

УДК 622.648.24

А.В. Папин, Г.А. Солодов, А.Н. Заостровский, Т.А. Папина

**ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ
ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ
ПРИГОТОВЛЕННЫХ ИЗ ОБОГАЩЕННЫХ УГОЛЬНЫХ ШЛАМОВ
МЕТОДОМ МАСЛЯНОЙ АГЛОМЕРАЦИИ**

Одна из основных задач в области охраны окружающей среды больших и малых городов – защита атмосферного воздуха от вредных загрязнений, поступающих в результате работы промышленных предприятий. Основная часть в общем количестве выбросов вредных веществ в атмосферу занимает сжигание твердого топлива с целью получения тепловой и электрической энергии. Промышленные и коммунальные котельные – наиболее распространенные источники загрязнения атмосферы. В основном котельные оборудованы топками со слоевым сжиганием угля, что имеет ряд недостатков: выброс золы, частиц не дрогревшего угля, сажи, большой выход оксидов углерода, серы и азота. Количество и содержание вредных выбросов в атмосферу зависит от качества сжигаемого топлива, процесса горения и конструкций устройств очистки отходящих газов.

Защита атмосферного воздуха от продуктов сгорания топлива включает в себя совершенствование технологии сжигания путем улучшения качества топлива [1].

Один из перспективных путей улучшения качества твердого топлива – приготовление на базе углей и шламов различных видов суспензионных водоугольных топлив. Современное суспензионное топливо представляет собой смесь измельченного угля (60-70% массовые доли) и воды, получаемого в результате мокрого измельчения в присутствии химических добавок. Использование такого топлива весьма перспективно с экологической точки зрения и не снижает основного

свойства угля – быть полноценным источником энергии. Этот вид топлива имеет большую полноту сгорания, что является значительным преимуществом по сравнению со слоевым и пылевидным сжиганием. При сжигании суспензионного топлива вместо пылевидного угля выбросы оксидов серы, оксидов азота и канцерогенных веществ значительно снижаются благодаря связыванию этих соединений минеральной компонентой угля. Выбросы монооксида углерода устраняются практически полностью, что приводит к значительному улучшению экологической обстановки в районах размещения промышленных и коммунальных котельных [2].

С экономической точки зрения сжигание тонкодисперсных угольных шламов в виде водоугольных суспензионных топлив позволит использовать огромные запасы ранее добывавшегося и одновременно сберечь потенциальные ресурсы угольных шахт [3].

Для исследования процесса получения водоугольных суспензий из угольных шламов был использован шлам угля марки "Г" шахты "Комсомолец" (г. Ленинск-Кузнецкий). Технический и элементный анализ шла-

Таблица 1
Результаты технического и элементного анализа исходного угольного шлама

Вид анализа	Наименование показателя, компонента	Значение
Технический анализ	Влага аналитическая, W ^a , % Зольность, A ^d , % Сера, S _t ^d Выход летучих, V ^{daf} , % Характер нелетучего остатка	25 20 0,64 39,5 порошок
Высшая теплота сгорания	Q _s ^{daf} , ккал/кг	8020
Элементный состав органической массы, daf, %	Углерод, С Водород, Н Азот, N Сера, S Кислород, О	81,5 5,8 3,9 0,6 8,1
Химический состав золы, %	SiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ CaO MgO TiO ₂ MnO ₂ SO ₃ P ₂ O ₅	45,5 16,1 3,7 15,0 2,8 0,2 0,01 12,0 0,7
Коэффициент размолоспособности угля, ед.	K _{л.о}	55

ма приведен в таблице.

Поскольку угольные шламы содержат повышенное количество минеральных примесей, то необходимым условием использования их в водоугольных супензиях является уменьшение содержания минеральной составляющей.

Деминерализацию угольного шлама проводили методом масляной агломерации. Использование процесса масляной агломерации в технологии приготовления ВУТ обусловлено следующими причинами:

- 1) высокая селективность разделения угольных и породных частиц по смачиваемости;

- 2) высокая эффективность агломерации тонко-дисперсных угольных частиц;

- 3) практически полное извлечение ($> 90\%$) в угольный концентрат органической части угля. Из угольного шлама в процессе масляной агломерации при расходе связующего (топочного мазута) 15% (об.) от массы исходного угля получали углемасляный концентрат. Расход связующего был определен потребностью для формирования агломерированного концентрата с минимально возможной зольностью ($A^d = 5,0\%$). Выход угольной составляющей в концентрат 80-85%. Зольность отходов составляла $A^d=75-80\%$. При этом сохраняются условия для возможной утилизации минеральной части отходов в качестве компонента строительного материала [4].

Подготовленный шлам направляли на мокрый помол в присутствии реагента – пластификатора супензии и затем подвергали классификации. Измельчение производили в шаровой мельнице. Число оборотов мельницы 46 об./мин. Время измельчения составляло 30 мин. Далее определяли гранулометрический состав водоугольных супензий методом мокрого рассева. В таблице представлено процентное содержание фракций угля в ВУС.

Технологические свойства

шламов, применяемых при получении водоугольных супензий, в значительной мере определяются их надмолекулярной структурой, а также состоянием поверхности ионогенных групп, ответственных за энергетическое состояние угольной поверхности при ее взаимодействии с окружающей средой. Контакт угля с водой и реагентом – пластификатором при мокром помоле приводит к существенным изменениям поверхностных свойств углей. Интенсивные ионообменные процессы, сопровождающиеся образованием на угольной поверхности двойного электрического слоя ионов, фактически приводят к усилению взаимодействия угольной фазы супензии с водой.

В качестве реагента-пластификатора водоугольных супензий использовались гуматы натрия. Для выбора технически возможных и экономически оправданных технологий гуматы натрия получали из верхового торфа, бурого и окисленного в пластах каменного угля Кузнецкого бассейна. Наиболее эффективной оказалась технология получения гуматов натрия из торфа.

Исследованиями установлено, что эффективность разжижающего и стабилизирующего действия реагентов-пластификаторов на высококонцентрированные водоугольные супензии связана с адсорбицией реагента на поверхности частиц твердой фазы. Величина адсорбции, а также характер взаимодействия адсорбент-адсорбат зависят в первую оче-

редь, от природы поверхности частиц дисперской фазы. Поверхность раздела углеродный адсорбент – водный раствор по существу является модельной гидрофобной поверхностью при изучении адсорбции реагента.

Представляло интерес исследовать характер процесса адсорбции реагента гумата натрия на поверхности угольного шлама. Измерения проводили на спектрофотометре СФ-26 при 20°C. Адсорбционное равновесие устанавливалось в течение 4 часов. Для выяснения характера адсорбционного взаимодействия измеряли pH раствора до и после адсорбции. Так, до адсорбции pH раствора была равна 10, после адсорбции 6,8; через сутки 6,6. Из полученных данных можно предположить, что данный угольный шлам имеет на поверхности органической массы преимущественно кислые центры.

Следовательно, при адсорбции гумата натрия на поверхности угля происходит катионный обмен, сначала адсорбируется преимущественно ионы Na^+ , диссоциированные из гидроксида натрия (присутствовал в полученном гумате натрия, в количестве 20%). Возможно также, что гидроксильные ионы нейтрализуют кислые центры поверхности частиц, при этом pH среды уменьшается.

При подготовке угольного шлама применялся топочный мазут, который в процессе использования частично адсорбировался на угольных частицах, в связи с этим катионы гумата натрия могли адсорбироваться лишь на оставшихся свободных

Таблица 2

Процентное содержание фракций угля в ВУС

Класс угля, мкм	Содержание, %
500	0,06
250	0,08
125	0,23
63	3,84
32	15,23
<32	80,57
Концентрация угля в супензиях	62,0

центрах поверхности угольных частиц. В этом случае адсорбция молекул гумата натрия в определенной степени затруднена предварительной адсорбцией топочного мазута.

Вследствие этого, связывание гуматов натрия с поверхностью угольных частиц в присутствии топочного мазута уменьшается. Таким образом, гумат натрия адсорбируется на частицах угля в определенных центрах. 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. Образуется пространственная сетка, в петлях которой сохраняется дисперсионная среда. Возникающая жидкостная прослойка между частицами, хотя и уменьшает прочность структуры, но придает ей некоторую пластичность и эластичность [5].

В свою очередь, предположительно, мелкие частицы угля стабилизируются полностью. Это объясняется наличием более плотных адсорбционных слоев гуматов на мелких частицах угля, что обусловливает их отталкивание и препятствует агрегации; частицы как бы скользят одна по другой и занимают наиболее выгодное положение около частично слипшихся крупных угольных частиц, которое характеризуется минимальной потенциальной энергией. Таким образом, можно представить модель пространственной структуры данной водоугольной суспензии (рис. 1).

При продолжительном хранении (более 30 дней) водоугольные суспензии постепенно сжимались с образованием рых-

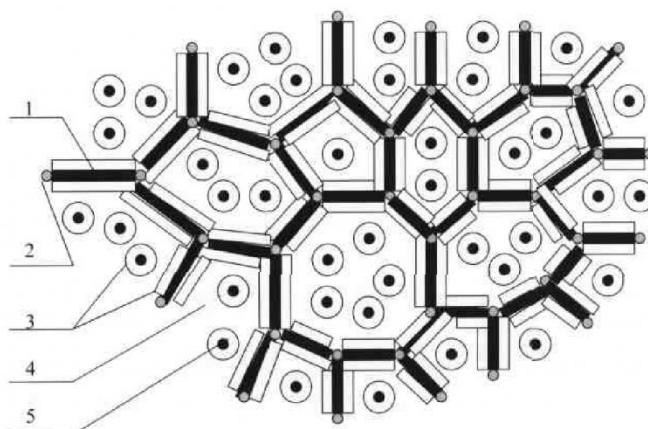


Рис. 1. Модель пространственной структуры водоугольной суспензии (плоскостная проекция): 1 – крупные частицы угля; 2 – участки поверхности частиц, не имеющих фактора устойчивости; 3 – участки поверхности частиц, имеющие фактор устойчивости; 4 – петли структуры, заполненные дисперсионной средой; 5 – мелкие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

лых 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.

Восстановление структур после их разрушения под действием механического воздействия свойственно тиксотропным

системам. Явление тиксотропии связано с восстановлением нарушенных при ударах частиц связей (благодаря броуновскому движению). Такое явление встречается у золей, гелей, студней и носит название "память студня" [6].

Следовательно, можно предположить, что водоугольные суспензии приготовленные с добавкой гумата натрия по своей структурированной системе являются гелеподобными или гелеобразными.

Полученные суспензии исследовались по технологическим показателям. Вязкость измеряли на ротационном вискозиметре "Реотест-2".

Графическая зависимость вязкости от скорости сдвига (рис.2) показывает, что водоугольные суспензии с добавкой

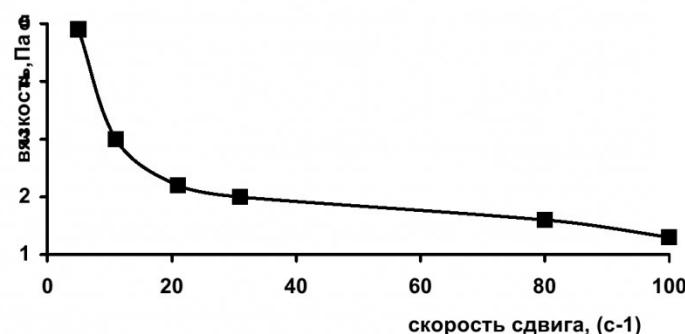


Рис. 2. Зависимость вязкости водоугольной суспензии от скорости сдвига

реагента гумата натрия имеют свойства тиксотропных жидкостей [7].

Следовательно, эти водоугольные суспензии являются структурированными тиксотропными системами. Вследствие этого достигаются оптимальные стабилизационные характеристики качества данных водоугольных суспензий.

О стабильности водоугольной суспензии судили по высоте слоя (рис. 3) осаждающейся дисперсной фазы и изменениям технологических характеристик с течением времени. Снижение высоты слоя твердой фазы свидетельствовало о частичной дестабилизации дисперсной системы (сжатию).

Применение в качестве стабилизатора гуминового препарата (гумата натрия) позволило получить стабильную водо-

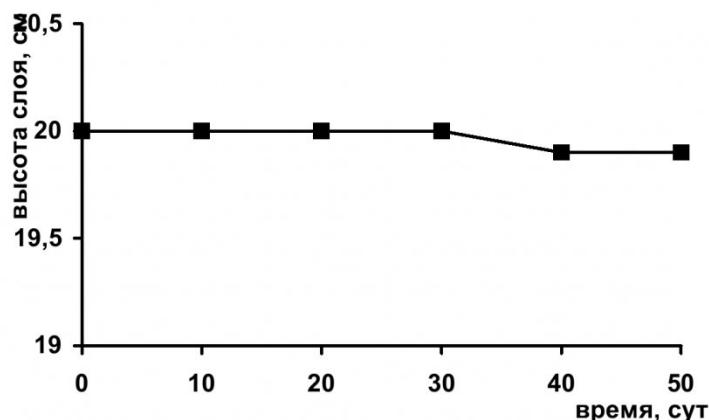


Рис. 2. Зависимость высоты осадка дисперсной фазы от времени для ВУС

угольную суспензию с практически не изменяющимися во времени реологическими характеристиками. Стабильность водоугольных суспензий была максимальной при использовании от 1 до 2% гумата натрия к

массе угля и концентрации гуматов натрия 4 г/л. Добавление больше 2% гуматов натрия существенного влияния на стабильность не оказывало, а разжижающий эффект возрастал.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папин А.В. Экологические аспекты применения высококонцентрированных водоугольных суспензий // Материалы Всероссийской научно-практической конф. "Химическое загрязнение среды обитания и проблемы экологической реабилитации нарушенных экосистем", Пенза, 2003. – С. 134.
2. Дроздник И.Д., Кафтан Ю.С., Должанская Ю.Б. Новые направления использования углей // Кокс и химия. 1999. № 1. С. 11-16.
3. Папин А.В. Угольные шламы – потенциальные ресурсы Кузбасса // Материалы Межрегиональной научно-практической конф. "Финансово-экономическая самодостаточность регионов", Кемерово, 2003. - С. 214.
4. Мурко В.И., Заостровский А.Н., Клейн М.С., Папина Т.А. Повышение качества угля для приготовления водоугольного топлива // Материалы Международной научно-практической конф. "Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности", Кемерово, 2002. – С. 84.
5. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. - Киев.: Выща школа, 1975. Т. 1. 268 с.
6. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Наука, 1964. 243 с.
7. Зайденварг В.Е., Трубецкой К.Н., Мурко В.И., Нехороший И.Х. Производство водоугольного топлива. – М.: Издательство Академии горных наук, 2001. 176 с.

□ Авторы статьи:

Папин Андрей Владимирович - вед. инженер Института угля и углехимии СО РАН	Солодов Геннадий Афанасьевич - докт. техн. наук, проф., зав. каф. химической технологии твёрдого топлива и экологии	Заостровский Анатолий Николаевич - канд. техн. наук, доц. каф. химической технологии твёрдого топлива и экологии	Папина Татьяна Александровна - аспирант Института угля и углехимии СО РАН
--	--	---	---