УДК 621.1

ПОЛУЧЕНИЕ ТОПЛИВНЫХ ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ

Баранова М.П., Кулагин В.А.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

АННОТАЦИЯ

Показана возможность получения водоугольных топливных суспензий с использованием отходов производств и технической воды, включая промышленные, бытовые стоки и сточные воды после гидрозолоудаления ТЭЦ. Определено влияние химического состава воды на реологические характеристики суспензий.

Установлена возможность получения ВУС из смеси углей разной степени метаморфизма с использованием сточных вод.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из технологий повышения энергоэффективности является технология получения водоугольных топливных суспензий (ВУС). Внедрение водоугольного топлива - это инновационное направление развития энергетики. Водоугольные суспензии представляют собой смесь мелкоизмельчённого угля и воды. Возможность использования в процессе получения ВУС некондиционных углей и отходов угледобычи, углепереработки и других производств позволяет решать вопросы ресурсосбережения. Внедрение технологии водоугольного топлива дает возможность вовлечь в энергоснабжение страны десятки миллионов тонн угольного шлама, который может служить одним из составляющих водоугольных суспензий. Горючей основой суспензионного топлива могут быть неэнергетические бурые угли, твердые остаточные продукты переработки угля и нефти и многое другое. Эти отходы представляют значительную экологическую опасность, а их хранение требует значительных затрат. ВУС может использоваться для замены мазута, газа и угля. Основные ее преимущества заключаются в снижении топливных затрат и вредных выбросов, прежде всего NO_x [1].

Экономическая эффективность ВУС в условиях катастрофического роста цен на мазут и газ становится всё более актуальной. Применение ВУС позволит снизить стоимость 1 тонны условного топлива (ТУТ) в 5 раз, а себестоимость единицы вырабатываемой тепловой энергии в 2 и более раз. Появится возможность уменьшить эксплуатационные затраты при хранении, транспортировании и сжигании на 20-30 %. ВУС можно хранить и транспортировать в обычных мазутных цистернах. Для хранения суспензии не требуется подогрев до 70 градусов, как это требуется для мазута. Достаточно поддерживать положительную температуру среды. ВУС может быть основным топливом в негазифицированных районах. Для приготовления ВУС может быть использован практически любой уголь. То есть, большинство местных углей [2]. Следует отметить технологическое удобство использования угля в жидкоподвижном виде. В зависимости от марки исходного угля содержание угля в ВУС колеблется от 45 до 70 % (по массе).

Целью работы было установление возможности использования в процессе получения ВУС отходов производств и некондиционных углей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс получения водоугольной суспензии включал следующие операции: дробление исходного угля до 3 мм; тонкий помол угля в мельнице совместно с водной фазой; перемешивание. В качестве размалывающего устройства использовалась мельница МБЛ–100. Количество угля и воды, подаваемых в мельничный аппарат, определяли расчетным путем по массе сухого угля таким образом, чтобы концентрация суспензии соответствовала заданному значению. В мельничной установке уголь измельчали преимущественно до класса 0-0,4 мм. Максимальный размер частиц не превышал 1 мм. Содержание классов менее 0,05 мм составляло 50-70%. Время измельчения в мельнице в среднем составляло 40-60 минут.

Полученная ВУС анализировалась на массовую долю твердого вещества, гранулометрический

© Баранова М.П., Кулагин В.А.

состав, реологические характеристики. Содержание твердой фазы в ВУС определяли высушиванием при температуре 105 ^{o}C, гранулометрический состав – методом влажного фракционирования на ситах по стандартной методике. Реологические характеристики изучали на ротационном вискозиметре «Реотест-2» при скорости сдвига 0,3-145,8 со стандартной измерительной системой цилиндров «Н».

В технологии получения текучих высококонцентрированных водоугольных суспензий особое место отводится применению пластифицирующих добавок. К перспективным направлениям подбора и синтеза добавок можно отнести переработку с целью получения пластификаторов отходов целлюлозно-бумажной промышленности. В качестве исходного сырья для получения добавки для ВУС использовали технические лигносульфонаты (ТЛС) Красноярского ЦБК с содержанием сухого остатка 45–55%, который содержит 88–93% органической части и 7–12 % зольного остатка. В состав золы входит: MgO (73–80%), CaO (2–2,5%), Al_2O_3 (1,5–2 %). В состав органической части входят полимеры, олигомеры и низкомолекулярные вещества. Лигносульфонаты – это водорастворимые полимерные производные лигнина с широким диапазоном полидисперсности. Их молекулярная масса меняется от $1{\cdot}10^3$ до $6{\cdot}10^3$ *а.е.м*. Полимерные лигносульфонаты в ТЛС красноярских щелоков составляют 50% от сухого остатка органической части, причем 20% имеют молекулярную массу от $20{\cdot}10^3$ до $60{\cdot}10^3$ *а.е.м*, которая обладает наибольшим воздействием на реологические характеристики ВУС. Для улучшения пластифицирующего действия ТЛС требуется их направленная модификация. Методом термоокислительной полимеризации с использованием органических и неорганических модификаторов получен ряд модифицированных лигносульфонатов (ЛСМ).

Полученные добавки применяли как на стадии мокрого помола совместно с водной фазой, так и на стадии гомогенизации в предварительно полученную суспензию. Поскольку использовали один и тот же уголь при одинаковом времени помола, гранулометрический состав полученных ВУС практически одинаков. Значения по фракциям составили – кл. 0–200 мкм – 85–95%; кл. 0–100 мкм – 70–80%; более 1мм – до 1%. Это позволило более точно определить действие вводимой добавки на реологические характеристики и стабильность ВУС.

Полученные результаты показали, что введение исследуемых добавок повышает текучесть ВУС из бурого угля. Практически все полученные ВУС с использованием добавок обладали статической стабильностью до 30 суток. Коэффициент характеристики потока (n) для всех ВУС меньше 1 показывает, что применяемые химические добавки не изменяли псевдопластический характер течения суспензий. Установлено, что введение добавки в ВУС на стадии гомогенизации, как правило, снижает значение структурной вязкости, в то время как введение добавки на стадии мокрого помола приводит к увеличению структурной вязкости. По всей видимости, в процессе механохимической деструкции происходит разрушение полимерной структуры добавки и ее эффективность снижается. При использовании лигносульфонатов (ЛСМ1, ЛСМ2, ЛСМ–364, ЛСМ–363) наблюдали ту же закономерность.

Определено, что действие добавок зависит от

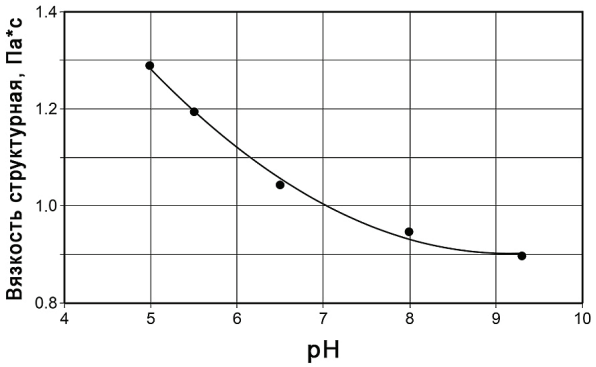

Рис.1 Зависимость структурной вязкости буроугольной ВУС от pH добавки

зольности угля, количества гуминовых кислот, характеристик несущей среды. Вводимые добавки, которыми в основном и проводится водоподготовка, меняют, прежде всего, pH среды. Рисунок 1 показывает влияние щелочности на структурную вязкость буроугольных ВУС ($C_т$ = 45,5–46%). В диапазоне изменения pH

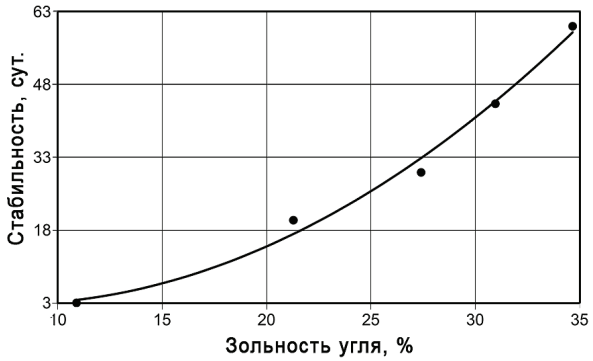

Рис.2 Влияние зольности угля на статическую стабильность ВУС

используемой химической добавки от 5 до 10 структурная вязкость снижается с 1,6 до 0,8 Па·с.

Стабильность ВУС снижалась с уменьшением зольности (рисунок 2).

Для модификации ВУС на основе каменных углей применяются различные углещелочные

реагенты (УЩР), получаемые растворением гуминовых кислот подходящих углей в водном растворе щелочи. Гуминовые кислоты и их натриевые соли, введенные в виде добавки УЩР, снижают реологические характеристики ВУС. Активным веществом в УЩР, обладающим пластифицирующим действием являются те же гуматы натрия. Существует возможность использования в качестве аналога УЩР окисленных бурых углей с высоким содержанием гуминовых кислот (до 60%) совместно со щелочью. При такой схеме гуматы натрия производятся непосредственно в мельничном аппарате в процессе приготовления ВУС. Это позволяет упростить процесс получения и дозирования добавок, т.е. исключить операции приготовления, доставки и хранения. При этом исходные компоненты подаются совместно на стадию помола в мельничный аппарат.

Эффективность применения окисленного угля и щелочи проверяли на ВУС из кузнецкого каменного угля марки Д. Процентное содержание щелочи оставалось тем же самым, что и при раздельном получении УЩР, т.е. 16–20% на сухую массу окисленного бурого угля или 0,1% на массу каменного угля. Доля окисленного бурого угля составила 0,5% на сухую массу угля. Результаты показали, что использование окисленного бурого угля совместно со щелочью снижало вязкость каменноугольных ВУС с 1,1–1,3 Па·с до 0,64–0,77 Па·с, т.е. практически в 2 раза. Исходная зольность углей не оказывала значительного влияния на снижение вязкости, что может позволить использовать добавку окисленного угля совместно со щелочью для низкозольных каменных углей.

Одной из задач работы было определение возможных источников технической воды для приготовления водоугольных суспензий и исследование влияния состава этой воды на реологические свойства суспензий.

Исследованы дренажные воды, бытовые и промышленные стоки (разрез «Березовский», Березовская ГРЭС). Химический анализ технических вод показывает, что они, в сравнении с водопроводной имеют повышенную жесткость и высокое содержание солей натрия, кальция, магния и хлоридов. Общее солесодержание в технических водах выше в 4-5 раз, чем в водопроводной воде. Сточные воды в сравнении с дренажными характеризуются высоким содержанием анионов хлора (в 15 раз), а по общему содержанию солей различаются незначительно (в 1,2 раза). Высокое содержание хлоридов в очищенных стоках обусловлено их обработкой хлорирующими препаратами с целью дезинфекции.

На рисунке 3 показано влияние используемой воды на структурную вязкость ВУС с разным содержанием твердой фазы. Для сравнения применялась дистиллированная вода, которая характеризуется отсутствием солей. Реология

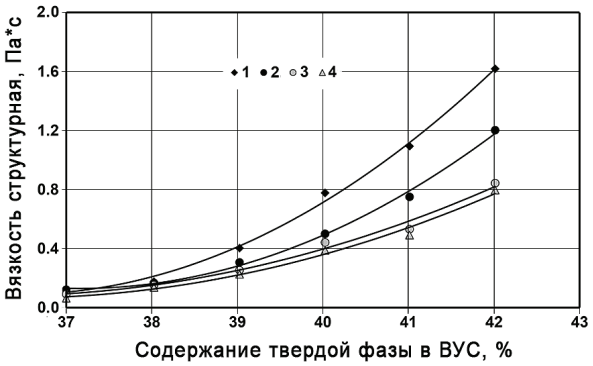

Рис.3 Зависимость структурной вязкости ВУС от содержания твердой фазы при использовании технической воды: 1 – сточная; 2 – дренажная; 3 – водопроводная; 4 – дистиллированная

сравнивалась при одинаковых условиях приготовления суспензий. Показано, что ВУС на основе технической воды, по сравнению с водопроводной и дистиллированной, характеризуется повышенными значениями вяз-костных параметров. Причем, эти различия наибо-лее существенны в области высоких содержаний твердой фазы, при высокой плотности упаковки и сильных межмолекулярных взаимодействиях между частицами угля. Реологические характеристики суспензий, приготовленных на сточной воде выше, чем у суспензий с использованием дренажной воды. Очевидно, высокое содержание именно ионов хлора в сточной воде отрицательно влияет на текучесть ВУС. Дистиллированная вода по оказываемому влиянию на реологические свойства суспензий практически равнозначна водопроводной. Использование в качестве пластификаторов лигносульфонатных и щелочных добавок улучшает реологические характеристики ВУС. Однако характер этой зависимости сохраняется таким же, что и без применения добавок. Сравнительная оценка вязкотекучих характеристик суспензий показала, что эффективность снижения динамического напряжения сдвига и структурной вязкости с добавками щелочи и модифицированными лигносульфонатами (КБП) от вида воды располагается в следующем ряду: водопроводная > дренажная > сточная. Эффективность действия добавок снижается с увеличением количества содержащихся в воде солей. Для получения той же степени снижения вязкости ВУС с техническими водами в сравнении с водопроводной необходимо повысить расход добавки в 1,5 раза.

В ходе работы исследована так же возможность использования в качестве жидкой фазы сточных вод после гидрозолоудаления. Эксперименты по приготовлению ВУС проводились с использованием одной сточной воды и совместно с

пластификатором НФУ. Техническая вода имела следующие характеристики: показатель pH – 12,1, жесткость общая – 17,5 мг-экв/л, жесткость кальциевая – 15 мг-экв/л, щелочность общая - 10,2 мг-экв/л, содержание хлоридов – 380 мг/л, содержание сульфатов – 235 мг/л, солесодержание – 1750 мг/л. В качестве твердой фазы при проведении исследований использовался бурый уголь Канско-Ачинского угольного бассейна марки Б2.

Отмечено значительное снижение вязкости при высоких значениях массовой доли твердой фазы в ВУС (46-48%). Аналогично происходит и снижение динамического напряжения сдвига. Это обусловлено тем, что величина предела текучести зависит от структуры суспензии. Полученные результаты показали, что наиболее низкими реологическими показателями характеризуются суспензии, приготовленные на сточной воде с пластификатором НФУ (аналог С-3).

С целью увеличения калорийности исследовалась так же возможность получения ВУС из смеси углей различной степени метаморфизма с применением сточных вод после гидрозолоудаления. Использовали бурый уголь марки Б2 и каменный уголь марки Д в процентном отношении 70:30.

Установлено (рисунок 4), что при сопоставимых значениях структурной вязкости при использовании сточной воды можно получить ВУС с более высоким содержанием твердой фазы в ВУС, чем при употреблении питьевой воды (в среднем на 3-5%). Возможность использования сточных вод в процессе получения и утилизации ВУС будет способствовать экономии водных ресурсов и улучшению экологической обстановки.

Полученные результаты были учтены при проведении опытно-промышленных испытаний технологии получения ВУС.

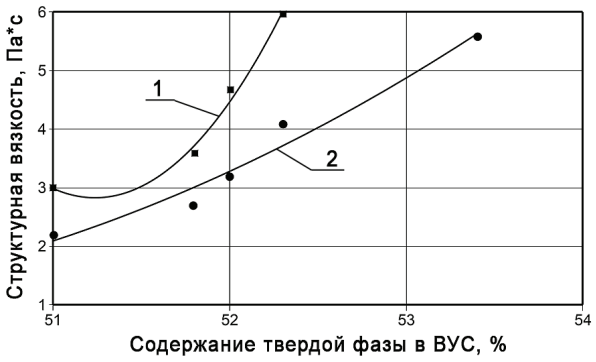

Рис.4 Зависимости реологических характеристик ВУС от типа воды: 1 – питьевая; 2 – сточная

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что при получении водоугольных суспензий в качестве пластифицирующих добавок можно использовать недорогие и доступные реагенты такие как технические лигносульфонаты - отходы ЦБК. Для каменноугольных ВУС можно использовать, как пластификатор, окисленный бурый уголь совместно со щелочью, что упростит и удешевит весь процесс получения ВУС.

Исследовано влияние зольности исходного угля на реологические и стабилизационные свойства ВУС, что дает возможность оптимизации свойств суспензий в промышленных условиях совместным изменением количества добавки и регулированием зольности угля.

Показана возможность получения водоугольных топливных суспензий с использованием технической воды, включая промышленные, бытовые стоки и сточные воды после гидрозолоудаления в качестве несущей среды. Использование этих вод позволяет получать ВУС с необходимыми реологическими характеристиками и статической стабильностью. Химический состав воды оказывает значимое влияние на реологию водоугольных суспензий.

Определена возможность получения ВУС из смеси углей разной степени метаморфизма с использованием сточных вод после гидрозолоудаления ТЭЦ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранова, М.П. Физико-химические основы получения топливных водоугольных суспензий: монография / М.П. Баранова, В.А. Кулагин. – Красноярск: ИПК СФУ. – 2011. – 160 с.
2. Мурко, В.И. Физико-технические основы водоугольного топлива / В.И. Мурко, В.И. Федяев, В.А. Хамляйнен – Кемерово: «Кузбассвузиздат». – 2009. – 187с.