



#### КРУТЬ

**Олександр Анатолійович** — доктор технічних наук, головний науковий співробітник Інституту вугільних енерготехнологій НАН України



#### БЛЕЦЬКИЙ

**Володимир Стефанович** — доктор технічних наук, професор Полтавського національного технічного університету імені Юрія Кондратюка

## ВУГІЛЬНІ ТЕХНОЛОГІЇ: ТЕОРІЯ І ПРАКТИКА СЕЛЕКТИВНОЇ МАСЛЯНОЇ АГРЕГАЦІЇ

*У статті узагальнено вітчизняний і світовий досвід розроблення та освоєння процесу селективної масляної агрегації вугілля. Наведено теоретичні основи процесу та аналіз перспективних галузей його практичного застосування в промисловості. Зазначено, що теорія процесу агрегації вугілля та інших копалин потребує подальших досліджень, вказано на необхідність встановлення тісніших взаємозв'язків між різними науковими підходами для формування спільної наукової бази.*

**Ключові слова:** селективна масляна агломерація, вугільні технології, енергетика.

Сьогодні у світі спостерігається підвищений інтерес учених до вугільних технологій, пов'язаних насамперед з проблемами перетворення вугілля на інші продукти. Особлива увага приділяється вивченню спеціальних процесів збагачення, зневоднення і облагороджування вугілля. Використання цих процесів відкриває нові можливості для перероблення низькоякісної сировини в кондиційні екологічно чисті продукти.

В останні десятиліття в цілому ряді країн (Німеччина, Канада, Індія, Японія, Росія, Австралія, Італія, Польща, Україна та ін.) розробляють і випробовують нові процеси селективної масляної агрегації (СМА) вугілля (грануляція, агломерація, флокуляція) [1–5]. Науковці і практики розглядають масляну агрегацію як високоефективний спосіб підготовки низькоякісного вугілля до коксування, спалювання, піролізу, зрідження, гідравлічного транспортування, а також як базовий процес адгезійного збагачення золота і алмазів. За прогнозними оцінками Світової енергетичної ради, передбачається, що в 2050 р. близько 50 % усього видобутого енергетичного вугілля зріджується з метою перероблення в рідкі палива. Крім того, експериментально було показано переваги застосування масляної агломерації в магістральних гідротранспортних системах енергетичного і особливо коксівного вугілля [1]. Є також позитивні результати щодо облагороджування солоного вугілля України в процесі його гідравлічного транспортування [6].



**Рис. 1.** Зовнішній вигляд вуглемазутних гранул-агломератів. Середня крупність гранул 3–5 мм

В Україні за період 1980–2000 рр. виконано низку науково-дослідних робіт, пов'язаних з прикладними і теоретичними аспектами процесу масляної агрегації вугілля. Дослідження виконувалися в Донецькому національному технічному університеті, Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, УкрНДІгідровугілля, у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут», Інституті біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, а також на вуглезбагачувальних фабриках Донбасу. Результатом цих досліджень стало створення теоретичних основ процесу масляної агрегації вугілля та вітчизняного варіанту технології, апробованої в промисловості [1, 5].

Разом з тим, розвиток нафтогазових геотехнологій інтенсифікації видобутку флюїдів, які дозволили не лише істотно збільшити коефіцієнт вилучення запасів традиційними способами, а й відкрили можливості видобування сланцевого газу і нафти, а також технологій видобування і переробки нафтонасичених пісків, «важкої» бітумінозної нафти, роботи в галузі метанових гідратів, великі поклади яких виявлено в донних відкладах морів і океанів, — усе це певною мірою знизило інтерес до вугілля як

довготривалої паливно-енергетичної і хімічної сировинної бази енергетики й промисловості.

Сьогодні бракує системних узагальнюючих праць, які б показали наявні досягнення, проблеми і перспективи новітніх спеціальних методів переробки вугілля, зокрема, це стосується процесу селективної масляної агрегації.

Селективна масляна агрегація вугілля поєднує сукупність процесів структурування тонкої полідисперсної вугільної фази у водному середовищі з використанням масляних реагентів. В основі процесів селективної масляної агрегації вугілля лежить механізм адгезійної взаємодії олеофільної вугільної поверхні з маслами, в результаті якого досягається її селективне змочування і агрегування переважно в турбулентному потоці води. Гідрофільні частинки, не змочувані маслом, до складу агрегатів не входять, що дає змогу виділяти їх у вигляді породної суспензії, тверду фазу якої виділяють як відходи.

Залежно від режимних параметрів, технологічної схеми, бажаного результату, зокрема, виду продукту агрегації, виділяють масляну грануляцію (МГ), агломерацію (МА) і флокуляцію (МФ). При грануляції та агломерації до процесу залучаються зерна вугілля розміром до 3–5 мм, а при флокуляції — не більш як 0,1–0,2 мм. Гранулят являє собою моно- або полідисперсний сипкий продукт, що складається з кулястих і овальних гранул крупністю від 0,5–0,7 до 7–10 мм. Агломерат — це частково згранульоване полідисперсне вугілля, представлене вуглемаляними комплексами крупністю від 0,2–0,3 мм до  $(1,1–1,3)d_{\max}$  ( $d_{\max}$  — максимальний діаметр вугільного зерна). Флокули — пухкі або ущільнені вуглезв'язувальні комплекси крупністю не більш як 0,2–0,3 мм (рис. 1).

Питомі витрати масла (зв'язуючого) на 1000 см<sup>2</sup>/г зовнішньої поверхні вугілля ( $S_{\text{пит}}$ ) при грануляції становлять 8–12 мас. % від сухої маси вугілля, при агломерації — 2–3 мас. %, при флокуляції — 0,2–0,5 мас. %. Абсолютні значення витрат масла сильно залежать від параметра  $S_{\text{пит}}$  та в'язкості зв'язуючого і коливаються в широких межах [1].

Теоретичні основи процесу селективної масляної агрегації вугілля пов'язані з такими аспектами.

**Адгезійна гіпотеза** — пояснює процес агрегатоутворення як послідовний процес адгезійних зчеплень спершу крапель масла і гідрофобних вугільних зерен, а потім обмаслених вугільних зерен. У роботах Г. Румфа [7, 8], Д. Невітта [9], А. Єлішевича, В. Білецького, Ю. Папушина, С. Сергєєва [1, 5, 10, 11] в основу агрегатоутворення покладено адгезійні та аутогезійні процеси. Це дозволяє виконати математичний опис сил зчеплення вугільних зерен у вуглемасляних агрегатах, розрахувати їх співвідношення, зокрема домінуючих сил зчеплення — капілярних і когезійних, вивчити процеси у міжфазній зоні «вугілля — зв'язуюче». Крім того, такий підхід створює інформаційну базу для класифікації вугільних гранул залежно від виду адгезійного контакту агрегатоутворюючих компонент, дозволяє сформулювати умови стійкості вуглемасляних комплексів у турбулентному потоці води і розрахувати їх міцність.

**Термодинамічна гіпотеза**, висунута В. Шиляєвим [12] і М. Ніколаєвим [13], полягає в тому, що другий закон термодинаміки і, зокрема, принцип мінімуму вільної енергії вказує напрямком субпроцесів агрегатоутворення. Відповідно до принципу мінімуму вільної енергії найбільш імовірний стан термодинамічної системи (у нашому випадку частинки вугілля — аполярного реагента у водному середовищі) відповідає мінімуму вільної енергії в ній. З цієї причини у будь-якій термодинамічній системі за сталих об'єму і температури можуть відбуватися тільки такі спонтанні (самопливні) процеси, в результаті яких вільна енергія системи знижується. Зауважимо, що термодинамічна гіпотеза процесу селективної масляної агрегації докладно не опрацьована. Використовуючи основні положення термодинаміки, В. Білецький [1] сформулював необхідні й достатні умови агрегатоутворення. Ю. Папушин виконав термодинамічний аналіз капілярних сил, що діють у процесі селективної масляної агрегації вугілля [14]. Попри очевидну пер-

спективність цей напрям теорії процесів СМА до сьогодні не розвинений.

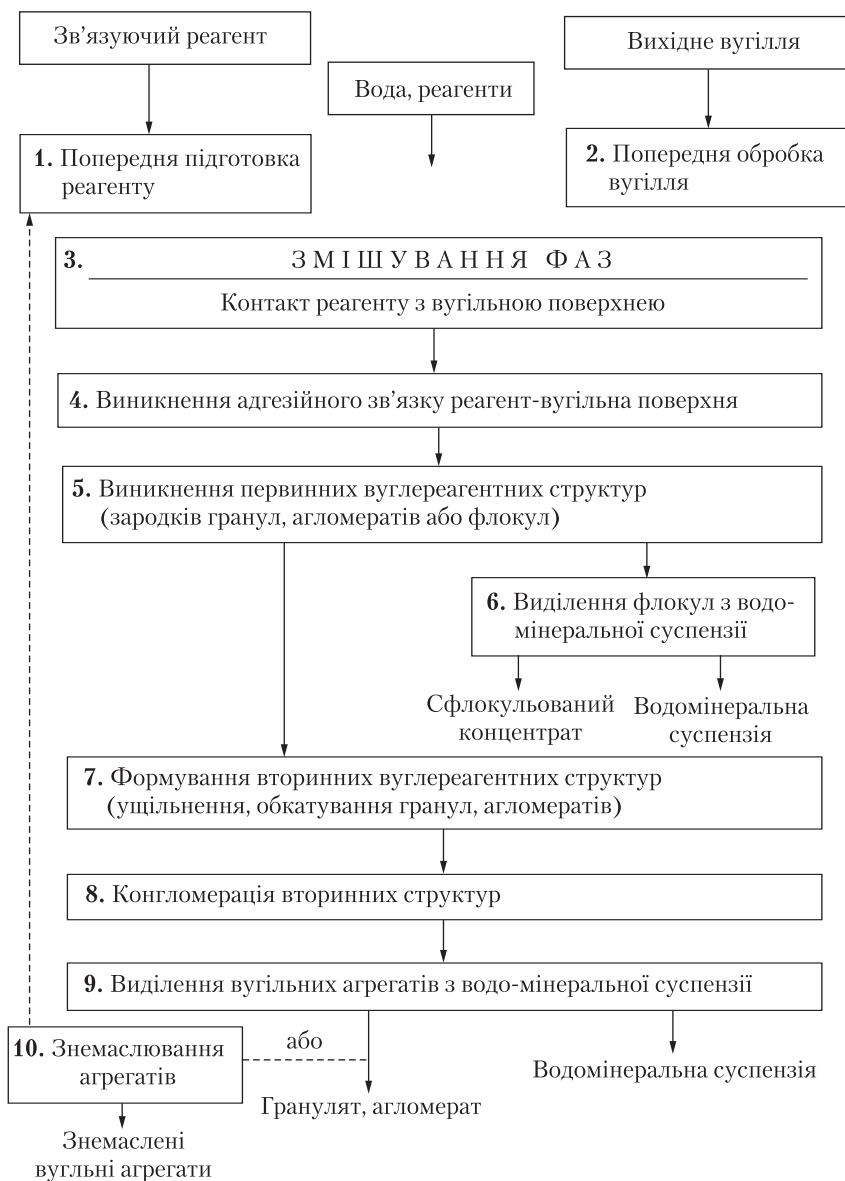
**«Амальгамна» гіпотеза** пояснює механізм формування сферичних вуглемасляних комплексів як взаємопов'язаної послідовності таких процесів: 1) відновлювальної гідрофобізації вугільної фази; 2) «амальгамування» вугілля зі зв'язуючим; 3) розпаду «амальгами» на краплі — флокули (первинні структури); 4) коагуляції первинних структур у вторинні (гранули). У цьому напрямі теорію розвинуто А. Єлішевичем [10, 11] та Ю. Папушиным [14]. В. Білецький вирішив питання, пов'язане з критичною швидкістю вугільних зерен, які включаються у вуглемасляну «амальгаму» [15]. «Амальгамна» модель добре описує процес СМА за порівняно високих витрат масляного агента:  $Q_M \geq 10$  мас. % на сухе вугілля.

**Коалесцентна гіпотеза** пояснює механізм формування вуглемасляних комплексів як послідовності таких процесів: 1) утворення зародків гранул; 2) формування гранул шляхом нашарування або конгломерації зародків; 3) ущільнення гранул. Уперше такий підхід запропонували В. Шиляєв [12] і М. Ніколаєв [13], потім розвинули В. Білецький [1, 15] і П. Сергєєв [5, 16]. Коалесцентна модель дає теоретичну інтерпретацію процесу СМА за порівняно малих витрат масляного агента:  $Q_M \leq 3-5$  мас. % на сухе вугілля.

«Амальгамна» і коалесцентна гіпотези, по суті, ґрунтуються на одній і тій самій ідеї — феноменологічній, яка передбачає диференційний (попроцесний) опис селективної агрегації вугілля.

**Масово-статистична гіпотеза** оснований на припущенні, що число гідрофобних вугільних частинок, які виділилися у вуглемасляні агрегати, пропорційне числу цих самих частинок у вихідній водовугільній суміші. Гіпотезу висунув П. Сергєєв [5, 16]. Використовуючи загальні положення теорії ймовірностей, він запропонував для опису умов перебігу процесу МА таке рівняння:

$$P(A,B,C) = P(B) \times P(A/B) \times P(C/A,B),$$
де  $P(A,B,C)$  — імовірність того, що процес селективної масляної агрегації відбувся;  $P(B)$  —



**Рис. 2.** Узагальнена феноменологічна схема-модель процесів масляної грануляції, агломерації та флокуляції

імовірність зіткнення вугільних зерен з краплями зв'язуючої рідини;  $P(A/B)$  – імовірність закріплення зв'язуючого на вугільній поверхні за умови, що зіткнення «вугільне зерно – крапля масла» відбулося;  $P(C/A,B)$  – імовірність виникнення вторинних вуглемаєльних структур за умови закріплення масла-зв'язуючого на вугільній поверхні.

Враховуючи багатофакторність процесу СМА розрахунок імовірностей  $P(B)$ ,  $P(A/B)$ ,  $P(C/A,B)$  досить ускладнений. Тому задача була розв'язана П. Сергєєвим лише в загальних рисах, але вона є перспективною для подальшого розроблення.

**Феноменологічна модель процесу СМА.** Найбільш ґрунтовно основи теорії процесу

СМА розробив В. Білецький [15]. За методологічну основу він взяв феноменологічну модель (рис. 2). Послідовний аналітичний опис і аналіз кожного із субпроцесів цієї моделі в сумі дає цілісну наукову картину закономірностей перебігу процесу СМА в цілому.

Особливості утворення вуглеагентних структур показано на рис. 3. Крива залежності діаметра агрегатів  $d_a$  від тривалості агрегації  $\tau_a$  має характерну сходинкову форму [17].

Як встановлено в роботі [18], ця залежність зберігається не тільки для вугілля, а й для масляної агломерації бариту, кварциту, алюмосилікатів, скла, що, очевидно, свідчить про універсальність явищ, які лежать в основі коалесцентного механізму агрегатоутворення.

Загалом кінетика процесу масляної агрегації вугілля характеризується поетапністю, а залежність крупності агрегатів від тривалості процесу агрегації в турбулентному потоці вугільної гідросуміші має ступінчастий характер.

Аналіз перспективних напрямів впровадження процесів селективної агрегації вугілля в суспензіях (рис. 4) було проведено за джерелами вітчизняної і зарубіжної літератури [1–16, 19], зокрема за роботами авторів цієї статті.

Збагачення вугілля ТЕС має кілька позитивних факторів, які зумовлюють вигідність застосування СМА. По-перше, наявна технологія спалювання вугілля передбачає подрібнення його до крупності 0–100(150) мкм, що необхідно для одержання високоефективного розділення масляною селекцією. По-друге, деякі ТЕС мають запаси топкового мазуту, який використовується для «підсвітки» факела і може бути застосований як реагент у процесах СМА. По-третє, отримуваний вуглемаляний концентрат є хорошою сировиною для мазутовугільних та водовугільних паливних суспензій. Так, фірмою Snamprogetti (Мілан) було розроблено технологію приготування палива Reosab, де для збагачення вугілля застосовано процес СМА. Було споруджено комплекси з приготування водовугільних сумішей у містах Ліворно та Порто-Торрес, для чого переоблад-

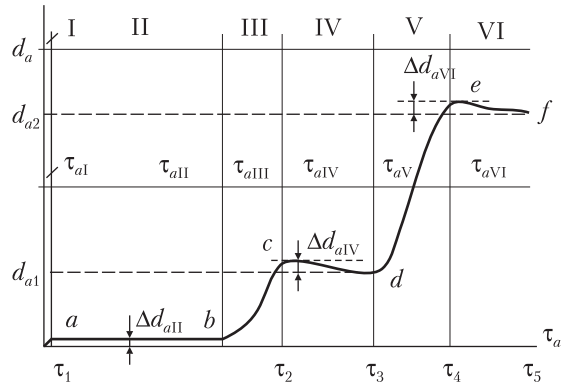


Рис. 3. Узагальнена регресія  $d_a = f(\tau_a)$  для коалесцентного процесу масляної грануляції

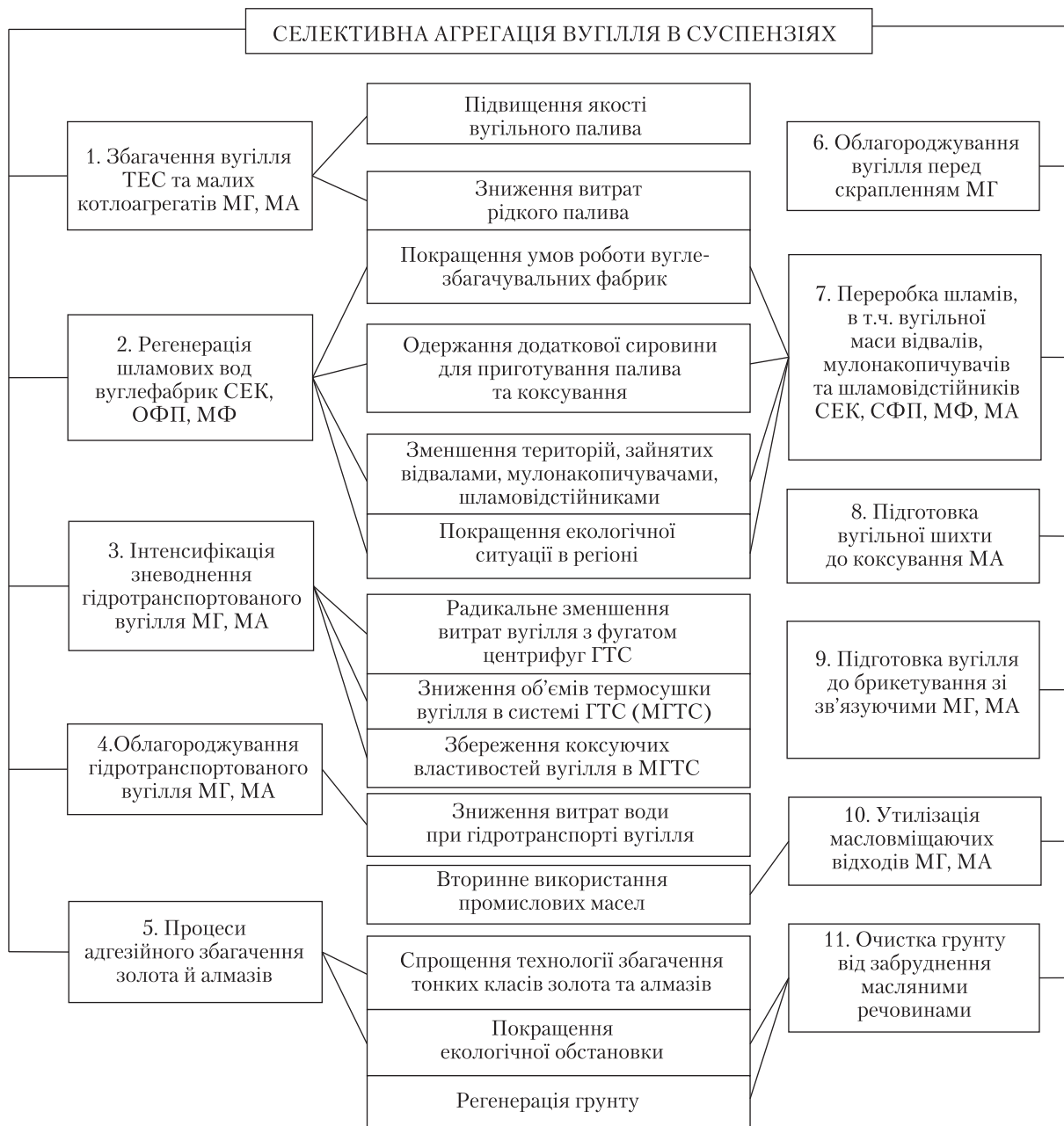
нано енергетичні станції фірми ENEL потужністю 35 та 75 МВт [19].

Регенерація шламових вод вуглефабрик методом СА має кілька позитивних аспектів. Одержуваний концентрат є додатковою сировиною для коксування або приготування палива. Високозольні відходи регенерації можуть бути сировиною для будівельної промисловості. Залишкове масло у водній фазі, діючи як модифікатор (гідрофобізатор) вугільної поверхні, сприяє поліпшенню умов флотації.

Зневоднення вугілля після його магістрального гідротранспортування із застосуванням техніки й технології масляної агрегації, як показали дослідження і випробування, є найефективнішим серед інших нетермічних способів зневоднення. Отримувана при цьому вологість 10–11% є кондиційною і практично виключає необхідність термосушіння. Крім того, масляна агрегація радикально зменшує втрати ультратонких класів вугілля з фугатом (фільтратом), забезпечуючи зольність твердої фази фугату не нижче 65–75%.

Облагороджування гідротранспортованого вугілля, а саме, його обмаслення, утворення структур типу «ядро – оболонка» з великим зерном у центрі і шаром тонких вугільних частинок на його поверхні дозволяє зберігати коксівні властивості в процесі подальшого гідротранспортування.

Облагороджування вугілля перед скрапленням методом масляної агрегації полягає в одер-



**Рис. 4.** Перспективи використання процесів селективної агрегації вугілля в суспензіях

жання низькозольного грануляту – сировини для пасти, яка надалі скраплюється. При цьому як реагент використовується гідрогеніза́т.

Переробка шламів, вуглевмісної маси відвалів, мулонакопичувачів та шламовідстійників методом селективної масляної агрегації мож-

лива завдяки високому самовирівнюванню процесу навіть при зольності сировини до 60–70%. Це дозволяє одержувати стабільний за якістю і порівняно низькозольний концентрат ( $A_k^d \leq 15\text{--}20\%$ ) при стабільно високозольних відходах ( $A_{xb}^d \geq 80\%$ ).

Підготовка вугільної шихти до коксування методом селективної масляної агрегації, по суті, є поєднанням відомих операцій обмаслення шихти, її зневоднення і корекції гранулометричного складу. Все це загалом дозволяє поліпшити якість коксу, розширити сировинну базу коксування.

Підготовка вугілля до брикетування зі зв'язуючими шляхом його попередньої масляної агрегації вигідно відрізняється від відомої технології брикетування можливістю одержання більш тонких плівок зв'язуючого на вугільних зернах. А це зумовлює зменшення витрат зв'язуючого і збільшення міцності брикетів.

Адгезійне збагачення золота і алмазів на основі використання як носіїв і концентраторів золото- і алмазовмісних частинок вуглемасляних гранул дає змогу істотно вдосконалити процес, збільшити ступінь вилучення золота з руд та розсіпів до 99%.

Утилізація масловмісних відходів при СМА вугілля можлива завдяки широкому спектру застосовуваних реагентів, можливості їх модифікації. Крім того, якщо масловмісні відходи містять залізо (як, наприклад, на металургійних, підшипникових, ресорних та інших заводах), то в результаті масляної грануляції

вугілля з домішками таких відходів одержується шихта, придатна для виготовлення залізококсу.

Очищення ґрунту від забруднення масляними речовинами забезпечується універсальністю процесу СМА, головними умовами перебігу якого є контрастність гідрофільно-гідрофобних властивостей компонентів, що розділяються. Якщо ця умова виконується, то пелетування обмасленого ґрунту з вугіллям, сажею або їх аналогами у водному середовищі приводить до виділення гідрофільного ґрунту у водну фазу, утворення вугільно- або сажомасляних гранул (агломератів, флокул), які легко видаляються із суміші.

Отже, узагальнення вітчизняного і світового досвіду розроблення та освоєння процесу селективної масляної агрегації вугілля свідчить, що в ряді країн світу створено і випробувано процес селективної масляної агрегації вугілля (грануляція, агломерація, флокуляція). Частково вже розроблено його теоретичні основи та визначено перспективні галузі застосування в промисловості. Широкий діапазон технологічних можливостей селективної масляної агрегації вугілля є її суттєвою перевагою над аналогічними процесами.

## REFERENCES

### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Bileckiy V.S., Sergeev P.V., Papushin Yu.L. *Theory and practice of selective oil aggregation of coal*. (Donetsk: Gran, 1996). [in Ukrainian].  
[Білецький В.С., Сергєєв П.В., Папушин Ю.Л. *Теорія і практика селективної масляної агрегації вугілля*. Донецьк: Грань, 1996].
2. Shrauti S.M., Arnold D.W. Recovery of waste fine coal by oil agglomeration. *Fuel*. 1995. **74**(3): 454.
3. Tovas D., Wheelock E.A. The role of air in oil agglomeration of coal at a moderate shear rate. *Fuel*. 1994. **73**(7): 1103.
4. Kharada T., Macuio T. Agglomeration in liquids. *Nihon Kogyo Keisji*. 1982. **1134**: 714. [in Ukrainian].  
[Харада Т., Мацуо Т. Агломерація у рідинах. *Ніхон Когьо Кейсї*. 1982. № 1134. С. 714–722].
5. Sergeev P.V., Bileckiy V.S. *Selective flocculation of coal slurry organic reagents*. (Donetsk, 2010). [in Ukrainian].  
[Сергєєв П.В., Білецький В.С. *Селективна флокуляція вугільних шламів органічними реагентами*. Донецьк: Сх. вид. дім, 2010].
6. Krut O.A., Dunayevska N.I. The problems of high chlorine coal in Ukraine. *Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2015. (6): 55. [in Ukrainian].  
[Круг О.А., Дунаєвська Н.І. Проблеми солоного вугілля України. *Вісн. НАН України*. 2015. № 6. С. 55–59].
7. Rumpf H. Fundamentals and methods of granulating. *Chemistry and Chemical Technology (Khimia i khimicheskaya tekhnologia)*. 1959. (1): 64. [in Russian].  
[Румпф Х. Принципиальные основы и методы гранулирования. *Химия и химическая технология*. 1959. № 1. С. 64–91].

8. Rumpf H. Die Wissenschaft des Agglomerierens. *Chemie-Ingenieur-Technik*. 1974. **46**(1): 1.
9. Newitt D.M. Contribution to the theory and practice of granulation. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 1958. **36**: 422.
10. Elishevich A.T., Ogloblin N.D., Beleckiy V.S., Papushin Yu.L. *Enrichment of ultra fine coal*. (Donetsk: Donbas, 1986). [in Russian].  
[Елишевич А.Т., Оглоблин Н.Д., Белецкий В.С., Папушин Ю.Л. *Обогащение ультратонких углей*. Донецк: Донбас, 1986].
11. Papushin Yu.L., Elishevich A.T. Formation of structure in the process of selective oil aggregation of anthracite. *Solid Fuel Chemistry*. 1985. (3): 92. [in Russian].  
[Папушин Ю.Л., Елишевич А.Т. Структурообразование в процессе селективной масляной агрегации антрацита. *Химия твердого топлива*. 1985. № 3. С. 92–97].
12. Shilaev V.P. *Enrichment and dewatering of finer coal slurry using cascade-adhesive separation and granulation*. Ph.D. thesis. Moscow: VZPI, 1969. [in Russian].  
[Шилаев В.П. *Обогащение и обезвоживание тончайших угольных шламов с применением каскадно-адгезионной сепарации и грануляции*. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ВЗПИ, 1969].
13. Nikolaev N.I. *The development and investigation of pulverized process of gasification of soot-fuel-oil suspension using air blowing under pressure*. Ph.D. thesis. Moscow: VNIINP, 1974. [in Russian].  
[Николаев Н.И. Разработка и исследование факельного процесса газификации саже-мазутной суспензии на воздушном дутье под давлением. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ВНИИИП, 1974].
14. Papushin Yu.L. *Oil-based agglomeration of high ash anthracite fuel*. Ph.D. thesis. Dnepropetrovsk, 1987. [in Russian].  
[Папушин Ю.Л. *Масляная агломерация высокозольного антрацитового топлива*. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Днепропетровск, 1987].
15. Bileckiy V.S. The development of scientific basis and approaches of selective oil-based aggregation of coal and coal-containing products. Dr. dissertation. Donetsk, 1994. [in Ukrainian].  
[Білецький В.С. Розробка наукових основ і способів селективної масляної агрегації вугілля та вуглевміщуючих продуктів. Дисертація на здобуття вченого ступеня докт. техн. наук. Донецьк, 1994, 452 с.].
16. Sergeev P.V. *The development and implementation of technology to enrich high ash coal slurry by oil-based selection method*. Ph.D. thesis. Dnepropetrovsk, 1992. [in Russian].  
[Сергеев П.В. *Разработка и внедрение технологии обогащения высокозольных угольных шламов методом масляной селекции*. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Днепропетровск, 1992].
17. Bileckiy V.S., Sergeev P.V., Potapenko S.Yu. Kinetics of formation of aggregates while oil-based coal agglomeration. *Enrichment of fossil fuel*. 2014. **57**: 138. [in Ukrainian].  
[Білецький В.С., Сергеев П.В., Потапенко С.Ю. Кінетика агрегатоутворення при масляній агломерації вугілля. *Збагачення корисних копалин*. 2014. № 57. С. 138–141].
18. Cuoshi N., Takakatsi T., Cunekava M. About the processes of agglomerate growth. Study of agglomeration in water-based environment. *Nihon Kogyo Kagaku*. 1987. **103**(1195): 577. [in Russian].  
[Цуоши Н., Такакатси Т., Цунекава М. О процессах роста агломератов. Изучение агломерации в водной среде. *Нихон Когэ Кайси*. 1987. Т. 103. № 1195. С. 577–585].
19. Krut O.A. *Coal water fuel*. (Kyiv: Nakova Dumka, 2002). [in Ukrainian].  
[Круть О.А. *Водовугільне паливо*. К.: Наук. думка, 2002].

Стаття надійшла 06.06.2016.

O.A. Krut<sup>1</sup>, V.S. Bileckiy<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Coal Energy Technology Institute of NAS of Ukraine (Kyiv)

<sup>2</sup> Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University

#### COAL TECHNOLOGIES: THEORY AND PRACTICE OF SELECTIVE OIL-BASED AGGREGATION

In the article the national and international experience of development and implementation of the process of selective oil-based aggregation of coal has been generalized. Analysis of theoretical basis of the process and promising ways of its practical implementation in industry were considered. It was noted that theory and nature of process of aggregation of coal and other fossils require further investigation and establishing interconnections between different scientific approaches to obtain unified scientific basis.

**Keywords:** selective oil-based agglomeration, coal technologies, energy sector.