ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 622. 648. 24

С.А. Семенова, Ю.Ф.Патраков

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖИДКИХ ОТХОДОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ ДЛЯ ОБОГАЩЕНИЯ ВЫСОКОЗОЛЬНОГО УГОЛЬНОГО ШЛАМА

Современные способы добычи и первичной переработки углей (сортировка, обогащение) связаны с ростом количества мелких угольных фракций (отсевов, шламов), отличающихся повышенной влажностью и содержанием минеральных примесей. Увеличение мелочи в добываемом угле породило проблемы, связанные с отсутствием подходящего оборудования и технологий для обогащения, трудностями обезвоживания, сушки, транспортировки, хранения и складирования. Обзор существующих методов обогащения тонкодисперсных частиц показал эффективность масляной агломерации угольной мелочи [1-3].

Совместная переработка низкосортных углей с жидкими отходами нефтяной промышленности может позволить, во-первых, улучшить качество угольной продукции без увеличения потерь горной массы и, во-вторых, решить проблему утилизации отходов нефтепереработки. Получаемый таким образом углемасляный продукт может добавляться как к сортовому углю, так и использоваться в качестве органоводоугольных суспензий.

Качество углеобогащения в значительной степени определяется петрографическим составом угля. Из всех ингредиентов (витрен, кларен, дюрен, фюзен) наибольшей дисперсностью вкраплений минеральных компонентов обладает дюрен [4]. Как правило, угли дюренового типа относятся к высокоминерализованным и, следовательно, являются труднообогатимыми.

Целью данного исследования было испытать влияние добавок различных жидких продуктов и отходов нефтепереработки на флотируемость высо-

Таблица 1

Технические характеристики исходного шлама

Вид анализа	Наименование показателя	Значение показателя
Технический анализ, %	Влага рабочая W_t^r	17,0
	Влага аналитическая W^a	1,4
	Выход летучих веществ V^{daf}	25,2
	Зольность A^d	37,0
Теплота сгорания	высшая Q_s^{daf}, МДж/кг	37,70
	ккал/кг	9010
	низшая Q_i^r, МДж/кг	17,20
	ккал/кг	4110
Элементный состав, %	Углерод C^{daf}	87,1
	Водород H^{daf}	4,6
	Кислород O_t^{daf}	6,0
	Азот N^{daf}	2,0
	Сера S_t^d	0,3
Петрографический состав, %	Витринит Vt	37,8
	Семивитринит Sv	27,8
	Инертинит I	34,4
	Показатель отражения витринита R_0	1,37
Химический состав золы, %	SiO_2	46,5
	Al_2O_3	16,0
	Fe_2O_3	14,0
	CaO	6,8
	MgO	2.0
	TiO_2	0,4
	MnO_2	2,0
	SO_3	10,0
	P_2O_5	0,6

Таблица 2

Гранулометрический состав и зольность фракций исходного шлама

Класс угля, мкм	Содержание в шламе, %	Зольность фракции A^d, %
200-500	32,4	33,5
125-200	8,1	34,2
63-125	18,9	34,2
0-63	40,6	37,1

козольного шлама с тонкодисперсным распределением минеральных компонентов.

Объектом исследования был шлам марки КС гидрошахты Красногорская Прокопьевско-Киселевского месторождения Кузнецкого бассейна. Характеристика исходного шлама приведена в табл. 1.

В качестве собирателей-пенообразователей угольной составляющей использовали отработанное моторное масло, легкую фракцию прямогонного бензина, а также остаток перегонки нефти Талаканского месторождения (Якутия).

На эффективность масляной агрегации мелких частиц угля испытывали влияние расхода реагентов, способов их подачи (совместной или раздельной), а также продолжительность перемешивания пульпы. Концентрацию шлама варьировали от 5 до 20 % твердого, расход углеводородного связующего – от 10 до 40 % от количества твердого, время перемешивания – от 5 до 15 мин. Число оборотов мешалки было постоянным и составляло 1000 об/мин.

Различные способы обогащения оценивали по индексу эффективности [2]

$$\varepsilon = y \cdot \frac{A_{хв}}{A_к},$$

где y – выход концентрата, %; $A_{хв}$ – зольность хвостов; $A_к$ – зольность концентрата.

Результаты гранулометрического анализа (табл. 2) показали, что в шламе преобладают частицы размером менее 63 мкм. При этом зольность фракций закономерно увеличивалась с уменьшением крупности частиц. Достаточно высокая зольность (33,5 %) более крупных классов свидетельствует о том, что минеральные компоненты находятся в угле в сростках с органическим веществом в виде органоминеральных комплексов. Поэтому для более четкого разделения минеральной и органической частей флотации подвергали фракцию с наименьшим диаметром угольных частиц. Результаты обогащения представлены в табл. 3.

При использовании в каче-

Таблица 3

Результаты масляной агломерации

Реагент-собиратель	Особенности подачи реагентов	Способ обогащения	Выход концентрата, %	Зольность концентрата A^d, %	Зольность хвостов, A^d, %	Индекс эффективности
Отработанное моторное масло	Уголь + масло + вода	20 % твердого; 20 % масла от тв.; перемешивание 5 мин	5,1	19,7	29,8	7,7
То же	Вода + масло + уголь	10 % твердого; 15 % масла от тв.; перемешивание 5 мин	9,8	14,9	29,9	19,7
Легкая фракция прямогонного бензина	Вода + уголь + масло	10 % твердого; 20 % масла от тв.; перемешивание 15 мин	3,8	11,5	34,5	11,4
То же	Вода + масло + уголь	5 % твердого; 40 % масла от тв.; перемешивание 5 мин	7,9	20,2	35,6	13,9
То же	Уголь + масло + вода	20 % твердого; 20 % масла от тв.; перемешивание 5 мин	9,3	15,4	38,5	23,3
Остаток перегонки нефти	Вода + масло + уголь	20 % твердого; 20 % масла от тв.; перемешивание 5 мин	4,2	21,4	35,0	6,8
То же	Вода + масло + бутанол + уголь	10 % твердого; 10 % масла от тв.; 20 % бутанола от тв.; перемешивание 5 мин	10,5	14,5	34,5	25,0

Таблица 4

Характеристика углемасляного концентрата (флотация с отработанным моторным маслом)

Элементный состав, % на daf			Зольность A^d, %	Выход летучих веществ V^{daf}, %	Теплота сгорания			
					Высшая Q_s^{daf}		Низшая Q_i^r	
C	H	(O+N+S)			МДж/кг	ккал/кг	МДж/кг	ккал/кг
86,6	6,4	7,0	14,9	42,3	8830	36,95	6280	26,30

стве собирателя отработанного моторного масла наиболее эффективным способом обогащения оказалось введение угольной мелочи в водомасляную эмульсию. Зольность концентрата при этом снизилась до 14,9 %. Коэффициент эффективности обогащения составил 19,7 %. Зольность потонувшей фракции также несколько понизилась по сравнению с исходным шламом, что может быть связано с незначительным обмасливанием наиболее минерализованных частиц угля. В результате агломерации низшая теплота сгорания углемасляного концентрата возросла более чем на 50 % (табл. 4).

В опытах с прямогонным бензином наилучшие результаты были достигнуты при времени перемешивания 5 мин на пульпе, содержащей 20 % твердого с соотношением масло : уголь – 1 : 5. Зольность концентрата составила 15 %. Коэффициент эффективности обогащения – 23,3. Особенностью обогащения в данном случае являлось то, что уголь предварительно смачивался углеводородной жидкостью, а затем углемасляная смесь разбавлялась водой. Увеличение времени перемешивания пульпы, а также введение реагента-собирателя непосредственно в водоугольную суспензию не способствовало увеличению выхода флотоконцентрата (табл. 3). Понижение концентрации угольных частиц в пульпе с 20 до 5 % также привело к снижению качества углемасляных гранул.

Наименьшей флотационной активностью при прочих равных условиях обладал остаток перегонки нефти (ε = 6,8), низкие флотационные качества которого могут быть обусловлены высокой вязкостью, затрудняющей образование устойчивой водомасляной эмульсии. Добавка к остатку бутилового спирта, обладающего высокой полярностью, показала наилучшие результаты разделения органической и минеральной составляющих (ε = 25,0).

Помимо бутилового спирта согласно [1-3] хорошими пенообразующими свойствами могут обладать также кубовые остатки производства других технических спиртов (амилового, циклогексанола, этиленгликоля и т.д.). Следовательно, они могут быть вовлечены в процессы обогащения в качестве дополнительного резерва к ресурсам нефтеперерабатывающих предприятий.

Для всех используемых нефтепродуктов выход флотоконцентрата возрастал с увеличением подачи в пульпу жидкого углеводородного сырья. Достаточно низкий выход всплывших фракций и зольность хвостов объясняются особенностями дюренового литотипного состава угля, минеральная составляющая которого связана с органической частью силами химического взаимодействия.

ВЫВОДЫ

1. Вовлечение в процессы углеобогащения труднообогатимых низкосортных углей требует применения их предварительного ультратонкого измельчения с целью более эффективного разделения неорганической и органической составляющих.

2. Агломерация угольного шлама отходами нефтеперерабатывающей промышленности может способствовать получению высококалорийного углемасляного топлива, а также решению проблем, связанных с утилизацией жидких отходов нефтепереработки.

3. Для обогащения высокозольных и труднообогатимых шламов аполярные углеводородные флотореагенты рекомендуется сочетать с отходами производства технических спиртов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабенко С.А., Семакина О.К., Миронов В.М., Чернов А.Е. Гранулирование дисперсных материалов в жидких средах. – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2003. – 131 с.

2. Шубов Л.Я., Иванков С.И., Щеглова Н.К. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья. Кн. 2. – М.: Недра, 1990. – 263 с.

3. Губайдулин Ш.Ш., Баранов Л.А., Станкевич Ф.М. // Обогащение и использование угля. Научные труды. Вып. V. – М.: Недра, 1970. С. 230-242.

4. Еремин И.В., Лебедев В.В., Цикарев Д.А. Пе5трография и физические свойства угля. М.: Недра, 1980. – 263 с.

Авторы статьи:

Семенова Светлана Александровна - канд.хим.наук, доц. каф. химической технологии твердого топлива и экологии

Патраков Юрий Федоровия - канд.хим.наук, зав. лаб. химии и химической технологии углей ()Институт угля и углехимии СО РАН