

## Зневоднення та сушіння. Водно-шламове господарство

6. Гальперин А.М., Зайцев В.С., Норватов Ю.А. Гидрогеология и инженерная геология. – М.: Недра, 1989. – 384 с.
7. Ruse B.C., Sofra F., Boger D.V. Sustainability, environmental rheology and full cost accounting of tailings disposal // Proceeding XXII mineral processing congress.-Cape Town. – 2003. – Vol. 3(1732).
8. Wood K.R., McDonald G.W. Design and operation of thickened tailings disposal system at Les Mines Selbaie. – CIM Bulletin, 1985, #79(895). Pp.47–51.
9. Гарковенко Є.Є., Назимко О.І. Інтенсифікація процесу фільтрування в полі деформацій зсуву // Труди міжнар. науково-пр. конф. „Вітчизняний та міжнародний досвід переробки відходів” Київ. – 2002. – С. 17–19.

© Гарковенко Е.Е., 2006

*Надійшла до редколегії 20.03.2006 р.  
Рекомендовано до публікації д.т.н. О.Д. Полуляхом*

УДК 541.183:622.33 + 622.693

**А.И. ЕГУРНОВ**, канд. техн. наук  
(Украина, Днепропетровск, ЗАО "АНА-ТЕМС"),  
**С.Д. БОРУК**, канд. хим. наук,  
**А.С. МАКАРОВ**, д-р техн. наук,  
**О.М. СОЧИКАН**

### **ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ШЛАМОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ НА ИХ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ**

Сокращение запасов нефти, повышение себестоимости ее добычи приводит к необходимости поиска новых энергоресурсов, запасы которых на Украине имеются в достаточном количестве. Наиболее перспективной альтернативой нефти является уголь. Вместе с тем известно, что уголь является сложным видом сырья с точки зрения переработки, и наиболее экологически вредным видом топлива. Сегодня в значительной степени выработаны мощные и богатые угольные пласты, расположенные на небольших глубинах. Это приводит к необходимости разрабатывать более бедные, с высоким

## **Зневоднення та сушіння. Водно-шламове господарство**

содержанием пустой породы пласты, к тому же залегающие на значительной глубине. Эти факторы увеличивают себестоимость добычи и переработки угля. Углеобогащение, в первую очередь высокозольных углей, сопровождается образованием значительного количества шламов. Такие шламы обладают способностью к самовозгоранию и содержат экологически опасные вещества, которые были выделены из угля при проведении обогащения. Хранение шламов является нерентабельным с экономической и небезопасным с экологической точек зрения. Шламы обогатительных фабрик содержат значительную часть (до 50%) органической составной, что усложняет процесс их использования как добавок при производстве строительных материалов, а так же ряда других направлений их утилизации. Часть таких шламов, по своим характеристикам (содержание топливной составляющей), может быть применена в качестве топлива. Однако, ряд показателей, таких как теплообразующая способность, удельные выбросы токсичных веществ на единицу энергии, степень выгорания топливной составляющей, обуславливают нецелесообразность непосредственного сжигания таких шламов.

Поэтому особое внимание сегодня отводится изучению специальных процессов утилизации и переработки угольных шламов, которые открывают новые возможности по получению кондиционных продуктов из низкокачественного сырья. К ним относятся такие как гидрогенизация и пиролиз угля, синтез моторного топлива, создание высококонцентрированных шламоугольных суспензий. Технологии получения из угля жидкого топлива, выделения углеводородов требуют значительных капиталовложений, кроме того, в качестве сырья, как правило, необходим низкозольный или обогащенный уголь.

Перспективным направлением утилизации шламов обогатительных фабрик является получение на их основе высококонцентрированных шламоугольных суспензий для непосредственного сжигания в котлоагрегатах [1–3, 8]. Как показали исследования американских ученых, при сжигании угля в виде суспензий выбросы оксидов азота, серы и угарного газа сокращаются на 30% [4], по сравнению со сжиганием угля в виде пыли, что позволяет прогнозировать аналогичное сокращение выбросов загрязняющих веществ при сжигании угольных шламов. Кроме того, удастся достичь более полного выгорания органической составляющей топлива.

При создании шламоводоугольных суспензий необходимо учитывать, что содержащее органической составляющей в шламах составляет от 35 до 55%. Это требует получения гидросуспензий с повышенным содержанием дисперсной фазы, с целью сохранения горючести полученных систем. При этом необходимо сохранить низкую вязкость и высокую устойчивость суспензий.

Требование максимально возможной текучести водоугольных и шламоугольных суспензий приобретает особое значение в связи с разработкой

## **Зневоднення та сушіння. Водно-шламове господарство**

технологій їх безпосереднього сжигання в котлоагрегатах без обезвоживання після транспортування. Для цього необхідно підвищити концентрацію угільних шламов в суспензії до 65–70%. Данна технологічна схема має ряд як економічних, так і екологічних переваг. Енергозатрати на транспортування суспензії, здійснюване з невеликими швидкостями в ламінарному режимі протікання, прийнятні для магістрального гідротранспорту [12]. Особливе значення при створенні концентрованих суспензій на основі шламов має забезпечення оптимального гранулометричного складу, яке вирішується індивідуально для кожного виду шламу і безпосередньо залежить від його властивостей [9–11].

Проведені дослідження по отриманню висококонцентрованих водоугільних систем показали, що оптимальними характеристиками володіють системи, що характеризуються бімодальним розподілом частинок за розмірами, причому розміри дрібної фракції повинні знаходитися в межах 20–40 мкм, великої фракції 150–200 мкм. За рахунок досягнення більш щільної упаковки і застосування розроблених хімічних добавок такі системи набувають високої седиментаційної стійкості і характеризуються незначальною в'язкістю [3, 5, 6].

Існуючі технології отримання висококонцентрованих суспензій передбачають проведення в млині мокрого помолу вугля. При цьому вода, яка смачиває тверді частинки, перешкоджає утворенню щільно спресованих агрегатів, покращує ступінь перемішування частинок в час дроблення і, потрапляючи в мікроскопічні пори твердого матеріалу, може виконувати диспергуюче дію, тим самим, підвищуючи швидкість дроблення. Мокрий помол вугля не тільки менш енергоємний, але і більш безпечний і простий з технічної точки зору. Процес проходить з більшою удільною продуктивністю, менше снашиваються мелючі тіла, спрощується введення хімічних добавок, які, проникаючи в тріщини твердих частинок інтенсифікують помол процес отримання водоугільної суспензії. При мокрому дробленні значно зменшується забруднення оточуючого середовища, зменшується ймовірність самозгорання.

Недоліком одностадійних мокрих помолів для отримання висококонцентрованих водоугільних суспензій (ВВУС) є труднощі, пов'язані з досягненням бімодального характеру розподілу частинок твердої фази за розмірами, яке забезпечує високу седиментаційну стійкість отриманих систем. Данна проблема ускладнюється при отриманні ВВУС з малозольного і обогаченого вугля, для яких досягти оптимального гранулометричного складу при проведенні помолу за одностадійною схемою практично неможливо. Тому при отриманні ВВУС широке застосування отримали двухстадійні помолы. Данна схема передбачає отримання на першій стадії водоугільної

## Зневоднення та сушіння. Водно-шламове господарство

суспензії невисокої концентрації (до 40%) с розмірами частиц 20–40 мкм в стержневої або шарової мельниці, на другій – отримання ВВУС потрібної концентрації с вмістом частиц більшого розміру (до 200 мкм). Незважаючи на додаткові енергозатрати і ускладнення обладнання, двохстадійний помол має ряд переваг, оскільки дає можливість шляхом введення компонентів хімічних добавок на різних стадіях підвищувати ефективність дії реагентів на водоугольні системи, забезпечуючи тим самим отримання суспензій с заданими параметрами. Крім того, як було показано вище, двохстадійна схема помолу дозволяє отримувати ВВУС потрібного гранулометричного складу в разі використання малозольного і збагаченого вугля, а також угольної породи с неглинистою мінеральною складовою [1–3, 8].

Шлами вуглеобогачення характеризуються високим вмістом мінеральної складовою, причому склад і властивості мінеральної складовою визначаються характеристиками вугля, який пройшов збагачення, і можуть значно відрізнятися один від одного. Дослідженню впливу технології отримання висококонцентрованих шламоугольних суспензій на їх реологічні характеристики, гранулометричний склад і електрокінетичні властивості частиц дисперсної фази присвячена дана робота.

Як об'єкт дослідження нами використовувалися відходи гідрообогачення (піски гідроциклону) вугля марки "Г". Чорний порошок, зольністю 42,5%, вологістю 1,65%. Розміри частиц 0,1–5 мм. Як пластифікатор застосовували лігносульфонат натрію (ЛСТНа) сіль лігносульфонової кислоти спільно с щелоччю (далі добувка ЛСУ). Данна добувка добре зарекомендувала себе при створенні водоугольних суспензій [3–5].

Помол проводили в шарової мельниці об'ємом 1,3 літра сталевими шарами діаметром 28 мм і 10 мм. Для помолу використовували частини шламу розмірами до 2,5 мм. Час помолу визначали експериментально. Критерієм закінчення помолу було відсутність частиц розміром більше 300 мкм і вміст частиц більше 250 мкм менше 0,1% (мас). Данна ступінь дроблення вихідного шламу досягалася за 30 хв при 75 оберотах корпусу мельниці за хвилину. Збільшення часу помолу призводить до різкого зростання в'язкості систем, ймовірно за рахунок зростання концентрації нанорозмірних частиц глинистою складовою.

В'язкість отриманих дисперсних систем визначалася безпосередньо після проведення помолу при швидкості сдвигу  $9 \text{ с}^{-1}$  на приладі «Реотест-2» згідно стандартної методики.

Для визначення оптимальної концентрації добувки проводили серії експериментів по впливу вмісту добувки на властивості суспензій. Були

## Зневоднення та сушіння. Водно-шламове господарство

выбраны суспензии с концентрацией дисперсной фазы 61, 63 и 65% (мас). Как видно из данных (рис. 1) при увеличении концентрации добавки до 1,0–1,1% от массы твердой фазы наблюдается устойчивое снижение вязкости дисперсных систем. Системы с меньшей концентрацией добавки характеризуются повышенной вязкостью при увеличении внешнего воздействия. Данный эффект не наблюдается при достижении концентрации пластификатора 1%. Дальнейшее увеличение концентрации лигносульфонатов не дает ощутимых позитивных результатов.

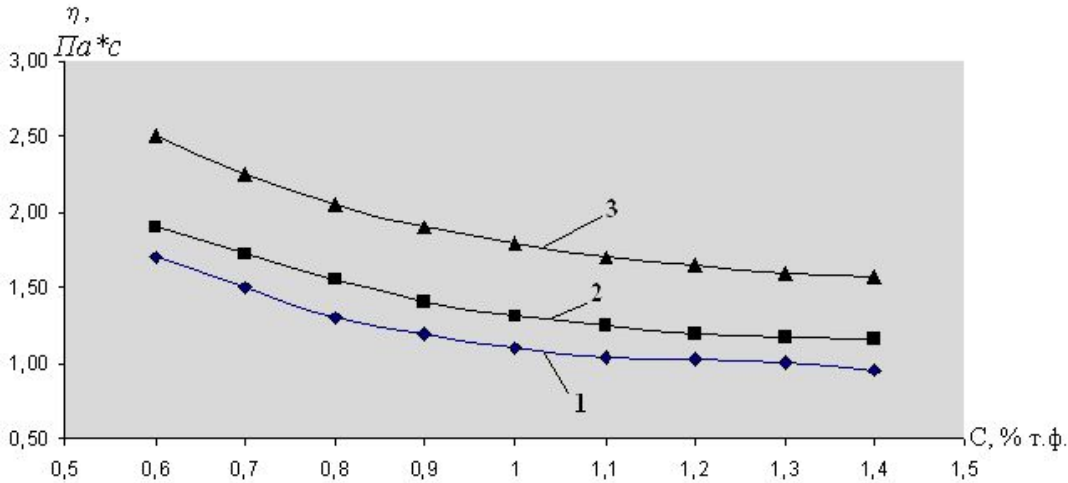


Рис. 1. Зависимость вязкости шламоугольных суспензий (однстадийные помолы) от концентрации реагента-пластификатора (ЛСУ), для:  
 1 – концентрация дисперсной фазы 61%;  
 2 – концентрация дисперсной фазы 63%;  
 3 – концентрация дисперсной фазы 65%

Нами был проведен ряд помолов по однстадийной и двухстадийной схемам, и проведен анализ свойств полученных систем.

На первом этапе проводились однстадийные помолы. Были получены системы с разной концентрацией дисперсной фазы, общая характеристика которых приведена в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительные характеристики шламоугольных суспензий (однстадийный помол)

Содержимое дисперсной фазы, %	Эффективная вязкость, Па с	Седиментационная устойчивость, сутки
59/59,4	0,9	3,5
60/60,5	1,03	5,0
61/61,2	1,11	5,0

## Зневоднення та сушіння. Водно-шламове господарство

62/62,1	1,23	6,5
63/63,2	1,29	7,5
64/64,4	1,31	8,0
65/65,3	1,80	8,0
66/66,3	2,50	10,0
67/67,5	3,05	10,0

\* в графе концентрацій перше значення означає розрахункову величину, друге визначену експериментально

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, увеличение концентрации дисперсной фазы приводит к увеличению вязкости дисперсных систем. Критическая концентрация твердой фазы суспензии при которой начинает резко возрастать ее вязкость составляет 65–66%. Седиментационная устойчивость дисперсных систем, определяемая как время, проходящее до ее расслоения, возрастает при увеличении концентрации дисперсной фазы, вероятно за счет достижения более плотной упаковки частиц в системе.

Вместе с тем, как показали проведенные исследования, вязкость дисперсных систем возрастает не только за счет возрастания объемной доли твердого в ней, но и за счет изменения ее гранулометрического состава. Изменения условий помола за счет увеличения концентрации дисперсной фазы приводят к увеличению доли высокодисперсных частиц в системе. При этом распределение частиц по размерам приближается к мономодальному (табл. 2).

Как видно из приведенных данных, увеличение концентрации дисперсной фазы больше 65% при проведении помола приводит к интенсивному диспергированию твердой фазы. Вероятно, при более плотной упаковке, измельчение шламов происходит не только под действием мелящих тел, но и при контакте между собой. Если учесть, что шламы уже подвергались интенсивному измельчению при проведении обогащения, то механическая прочность частиц шламов незначительна. Кроме того, высокое содержание минеральной составляющей (в данном случае глинистой) так же приводит к снижению механической прочности частиц шламов. При более низких концентрациях в начальный момент помола частицы шлама не влияют друг на друга непосредственно. Увеличение концентрации приводит к возникновению непосредственного контакта между частицами твердой фазы, что увеличивает интенсивность измельчения. Для сохранения бимодального гранулометрического состава было бы целесообразно сократить время помола, но тогда в системе могут оставаться частицы размерами 200–400 мкм. Наличие частиц такого размера неприемлемо, исходя из эксплуатационных характеристик шламоугольных суспензий.

*Таблица 2*

Распределение частиц дисперсной фазы шламоугольной

## Зневоднення та сушіння. Водно-шламове господарство

суспензії по розмірам (одностадійний помол)

Границы фракцій, (г, мкм)	Содержание фракции (%, мас); C <sub>т.ф.</sub> =61%	Содержание фракции (%, мас); C <sub>т.ф.</sub> =63%	Содержание фракции (%, мас); C <sub>т.ф.</sub> =65%	Содержание фракции (%, мас); C <sub>т.ф.</sub> =67%
125–13,5	46,4	42,1	28,1	24,3
13,5–9,54	14,4	21,1	10,9	8,3
9,54–6,75	6,2	5,3	7,8	6,3
6,75–5,51	10,3	3,7	10,2	6,9
5,51–4,27	7,2	3,7	10,2	9,7
4,27–3,02	6,2	4,2	7,8	9,0
3,02–2,46	4,1	5,3	4,7	7,6
2,46–1,74	4,1	6,3	3,1	12,5
1,74–1,42	1,1	6,3	12,5	6,9
1,42–1,23	1,0	2,1	4,7	5,6

Одним из параметров, которые определяют свойства дисперсных систем и зависит от условий их получения, являются электрокинетические характеристики частиц дисперсной фазы [7]. Как показали проведенные исследования, введение в дисперсную систему пластификатора, который представляет собой смесь ЛСТNa и щелочи, приводит к повышению значений электрокинетического потенциала частиц как глинистой, так и органической составляющей дисперсной фазы суспензий, что обусловлено, с нашей точки зрения, эффективным диспергирующим действием используемых реагентов (табл. 3).

Для высоконцентрированных водоугольных суспензий было установлено наличие прямой связи между значениями электрокинетического потенциала и удельной поверхностью дисперсной фазы [7]. Согласно полученных данным в шламоугольных суспензиях данная закономерность не выполняется. При увеличении концентрации твердой фазы, несмотря на увеличение ее удельной поверхности, наблюдается снижение значений электрокинетического потенциала частиц (табл. 4). Данный эффект может быть обусловлен образованием контактных агрегатов частиц, причем в центре находится относительно крупная частица органической составляющей, окруженная высокодисперсными частицами глины. В таком агрегате заряды частиц могут взаимно экранироваться, что приводит к снижению общего заряда. Вместе с тем, снижение электрокинетического потенциала частиц крайне нежелательно, так как увеличивается вероятность агрегирования частиц с последующей потерей седиментационной устойчивости систем.

*Таблиця 3*

Зависимость электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы

## Зневоднення та сушіння. Водно-шламове господарство

шламоугольної суспензії от концентрації пластифікатора

Концентрація пластифікатора, кг/м <sup>3</sup>	Електрокінетический потенціал частиц глинистої складової, мВ	Електрокінетический потенціал частиц угольної складової, мВ
0,02	32	44
0,04	34	45
0,06	37	47
0,08	39	49
0,10	42	52
0,12	44	54
0,14	46	56
0,16	47	57
0,18	48	58

Таблиця 4

Залежність електрокінетического потенціала частиц дисперсної фази  
шламоугольної суспензії от концентрації твердої фази

С <sub>т.ф.</sub> , %	61	63	65	67
ξ, мВ	49	47	43	38

Полученные результаты позволили рекомендовать при получении шламугольных суспензий по одностадийной схеме концентрацию дисперсной фазы 64–65% (мас).

При получении водоугольных суспензий хорошо себя зарекомендовала двухстадийная схема помола. Для определения применимости данной схемы при получении шламугольных суспензий нами был получен ряд систем с разной концентрацией дисперсной фазы, общая характеристика которых приведена в табл. 5.

Таблиця 5

Сравнительные характеристики шламугольных суспензий (двухстадийный помол)

Содержимое дисперсной фазы, %	Эффективная вязкость, Па·с	Седиментационная устойчивость, сутки
61/61,4	1,21	3,0
62/62,2	1,33	3,5
63/63,1	1,38	5,5
64/64,3	1,48	6,0
65/65,1	2,15	7,0
66/66,2	2,65	7,5
67/67,3	3,45	8,0

\* в графе концентраций первое значение обозначает расчетную величину,



## Зневоднення та сушіння. Водно-шламове господарство

второе определенную экспериментально

Как видно из приведенных данных характеристики систем, полученных при двухстадийном помоле несколько хуже, чем аналогичных систем, полученных одностадийным помолом. Вероятно, это связано с гранулометрическим составом дисперсной фазы. Полученные системы характеризуются значительным содержанием высокодисперсных частиц (табл. 6). Кроме того, значительно снижается значение электрокинетического потенциала частиц, что отрицательно сказывается на устойчивости полученных систем. Вместе с тем проведение двухстадийного помола более энергоемкое, и сложнее с точки зрения аппаратного оформления. Из вышеизложенного можно сделать вывод о нецелесообразности применения двухстадийного помола при получении высококонцентрированных суспензий на основе шламов.

При получении высококонцентрированных водоугольных и шламоугольных суспензий для непосредственного сжигания в топках котлоагрегатов необходимо помнить, что температура суспензии в подводящей трубе по мере ее приближения к топке будет возрастать. Поэтому было необходимо установить характер влияния температуры на вязкость данных систем. Были проведены исследования вязкости суспензий с концентрацией дисперсной фазы 63, 64 и 65% в температурном диапазоне 25–70 С. Провести экспериментальное исследование при больших температурах не представлялось возможным, так как ячейка реотеста не герметична и происходит интенсивное испарение воды из образца. По нашим данным при нагревании образца от 25 до 80 С концентрация твердой фазы возрастает в среднем на 2,5–2,7%. Причем увеличение концентрации твердой фазы при нагревании системы от 25 до 70 С происходит на 0,2–0,4%, то есть практически в области ошибки эксперимента.

Таблица 6

Распределение частиц дисперсной фазы шламоугольной суспензии по размерам (двухстадийный помол)

Границы фракций, (г, мкм)	Содержание фракции (%; мас); $C_{т.ф.}=63\%$	Содержание фракции (%; мас); $C_{т.ф.}=65\%$	Содержание фракции (%; мас); $C_{т.ф.}=67\%$
125–13,5	10,3	14,3	11,2
13,5–9,54	9,0	6,3	8,3
9,54–6,75	10,3	2,7	3,3
6,75–5,51	5,1	2,7	3,9
5,51–4,27	10,3	1,8	4,7
4,27–3,02	11,5	10,7	9,0
3,02–2,46	6,4	14,3	15,6
2,46–1,74	11,5	24,1	22,5
1,74–1,42	15,4	7,1	11,2

## Зневоднення та сушіння. Водно-шламове господарство

1,42–1,23

| 10,2

| 16,0

| 10,3

Как показали проведенные исследования, при увеличении температуры происходит снижение вязкости для всех исследуемых систем (рис. 2). С учетом того, что в трубе будет увеличиваться давление за счет повышения температуры, вероятность закупорки трубы сводится к минимуму, с учетом того, что данные системы не дилатантны.

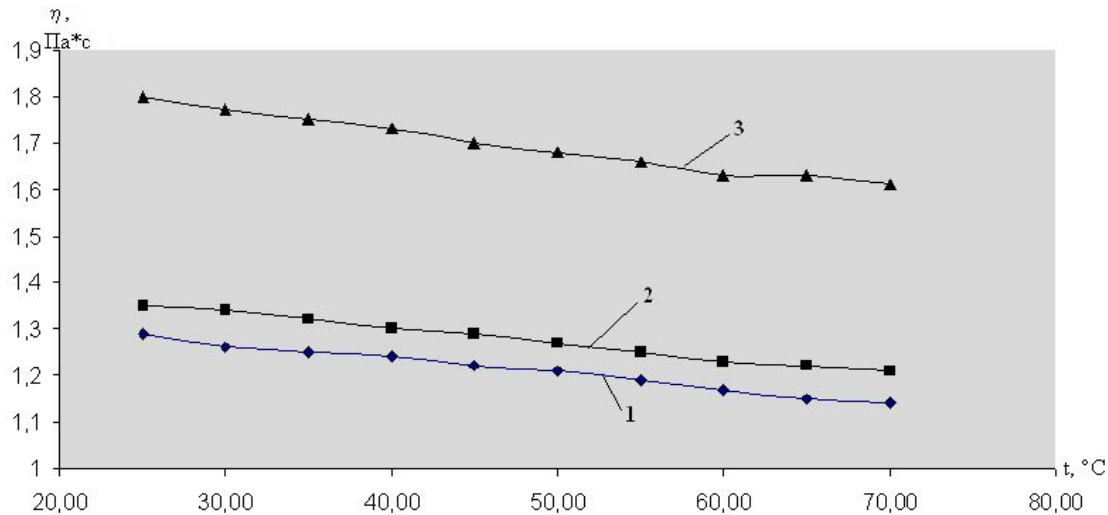


Рис.2. Зависимость вязкости шламоугольных суспензий от температуры, для:  
1 – концентрация дисперсной фазы 61%;  
2 – концентрация дисперсной фазы 63%;  
3 – концентрация дисперсной фазы 65%

Проведенные исследования позволили установить оптимальный технологический режим получения высококонцентрированных суспензий на основе шламов углеобогатительных фабрик и показали возможность их использования в качестве вторичного энергоносителя.

### Список литературы

1. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. – М: Химия, 1980. – 360 с.
2. Урьев Н.Б. Закономерности структурообразования высококонцентрированных водоугольных суспензий // В сб. Исследование гидромеханики суспензий в трубопроводном транспорте. – М.: ВНИИПИ гидротрубопровод, 1985. – С. 8–27.
3. Макаров А.С., Олофінський Е.П., Дегтяренко Т.Д. Физико-химические основы получения высококонцентрированных водовугільных суспензий // Вестник АН УССР – 1989.

## Зневоднення та сушіння. Водно-шламове господарство

– №2. – С. 65–75.

4. **Братичак М.М., Гайванович В.І., Пиш'єв О.А.** Огляд технологій спрямованих на зменшення викидів діоксидів сірки при спалюванні сірчистого та високосірчистого вугілля на ТЕС. // Углекислотный журнал. – 2001. – №3–4. – С. 53–57.

5. **Дегтяренко Т.Д., Завгородний В.А., Макаров А.С., Борук С.Д.** Адсорбция лигносульфонатов на поверхности частиц твердой фазы высококонцентрированных водоугольных суспензий // Химия твердого топлива – 1990. – №1. – С. 92–97.

6. **Гамера А.В., Воронова Э.М., Макаров А.С.** Влияние содержания угля и гидроксида натрия на седиментационную устойчивость водоугольных суспензий // Химия твердого топлива. – 1990. – №2. – С. 111–113.

7. **Маляренко В.В., Макаров А.С.** Электроповерхностные свойства вспененных концентрированных суспензий кремнезема и угля. // УХЖ. – 2000. – Т.66. – №10. – С. 84–87.

8. **Ouriev B., Breitshuh B., Winhab E.J.** Rheological Investigation of Concentrated Suspensions using Novel In-Line Doppler Ultrasound Method. // Коллоид. журн. – 2000. – Т.62. – №2. – С. 268–271.

9. **Голубинская И.В., Тараканов В.М., Урьев Н.Б.** Седиментационная устойчивость высококонцентрированных водоугольных суспензий в статических и динамических условиях // Химия твердого топлива – 1989. – №6. – С. 114–120.

10. **Филипенко Т.А., Басенкова В.Л., Ильинская И.В.** О влиянии добавок разжижителей и гранулометрического состава водоугольных суспензий на их реологические свойства // Химия твердого топлива. – 1989. – №5. – С. 104–109.

11. **Шевко З.Л., Макаров А.С., Дегтяренко Т.Д.** Исследование реологических свойств ВВУС с добавкой триполифосфата натрия // Химическая технология. – 1987. – №6. – С. 6–9.

12. **Хампель Д., Брешнер Г.** Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. – М.: Мир, 1976. – 630 с.

© Егурнов А.И., Борук С.Д., Макаров А.С., Сочикан О.М., 2006

*Надійшла до редколегії 05.05.2006 р.  
Рекомендовано до публікації*