. 2006. № 466. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.ucm.es/BUCEM/compludoc/W/10608/00198544_1.htm

5. **Жбырь, Е. В.** Разработка аппаратурно-технологического процесса утилизации угольных шламов Кузбасса: Автореф. дис. ... к.т.н.: 05.17.08 / Е.В. Жбырь. – Томск, 2009.

6. **Папин, А.В.** Технология комплексной переработки шламовых вод предприятий угольной отрасли / Г.А. Солодов, А.В. Папин, А.В. Неведров, Е.В. Жбырь // Известия Томского политехнического университета. – Том 310. - № 1.

7. **Макаров, Г.Н.** Химическая технология горючих ископаемых / Г.Н. Макаров, Г.Д. Харлампович, Ю.Г. Королев и др.; под ред. Г.Н. Макарова и Г.Д. Харламповича – М.: Химия, 1986 – 496 с.

8. **Злобина, Е.С.** Экологические и технологические аспекты утилизации твердых углеводородных отходов / Е.С. Злобина, А.В. Папин, А.Ю. Игнатова // Вестник КузГТУ. - 2015. - №3. - С. 92-101.

9. **Солодов, Г.А.** Технология комплексной переработки шламовых вод предприятий угольной отрасли / Г.А. Солодов [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310. – №1. – С.139-144.

10. **Солодов, В.С.** Разработка технологии утилизации коксовой пыли коксохимических производств в виде брикетов повышенной прочности / В.С. Солодов [и др.] / Ползуновский вестник. – № 4-2. – 2011. – 159-164.

11. **Папин, А.В.** Переработка угольных шламов в сырьё для когенерационных устройств / А.В. Папин, А.В.Неведров // Ползуновский вестник - 2013.- № 1. – С. 48-50.

12. ГОСТ 6382-2001 Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ. – М.: Изд-во стандартов, 2001.

13. ГОСТ 11022-95 Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. – М.: Изд-во стандартов, 1995.

14. ГОСТ 11014-2001 Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренный метод определения влаги. – М.: Изд-во стандартов, 2001.

15. ГОСТ 147-95 Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания. – М.: Изд-во стандартов, 1995.

16. ГОСТ 2059-95 Топливо твердое минеральное. Метод определения общей серы сжиганием при высокой температуре. – М.: Изд-во стандартов, 1995.

17. **Белоусов, В.А.** Перспективные методы обогащения угольных шламов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – № 4. – 2014. – С. 15-17.

18. **Зиборов, А.П.** Разработка рациональной и экологически безопасной технологии очистки шламовых отстойников угольных шахт / А.П. Зиборов, А.П. Бордий, А.И. Денисенко, В.П. Франчук, А.Н. Шломин //

Горный информационно-аналитический бюллетень. – № 1. – 1996. – С.124-132.

19. **Папин, А.В.** Получение топливных брикетов из тонкодисперсных отходов угледобычи и углеперера-

ботки / А.В. Папин, А.Ю. Игнатова, А.В. Неведров, Т.Г. Черкасова // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. - № 3. – 2015.

ENRICHMENT OF SOLID HYDROCARBONIC WASTE BY OIL AGGLOMERATION METHOD

E.S. Zlobina, A.V. Papin, A.Yu. Ignatova

The work is dedicated to the development of fine processing technology of hydrocarbon waste (sludge, coal and coke dust, waste tires, etc.). The technology uses an effective method of enrichment of coal sludge and other solid hydrocarbons (oil agglomeration), which is the best, as it allows to get waste valuable chemical and fuel products, a new commercial product - a high-calorie low-ash oil-coal concentrate. Concentrate briquetting produces fuel having low levels for sulfur dioxide emissions from the combustion and solids from the flue gases, easy to transport, has a sufficiently high heat and combustion efficiency. To assess the effectiveness of the process used a technical analysis of the feedstock and the resulting concentrate (as determined by moisture, ash, volatile content, calorific value and sulfur content). Implementation of the project in practical use will improve the region's environmental security, improve the quality of life of the population by reducing the anthropogenic impact on the environment, to engage in the production process of high-hydrocarbon waste, make zero waste coal conversion processes.

Keywords: hydrocarbon waste, coal sludge, coke dust, oil agglomeration, oil-coal concentrate, processing, fuel briquettes.