

УДК 662.737

DOI: 10.15372/ChUR2020268

Водоугольные композиции: превращения органической составляющей бурого угля, характеристики горения

В. Г. СУРКОВ, Г. С. ПЕВНЕВА

*Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)**E-mail: sur@ipc.tsc.ru*

Аннотация

Изучен состав продуктов механообработки (МО) смеси бурого угля и воды (1 : 1) при температурах МО 80, 120, 160, 200 °С. Механообработку водоугольной композиции осуществляли с помощью установки АГО-2 в среде аргона. Проведение МО при повышенных температурах способствует деструкции органической составляющей бурого угля. Показано, что при увеличении температуры МО снижается выход метана и увеличивается выход битумоида. Установлено, что содержание смол и асфальтенов в битумоидах возрастает с повышением температуры МО. Изучены характеристики воспламенения и горения продуктов МО смеси “уголь – вода”.

Ключевые слова: бурый уголь, водоугольные композиции, механообработка, температура, состав, горение

ВВЕДЕНИЕ

Стратегия энергетического развития России [1] предполагает широкое использование твердых топлив в производстве энергии путем прямого сжигания на тепловых электрических станциях (ТЭС). Большинство тепловых и теплоэнергетических комплексов как в России, так и за рубежом используют в качестве топливного сырья уголь в порошкообразном состоянии. Его производство требует значительных энергозатрат и применения дорогостоящего оборудования.

Эффективность ТЭС можно повысить, используя вместо угля водоугольное топливо (ВУТ). Теплотворная способность ВУТ составляет 15.5–19.7 МДж/кг. Это существенно ниже, чем у каменного угля и антрацита (27–28 МДж/кг) [1], но выше, чем у бурого угля (13 МДж/кг). Однако по сравнению с углем ВУТ более дешевое и экологичное топливо. Технологии производства, транспортировки и прямого сжигания водоугольных суспензий без обезвоживания и сушки угля –

актуальное и современное направление развития теплоэнергетики [2]. Основой суспензионного топлива могут быть неэнергетические бурые угли, отходы угледобычи и углепереработки, остаточные продукты переработки нефти. Водоугольное топливо обладает всеми свойствами жидкого топлива и может заменить мазут на небольших котельных [3]. Для приготовления ВУТ используются устройства высокого напряжения (мельницы-механоактиваторы, кавитаторы различных конструкций, роторные измельчители и т. д.), которые позволяют получать устойчивые суспензии, содержащие частицы угля микронного размера. В ходе механохимической деструкции угольных частиц в водной фазе образуется бинарная система, которая характеризуется повышенной поверхностной энергией из-за присутствия большого количества атомов в возбужденном состоянии, имеющих не менее одного свободного электрона на внешнем энергетическом уровне [2]. Механическая обработка (механообработка, МО) изменяет реологические свой-

ства ВУТ. Выявлено [4], что с применением роторного аппарата модуляции потоков снижается вязкость ВУТ и увеличивается его седиментационная устойчивость.

Условия МО, в частности среда измельчения и температура, влияют на выход и состав растворимых фракций угля. Измельчение угля в среде растворителя непосредственно в барабанах вибромельницы увеличивает выход экстрагируемых веществ [4]. Например, для газового угля суммарный выход бензолного экстракта возрастает в 7.9 раза, в то время как виброизмельчение этого угля в атмосфере воздуха с последующей экстракцией бензолом увеличивает выход экстракта в 2.4 раза [5]. Показано [6], что при повышении температуры МО угля увеличивается выход битумоидов.

Изучению механизма воспламенения и горения ВУТ посвящено большое количество работ [7–9]. Установлено [7, 8], что вид и марка угля оказывают существенное влияние на динамику воспламенения топлива. Так, капли ВУТ из бурых углей воспламеняются в 2 раза быстрее капель ВУТ из каменного угля. Это связано с большим содержанием летучих веществ в бурых углях. В работе [8] изучены температурно-временные характеристики воспламенения и горения ВУТ, выявлены основные факторы, определяющие эффективность процесса сжигания ВУТ. Экспериментально установлены закономерности влияния содержания водной фазы и минеральных примесей, размера капель топлива [9].

Предположено, что МО смеси “уголь – вода” при повышенных температурах существенно увеличит выход экстрагируемых веществ, изменит состав получаемой суспензии и окажет влияние на характер воспламенения и горения ВУТ. В связи с этим цель данной работы – изучение механохимических превращений смеси бурого угля и воды в ходе МО при различных температурах (80–200 °С) и характеристик горения полученных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования

Объектом исследования служил бурый уголь Барандатского месторождения Кузбасского угольного бассейна, типично гумусовый, витринитовый, с матовым блеском, плотный (степень угле-

фикации R_0 0.4 %, зольность A^d 7.32 %, выход летучих веществ V^{daf} 46.2 %).

Условия механической обработки

Механическую обработку водоугольной композиции осуществляли с помощью установки АГО-2 в среде аргона при частоте вращения реакторов 2220 мин^{-1} (ускорение мелющих шаров 1000 м/с^2), время МО 5 мин. Заданная температура эксперимента поддерживалась термостатом ВТ8-2 (теплоноситель – силиконовое масло ПМС-100). Навеску сухого угля (10 г) помещали в реактор и добавляли 10 см^3 воды. Выбранное массовое соотношение уголь/вода (1 : 1) позволило проводить МО угля в насыщенных парах воды. Свободное пространство реакторов заполняли аргоном. Для прогрева реакторов до необходимой температуры использовали термостат ВТ8-2 (Россия), в качестве теплоносителя применяли полисилоксановое масло ПМС-100. После достижения теплоносителем заданной температуры реакторы выдерживали в термостате в течение 15 мин, затем проводили МО.

В экспериментах использовался уголь с размером частиц 3–5 мм. Гранулометрический состав (ситовое рассеивание) угля после измельчения в процессе МО: фракция <0.1 мм – 86 %, фракция 0.1–0.5 мм – 13 %, фракция 0.5–1 мм – 1 %. Расхождение состава фракций для полученных образцов не превышало 15 %.

Хроматографический анализ газов

Анализ состава газов проводили с помощью хроматографа “Кристалл 5000.2” (Россия), оснащенном детекторами по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационным (ПИД), колонками с молекулярными ситами 13X (газ-носитель – Ar) и с сорбентом Porapak R (газ-носитель – He).

Определение компонентного состава битумоида

Битумоид из механообработанной смеси извлекали хлороформом. В битумоиде определяли содержание асфальтенов, смол и масел. Для определения содержания асфальтенов битумоид обрабатывали 40-кратным избытком гексана по методике, описанной в [10]. Полученные после деасфальтенизации мальтены наносили на силикагель АСК, который загружали в аппарат Сокслета. Сначала неполярным растворителем (*n*-гексан) экстрагировали масла, а затем смесью

полярных растворителей (бензол/этанол = 1 : 1) экстрагировали смолы.

ИК-Фурье спектрометрический анализ

Инфракрасные (ИК) спектры смол и асфальтенов регистрировали в области 4000–400 см⁻¹ с помощью FT-IR спектрометра Nicolet 5700 (Thermo Electron Corporation, США).

Для сопоставления данных ИК-спектров смол и асфальтенов продуктов МО использовали характеристичные полосы поглощения: 1710 см⁻¹ (колебания связи карбонильной группы С=О); 1600 см⁻¹ (колебания связи С=С– ароматических фрагментов); 720, 1480 см⁻¹ (колебания СН₂– и СН₃– метильных и метиленовых групп в парафиновых углеводородах). По соотношениям оптических плотностей *D* в максимумах данных полос поглощения рассчитаны спектральные коэффициенты ароматичности ($C_{ар} = D_{1600}/D_{720}$) и окисленности ($C_{ок} = D_{1710}/D_{1480}$), которые условно отражают соотношение ароматических и парафиновых структур и содержание карбонильных групп соответственно. Коэффициенты $C_{ар}$ и $C_{ок}$ позволяют оценить степени ароматичности и окисленности смол и асфальтенов, образующихся в процессе МО.

Характеристики горения

Для определения характеристик горения чашечки из танталовой фольги с навеской образцов (1.00±0.05 г) – продуктов МО смеси “уголь – вода” – помещали в муфельную печь, нагретую до 800 °С. С помощью секундомера измеряли время начала и полного выгорания топлива. Визуально оценивали характер горения. После сгорания топлива определяли его зольность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс МО обеспечивает ультрадисперсный размол твердых частиц угля, что приводит к изменению его физических и химических свойств.

Образование газообразных продуктов – один из признаков протекания процессов химической трансформации при МО смеси угля и воды. Динамику изменения состава газообразных продуктов в зависимости от температуры МО можно проследить по данным табл. 1.

Наибольшее количество водорода выделяется при 80 °С (82.5 об. %). При дальнейшем повышении температуры МО количество образующегося водорода снижается и при 200 °С составляет

ТАБЛИЦА 1

Состав газообразных продуктов МО смеси “уголь – вода”

Температура МО, °С	Содержание, об. %					
	H ₂	CO ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
80	82.5	5.0	8.8	2.3	1.2	0.1
120	75.6	19.9	3.0	1.0	0.3	0.1
160	61.7	32.9	4.1	1.0	0.1	0.1
200	60.5	34.3	4.0	1.0	0.1	0.1

60.5 об. %. Образование водорода происходит в результате реакции воды с материалом мелющих тел по реакции $Fe + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2$ [11], а также, возможно, при неполном окислении метана, образующегося при деструкции органического вещества угля в процессе МО. Присутствие водорода в реакционной смеси способствует образованию метана и этана. Однако с ростом температуры количество метана снижается, что, очевидно, связано с возможностью конверсии метана в парах воды.

Увеличение содержания CO₂ при повышении температуры МО до 200 °С, вероятно, обусловлено деструкцией органической составляющей угля, в составе которой высоко содержание карбоксильных и карбонильных групп, а также разложением минеральных компонентов.

Оценку влияния температуры процесса МО смеси “уголь – вода” на преобразование органической составляющей бурого угля проводили на основе анализа динамики выхода битумоида (рис. 1) и его компонентного состава (табл. 2). Повышение температуры МО до 160 °С способствует ускорению реакций деструкции органической составляющей угля. Дальнейшее увеличение температуры МО до 200 °С приводит к некоторому снижению выхода битумоида. Очевидно, при этой температуре происходит более глубокая деструкция фрагментов органического

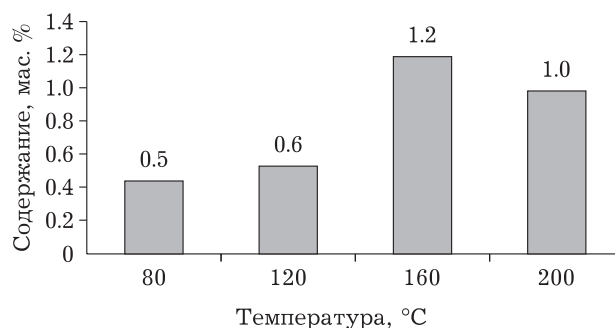


Рис. 1. Влияние температуры МО смеси “уголь – вода” на выход битумоида.

ТАБЛИЦА 2

Компонентный состав битумоидов продуктов МО смеси “уголь – вода”

Температура МО, °С	Содержание, мас. %		
	Масла	Асфальтены	Смолы
80	79.6	9.0	11.4
120	69.6	11.5	18.9
160	21.4	45.6	33.0
200	12.9	47.2	39.9

вещества угля с высоким выходом газообразных продуктов.

Из табл. 2 видно, что в битумоидах, выделенных после МО смеси “уголь – вода” при 80 и 120 °С, преимущественно содержатся масла. Доля смол и асфальтенов становится преобладающей при температуре МО выше 120 °С. При этом, если при 80 и 120 °С в продуктах МО преобладали смолы, то при дальнейшем повышении температуры – асфальтены. По-видимому, с ростом T скорость реакций конденсации образовавшихся радикалов возрастает, что и приводит к увеличению содержания асфальтенов, представляющих собой высококонденсированные структуры.

По данным ИК-спектроскопии, степень окисленности ($C_{ок}$) смол и асфальтенов, образовавшихся при МО смеси “уголь – вода”, снижается с повышением температуры, а их степень ароматичности ($C_{ар}$) возрастает, что связано с протеканием реакций конденсации (табл. 3).

Характеристики воспламенения и горения смесей угля и воды, полученных в результате МО при разных температурах, приведены в табл. 4. Время горения летучих веществ при сжигании образцов отсчитывалось с момента их воспламенения и до полного исчезновения пламени. На стадии нагрева смеси угля и воды и выхода летучих веществ определяющими являются теплообменные процессы, которые зави-

ТАБЛИЦА 4

Характеристики воспламенения и горения продуктов МО смеси “уголь – вода”

Температура МО, °С	Время, с		Зольность, %
	до воспламенения	горения	
80	130	115	7.9
160	150	118	8.1
200	165	110	8.3

ТАБЛИЦА 3

Характеристики ИК-спектров продуктов МО (смол и асфальтенов) смеси “уголь – вода”

Температура МО, °С	Смолы		Асфальтены	
	$C_{ок}$	$C_{ар}$	$C_{ок}$	$C_{ар}$
Уголь исходный	0.92	0.66	1.28	0.56
80	2.09	0.65	3.73	0.73
120	1.23	0.6	2.16	0.75
160	1.82	0.86	3.4	0.87
200	1.25	0.87	1.63	1

Примечание. Степень окисленности $C_{ок} = D_{1710}/D_{1480}$; степень ароматичности $C_{ар} = D_{1600}/D_{720}$ [12].

сят от содержания водной фазы и минеральных примесей [9]. Содержание горючей составляющей в единице массы топлива – доминирующий фактор при горении ВУТ.

В целом характер горения образцов, полученных при различной температуре МО, одинаков. В процессе горения не наблюдается вылета угольных частиц в газовую фазу. Наименьшая задержка до воспламенения наблюдается для смеси угля и воды, приготовленной при 80 °С, что, возможно, обусловлено более высоким содержанием в этом образце масляных фракций (см. табл. 2). Продолжительность горения изученных образцов имеет некоторые различия и определяется как физическими параметрами топлива, так и кинетикой химических реакций [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что МО смеси “уголь – вода” (1 : 1) при повышенных температурах (80–200 °С) способствует деструкции органической составляющей бурого угля, что приводит к увеличению выхода битумоида. При увеличении температуры МО образующиеся битумоиды обогащаются смолами и асфальтенами. Их степень ароматичности возрастает, что, вероятно, обусловлено протеканием реакций конденсации.

Температура МО смеси “уголь – вода” не оказывает влияния на характер горения полученных образцов. Наименьшая задержка воспламенения для образца, приготовленного при 80 °С, возможно, обусловлена более высоким содержанием в нем масляных фракций.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.2), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Воробьев Б. М. Уголь или газ – энергетическая альтернатива XXI века // Вестн. РАЕН. 2011. Т. 11, № 1. С. 65–69.
- 2 Мурко В. И., Кулагин В. А., Баранова М. П. Получение стабильных бинарных топливных систем // Журн. Сиб. федер. ун-та. Серия: техника и технология. 2017. Т. 10, № 8. С. 985–992.
- 3 Зайденварг В. Е., Трубецкой К. Н., Мурко В. И., Нехороший И. Х. Производство и использование водоугольного топлива. М.: Недра, 2001. 176 с.
- 4 Толокольников А. А., Янковский А. С., Губин В. Е., Зенков А. В., Зайцев А. С. Исследование влияния механической обработки на реологические свойства водоугольного топлива на основе низкосортных углей марки ЗБ // Интеллектуальные энергосистемы: Труды IV Междунар. молодеж. форума, 10–14 октября 2016 г., Томск: Изд-во ТПУ, 2016. Т. 1. С. 287–289.
- 5 Хренкова Т. М. Механохимическая активация углей. М.: Недра, 1993. 176 с.
- 6 Сурков В. Г., Певнева Г.С., Головки А. К., Можайская М. В. Влияние температуры механообработки на состав органической массы бурого угля // Химия твердого топлива. 2013. Т. 47. С. 7–10.
- 7 Саломатов В. В., Кузнецов Г. В., Сыродой С. В. Влияние степени метаморфизма угля на характеристики и условия воспламенения капель водоугольного топлива // Теплофизика и аэромеханика. 2018. Т. 25, № 5. С. 805–820.
- 8 Пинчук В. А. Экспериментальные исследования закономерностей воспламенения и горения водоугольного топлива, полученного из углей различной стадии метаморфизма // Современ. наука: исследования, идеи, результаты, технологии. 2014. № 1 (14). С. 159–164.
- 9 Пинчук В. А. Влияние характеристик водоугольного топлива на закономерности процесса его горения // Современ. наука: исследования, идеи, результаты, технологии. 2014. № 2 (15). С. 78–84.
- 10 Богомолов А. И., Темянко М. Б., Хотынцева Л. И. Современные методы исследования нефтей. Л.: Недра, 1984. 432 с.
- 11 Калачева Л. П., Корякина В. В., Федорова А. Ф., Получение водорода механоактивацией конденсированной фазы воды // Нефтегазовое дело. 2009.
- 12 Иванова Л. В., Сафиева Р. З., Кошелев В. Н. ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов // Вестн. Башк. ун-та. 2008. Т. 13, № 4. С. 869–874.