УДК 541.183:622.33 + 622.693

ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ УГОЛЬНОГО СУСПЕНЗИОННОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИОННЫХ СРЕД

Егурнов А.И.[1], Борук С.Д.[2]

[1]*ООО «АНА–ТЕМС», Днепропетровск, Украина*
[2]*Черновицкий национальный университет им.Ю.Федьковича, Черновнцы, Украина*

АННОТАЦИЯ

Исследована возможность применения различных органических сред в качестве дисперсионной среды для получения высококонцентрированных угольных суспензий. Предложен технологический режим получения суспензионного угольного топлива на основе отходов обогащения угля марки «Т» и бурого угля. Показана экономическая и экологическая целесообразность применения таких систем в качестве энергоносителя.

ВВЕДЕНИЕ

Сложившаяся в энергетической сфере ситуация требует быстрого и рационального перевода экономики страны на собственные, дешевые энергоресурсы. Единственной реальной альтернативой нефти и газу на Украине является уголь. Вместе с тем, на данный момент, в значительной степени выработаны мощные и богатые угольные пласты, расположенные на небольшой глубине. Это приводит к необходимости разрабатывать более бедные, глубокозалегающие, с высоким содержанием пустой породы пласты, а также более широко использовать бурый уголь. Украина располагает значительными запасами низкокалорийных углей, широкое и эффективное применение которых позволит значительно расширить энергетическую базу страны [1-3]. Сырьевая база низкокалорийного топлива также постоянно расширяется за счет отходов углеобогащения. Углеобогащение, в первую очередь высокозольных углей, сопровождается образованием значительного количества шламов. Так, только на территории Донецкой области в виде терриконов накоплено порядка 3 млрд. тонн твердых отходов с содержанием топливной составляющей 54-70%, 120 млн. тонн – в виде шламов в гидроотстойниках. Такие отходы обладают способностью к самовозгоранию и содержат экологически опасные вещества, которые были выделены из угля при проведении обогащения. Хранение таких шламов в виде терриконов нерентабельно с экономической точки зрения и создает широкий спектр экологических проблем. Шламы обогатительных фабрик содержат значительную часть (30 – 60 %) органической составляющей, 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. На данный момент наметилась тенденция их прямого сжигания, однако, ряд показателей, таких как теплообразующая способность, удельные выбросы токсичных веществ на единицу энергии, степень выгорания топливной составляющей, обуславливает нецелесообразность непосредственного сжигания таких шламов.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Перспективным направлением применения низкокалорийного угля, а также углей с высоким содержанием серы является получение на их основе концентрированных суспензий для непосредственного сжигания в котлоагрегатах [4-8]. Суспензионное угольное топливо представляет собой смесь измельченного угля (причем содержание угля составляет порядка 60-70% т.ф.), воды и веществ-пластификаторов, обеспечивающих текучесть и устойчивость получаемых суспензий. Как топливо высококонцентрированные водоугольные суспензии успешно применяются за границей (США, Италия, Китай, Россия и др.) с целью уменьшения выбросов в атмосферу монооксида углерода, оксидов азота и серы, твердых аэрозольных частиц, которые образуются при сжигании угля. При сжигании угля в виде суспензий выбросы оксидов азота, серы и угарного

газа сокращаются на 30 %, что позволяет прогнозировать аналогичное сокращение выбросов загрязняющих веществ при сжигании угольных шламов. Кроме того значительно повышается степень выгорания топливной составляющей (недогар составляет менее 0,5%) [6-9].

При создании суспензий на основе низкокалорийных углей и отходов углеобогащения необходимо учитывать, что содержимое органической составляющей в шламах составляет от 40 до 55 %, содержание летучих веществ минимально, что создает определенные сложности для получения на их основе топлива, пригодного для непосредственного сжигания. Так, даже при достижении в суспензиях на основе угля марки «Т», высокозольных шламах (зола выше 50%) концентрации 65–67% твердого (масс.), не удается получить систему, горящую без предварительного обезвоживания или непрерывной «подсветки» газом или другим энергоносителем [9]. Так же, без дорогостоящей предварительной обработки, не удается получить водоугольные суспензии пригодные для непосредственного сжигания на основе бурого угля. Невозможность применения указанных суспензий как топлива делает нецелесообразным их получение. Затраты на транспортировку малоэффективного топлива и его предварительную обработку перед применением делают его не конкурентно способным.

Решить проблему горючести суспензий, полученных на основе низкокалорийного топлива возможно путем применения в качестве дисперсионной среды жидких, горючих органических сред. Такая среда должна отвечать определенным требованиям:

- температуры испарения компонентов жидкой фазы вспышки не должны быть ниже критической, что бы не создать угрозы взрыва паро-воздушной смеси в барабане мельницы, емкостях для хранения, котлах;
- вязкость дисперсионной среды и получаемой на ее основе суспензии должна быть приемлемой для гидротранспорта;
- при сжигании полученной суспензии не должны образовываться дополнительно загрязняющие вещества, в первую очередь продукты неполного сгорания топлива (сажа, угарный газ).

ВЫПОЛНЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами были проведены исследования целесообразности применения в качестве дисперсионной среды для получения угольных суспензий ряда органических сред, как чистых веществ (этанол, изопропанол, бутанол-1), так и отходов производства (смесь сивушных масел спиртового производства), нефть, отходы переработки нефти, жидкие продукты пиролиза резины. Указанные среды применяли как индивидуально, так и при смешивании, с водой в различных соотношениях.

Как объект исследования нами использовались:

- бурый уголь марки «Б», Александрийского месторождения. Бурый порошок, зольностью 22,5 %, влажностью 32,3 %. Размеры частиц 0,1-5 мм.
- отходы угля марки «Т», центральной обогатительной фабрики «Кондратьевская», влажностью 15%, зольностью 43,1%.

При проведении помола как пластификатор применяли лигносульфонат натрия (ЛСТNa), соль лигносульфоновой кислоты, совместно со щелочью (дальше добавка ЛСУ). Данная добавка хорошо зарекомендовала себя при создании водоугольных суспензий на основе углей разных стадий метаморфизма (в первую очередь марок «Д» и «Г») а также отходов углеобогащения [6-9].

Помол проводили в шаровой мельнице объемом 1,3 литра стальными шарами диаметром 28 мм и 10 мм. Для помола использовали частицы бурого угля размерами до 2,5 мм. Время помола определяли экспериментально. Критерием окончания помола было отсутствие частиц размером более 300 мкм и содержание частиц более 250 мкм меньше 0,1 % (масс). Данная степень измельчения исходного сырья достигалась за 25 мин при 75 оборотах корпуса мельницы в минуту.

Вязкость полученных дисперсных систем определялась непосредственно после проведения помола при скорости сдвига 9 $с^{-1}$ на приборе «Реотест-2» согласно стандартной методике.

Седиментационную устойчивость высококонцентрированных суспензий определяли по времени, необходимому до начала их расслоения.

Как показали проведенные исследования, применение чистых веществ (этанол, изопропанол, бутанол-1) и отходов спиртового производства (сивушные масла) позволяет получить устойчивые угольные суспензии. Применение этанола и изопропанола возможно как в чистом виде так и в виде водных растворов (соотношение спирт – вода бралось 1 : 2; 1 : 1; 2 : 1). Применение водных растворов позволяет избежать образования взрывоопасной паро–воздушной смеси.

При использовании как дисперсионной среды смеси вода – ограниченно растворимое органическое вещество (бутанол, сивушные масла) происходит образование эмульсии и при отсутствии постоянного перемешивания проходит расслоением суспензий и потеря седиментационной устойчивости. На поверхности системы образуется слой вещества-модификатора, насыщенная угольной (органической) составляющей дисперсной фазы суспензий. При повторном перемешивании система быстро

восстанавливает свои характеристики, причем рост вязкости, при хранении в герметической посуде, не наблюдается. Для избегания расслоения полученных систем на средах, ограниченно растворимых в воде (бутанол, сивушные масла) в систему вводили эмульгатор ОП-10. Применение данного вещества позволило существенно повысить седиментационную устойчивость суспензий. Вязкость систем при этом практически не меняется

Изменение характеристик поверхностного слоя частиц и свойств дисперсионной среды влияет на интенсивность взаимодействия между частицами, степень структурирования системы, и в конечном счете на вязкость получаемых систем. При модифицировании исходного угля чистыми веществами (этанол, бутанол) вязкость получаемых систем несколько возрастает, в то время как при модификации сивушными маслами, которые представляют собой смесь спиртов и их производных разной молекулярной массы и строения, происходит незначительное снижение вязкости. Полученные результаты подтвердили, что вещества, предлагаемые в качестве пластификаторов при получении высококонцентрированных водоугольных суспензий, должны содержать низко- и высокомолекулярные компоненты. Общим недостатком перечисленных дисперсионных сред является их высокая стоимость и возможность применения в других отраслях народного хозяйства.

Суспензии, полученные при применении в качестве дисперсионной среды нефти и отходов ее переработки, характеризуются значительной вязкостью и высокой седиментационной устойчивостью. Это обусловлено образованием в системе пространственной структуры, вследствие высокого химического сродства угля и нефти, что приводит к интенсивному межмолекулярному взаимодействию макромолекул нефти с поверхностью частиц угля. Кроме того, нефть и сама по себе имеет значительную вязкость. Такие системы сохраняют структуру во времени, но их транспортировка по трубам с последующим распылением через форсунки горелки практически невозможно. Вместе с тем нефтешламы имеюм высокую теплотворную способность, и с энергетической точки зрения их использование является обоснованным. Однако, перед их использованием необходимо уменьшить их вязкость.

Как известно [10], добиться снижения вязкости нефтешламов можно либо введением в их состав комбинации анионных поверхностно-активных веществ или смешиванием с органическими продуктами, которые имеют низкую вязкость. Первое направление может решить проблему уменьшения вязкости нефтяных отходов, но не вопрос уменьшения температуры их возгорания. Поэтому более перспективным является смешивание нефтешламов с органическими летучими органическими веществами, которые имеют низкую вязкость и малую себестоимость. Таким требованиям отвечают жидкие продукты пиролиза полимерных отходов, которые получают при утилизации шин автомобильного транспорта [11,12]. Это обусловливает наличие данного продукта в необходимом количестве.

Для проведения исследований были приготовлены смеси с различным соотношением компонентов, характеристики которых приведены в таблице 2. Как видно из данных, лучшими эксплуатационными характеристиками (теплотворная способность, температура вспышки) обладают системы полученные путем смешивания с продуктами пиролиза нефтяных отложений. Четко отслеживается закономерность уменьшения вязкости с увеличением доли продуктов пиролиза. Полученные системы имеют относительно большую вязкость и большую седиментационную устойчивость по сравнению с системами на основе нефтешламов, но уменьшить их вязкость можно путем увеличения доли продуктов пиролиза. Относительно низкая температура вспышки позволила провести позволила получить топливо, пригодное, как показали проведенные на опытно-промышленной установке исследования, для непосредственного сжигания. Интересны экстремальные данные по теплотворной способности образцов при соотношении нефтяные отложения – жидкие продукты пиролиза = 2:1. Вероятно, при данном соотношении удается достичь оптимального для процесса горения состава: органические вещества – вода – минеральная составляющая, при котором минеральные вещества способны проявлять каталитические свойства. То есть происходит микрогетерогенных катализ, что приводит к более полному выгоранию топливной составляющей (что подтверждается визуальными наблюдениями), а также частичного разложения воды, что приводит к повышению общей теплотворной способности образцов.

Однако, учитывая малое количество указанных вторичных энергоресурсов, перспектив широкого применения они не имеют.

Смеси, полученные на основе нефтяных шламов, характеризуются примерно такими же физико-химическими свойствами. Существенные различия наблюдаются в эксплуатационных характеристиках. Значительно выше температура вспышки, что создает дополнительные сложности при использовании указанных смесей как топлива. Без подсветки, как показали опытно-промышленные испытания, можно использовать смеси при соотношении компонентов 1:1. Но такие системы седиментационно не устойчивы и быстро происходит расслоение на легкие и тяжелые фракции. Рациональным путем их стабилизации и

повышения теплотворной способности является введение в их состав дисперсного угля.

Таким образом, смешение нефтяных отходов и жидких продуктов пиролиза резины позволяет уменьшить вязкость и уменьшить температуру вспышки полученных систем. Физико-химические свойства полученных смесей позволяют применять их как топливо или дисперсионную среду для получения суспензионного угольного топлива. Для получения угольных суспензий можно использовать низкокалорийные энергоносители (отходы углеобогащения, бурый уголь). Учитывая суммарное содержание топливной составляющей вязкость полученных систем можно легко регулировать путем изменения концентрации твердой фазы. Седиментационная устойчивость смесей нефтяные отходы – жидкие продукты пиролиза обратно пропорциональна вязкости таких систем. Для повышения устойчивости к расслоению целесообразно вводить в состав смеси дисперсный уголь. Эксплуатационные характеристики смеси нефтяные отходы – жидкие продукты пиролиза, в первую очередь теплотворная способность, выше, чем при сжигании компонентов отдельно, вероятно за счет реализации микрогеторогенного катализа процессов горения.

Нами были получены системы с концентрацией твердой фазы 61–66 % (масс) для отходов углеобогащения угля марки «Т» и 29–32 % (масс) для бурого угля на основе жидких продуктов пиролиза (таблица 2). В указанном диапазоне концентраций наблюдается линейная зависимость вязкости от концентрации. Дальнейшее увеличение концентрации нежелательно, так как вязкость начинает возрастать по экспоненте. Преимуществом полученных систем является также их высокая седиментационная устойчивость. Даже при долгосрочном хранении не происходит расслоения таких систем. Это обусловлено одинаковой природой поверхностных слоев угольных частиц и веществ, которые образуют продукты пиролиза.

№	Состав смеси	Вязкость, Па×с			Высота отслоенной жидкости, мм			Теплот-ворная способ-ность, кДж/кг	Темпе-ратура вспыш-ки, °С
		1 час	24 часа	72 часа	1 час	24 часа	72 часа		
Нефтяные отложения									
1	Продукты пиролиза	0,2	0,2	0,2	–	–	–	48800	75
2	Нефтяные отложения	–	–	–	–	–	–	28500	180
3	4 : 1	1,80	1,89	2,24	–	–	1	34350	135
4	3 : 1	1,30	1,45	1,75	1	2	4	36500	125
5	2,5 : 1	1,20	1,34	1,60	2	3	5	38600	115
6	2 : 1	1,10	1,25	1,50	3	6	8	52800	110
7	2,5 : 1 + 10% угля	1,50	1,60	1,74	1	2	2	43150	115
8	2,5 : 1 + 10% пирокарбона	1,55	1,73	1,84	1	1	2	35400	115
Нефтяные шламы									
1	Нефтяные шламы	–	–	–	–	–	–	27200	320
2	8,5 : 1,5	1,54	1,64	1,75	–	–	1	32500	190
3	4 : 1	1,46	1,62	1,7	–	1	2	34100	181
4	3 : 1	1,23	1,34	1,4	–	1	3	36250	168
5	7 : 3	1,11	1,21	1,36	1	3	4	38000	143
6	6,5 : 3,5	1,03	1,15	1,21	2	4	7	39450	128

Табл.1 Характеристики смесей нефтяные отходы - жидкие продукты пиролиза

Образец	Эффектив-ная вязкость, Па·с	Седиментаци-онная устойчивость Сутки	Степень выгорания топливной составляющей (%)	Теплообразу ющая способность (кДж/кг)
Жидкие продукты пиролиза резины	0,22	–	100	48800
Шламы угля марки «Т», ЦОФ Кондратьевская	–	–	83,5	22250,8
Суспензия на основе шламов угля марки «Т», ЦОФ, $C_{тв}$= 63 %	1,23	30	99,5	34500
Бурый уголь,	–	–	86,5	35200
Суспензия на основе бурого угля, $C_{тв}$= 30%	1,35	30	99,3	41200

Табл.2 Физико-химические и эксплуатационные характеристики суспензий на основе жидких продуктов пиролиза резины

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как видно из приведенных данных полученные системы физико-химические и эксплуатационные характеристики полученных систем позволяют использовать их как топливо. Учитывая доступность и относительную дешевизну исходного сырья, такой вид топлива может успешно конкурировать с традиционными видами жидкого топлива.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вдовиченко В.С., Мартинова М.И., Новицкий Н.В., Юшина Г.Д. Энергетическое топливо СССР (ископаемые угли, горючие сланцы, торф, мазут и горючий газ) : Справ. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 184 с.
2. Лысенко А.Н., Кесова Л.А., Литовкин В.В., Николенко Н.Г. Бурый уголь – добыча и применение в современных условиях // Енергетика : економіка, технології, екологія. – 2002. – №3. – С. 21–24.
3. Основні положення енергетичної стратегії України на період до 2003 р. Ухв. Кабміном Укр. від 15.03.06. – Київ : Мінпаливенерго України, 2006. – 129 с.
4. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы.- М: Химия, - 1980 - 360 с.
5. Урьев Н.Б. Закономерности структурообразования высококонцентрированных водоугольных суспензий // В сб. Исследование гидромеханики суспензий в трубопроводном транспорте - М.: ВНИИПИ гидротрубопровод - 1985 - с.8 - 27.
6. Макаров А.С., Олофінський Е.П., Дегтяренко Т.Д. Физико-химические основы получения высококонцентрированных водовугільних суспензий // Вестник АН УССР – 1989. – N2. – С.65-75.
7. 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. - N1. - С.92-97.
8. Гамера А.В., Воронова Э.М., Макаров А.С. Влияние содержания угля и гидроксида натрия на седиментационную устойчивость водоугольних суспензий // Химия твердого топлива. – 1990. - №2. – С.111-113.
9. Макаров А.С., Егурнов А.И., Борук С.Д., Винклер И.А., Сочикан О.М. Высококонцентрированные суспензии на основе отходов углеобогащения. Получение, реологические

характеристики и энергетическая ценность // Хімічна промисловість України, - 2007 - №2(79) – С. 56 – 60.

10. Борук С.Д. Напрямки утилізації нафтових шламів// Молодь у вирішенні регіональних та транскордонних проблем екологічної безпеки: Матеріали П'ятої Міжнародної наукової конференції (Чернівці, 5-6 травня 2006 року). Чернівці: Зелена Буковина, 2006.– с.279-282.
11. Гайнулина М.Р., Булавин А.В., Тюрина Т.Г. О возможности получения полимеров на основе фракции 55–185ºС продуктов пиролиза автомобильных шин // Материалы IV международной конференции студентов и аспирантов «Охрана окружающей спреды и рациональное использование природных ресурсов». – Донецк: ДонНТУ – 2005 Т.1. С.34–35.
12. Малышев А.И., Помогайло А.С. Анализ резин. – М. Химия 1977. – 232 с.