

ПОЛУЧЕНИЕ БЫТОВЫХ ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕФТЯНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Петрова Л.А., Латышев В.Г., Буренина О.Н.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Представлены экспериментальные данные, полученные при разработке технологии производства брикетированного топлива из бурых углей с использованием различных нефтяных связующих. Исследовано влияние влажности, гранулометрического состава угля, вида и концентрации связующего, давления прессования, режимов тепловой обработки на механические свойства материалов. Установлены оптимальные составы и технологические режимы производства сортового брикетированного топлива из бурых углей Кангаласского месторождения РС (Я).

В топливно–энергетическом балансе Якутии, как и в ряде других регионов страны, основная доля топлива приходится на низкосортные бурые угли. Не исключением является и Кангаласское бурогольное месторождение, которое составляет основную часть добываемого в Республике Саха (Якутия) топлива. Проблема рационального использования этих углей связана, прежде всего, с большим содержанием мелких фракций, достигающим 50-60% от общего добываемого его количества.

Было установлено [1], что традиционные методы брикетирования, разработанные для сильно метаморфизованных углей марки Т, Ж и антрацитовых штыбов, непригодны для бурых углей Кангаласского месторождения. Они, как объект брикетирования, в силу своих свойств – очень малый выход гуминовых кислот, смолы и низкое содержание битуминозных веществ, брикетируются только с использованием дорогостоящих переокисленных твердых битумов, доставка которых из-за пределов Республики Саха (Якутия) приведет к заметному увеличению доли дополнительных затрат и негативно отразится на рентабельности производства.

Целью данной работы является разработка технологии брикетирования бурых углей Кангаласского месторождения РС (Я) с использованием местных сырьевых ресурсов в качестве связующего материала.

Использование связующего на базе местного сырья позволит существенно снизить себестоимость брикетов при сохранении их эксплуатационных качеств.

Однако, в настоящее время единого научно обоснованного подхода к выбору эффективного связующего и технологического регламента производства угольных брикетов на базе Кангаласского месторождения не имеется, поэтому разработка технологии производства буроугольного топлива для Республики весьма актуальна и имеет большую практическую перспективу для решения топливной проблемы в отдаленных районах Севера с неудовлетворительной транспортной схемой, где отсутствуют традиционные виды топлива и затруднен завоз нефтепродуктов.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- разработка связующих материалов на основе тяжелых нефтяных остатков путем модифицирования органо-минеральными добавками;
- исследование влияния технологических параметров на физико-механические свойства брикетов;
- оптимизация композиционных составов буроугольных брикетов;
- исследование технических характеристик разработанных буроугольных брикетов.

Объекты исследования

Кангаласские бурые угли относятся к среднеюрскому периоду, являются типично гумусовыми, преимущественно витринитовыми, блестящими и плотными. По ГОСТ -25543 относятся к классу 04 (категория 0) и подгруппе 2БВ группы 2Б. Показатели технического и элементного анализов угля приведены в табл. 1 [2]. Свежедобытые угли имеют высокую влажность, низкую прочность куска, не устойчивы при хранении и быстро теряя влагу, распадаются в мелочь и пыль [3].

Бурые угли отличаются низкими физико-механическими свойствами, имеют склонность к самовозгоранию, не атмосфероустойчивы, не переходят в пластическое состояние, имеют низкое содержание собственных битуминозных веществ и малый выход смолы, обеспечивающих хорошее сцепление угольных частиц, что является одним из основных признаков их трудной брикетированности.

Исследования по брикетированию бурых углей Кангаласского месторождения проводились с использованием следующих связующих веществ:

1) нефтяные битумы Ангарского НПЗ марки БНД 90-130 – в качестве аналога; 2) гудрон из нефти Талаканского месторождения с НПУ-1000; 3) гудрон, модифицированный высушенным озерным сапропелем. Основные свойства связующих представлены в табл. 2.

Таблица 1
Основные свойства бурых углей Кангаласского месторождения

Наименование показателя	Значение
Влага горная на рабочее топливо, %	30,0
Влага аналитическая, %	8,27
Зола, %	14,8
Летучие, %	49,4
Сера, %	0,4
Углерод, %	71,4
Водород, %	5,5
Кислород, %	21,9
Теплота сгорания, ккал/кг	
низшая	3535
высшая	6700

Таблица 2
Основные физико-химические свойства связующих из нефти Талаканского месторождения

№	Параметры	Значение	
		гудрон	модиф. гудрон
1	Плотность при 20°С, кг/м ³	941,1	940,1
2	Вязкость условная при 80°, усл градус	23,3	15,93
3	Массовая доля смол силикагелевых, %	18,4	17,2
4	Массовая доля асфальтенов, %	6,2	7,8
5	Масла, %	75,44	75,1
6	Массовая доля парафина, %	0,88	8,6
7	Коксуюемость, %	10,82	14,1
8	Температура вспышки в открытом тигле, °С	227,5	234,5
9	Элементный состав: массовая доля		
	-С, %	85,0	84,9
	-Н, %	13,6	13,0
	-N, %	0,5	0,8
	-Собщ, %	0,74	0,81
	-О, %	0,16	0,49

Гудрон получен путем отгонки 40% масел при $T=350-370^{\circ}\text{C}$, $P=0,8\text{атм}$ в течение 12 часов на НПУ-1000. Основные составные части гудрона - масла, не отогнавшиеся при перегонке нефти, нефтяные смолы, твердые асфальтообразные вещества (асфальтены, карбены, карбоиды), смолистые вещества кислотного характера. Использование гудрона в качестве связующего для брикетирования осложнено избыточным содержанием в его составе остаточных масел, что отрицательно сказывается на адгезионных свойствах.

С целью ускорения процессов окисления и улучшения адгезионной способности системы «уголь – связующее» предлагается введение в гудрон в качестве структурно-активной добавки сухого озерного сапропеля, который, благодаря своим адсорбционным, каталитическим свойствам и структуре, способен сорбировать часть низкомолекулярных масел и ускорять процессы окисления гудрона до битуминозного состояния при последующей термической обработке.

Сапропель – продукт физико-механических и химико-биологических преобразований в естественных условиях остатков населяющих озеро растительных и животных организмов, а также неорганических компонентов биогенного происхождения [4]. Коллоидная структура сапропеля обеспечивает ему после удаления свободной воды достижения свойств природного сорбента. Органическая составляющая сапропеля (~75%) определяет такие важные свойства как биологическая активность, биохимическая устойчивость, клеящая способность [5], кроме этого выступает в качестве катализатора процессов окисления тяжелых смол на границе уголь-связующее, что позволяет получить конечный продукт – брикет с требуемыми физико-механическими свойствами. Исследования по определению поглощающей способности сапропеля по отношению к гудронам показывают высокую поглощающую способность, равную 70-75% [6].

Технологическая схема брикетирования угольной мелочи со связующими веществами состоит из процессов измельчения угля, сушки его до определенной влажности, смешения шихты со связующим, прессования и температурной обработки. Исследовались основные физико-механические свойства брикетов: прочность при сжатии по ГОСТ 21289 –75, водопоглощение – ГОСТ 21290-75,

слипаемость, термостойкость, выход летучих веществ – ГОСТ 6382-80, массовая доля общей серы – ГОСТ 2059 -75, зольность. Бездымность топлива определялась по двум критериям, принятым в исследовательской практике Института горючих ископаемых (ИГИ): 1) по содержанию летучих веществ (менее 20% -топливо бездымное); 2) по отсутствию коптящего пламени в течение 90 с при сжигании в печи при температуре 850 °С, согласно чему устанавливалось время начала и конца выделения дыма при горении брикетов.

Таблица 3

Химический состав сапропелей оз. Большая Чабыда

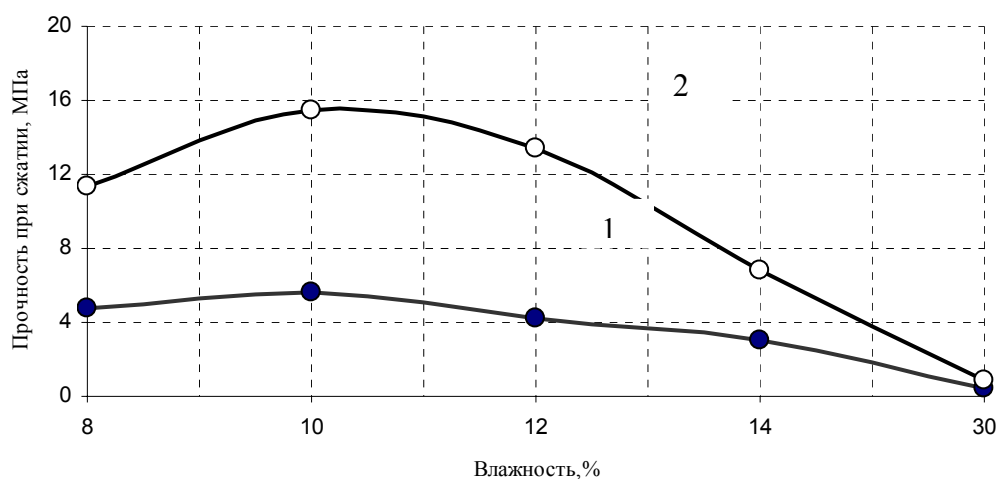
Показатель	Значение
Влажность, %	83,56
П.п.п., %	71,74
Зола, %	1,23
Содержание ОВ, % на абсолютно сухое вещество (АСВ):	50-70
-гуминовые вещества (ГВ)	56
-гуминовые кислоты (ГК) в них	20-22
-битумы	1,54
-лигнины	15
-легкогидролизуемые вещества	8
-жиры	1,24

Результаты и обсуждение

На начальном этапе исследования рассматривалось влияние содержания влаги угля на механические свойства брикетов, которое играет важную роль в механизме образования брикета.

Влага, находящаяся на поверхности угольных зерен, создает гидратную пленку, влияющую на прочность соединения связующего и угля. Многочисленными исследованиями доказано, что при избытке влаги на поверхности угля образуется жидкая пленка, не позволяющая связующему прочно прилипнуть к углю, при этом смачивающая способность связующего уменьшается и механическая прочность брикетов снижается. Кроме того, находящаяся на поверхности угля влага при соприкосновении с горячим связующим интенсивно испаряется, что вызывает охлаждение связующего и уменьшение его смачивающей способности [7].

Оптимальное значение влажности сушенки устанавливалось по значениям прочности при сжатии образцов при минимальном и максимальном давлении прессования. Анализ полученных результатов показал, что прочность при сжатии образцов максимальна при влажности угля 10-11 %.



состав:

уголь 0-1,25 мм (85%) : гудрон (15%)

Рисунок 1. Влияние содержания влаги угля на прочность брикетов, полученных при давлении прессования 50 (1) и 150 МПа (2)

Увеличение содержания влаги в угле от 12 до 20% оказывает ослабляющее влияние на адгезию между углем и связующим из-за резкого нарушения непосредственных адсорбционных контактов в межфазной зоне, что и приводит к падению прочности. Следовательно, оптимальной для брикетирования является влажность воздушно-сухого состояния угля, находящаяся в пределах 10-11%.

Значительную роль в процессе брикетирования также играет подготовка угольной шихты. Ситовый состав угля и распределение зерен различной крупности в шихте должны соответствовать ее максимальной уплотняемости, при которой обеспечиваются наибольшая прочность контактов между зернами и высокая прочность брикетов при минимальном расходе связующего на брикетирование.

Принцип подбора смеси частиц различной крупности оптимального насыпного веса основывается на теории наиболее плотной упаковки зерен. При

неправильно выбранном ситовом составе шихты или плохой ее подготовке пространство между зернами угля заполняется связующим или его смесью с мелкими зернами угля, нарушается необходимая связь между угольным зернами, что делает невозможным получение брикетов необходимой прочности [9].

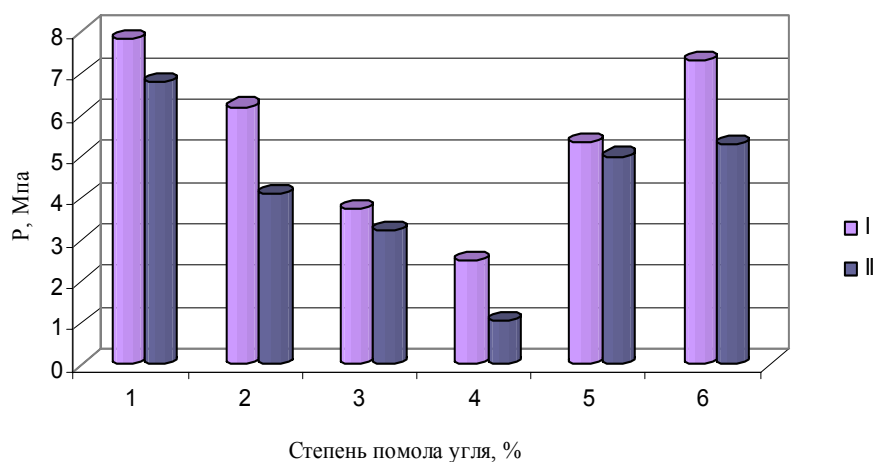


Рисунок 2. Влияние крупности угля на прочность брикетов, МПа

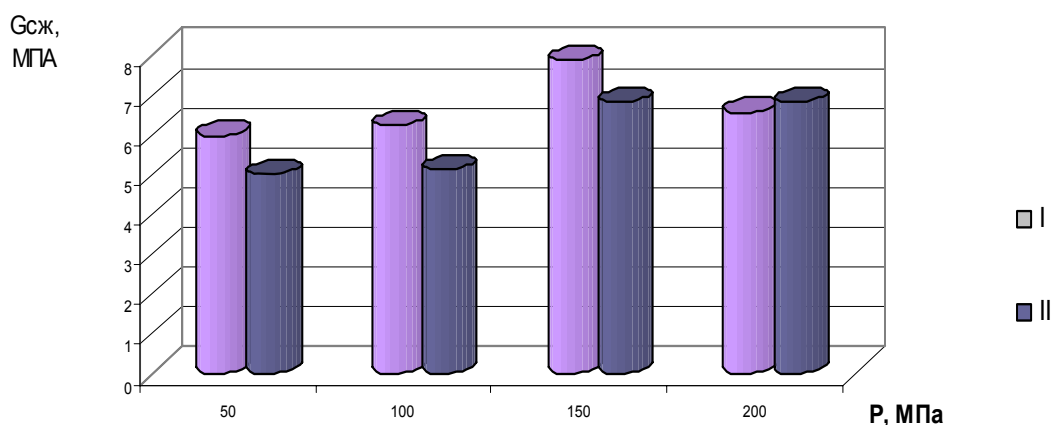
1 – крупность помола угля 0-1,25мм
 2 – крупность помола угля 0-2,5мм
 3 – крупность помола угля 1,25-2,5мм
 4 – крупность помола угля 2,5-5,0мм
 5 – 0-1,25 мм (50%), 1,25-2,5мм (50%)
 6 – 0-1,25 мм (60%), 1,25-2,5мм (30%),
 2,5-5,0мм (10%)

состав:
 уголь 0-1,25 мм (90%) : связующее (10%)
 I – нефтяной битум Ангарского НПЗ
 уголь 0-1,25 мм (85%) : связующее (15%)
 II – гудрон с НПУ-1000
 Давление прессования 150 МПа

Исследования по влиянию гранулометрического состава угля на механические свойства брикетов (рис. 2) показали, что повышение прочности на сжатие особенно заметно в брикетных образцах, содержащих уголь с наименьшей крупностью (класс угля 0-1,25 мм). Это обусловлено тем, что при брикетировании тонкоизмельченного угля количество взаимодействующих поверхностноактивных контактных групп со связующим максимально, возрастает роль так называемых активных центров на твердой поверхности, усиливается адсорбционное взаимодействие на границе твердой и жидкой фаз, эффективнее протекает диффузия мальтенов связующих в поры и трещины угля, что неизбежно приводит к увеличению прочности. В результате исследований установлено, что прочность композиционных составов, состоящих из зерен угля крупностью 2,5-5, примерно

в 3 раза ниже прочности брикетов, полученных из угля крупностью 0-1,25 при одинаковых параметрах брикетирования, что связано с тем, что при прессовании происходит разрушение крупных угольных зерен и образование дополнительных поверхностей, не смоченных связующим. Несмотря на то, что образцы, изготовленные только из угольной пыли (степень помола 1, рис.2) и смеси (степень помола 6, рис. 2), дают более высокие показатели прочности при сжатии, их использование для брикетирования не рационально в связи с введением в технологический цикл трудоемких операций измельчения и отсева, поэтому, для дальнейших исследований использовался уголь с оптимальным размером частиц менее 2,5 мм.

Интенсивность сцепления частиц брикетируемого угля в значительной степени возрастает с увеличением давления прессования, поэтому следующий этап исследований предусматривал оценку влияния давления прессования на механические свойства брикетов на композиционных составах, содержащих в качестве связующего (привозной) битум Ангарского НПЗ и гудрон, результаты которой представлены на рис. 3. Прессование производилось при варьировании давления от 50 до 200 МПа, влажность угля при этом была оптимальной.



состав:

уголь 0-1,25 мм (90%) : связующее (10%)

I – нефтяной битум Ангарского НПЗ

уголь 0-1,25 мм (85%) : связующее (15%)

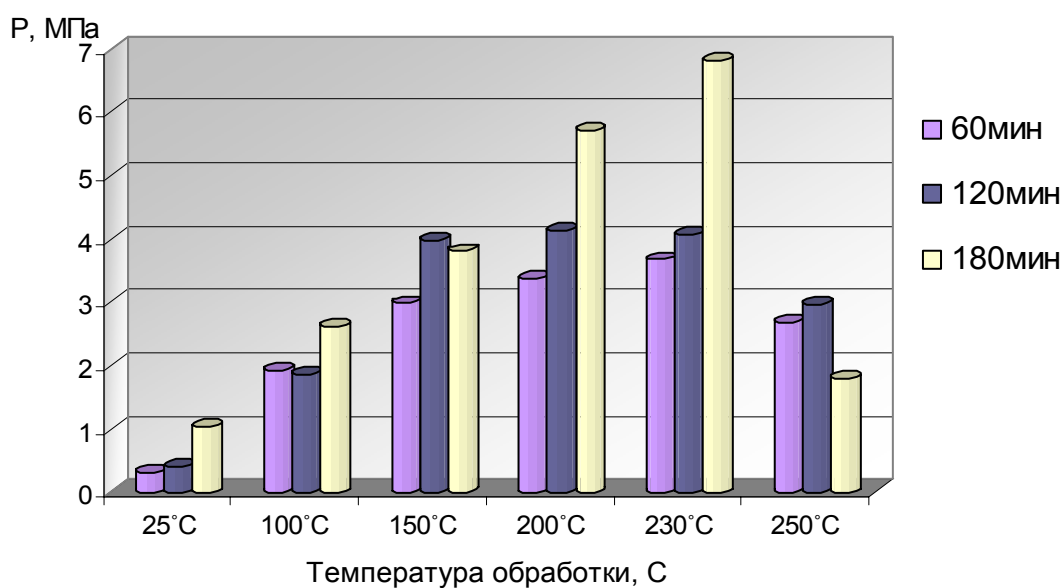
II – гудрон с НПУ-1000

Рисунок 3. Зависимость прочности брикетов от давления прессования

Анализ полученных результатов показал, что прочность брикетов повышается с увеличением давления прессования до 150 МПа, затем начинает падать. Установлено оптимальное давление прессования равное 150 МПа.

Исследование влияния режимов термообработки на механические свойства брикетов (рис. 4), показало, что прочность при сжатии брикетов увеличивается с ростом температуры конечной обработки и достигает максимального значения при 230 °С с выдержкой при этой температуре 180 мин, повышение температуры выше 230 °С приводит к возгоранию и разрушению брикетов.

Рост прочности с температурой, вероятнее всего, связан [8] с увеличением скорости процесса окисления гудрона. В результате окислительной полимеризации и поликонденсации связующего происходит его отверждение, образование твердых высокомолекулярных соединений, обеспечивающих прочную связь зерен брикетов.



состав:

уголь 0-2,5 мм (85%): связующее (15%)

гудрон с НПУ-1000 P=150 МПа

Рисунок 4. Влияние режимов тепловой обработки на механические свойства брикетов

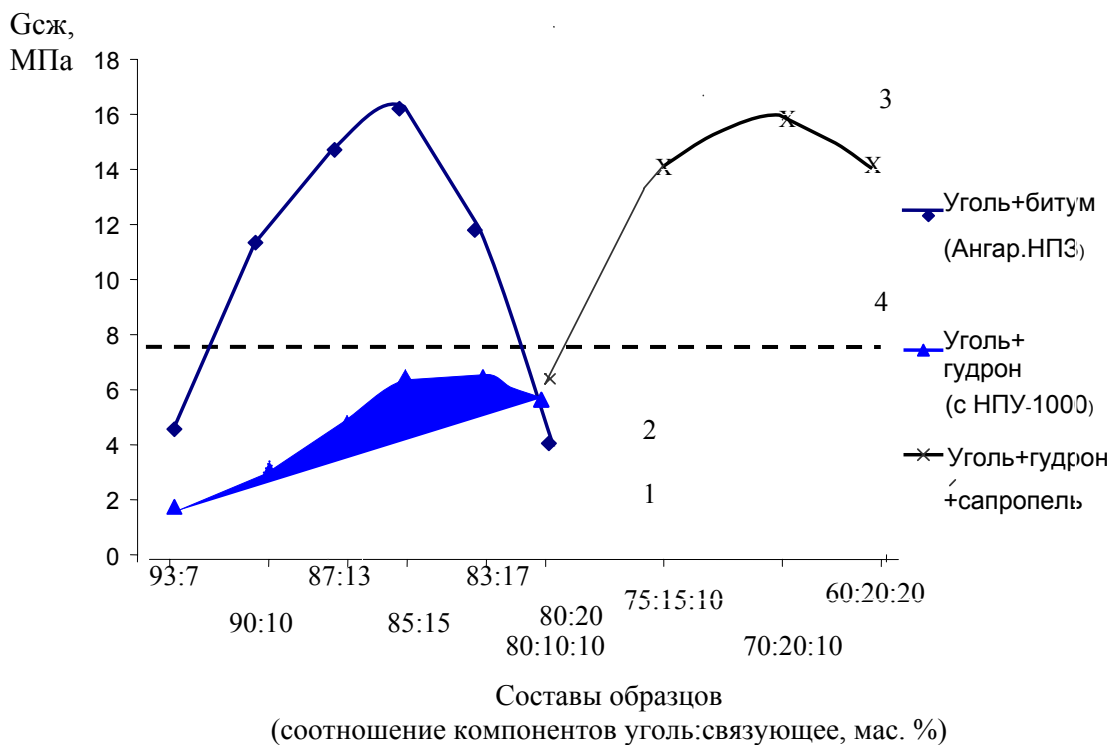


Рисунок 5. Зависимость прочности брикетов от вида и количества связующего, МПа
4 – нормированный показатель прочности брикетов

Результаты исследования зависимости прочности при сжатии от вида и содержания связующего представлены на рис. 5, из которого видно, что увеличение содержания связующего значительно влияет на механические характеристики получаемых брикетов. Повышение содержания связующего (кривые 1-3) в шихте с 7 до 15 мас. % (в случае битума), с 20-30 мас. % (в случае модифицированного гудрона) способствует резкому увеличению прочности брикетов, полученных при оптимальных технологических режимах. Прочность на сжатие получаемых брикетов при этом возрастает до 16 МПа. Механические свойства брикетов, полученных с использованием в качестве связующего чистого гудрона, не отвечают требованиям ГОСТ, максимальная прочность при сжатии этих образцов достигает 6 МПа.

Далее, при расходе связующего более 15% (в случае битума) и более 30% (в случае модифицированного гудрона) прочность при сжатии начинает падать, что, возможно, объясняется пристенным эффектом, т.е. образованием пленки на поверхности образца, которая препятствует процессу окисления связующего в

объеме изделия. Данное обстоятельство влияет не только на прочность брикетов, но и определяет оптимальный расход связующего.

Анализ полученных выше результатов показывает, что требованиям ГОСТ 7299-84 на буроугольные брикеты по показателям механических свойств удовлетворяют следующие составы, изготовленные при давлении прессования 150 МПа и обработанные при температуре 230°C в течение 180 мин: 1) уголь 90 мас. % +битум 10 мас. % (Ангар.НПЗ), 2) уголь 75 мас. % +гудрон 15 мас. % +сапрпель 10 мас. %.

Для разработанных брикетных составов были определены следующие основные характеристики: прочность при сжатии, зольность, выход летучих веществ, общее содержание серы, общее содержание водорода, водопоглощение, массовая доля влаги, высшая и низшая теплоты сгорания.

Основные технические характеристики буроугольных брикетов приведены в табл. 4.

Анализ полученных результатов показал, что прочность при сжатии брикетов, изготовленных с использованием модифицированного гудрона и битума выше нормируемого показателя на 15-35 %. Зольность колеблется в пределах 15-18 %, несмотря на то, что она несколько выше в брикетах с модифицированным гудроном, все же на 27 % меньше нормируемого показателя. Содержание серы в разработанных брикетах – ниже в 7-15 раз, водопоглощение – ниже на 40-60%.

Содержание летучих веществ является одним из важных критериев для характеристики буроугольных топлив с точки зрения дымности. Получаемые при оптимальных технологических параметрах и составах брикеты, по содержанию летучих веществ, относятся к категории дымных бытовых твердых топлив. Сжигание полученного топлива при 850 °С показало, что возгорание брикетов происходит в течение 110-113 с, причем незначительные выделения копоти при загорании и горении наблюдаются для брикетных образцов, содержащих как немодифицированный, так и модифицированный гудрон.

Таблица 4

Основные технические характеристики брикетов из бурого угля Кангаласского месторождения

№	Состав	$\sigma_{сж}$, МПа	A^d , %	V_{daf} , %	S^d_t , %	H^a , %	ДЫМ-ТЬ, сек	W, %	Q^{daf}_s , ккал/кг	Q^r_i , ккал/кг
1	Уголь +битум (Ангар. НПЗ)	11,83	15,60	46,60	0,39	3,91	113	1,86	6964	5339
2	Уголь +гудрон (с НПУ-1000)	6,12	16,00	45,80	0,33	3,81	108	2,10	6673	4761
3	Уголь +гудрон +сапрпель	12,13	18,40	49,00	0,53	3,56	110	2,15	6840	5030
4	Показатели ГОСТ 7299-84	7,8	25	65	4,2	-	90	3,0	7100	-

$\sigma_{сж}$ – предел прочности при сжатии, МПа; A^d – зольность на сухое состояние топлива, %; V_{daf} – выход летучих веществ, %;

S^d_t – общее содержание серы на сухое состояние топлива, %; H^a – общее содержание водорода на воздушно-сухое состояние топлива, %;

W – водопоглощение, %; Q^{daf}_s – высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние топлива, ккал/кг;

Q^r_i – низшая теплота сгорания на рабочее состояние топлива, ккал/кг

Водопоглощение брикетов составляет 1,8-2,5 %, при этом остаточная прочность брикетов снижается на 25-30%. Это объясняется созданием гидрофобизирующих пленок из связующих вокруг частицы угля. Также все образцы характеризуются отсутствием слипаемости друг с другом.

Остальные показатели близки к нормируемым ГОСТ 7299-84. С введением в гудроны добавки сапропеля теплота сгорания брикетов увеличивается до 6800-6900 ккал/кг.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в лабораторных условиях оптимальными параметрами получения качественных топливных брикетов являются:

- крупность угля 0-2,5мм;
- влажность угля 10-11%;
- давление прессования 150,0 МПа;
- температура обработки 230° С ;
- время термообработки 180 мин.

Обобщая вышесказанное, можно утверждать, что введение в нефтяные остатки модифицирующей добавки высушенного озерного сапропеля позволяет получить связующую композицию для брикетирования бурых углей, причем лимитирующим фактором по использованию разработанного связующего будет экономическая целесообразность, которая определяется как текущими ценами на буроугольные брикеты в зависимости от калорийности и зольности, так и ценами на ее компоненты.

Выводы

1. Результаты проведенных теоретических и экспериментальных исследований показывают возможность и перспективность использования местных сырьевых ресурсов (нефть и озерный сапропель) для разработки связующего, которое позволит получить качественное брикетированное буроугольное топливо.

2. Установлены оптимальные технологические режимы и композиционные составы сортового брикетированного топлива из бурых углей Кангаласского месторождения.

3. Полученные результаты могут служить исходными данными для проектирования опытной установки по брикетированию бурых углей Кангаласского месторождения.

Литература

1. Бычев М.И., Кононов В.Н., Петрова Г.И. и др. Перспективы создания брикетных производств в Республике Саха (Якутия) // Наука и образование. - 1997, №4(8). – с. 74-76.

2. Петрова Л.А. Исследования по брикетированию бурых углей Кангаласского месторождения. - Труды II Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата EURASTRENCOLD – 2004. Ч. 2. Якутск. – 2004 г.

3. Игошин В.А. Методы и средства для малотоннажной переработки нефти, угля и газа. – Мат. конф. «Малотоннажная переработка нефти и газа в РС (Я)». – Якутск, 2001.-С.82-87.

4. Кирейчева Л.В., Хохлова О.Б. Сапропели: состав, свойства, применение. – М.: 1998.-124с.

5. Мьярибянов М.И., Степанов Г.Н., Егорова М.С. Сапропели озер Большая Чабыда, Краденое и пути их использования в сельском хозяйстве. – Якутск: ЯНЦ СО РАН, 1991.-88с.

6. Буренина О.Н., Петрова Л.А. Исследование и разработка связующих материалов для брикетирования бурых углей. – Сб. трудов I международного форума молодых ученых и студентов «Актуальные проблемы современной науки». – Самара, 2005.

7. Валарович М.П., Гамаюнов Н.И., Цепляков О.А. Роль влаги в процессе брикетирования гидрофильных дисперсных материалов// Физико-химическая механика дисперсных структур. - М.: Наука, 1966. – с.265-269.

8. Елишевич А.Т. Брикетирование угля со связующими. – М.: Недра, 1972.- 160с.