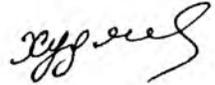


На правах рукописи

Худяков Денис Сергеевич

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ ВОДОУГОЛЬНЫЕ ТОПЛИВА НА БАЗЕ
БУРЫХ УГЛЕЙ КАНСКО-АЧИНСКОГО БАССЕЙНА**



05.17.07 – Химия и технология топлив
и специальных продуктов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2003 г.

Работа выполнена в ФГУП "Институт горючих ископаемых - научно-технический центр по комплексной переработке твердых горючих ископаемых" Министерства энергетики Российской Федерации.

Научный руководитель. доктор технических наук,
профессор Горлов
Евгений Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Сафиева
Разиля Загидулловна
кандидат технических наук
Ерохин Сергей Федорович

Ведущая организация – ОАО "Корпорация "Компомаш".

Защита состоится "9" декабря 2003 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 555.002.01 в ФГУП "Институт горючих ископаемых – научно-технический центр по комплексной переработке твердых горючих ископаемых" Министерства энергетики Российской Федерации по адресу: 119071, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29, (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП "Институт горючих ископаемых – научно-технический центр по комплексной переработке твердых горючих ископаемых" Министерства энергетики Российской Федерации.

Автореферат разослан "6" ноября 2003 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета, кандидат технических наук



Кост Л.А.

2003-A
18739

1

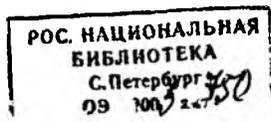
Актуальность проблемы. Приготовление водоугольных топлив (ВУТ) с последующим их транспортом и использованием в качестве энергетического топлива или химического сырья является одним из перспективных путей перевода углей в жидкоподвижное состояние для обеспечения экологических требований по токсичным выбросам в окружающую среду при сжигании твердых топлив, а также для замены мазута в котельных. Наиболее перспективным сырьем для получения ВУТ в России можно считать сравнительно дешевые, малозольные и малосернистые бурые угли Канско-Ачинского бассейна (КАБ), вместе с тем этот вопрос изучен не достаточно.

Однако практика использования ВУТ, получаемых на базе бурых углей, в котельных показала, что они имеют довольно низкую теплоту сгорания из-за высокого содержания воды (до 60%) и не могут использоваться при температурах ниже 6 °С.

Указанные недостатки можно устранить, заменив часть дисперсионной среды (воды), недорогими энергонесущими компонентами, в частности спиртами или смесью спиртов и углеводородов, получаемыми синтезом из продуктов газификации углей – CO и H₂. Синтез этих веществ можно проводить, например, на Co- и Fe-содержащих катализаторах, высокоселективных в отношении образования алифатических спиртов состава C₁-C₄ или углеводородов (C₅ и выше), имеющих достаточно высокую теплоту сгорания и низкую температуру застывания, что дает возможность использовать такие спиртоугольные топлива (СВУТ) в районах Крайнего Севера и Дальнего Востока.

С другой стороны, к перспективным методам, позволяющим существенно улучшить структурно-реологические свойства и повысить теплоту сгорания суспензионного топлива из бурых углей можно отнести баротермическую обработку СВУТ.

Таким образом, представляется весьма актуальной разработка комплексной технологии производства СВУТ с повышенной теплотой сгорания по сравнению с ВУТ, полученными из тех же бурых углей по традиционной технологии.



Диссертационная работа выполнялась в соответствии с Госконтрактами Минпромнауки России № 35-663-11/0081 от 15.05.02, № 36.6656.11.0290 от 28.04.03, № 36.6656.11.0285 от 28.04.03, № 36.6656.11.0288 от 28.04.03.

Цель работы. Разработка комплексной технологии получения СВУТ из бурых углей Канско-Ачинского бассейна посредством введения в дисперсионную среду спиртоуглеводородных смесей, синтезированных с применением специально разработанных катализаторов, а также баротермической обработкой топлив.

Научная новизна:

- впервые с позиций физико-химической механики дисперсных систем показана возможность получения стабильных СВУТ из бурых углей при использовании в качестве добавки в дисперсионную среду спиртоуглеводородных смесей;
- выявлены основные закономерности изменения реологических характеристик и седиментационной устойчивости СВУТ на основе бурых углей КАБ при применении различных составов дисперсной фазы и условий приготовления суспензий;
- впервые определены основные параметры баротермической обработки СВУТ и их влияние на структурно-реологические свойства и теплоту сгорания топлива; установлено, что повышение содержания углерода и снижение содержания кислорода в дисперсной фазе СВУТ зависит от температуры баротермической обработки и времени изотермической выдержки;
- впервые на основании морфологических исследований частиц дисперсной фазы СВУТ, показано, что с ростом температуры баротермической обработки в угольных частицах происходит изменение пористости и трещиноватости;
- выявлены закономерности влияния дисперсности кобальтсодержащего катализатора и его разбавления кварцем, а также температуры восстановления катализатора на производительность процесса синтеза углеводородов.

Практическая ценность. Разработан процесс получения стабильных СВУТ из бурых углей при добавке спиртоуглеводородных смесей в дисперсионную среду и использовании механоактивации в роторно-механическом диспергаторе и

аппарате вихревого слоя (АВС). Предложена принципиальная технологическая схема приготовления этих топлив. Разработан метод повышения калорийности СВУТ путем баротермической обработки, увеличивающей низшую теплоту сгорания СВУТ до 26 МДж/кг на рабочее состояние топлива, что в 1,3–1,4 раза выше, чем у ВУТ, полученных из бурых углей по традиционной технологии. Разработан метод получения катализатора 10% Co/SiO₂, с использованием которого синтезированы углеводороды, применяемые в качестве энергетической добавки при получении СВУТ.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены на: Международной конференции и V международном симпозиуме молодых ученых, аспирантов и студентов “Инженерная защита окружающей среды” (ЮНЕСКО) (Россия, г. Москва, 2001 г.); Международной конференции по теоретической и экспериментальной химии (Казахстан, г. Караганда, 2002 г.); International Conference on New and Renewable Technologies for Sustainable Development (Portugal, Ponta Delgada, 2002); 10th European Symposium on Comminution (Germany, Heidelberg, 2002); Расширенном заседании Научного совета по химии ископаемого твердого топлива РАН (Россия, г. Звенигород, 2003 г.).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 6 работ.

Объем работы. Диссертационная работа, состоящая из введения, 7 глав, выводов и приложений, изложена на 195 страницах машинописного текста, включая 38 рисунков, 49 таблиц и списка использованных источников из 109 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен литературный обзор, посвященный анализу основных направлений приготовления и использования суспензионных топлив на основе бурых и каменных углей. Рассмотрены свойства углей, способы их

предварительной подготовки; освещены различные виды композиционных топлив на базе каменных и бурых углей и основные способы их получения, методы транспорта и использования ВУТ в энергетике и промышленности, методы повышения качества ВУТ посредством введения химических добавок. На основе проведенного анализа поставлены задачи и обоснован выбор объектов исследований.

Во второй главе приведены основные характеристики углей КАБ, использованных в работе (табл. 1), изложены методы подготовки угольного сырья. Описаны способы приготовления СВУТ с использованием роторно-механического диспергатора и аппарата вихревого слоя, приведены методики приготовления и исследования катализаторов и способы синтеза в их присутствии модифицирующих добавок.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований по синтезу углеводородов из модельных смесей CO и H₂ на катализаторе 10% Co/SiO₂, позволяющем получать углеводороды бензиновой и дизельной фракций при атмосферном давлении. Изучено влияние размера гранул катализатора 10% Co/SiO₂ и его разбавления кварцем на конверсию CO и выход углеводородов C₅ и выше.

Наилучшие показатели были получены при использовании катализатора с размером гранул 1–3 мм: выход жидких углеводородов (C₅ и выше) на этом образце достигал 55 г/м³, селективность по ним – 65%, конверсия CO при температуре 200 °C составила 40%. Разбавление катализатора кварцем в объемном отношении 4 : 1 для всех образцов приводило к увеличению конверсии CO, усилению газообразования, снижению средней молекулярной массы жидких углеводородов и селективности по ним.

Кроме того, были изучены каталитические свойства катализатора 10% Co/SiO₂ после его изотермического восстановления водородом в интервале температур 350–500 °C и установлено, что активность и производительность катализатора 10% Co/SiO₂ сильно зависят от температуры его обработки водородом. При температуре восстановления 400 °C достигается наибольшая

Таблица 1

Характеристика бурых углей Канско-Ачинского бассейна (КАБ),
использованных для приготовления композиционного угольного топлива

Месторождение	Технический анализ, мас. %				Элементный состав, мас. %			
	W^a	A^d	V^{daf}	S_r^d	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	O^{daf} (по разности)
Бородинское	19,47	7,79	48,10	0,20	71,55	5,00	0,89	22,36
Березовское(образец 1)	24,12	8,58	46,90	0,20	71,62	5,12	0,66	22,40
Березовское(образец 2)	17,10	9,23	48,40	0,37	70,60	4,80	0,83	23,40
Назаровское	21,09	12,82	46,20	0,36	70,62	5,20	1,03	22,79

активность катализатора ($2,8 \cdot 10^{-6}$ моль $CO/c \cdot гCo$) и производительность по жидким углеводородам ($8,4 \cdot 10^{-3}$ г/г $KT \cdot ч$). Данный образец позволяет получать продукты с максимальным содержанием бензиновой фракции – до 66%.

Четвертая глава посвящена изучению приготовления спиртовоугольных суспензий при изменении гранулометрического состава и концентрации углей, а также состава дисперсионной среды за счет добавки алифатических спиртов C_1-C_4 .

Для исследования влияния концентрации дисперсной фазы и способа приготовления суспензий на реологические свойства СВУТ были взяты угли Березовского, Назаровского и Бородинского месторождений КАБ (табл. 1). В качестве добавки в дисперсионную среду была использована модельная смесь технического метилового, этилового и изопропилового спиртов в массовом соотношении 3 : 1 : 1.

На примере 40%-ной суспензии гранулометрического состава (мм): 0,2–0,4 (15,5 мас.%); 0,1–0,2 (16 мас.%); 0,05–0,1 (24,5 мас.%); < 0,05 (44 мас.%), полученной из угля Бородинского месторождения, установлено, что при изменении содержания воды от 0 до 20 мас.% в дисперсионной среде, ее структурная вязкость возрастает более чем в 1,5 раза (от 1,6 до 2,5 Па·с). Стабильность суспензий также меняется при разной концентрации воды в дисперсионной среде. Установлено, что наименее устойчива суспензия из угля Бородинского месторождения при отсутствии воды в дисперсионной среде

Таблица 2

Изменение вязкости 42%-ной спиртоводоугольной суспензии
в зависимости от состава дисперсионной среды и способа
приготовления (уголь Березовского месторождения)

№ опыта	Условия приготовления суспензии и состав (в отн. ед.) дисперсионной среды		Вязкость, Па·с		Стабильность суспензии, об %
	спирт*	вода	суспензии	осадка	
	Перемешивание в мешалке				
1	1,0	—	5,9	11,9	6,5
2	0,9	0,1	5,2	11,0	6,0
3	0,8	0,2	5,3	10,9	5,1
4	0,7	0,3	5,7	10,1	5,8
5	0,6	0,4	6,2	11,0	6,6
6	0,5	0,5	5,2	8,2	9,0
	Перемешивание в мешалке и диспергирование в диспергаторе				
7	1,0	—	4,4	12,7	6,2
8	0,9	0,1	3,2	7,1	3,7
9	0,8	0,2	2,9	7,9	2,1
10	0,7	0,3	2,1	14,7	3,5
11	0,6	0,4	2,5	11,2	2,2
12	0,5	0,5	2,0	11,0	3,0

* Здесь под спиртом понимается модельная смесь технического метилового, этилового и изопропилового спиртов в массовом соотношении 3 : 1 : 1.

можно объяснить взаимодействием функциональных групп угля при его измельчении с дисперсионной средой.

Далее с целью интенсификации процесса приготовления СВУТ было изучено диспергирование суспензии вместо мешалки и диспергатора в аппарате вихревого слоя (АВС), позволяющем сократить время измельчения.

Сравнение результатов по сухому измельчению угля и мокрому помолу свидетельствует о том, что за счет взаимодействия измельчаемого угля с компонентами спиртоводной дисперсионной среды (спиртовая смесь в сочетании

с водой в массовом соотношении 0,8 : 0,2) вязкость суспензий, получаемых при мокром помоле ниже, что позволяет увеличить концентрацию дисперсной фазы в суспензии до 43 мас.% без каких-либо существенных ухудшений их структурно-реологических свойств (табл. 3).

Анализируя полученные данные по влиянию концентрации углекислотного реагента, можно отметить, что некоторое снижение вязкости наблюдается при внесении УЦР в количестве 1,5 и 2,0 мас.%.

Для дальнейшего увеличения концентрации дисперсной фазы в суспензии до 44 мас.% можно использовать композицию реагентов, состоящих из 1 мас.% триполифосфата натрия и 1 мас.% УЦР (опыт № 10, табл. 3).

Поскольку в промышленных условиях из CO и H₂ получается смесь синтетических спиртов и углеводородов, то для приготовления СВУТ, которые можно будет использовать в энергетике, было подготовлено два состава дисперсионных сред, наиболее близко отвечающих составам, образующимся в промышленных условиях.

Первый состав дисперсионной среды, сравнимый с составом, получаемым в процессе типа "синол-синтез", был смоделирован с использованием технической смеси, состоящей из денатурированного этилового, изопропанолавого, изобутилового спиртов, алифатических спиртов C₆-C₈ в количестве 55 мас.%, 4 мас.% этилацетата, 38 мас.% углеводородов C₅-C₁₂, синтезированных из смеси CO и H₂ на катализаторе 10% Co/SiO₂ (глава 3) и 3 мас.% смеси амиловой и стеариновой кислот.

Второй модельный состав, сравнимый с составом, получаемым в процессе типа "оксил-синтез" на плавленных железных катализаторах содержал, мас.%: алифатические спирты (того же состава, что был приготовлен для первой композиции) — 85; углеводороды (того же состава, что был приготовлен для первой композиции) — 14; жирные кислоты — 1. В качестве дисперсной фазы при проведении исследований использовали бурый уголь Березовского месторождения с гранулометрическим составом: 50 мас.% — 0,2–0,1 мм и 50 мас.% < 0,05 мм.

Таблица 3

Фракционный состав угля, полученного в результате обработки
в аппарате мокрого слоя, и его влияние на свойства СВУТ

№ п/п	Условия опыта	Концентрация дисперсной фазы, мас. %	Вязкость, Па·с		Содержание фракции (мол), мас. %				
			суспензия	осадки	(>0,3)	(0,2-0,3)	(0,1-0,2)	(0,05-0,1)	(<0,05)
1	Уголь размолот в АВС (3 мин) и далее смешан с дисперсионной средой	40	0,78	1,07	4,8	10,8	19,2	23,4	50,0
2	Суспензия обработана в АВС (3 мин)	40	0,34	0,51	11,1	15,2	11,6	18,8	43,3
3	То же	42	0,42	0,72	10,1	13,5	12,9	20,4	43,1
4	"	43	0,64	0,79	10,0	14,0	13,0	18,0	45,0
5	Суспензия с добавкой 0,5 мас. % УЩР, обработка в АВС (3 мин)	42	0,35	0,53	12,0	13,0	10,7	21,4	45,9
6	То же, что опыт № 5, добавка 1 мас. % УЩР	42	0,34	0,48	11,5	12,2	13,1	23,8	51,4
7	То же, что опыт № 5, добавка 1,5 мас. % УЩР	42	0,26	0,35	10,3	15,3	16,2	23,8	40,4
8	То же, что опыт № 5, добавка 2,0 мас. % УЩР	42	0,32	0,45	10,9	13,5	16,0	24,0	41,6
9	Суспензия с добавкой 0,5 мас. % триглицерофата натрия и 0,5 мас. % УЩР, обработка в АВС (5 мин)	43	0,46	0,50	5,6	11,5	10,4	16,7	55,8
10	Суспензия с добавкой 1 мас. % триглицерофата натрия и 1 мас. % УЩР, обработка в АВС (3 мин)	44	0,28	0,32	11,2	14,2	16,4	13,2	45,0

Анализ изменения концентрации дисперсной фазы в течение 1 суток в верхнем слое для спиртоводоугольной суспензии показал, что при температуре 20° С эта суспензия устойчива, т.е. разделения дисперсионной среды и дисперсной фазы не наблюдалось.

Изучение влияния концентрации воды в дисперсионной среде на стабильность дисперсной системы показывает, что при добавлении 20–50 мас.% воды стабильность суспензии повышалась (табл. 4).

Таким образом, показана возможность получения стабильных спиртоводоугольных суспензий с вязкостью 0,53–0,6 Па·с из бурых углей при использовании в качестве дисперсионной среды технической спиртоуглеводородной смеси типа "синол-процесса". Аналогичных результатов удалось достичь и при использовании в качестве дисперсионной среды второго модельного состава.

С учетом полученных результатов предлагается технологическая схема производства спиртоводоугольного топлива (рис. 2).

Исходный бурый уголь КАБ измельчается в моложковой дробилке и далее поступает в вибромельницу для интенсивного измельчения в дисперсионной среде. Подготовленная спиртоводоугольная суспензия затем подается из вибромельницы на разделение на вибросито, где отделяются грубодисперсные частицы угля (размером более 300 мкм), которые возвращаются на доизмельчение.

Подготовленная суспензия после вибросита поступает в торковый смесительно-гомогенизатор, где происходит доизмельчение дисперсной фазы при добавлении необходимого количества дисперсной фазы и доведение свойств суспензии до свойств спиртоводоугольного топлива. Готовое спиртоводоугольное топливо отправляется потребителю.

По данной схеме получено СВУТ с низкой теплотой сгорания на рабочее состояние топлива 23 МДж/кг (табл. 5).

Пятая глава посвящена изучению влияния баротермической обработки бурого углей на их структурно-реологические свойства. В качестве

Таблица 4

Свойства 40%-ной спиртоводоугольной суспензии, приготовленной в роторно-механическом диспергаторе из бурого угля Березовского месторождения

№ опыта	Состав дисперсионной среды, отв. ед.		Вязкость, Па·с		Стабильность суспензии, об. %
	спирто-углеводородная смесь*	вода	суспензия	осадка	
1	1,0	—	0,53	1,00	6,1
2	0,9	0,1	0,58	0,95	5,7
3	0,8	0,2	0,60	0,85	1,0
4	0,7	0,3	0,54	0,82	3,5
5	0,6	0,4	0,57	0,95	3,0
6	0,5	0,5	0,60	1,18	2,5

*Под спиртоуглеводородной смесью понимается техническая смесь, состоящая из денатурированного этилового, изопропилового, изобутилового спиртов, алифатических спиртов C_6-C_8 в количестве 55 мас.%, 4 мас.% этилацетата, 38 мас.% углеводородов C_7-C_{18} и 3 мас.% смеси аминой и стеариновой кислот, спирт и H_2O взяты в массовом соотношении.

дисперсионной среды использовали воду, денатурированный этиловый спирт, мазут (М-100), дизельную фракцию углеводородов (марка "Л"), 15%-ную дизельную эмульсию (15 мас.% воды + 85 мас.% дизельной фракции углеводородов + 0,05 мас.% ПАВ). Концентрация дисперсной фазы составляла 40 мас. %.

Первоначально все суспензии обрабатывались в автоклаве при 270 °С в течение 1 ч, и установлено, что после обработки вязкость суспензий уменьшается, особенно резко это наблюдается для спиртоугольной суспензии — с 1,31 до 0,264 Па·с (табл. 6).

Суспензии после обработки расслаивались за исключением мазутоугольной.

Для определения возможности получения более концентрированных топлив от обработанных суспензий отделяли осветленный верхний слой, практически не содержащий дисперсной фазы.

Полученный осадок перемешивали и определяли его вязкость, стабильность и концентрацию дисперсной фазы. Концентрация дисперсной фазы увеличилась в среднем на 10–15%. Однако стабильность суспензий была не высока.

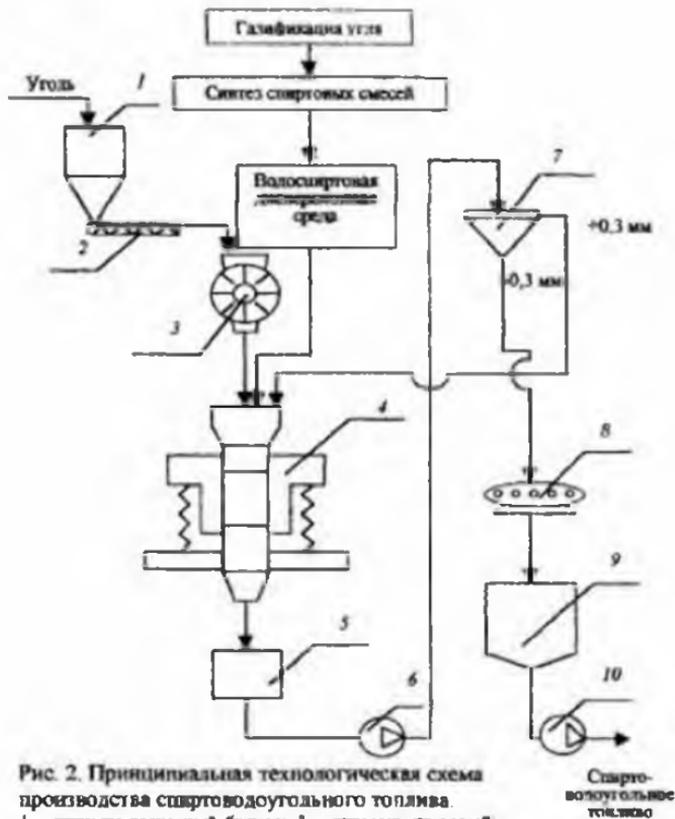


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема производства газоводоугольного топлива.
 1 - привале-расходный бункер; 2 - питатель лисовой;
 3 - молотковая дробилка; 4 - выбросный вентиль; 5 - зумф;
 6 - насос; 7 - выбросителю; 8 - торцовый смеситель-гомогенизатор; 9 - сифон-накопитель; 10 - насос.

Для выяснения этой причины дисперсная фаза была отделена от дисперсионной среды.

Установлено, что в результате баротермической обработки произошло увеличение доли крупных фракций ($-0,4+0,2$ и $-0,2+0,1$ мм) дисперсионной фазы, особенно в случае дизельно-угольной и вододизельно-угольной суспензий.

Это явление отмечено нами впервые, т.к. в литературных и патентных источниках этот факт не описан.

Таблица 5

Теплота сгорания получетного композиционного бурогоугольного топлива

Характеристика топлива	Вид топлива		
	классические ВУТ	СВУТ	баротермически обработанное СВУТ
Низшая теплота сгорания $Q_{н}^*$, МДж/кг	18	23	26

Объяснение этому явлению, по-видимому, можно дать за счет того, что при баротермической обработке протекают различные химические реакции между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой, о чем свидетельствуют данные по элементному составу и техническому анализу.

Установлено, что после обработки при 270 °С под давлением во всех случаях влагосмкость угля уменьшается (в среде дизельного топлива марки "Д" и 15%-ной вододизельной эмульсии она снижается более чем в 5 раз). Содержание летучих веществ в угле при использовании воды в качестве дисперсионной среды снижается с 48,0 до 44,7 мас.%, а для этилового спирта и дизельного топлива марки "Д" остается практически без изменений, а в случае 15%-ной вододизельной эмульсии даже увеличивается более чем на 3 мас.%. Для всех дисперсионных сред имеет место обуглероживание органической массы угля. Наибольший рост содержания углерода наблюдается для спиртоугольной суспензии (с 71,0 до 76,79 мас.%), а содержание кислорода уменьшается во всех случаях. Например, при использовании этилового спирта оно снижается с 23,38 до 16,65 мас.%

Это позволяет предположить, что за счет реакций взаимодействия спиртов и отдельных компонентов углеводородов, входящих в дизельное топливо, с органической массой бурого угля протекает укрупнение исходных угольных частиц.

Установлено, что за счет дополнительного измельчения этих суспензий после баротермической обработки в вибромельнице увеличивается ее вязкость и

Таблица 6

Влияние баротермической обработки при температуре 270°C
на вязкостно-реологические свойства композиционных угольных суспензий*

Дисперсионная среда	Максимальное давление в автоклаве, МПа	Вязкость суспензии, Па·с		Концентрация угля в стабильной суспензии, мас. %	Вязкость стабильной суспензии, Па·с
		до обработки	после обработки		
Вода	76	0,33	0,26	53,5	0,95
Этиловый спирт	105	1,31	0,264	56,0	1,02
Диэтиловое топливо марки "Д"	27	0,81	0,54	52,0	1,25
Мазут марки М-100	13	5,02	2,89	40,0	2,89
15%-ная водная эмульсия дизельного топлива	62	1,55	0,93	48,0	1,2

* Исходный состав дисперсной фазы композиционных угольных суспензий, мм 0,2-0,4 (20 мас. %), 0,1-0,2 (20 мас. %); 0,063-0,1 (30 мас. %); <0,063 (30 мас. %)

повышается стабильность в несколько раз. Например, в случае спиртугольной суспензии стабильность возрастает почти в 7 раз. Повышение вязкости суспензий можно объяснить увеличением количества угольных частиц с размером до 0,1 мм.

Далее было изучено влияние температуры и времени изотермической обработки на вязкость суспензии и газообразование.

Установлено, что наиболее резко вязкость суспензий уменьшается в первые 30 мин обработки при температурах 250, 270 и 290 °С, когда дисперсионная среда – денатурированный этиловый спирт. Затем по эффективности уменьшения следует вододизельная эмульсия.

Дисперсионная среда, такая как вода и дизельное топливо незначительно воздействует на процесс баротермической обработки.

Наличие экстремумов на рис. 3, касающихся обработки спиртугольной и вододизельно-угольной суспензий, по-видимому, можно объяснить не только протеканием реакций декарбонизирования органической массы угля, но и ее химическим взаимодействием с дисперсионной средой.

Установлено, что при использовании в качестве дисперсионной среды этилового спирта выход газа в 1,5–2,0 раза выше, чем при применении воды или дизельного топлива. При этом в составе газа находится достаточно большое количество углеводородов C_1 – C_4 (4,5–7,0 об.%).

На основании проведенных исследований предлагается усовершенствованная принципиальная схема баротермической обработки бурого угля суспензией (рис. 4). В отличие от известной схемы она дооборудована дополнительной стадией помола б.

Низкая теплота сгорания на рабочее состояние топлива такой баротермически обработанной СВУГ составляет 26 МДж/кг (табл. 5).

В главе 6 приведены исследования морфологических свойств угля в зависимости от условий баротермической обработки.

Поскольку исследуемый уголь неоднороден и характеризуется наличием дисперсной пористо-трещиноватой структуры, то при обработке суспензией при 100 °С интенсивно идет разукрупнение частиц в области дефектов и трещин.

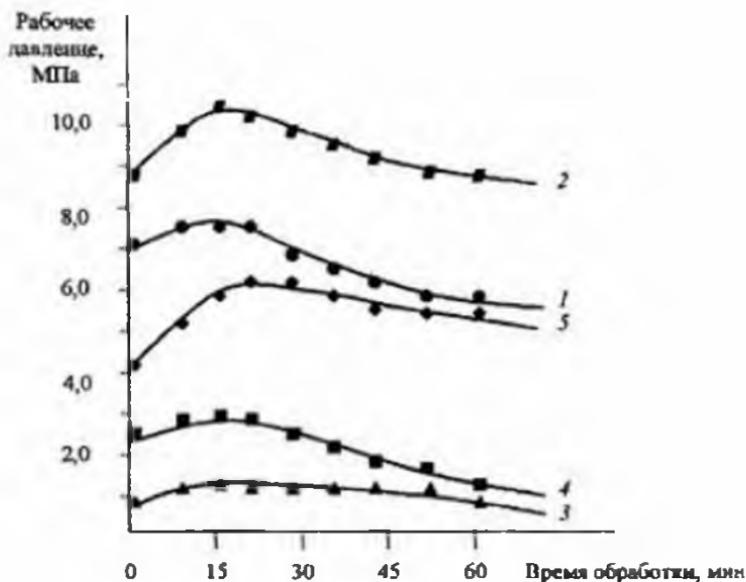


Рис. 3. Влияние времени изотермической обработки на давление в автоклаве. Условия: температура – 270°C, время – 60 мин, концентрация угля – 40 мас %. 1 – Водоугольная суспензия; 2 – спиртоугольная суспензия; 3 – мазутоугольная суспензия; 4 – дизельно-угольная суспензия; 5 – водогазельно-угольная суспензия.

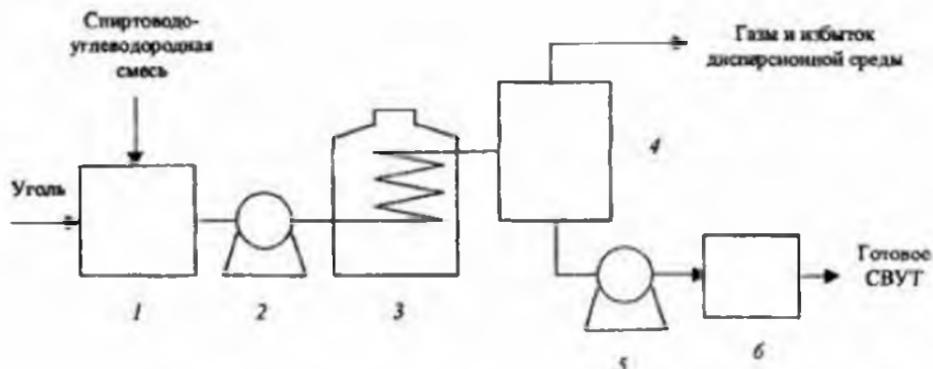


Рис. 4. Принципиальная схема баротермической обработки спиртоводоугольной суспензии 1 – Смеситель, 2,5 – насос, 3 – печь, 4 – реактор, 6 – вибромельница.

Показатель диспергируемости частиц Q (рассчитываемый по отношению средних размеров частиц в исходном угле и СВУТ) равен 1,06, что указывает на преимущественное протекание процессов разукрупнения частиц угля (табл. 7), и как следствие, наблюдается резкое возрастание количества мелких и незначительное увеличение крупных частиц.

При увеличении температуры до 200 °С процессы разукрупнения протекают более активно. Параллельно идет увеличение содержания частиц размером более 300–400 мкм, что приводит к перераспределению гранулометрического состава – довольно сильно снижается доля частиц 200–300 и 100–200 мкм. При этом степень диспергируемости заметно увеличивается (Q равно 1,32), что указывает на активное разукрупнение дисперсной фазы.

Дальнейшее повышение температуры до 270 °С приводит к изменению свойств дисперсной фазы: процессы разукрупнения замедляются, происходит заметное (в 2 раза) увеличение количества крупных (более 400 мкм) частиц. Степень диспергируемости уменьшается (Q равно 1,25), причем увеличение времени изотермической выдержки при 270 °С до 1 ч приводит к снижению вклада процессов разукрупнения, показатель диспергирования становится < 1 и равен 0,91 (табл. 7).

Исследование частиц дисперсной фазы в аншлиф-брикетах показало, что в результате баротермической обработки меняется их микроструктура (рис. 5).

Заметные изменения начинаются при температуре обработки 200 °С и связаны с образованием обширных пустот и трещин различной морфологии.

Частицы угля с ростом температуры обработки становятся более рыхлыми и пористыми. Микротвердость частиц, измеренная на участках не затронутых трещинами, увеличивается вплоть до 270 °С, а затем заметно уменьшается при односторонней выдержке при этой температуре (табл. 7). В результате баротермической обработки изменяется не только гранулометрический состав и микроструктура частиц, но и их химический состав (табл. 7).

В седьмой главе дана ориентировочная экономическая оценка основных стадий технологической схемы производства спиртоводоугольных суспензий, в

Таблица 7

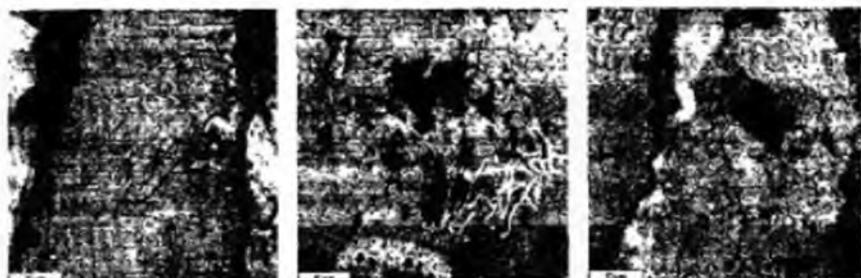
Характеристики дисперсной фазы баротермически обработанных СВУТ

Условия обработки СВУТ	Гранулометрический состав дисперсной фазы, %					Сред- ний размер частиц, мкм	Степень диспер- сности, Q^*	Микрозер- нистость, $\text{мг}/\text{м}^3 \text{Н}_2$ ГОСТ 21206-75	Технический анализ, мас. %					Элементный состав, мас. %		
	>400	300-400	200-300	100-200	0-100				H^*	C^*	V^*	S^*	C^*	H^*	N^*	O^*
	мкм								(по раз- вост.)							
Исходный угля	1	18	38	35	7	46	-	14,8	17,10	7,70	48,40	0,37	70,60	4,80	0,83	23,40
100°C, 20 мин	4	14	29	28	25	44	1,06	16,8	11,40	8,40	49,10	0,46	71,40	5,00	0,83	22,23
200°C, 20 мин	13	25	22	17	23	56	1,32	18,0	10,30	8,60	48,60	0,51	71,90	5,11	0,83	21,65
270°C, 20 мин	24	17	20	21	18	57	1,25	18,3	9,49	8,70	46,30	0,45	72,68	5,04	0,83	21,00
270°C, 1 ч	24	25	19	18	13	49	0,91	12,7	9,53	8,30	47,30	0,41	75,04	5,17	0,83	20,55

$Q^* = D_{\text{исх}}/D_{\text{свут}}$, где $D_{\text{исх}}$ - средний размер частиц исходного угля; $D_{\text{свут}}$ - средний размер частиц дисперсной фазы СВУТ. Если $Q > 1$, то происходит дезинтеграция системы, и чем больше Q , тем в большей степени протекает дезинтеграция. В случае когда $Q < 1$ преимущественно идут процессы укрупнения частиц.

том числе с учетом переработки углей в газ и получения метанола из синтез-газа, с позиций потребности в капитальных вложениях на строительство объектов и текущих затрат по их эксплуатации.

С учетом численных значений оценочных показателей и привлечением методико-нормативных материалов показано, что транспортирование суспензий на расстояние свыше 500 км и последующее их сжигание приведет к снижению затрат на выработку электрической энергии по сравнению с использованием для этой цели углей в натуральном виде (табл. 8).



3а

3б

3в

Рис 5 а, б, в. Микроструктура частиц: а — исходного угля, б, в — дисперсной фазы баротермически обработанного СВУТ при 270°С.

Таблица 8

Затраты на производство электроэнергии при сжигании спиртоводоугольных суспензий из бурых углей

Вид топлива	Элементы затрат, руб/1000м ³ кВт·ч			
	топливу	расходы по сжиганию	итоги	соотношение, %
Размещение электростанции на месте добычи (производства) топлива				
Уголь Канско-Ачинского месторождения	91,4	67,6	159,0	100,0
Суспензия	149,8	43,2	193,0	121,0
Размещение электростанции на расстоянии 500 км от топливных баз				
Уголь Канско-Ачинского месторождения	127,9	67,6	195,5	100,0
Суспензия	154,7	43,2	197,9	101,0
Размещение электростанции на расстоянии 1000 км от топливных баз				
Уголь Канско-Ачинского месторождения	151,1	67,6	218,7	100,0
Суспензия	157,8	43,2	201,0	91,0

ВЫВОДЫ

1. Впервые с позиций физико-химической механики дисперсных систем разработана технология приготовления СВУТ из бурых углей Березовского, Назаровского и Бородинского месторождений Канско-Ачинского бассейна с добавкой в дисперсионную среду алифатических спиртов C_1-C_4 или их технической смеси с углеводородами (C_3 и выше).
2. Показано, что оптимальная вязкость 1,45 Па·с наблюдается для СВУТ из угля Назаровского месторождения КЛБ, состоящего из 10 мас.% частиц размером 0,2–0,4 мм, 30 мас.% – 0,1–0,2 мм, 30 мас.% – 0,05–0,1 мм и 30 мас.% частиц размером менее 0,05 мм. Граница критической концентрации дисперсной фазы лежит в области 43 мас.%, после которой вязкость СВУТ резко возрастает. Аналогичные результаты получены для угля Березовского и Бородинского месторождений.
3. Установлено, что применение аппарата вихревого слоя для приготовления СВУТ вместо механической мешалки и диспергатора даст возможность за короткий промежуток времени (до 5 мин) получить распределение частиц угля близкое к оптимальным гранулометрическим показателям. Применение данного аппарата позволяет повысить концентрацию дисперсной фазы на 2 мас.% при удовлетворительных величинах вязкости. Введение добавок: 1 мас.% УЦР и 1 мас.% триолифосфата натрия позволяет дополнительно повысить концентрацию угля в СВУТ до 44 мас.%.
4. Установлено, что для получения стабильных и текучих спиртоводоугольных суспензий при баротермической обработке оптимальными параметрами являются: температура – 270°C, время обработки – 1 час.
5. Впервые на основании морфологических исследований дисперсной фазы показано, что с ростом температуры баротермической обработки до 270°C происходит увеличение содержания угольных частиц размером более 400 мкм, и изменение пористости и трещиноватости дисперсной фазы. Изотермическая

лдержка суспензии при 270°C в течение 1 часа приводит к максимальному обуглероживанию органической массы угля.

6. Синтезированы смеси углеводородов из CO и H₂ на катализаторе 10% Co/SiO₂. При размере гранул катализатора 1-3 мм и температуре восстановления 400°C достигнуты следующие показатели: выход углеводородов C₅ и выше, составляет 55 г/м³, селективность по жидким продуктам - 65%, конверсия CO при оптимальной температуре синтеза - 40%.
7. Разработана принципиальная технологическая схема производства СВУТ из бурых углей Канско-Ачинского бассейна.
8. Проведена технико-экономическая оценка основных стадий производства СВУТ, и показано, что транспортирование этих топлив на расстояние свыше 500 км и последующее их сжигание приведет к снижению затрат на выработку электрической энергии по сравнению с использованием для этой цели углей в натуральном виде.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Лапидус А.Л., Крылова А.Ю., Елисеев О.Л., Худяков Д.С. Влияние размера частиц катализатора 10% Co/SiO₂ на синтез углеводородов из CO и H₂. //ХТТ. - 1998. - № 1. - С. 3-8.
2. Лапидус А.Л., Крылова А.Ю., Елисеев О.Л., Ерофеев А.Б., Худяков Д.С. Влияние температуры восстановления катализатора Co/SiO₂ на синтез углеводородов из CO и H₂. //ХТТ. - 1998. - № 5. - С. 43-49.
3. Худяков Д.С., Горлов Е.Г. Композиционное водоугольное топливо, как экологически чистый энергоноситель. //Международная конференция и V международный симпозиум молодых ученых, аспирантов и студентов "Инженерная защита окружающей среды" (ЮНЕСКО), г. Москва, Россия, 16-18 мая 2001 г. - С. 272-273.

4. Горлов Е.Г., Худяков Д.С. Спиртоводоугольное топливо – экологически чистый энергоноситель. //Международная конференция по теоретической и экспериментальной химии, г. Караганда, Казахстан, 23-24 мая 2002 г.
5. Горлов Е.Г., Худяков Д.С. Получение спиртоводоугольной суспензии (СВУС) на базе углей Канско-Ачинского бассейна. //ХТТ. – 2002. – № 5. – С. 22-44.
6. Худяков Д.С., Горлов Е.Г., Стрижко Ф.Н. Композиционные водоугольные топлива на базе бурых углей. //Перспективы развития углехимии и химии углеродных материалов в XXI веке: Сб. тезисов расширенного заседания Научного совета по химии ископаемого твердого топлива РАН, г. Звенигород, 17–19 февраля 2003 г. – С. 67.

Издательская лицензия ЛР № 065802 от 09.04.98.
Подписано в печать 28.10.2003.
Усл. печ. л. 1,5
Тираж 100 экз. Заказ 100

Отпечатано в типографии ООО «Мультипринт»
121357, г. Москва, ул. Верейская, д. 29
тел.: 230-44-17