

## РАЗДЕЛ 3. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 629.33.027.5:504.064

### ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЖИДКИХ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ УГЛЕВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

А.В. Папин, А.Ю. Игнатова, Е.С. Злобина

*В статье приведён краткий литературный обзор по производству водоугольного топлива, результаты исследований по приготовлению жидкого композиционного топлива из твёрдого остатка пиролиза автошин. Описаны преимущества жидких композиционных топлив.*

*Ключевые слова: композиционное топливо, водоугольное топливо, технический углерод, метод масляной агломерации.*

Добыча угля с каждым годом растёт. Данный ресурс широко используется для получения тепловой и электрической энергии, кокса, выплавки чугуна, стали, цветных металлов, получения ценных химических продуктов. Уголь дешевле мазута и газа, но для его сжигания требуется определённое оборудование и инфраструктура. К основной технологической цепи добавляются вспомогательные (дополнительные) узлы, которые обеспечивают разгрузку, хранение, приготовление угля, его подачу на сжигание. При обращении с углём неизбежно его просыпание, пылеунос, возможно самовозгорание и взрыв угольной пыли. Поэтому необходимы системы аспирации, пылеулавливания и гидросмыва с очистными сооружениями. Вспомогательная инфраструктура увеличивает объёмы, сроки и стоимость строительства и обеспечения ТЭС, однако гарантировать полную безопасность и санитарно-гигиенические условия, отвечающие требованиям нормативов, невозможно. При сгорании топлива в атмосферу выделяются оксиды серы и азота, а уголь не всегда полностью сгорает и происходит потеря ценного сырья с отходами. Необходимость поиска альтернативных источников тепловой энергии, обеспечивающих экологическую безопасность и экономическую эффективность, очевидна [1].

Технологии ожигения твердых топлив развиваются с начала двадцатого века и основаны на создании тонкодисперсных систем типа суспензий, в которых твердые углеродсодержащие частицы взвешены в жидкости. В качестве жидкой фазы суспензий широко применяют воду, в качестве твердой – частицы угля и угольного шлама (водоугольное топливо (ВУТ)), техниче-

ский углерод (водоуглеродное топливо).

ВУТ является относительно новым видом энергетического топлива для объектов малой и большой энергетики. Оно обладает рядом преимуществ [2–5]:

- снижение токсичных выбросов на всех этапах производства, хранения, транспортировки и сжигания;
- отсутствие опасности загрязнения почвы и водоёмов при хранении и сжигании;
- ограничение площади топливных складов ТЭС;
- появляется возможность транспортировать текучие смеси с различными реакционными свойствами по трубопроводам на дальние расстояния;
- отсутствие механизмов и сооружений подачи топлива (топливные конвейеры, угольные бункера, оборудование аспирации угольной пыли т.п.);
- взрыво- и пожаробезопасность во всех технологических операциях;
- частичная или полная замены дорогостоящего топлива резервным видом топлива [6, 7].

Качество углеродного сырья, входящего в состав жидкого композитного топлива, во многом определяет качественные и технические характеристики. С увеличением в составе топлива инертной среды (воды) теплота сгорания снижается. Компенсировать негативное влияние влаги возможно, выбирая сырьё для композитного топлива определённого качества: низкозольное, высококалорийное, с повышенным содержанием летучих веществ и большим – углерода. Углерод обеспечит высокую теплоту сгорания и компенсирует её потери на испарение влаги, а в

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЖИДКИХ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ УГЛЕВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

сочетании с высоким выходом летучих веществ сделает топливо наиболее реакционноспособным и обеспечит стабильное горение [6]. Поэтому для приготовления ВУТ следует применять высококачественные энергетические угли с низким содержанием серы и золы (например, Д, Г и СС Кузбасского угольного бассейна [6]), а также угольные шламы [8]. Использование шламов и твердого остатка пиролиза автошин позволит сократить количество отходов, оказывающих вредное воздействие на окружающую среду, исключить потерю средств, вложенных в добычу и переработку угля, а также сэкономить на приобретении сырья для производства жидкого композитного топлива. Вовлечение углеотходов в производство позволяет повысить рентабельность угольных предприятий [1].

Известен состав ВУТ, включающий уголь, жидкое топливо и воду [9]. Недостаток данного топлива заключается в малой стабильности полученной суспензии и быстром износе распыливающих форсунок в горелках котла.

Известно ВУТ, полученное из бурого угля путем его гидрогенизации с использованием отдельных продуктов реакции того же процесса [10]. Недостатком этого топлива является его высокая стоимость, обусловленная сложностью технологии его получения, длительностью технологического процесса, низкой производительностью за счет необходимости проведения гидрогенизации угля, которая ведется периодически в автоклаве, длительное время, с использованием катализаторов, ультразвуковой обработкой, при высоком давлении и высокой температуре.

Специалистами ЗАО «СибКОТЭС» совместно с сотрудниками лаборатории теплоэнергетики НГТУ и ОАО «Новосибирскэнерго» было запатентовано жидкое углесодержащее топливо и способ его получения. В основе производства композитного жидкого топлива лежит применение торфа (30 %), отходов твердого топлива (угольная мелочь топливодобычи и обогатительных фабрик, технологические отходы электродного производства 30–40 %), отходы сырой нефти и масляного производства (10 %) и водные составляющие (30 %); при этом использование нефтяных отходов не всегда обязательно. Компоненты проходят переработку в специальных насосах-кавитаторах, где осуществляется глубокая деструкция материала. Деструктурированные материалы затем совместно обрабатываются еще в одном кавитаторе с добавлением сырой нефти или нефтепродуктов (при необходимости), где в результате сложных физико-химических процессов и эмульгации обра-

зуется конечный продукт [11].

Известен способ [12] подготовки низко реакционного угля к сжиганию путем его измельчения в мельнице с одновременной обработкой аполярным реагентом и смешением с водой; отделением крупной фракции на сите; термообработкой для частичного удаления аполярного реагента из гранул; с добавлением пластификатора для устойчивости водоугольной суспензии (ВУС).

Недостатком данного способа является сложность процесса, многостадийность и использование дорогостоящих реагентов (пластификаторов).

Известен так же способ получения водоугольного топлива и его состав, описанный в патенте РФ № 2277120 [13]. В качестве угля в описываемом способе используют предварительно обогащенные угольные шламы, в качестве пластификатора используют гумат натрия [14] при следующем соотношении компонентов, % мас.: углемазутные гранулы – 60–64, гумат натрия – 0,6–1,28, вода – остальное.

Недостаток способа заключается в региональной зависимости от источника сырья для приготовления топлива, в возможности применения способа только в регионах, где развита угольная промышленность и снижении экономической эффективности в случае транспортировки полученного топлива на дальние расстояния.

Существует аналог водоугольному топливу – жидкое композитное топливо, получение которого не зависит от региональных источников угольных отходов. В качестве углеродсодержащего компонента используется твердый остаток пиролиза отработанных автошин, которые являются повсеместно распространённым отходом. Выход твердого остатка составляет от 80 до 85 % от исходной массы перерабатываемых автошин, чаще всего имеет неприемлемую для прямого использования зольность ( $V_{\text{daf}}^{\text{daf}} = 15$  и более % мас.) из-за присадок в резине, может быть весьма токсичен из-за нарушений технологического режима. Однако данное направление на сегодня является одним из перспективных.

Поэтому, целью проводимых исследований в данной работе была: разработать технологию утилизации твердого углеродного остатка пиролиза автошин с обогащением его по методу масляной агломерации и последующем использовании в качестве компонента композиционного жидкого топлива для ТЭС и котельных.

Коммунальная энергетика потребляет более 20 % электроэнергии и около 45 % те-

пловой энергии. Рациональное сочетание централизованных и децентрализованных источников тепловой энергии, применение нетрадиционных источников, таких как: ветроэнергетические установки, низковольтного топлива из углеродсодержащих отходов (твёрдый остаток пиролиза автошин, угольные шламы, угольная пыль) позволит усовершенствовать систему теплоснабжения с целью повышения эффективности и экологической безопасности.

Производство тепловой энергии на источниках теплоснабжения (ТЭЦ и котельных) имеет побочный эффект в виде выброса загрязняющих веществ в атмосферу. Это твёрдые частицы золы, вылетевшие из топки кусочки топлива (сажа), оксиды серы, азота, угарный и углекислый газ, бенз(а)пирен и т.д. [15]. Применение альтернативных источников топлива (например, композиционного жидкого топлива) позволит снизить количество вредных выбросов в окружающую среду [2].

Количество образующихся ежегодно использованных автопокрышек возрастает пропорционально числу автомобилей. Переход в Кузбассе от подземного способа добычи угля к надземному подразумевает увеличение автомобильного парка, и, следовательно, количества изношенных автопокрышек. Практически у каждого 4 жителя г. Кемерово есть личный автомобиль. Автомобильный парк крупных промышленных предприятий составляет более 200 единиц.

Срок службы современных автопокрышек составляет около 10 лет, но обычно их замена требуется после шести сезонов эксплуатации. Получается, что только в одном городе каждые 3 года образуется более 600 тыс. изношенных автопокрышек.

В основном изношенная «резина» перерабатывается в пиролизных установках, в результате чего образуется большое количество твёрдого углеродного остатка – технического углерода (до 85 % от перерабатываемого объёма), [15]. Если уменьшить содержание в нем минеральных примесей, то технический углерод может стать компонентом жидкого композиционного топлива.

Технология сжигания композиционных жидких топлив позволяет получать низкие выбросы по ПДК и золу с универсальными свойствами без недожога, которая может использоваться в производстве строительных материалов и различных вариантах технологических схем извлечения редких и ценных элементов, без дополнительной специальной пробоподготовки [1, 6].

Введение композиционных топлив в произ-

водственный процесс не подразумевает серьёзных капитальных вложений в переоснащение предприятия для данного сырья. Жидкое топливо эффективно сжигается факельным способом в топочной камере совместно со слоевым сжиганием рядового угля [7] или в топке кипящего слоя. Опытно-промышленные испытания на ГУП «НПЦ «Экотехника»» (г. Новокузнецк) и шахте «Тырганская» (г. Прокопьевск) подтверждают это. Расход угля при совместном сжигании угля и ВУТ на основе угольных шламов был снижен более чем в 2 раза, увеличилась паро- и теплопроизводительность котла, входящих газах снизилось содержание угарного (СО) и нитрозных (NO<sub>x</sub>) газов [7].

Разработаны модели различных топочных устройств, для сжигания жидкого композиционного топлива каждая из которых имеет отличительные конструктивные особенности, благодаря которым топливо воспламеняется и сгорает наиболее эффективно.

Современные технологии производства и использования жидких композиционных топливоразработаны под конкретные котлы и печи, при этом, обязательным условием экономической и экологической эффективности, предъявляемым к композиционным топливам, является глубокая деминерализация углеродного сырья [6, 16–18] ввиду его высокой зольности (до 70 % мас.) и тонкодисперсности (0–1 мм). Перспективным направлением является использование процесса масляной агломерации (грануляции), который основан на различной смачиваемости жидкими углеводородами угольных и породных частиц в воде и способности аполярных жидкостей образовывать в суспензии углемастные комплексы за счёт гидрофобной агрегации. При этом в результате турбулизации пульпы происходит селективное образование углемастных агрегатов, которые уплотняются и структурно преобразуются в прочные гранулы сферической формы [14, 19].

В зависимости от концентрации углеводородного связующего, образование агрегатов может происходить либо слипанием омасленных частиц через тонкую пленку связующего, либо избирательным наполнением капелек масла гидрофобными углеродсодержащими частицами [20].

Применение метода масляной агломерации обусловлено следующим: высокая селективность разделения органических и породных микрочастиц по смачиваемости, высокая эффективность агломерации тонкодисперсных углеродсодержащих частиц, высокое извлечение керогена в получаемый концентрат органической части угля [14, 20].

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЖИДКИХ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ УГЛЕВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Были проведены исследования по получению водоуглеродного топлива и технический анализ исходного сырья, промежуточного и конечного продуктов.

Выход летучих веществ определяли по ГОСТ 6382-2001 [21], зольность – по ГОСТ 11022-95 [22], влагу – по ГОСТ 11014-2001

[23], теплоту сгорания – по ГОСТ 147-95 [24], общую серу – по ГОСТ 2059-95 [25].

Твёрдый углеродный остаток пиролиза автошин обогатили по метод масляной агломерации. Технические характеристики исходного твердого углеродного остатка представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Технические характеристики твёрдого остатка пиролиза автошин (технического угля)

Наименование объекта	$A^d$ , % (зольность)	$W^a$ , % (влажность)	$V^{daf}$ , % (выход летучих веществ)
Технический углерод	11,6	2,1	8,5

В ёмкость налили техническую или питьевую воду, загрузили измельченный твердый остаток пиролиза автошин. До визуального перемешивания в течение 1–2 мин. проводили интенсивное смешивание твердого остатка пиролиза автошин и воды при помощи лопастной мешалки, соединенной с двигателем. Перемешивание более 3 мин. нецелесообразно. Во избежание образования «воронки», снижающей интенсивность перемешивания, в ёмкость установлены специальные преградители. Затем добавили жидкую фракцию пиролиза автошин в количестве 4,0–6,0 % к массе воды, используемой для обогащения, и перемешивали еще в течение 5–8 мин. Перемешивание менее 5 мин. не приводит к образованию масляных агломератов, так как углеводородный реагент не успевает полностью смочить поверхность пылевых частиц. Увеличение времени перемешивания свыше 8 мин. нецелесообразно, так как расходуется дополнительная энергия.

В результате турбулизации пульпы (смеси воды, твердого остатка пиролиза автошин и реагента) происходит селективное образование масляных агрегатов, которые уплотняются, структурно преобразуясь в прочные гранулы сферической формы, при этом топливо избавляется от балласта – минеральных примесей. Зольность полученных концентратов не превышает 4,5–5,5 % мас., сернистость – 0,2 % мас., что говорит о приемлемости полученных концентратов для применения в энергетике; высокий выход продукта (до 84 % мас.) и более низкая зольность и сернистость концентратов обусловлены полнотой разделения органической и минеральной частей твердого остатка пиролиза автошин в процессе обогащения методом масляной агломерации.

На выходе с установки для обогащения получили концентрат со следующими характеристиками (таблица 2).

Таблица 2 – Характеристики концентрата

$A^d$ , % (зольность)	$W^a$ , % (влажность)	$V^{daf}$ , % (выход летучих веществ)	$Q_s^r$ , ккал/кг (теплота сгорания)	$S_t^d$ , мас. % (содержание серы)
4,0–5,5	8,5–10,5	6,0–8,0	7000–7500	0,2

Полученный концентрат с гранулами 2–3 мм отделили на сите с ячейками 0,5 мм от воды и минеральных примесей.

Гранулы углемасляного концентрата поступили в шаровую мельницу, куда подали воду и реагент-стабилизатор, т.е. осуществляют мокрое измельчение, которое является взрыво-, пожаробезопасным и экологически оправданным процессом.

В качестве реагента-пластификатора-стабилизатора использовали гумат натрия [14] в количестве 1–2 % к массе обогащенного

концентрата. Мокрый помол проводили в течение 20–25 минут до получения частиц размером менее 0,25 мм.

Полученная суспензия из мельницы поступила на сито-классификатор с ячейками 0,25 мм. Выход гранул менее 0,25 мм составляет 90,1–99,91 %. Подрешеточный продукт является водоуглеродным топливом, содержащим % (мас.): углеродные гранулы – 60 % мас., гумат натрия – 1 % мас., жидкий продукт пиролиза – остальное.

Возможно применение эмульсии «вода с

жидким продуктом пиролиза» в соотношении 1:1. Устойчивость полученного композиционного топлива сохраняется в течение 20–30 суток при вязкости 0,8 Па·с.

Композиционное жидкое топливо имеет следующие технические характеристики (таблица 3).

Таблица 3 – Технические характеристики полученного композиционного жидкого топлива

Концентрация твердой фазы, % мас.	Содержание влаги, % мас.	$Q_s^r$ , ккал/кг	Вязкость, Па·с.	$A^d$ , %	$S_t^d$ , мас. %
59–62	38–41	5500–6500	0,8	5,0–8,0	0,2–0,5

Следует отметить, что реологические свойства композиционного топлива также зависят от концентрации химических добавок-стабилизаторов. Калорийность полученного на основе технического углерода композиционного топлива (5500–6500 Ккал/кг) не уступает каменному углю (6450 Ккал/кг) (29), который широко используется на предприятиях топливно-энергетического комплекса.

Жидкое композиционное топливо на основе технического углерода пригодно для прямого сжигания в котлах, печах, различных энергетических установках, пригодно для трубопроводной транспортировки, предназначенного для замены угля, мазута и газа на потребляющих топливо объектах. Технология приготовленияданного топлива позволит сократить количество тонкодисперсных углеродсодержащих отходов на территории регионов, реализовать проект использования отходов в качестве вторичного сырья, а также расширить сырьевую базу предприятий топливно-энергетического комплекса.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания №10.782.2014К.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермолаев, А. М. Водоугольное топливо – топливо будущего / А. М. Ермолаев, Е. Ш. Манина // ТЭК и ресурсы Кузбасса. – 2010. – № 6. – С. 40–41.
2. Сыродой, С. В. Термическая подготовка и зажигание частиц водоугольного топлива применительно к топкам котельных агрегатов // Диссертация. Томск. – 2014.
3. Ходаков, Г. С. Производство и трубопроводное транспортирование суспензионного водоугольного топлива / Г. С. Ходаков, Е. Г. Горлов, Г. С. Головин // Химия твердого топлива. – 2006. – № 4. – С. 22–39.
4. Круть, А. А. Водоугольное топливо / А. А. Круть. – М.: Мысль, 2002. – 169 с.;
5. Мурко, В. И. Физико-технические свойства водоугольного топлива / В. И. Мурко. – Кемерово: ГУ КузГТУ, 2009. – 195 с.
6. Солодов, Г. А. Исследование физико-

химических процессов, протекающих при мокром диспергировании угольных шламов, обогащенных методом масляной агломерации / Г. А. Солодов, А. Н. Заостровский, М. С. Клейн [и др.] // Вестник КузГТУ. – 2004. – № 2. – С. 82–85.

7. Мурко, В. И. Результаты опытно-промышленных работ по приготовлению и сжиганию водоугольного топлива на шахте «Тырганская» / В. И. Мурко, В. И. Федяев, В. М. Коржов // Уголь. – 2002. – № 12. – С. 11–12.

8. Макаров, А. С. Водоугольное топливо на основе отходов обогащения угля коксохимических предприятий / А. С. Макаров, Д. П. Савицкий // Уголь. – 2009. – № 7. – С. 42–45.

9. Пат. А.С. СССР № 278944 Способ приготовления топливных смесей / В. М. Иванов, А. М. Алексеев [и др.] // Институт горючих ископаемых. Оpubл. 01.01.1970.

10. Пат. РФ № 2110553Способ получения жидких углеводородов из угля / В. В. Платонов. Оpubл. 10.05.1998 .

11. Котломонтажсервис®. Технология сжигания водоугольного топлива (ВУТ) в котельных и на электростанциях [Электронный ресурс]. – Режим доступа – [http://kotellux.ru/news/news\\_1383.htm](http://kotellux.ru/news/news_1383.htm).

12. Пат. А.С. СССР № 1151770 Способ подготовки низкорреакционного угля к сжиганию / Б. Н. Барбышев, А. Т. Елишевич [и др.]. Оpubл. 23.04.1985.

13. Пат. РФ № 2277120Способ получения водоугольного топлива и его состав / Г. А. Солодов, А. В. Папин [и др.] // Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Томский политехнический университет. Оpubл. 27.05.2006 г.

14. Папин, А. В. Разработка технологического процесса утилизации угольных шламов Кузнецкого бассейна в виде высококонцентрированных водоугольных суспензий / А. В. Папин. Автореферат. – Томск, 2004.

15. Папин, А. В. Пути утилизации отработанных автошин и анализ возможности использования технического углерода пиролиза отработанных автошин / А. В. Папин, А. Ю. Игнатова, Е. А. Макаревич // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2015. – № 2. – С. 96–100.

16. Зайденварг, В. Е. Производство и использование водоугольного топлива / В. Е. Зайденварг, К. Н. Трубецкой, В. И. Мурко, И. Х. Нехороший. – М.: Издательство Академии горных наук, 2001. – 176 с.

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЖИДКИХ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ УГЛЕВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

17. Корочкин, Г. К. Совершенствование технологии получения водоугольного топлива / Г. К. Корочкин, В. И. Мурко, В. А. Своров, Е. Г. Горлов, Г. С. Головин // Химическая технология топлива. – 2001. – № 3. – С. 13–27.

18. Мурко, В. И. Выбор углей для приготовления водоугольных суспензий и закономерности формирования их структурно-реологических характеристик / В. И. Мурко, А. Н. Заостровский // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2001. – № 5. – С. 49–54.

19. Клейн, М. С. Масляная грануляция угольных шламов Кузбасса / М. С. Клейн, А. А. Байченко, Е. В. Почевалова // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 1999. – № 6. – С. 59–62.

20. Мурко, В. И. Повышение качества угля для приготовления водоугольного топлива / В. И. Мурко, А. Н. Заостровский, М. С. Клейн, Т. А. Папина // Материалы Международной научно-практической конф. «Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности». – Кемерово, 2002. – С. 84.

21. ГОСТ 6382-2001 Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ. – М.: Изд-во стандартов, 2001.

22. ГОСТ 11022-95 Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. – М.: Изд-во стандартов, 1995.

23. ГОСТ 11014-2001 Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренный метод определения влаги. – М.: Изд-во стандартов, 2001.

24. ГОСТ 147-95 Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания. – М.: Изд-во стандартов, 1995.

25. ГОСТ 2059-95 Топливо твердое минеральное. Метод определения общей серы сжиганием при высокой температуре. – М.: Изд-во стандартов, 1995.

**Папин Андрей Владимирович** – к.т.н., доцент кафедры химической технологии твёрдого топлива Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева, 650000, г. Кемерово, ул. Весенняя 28, тел. (код 3842) 39-63-08, e-mail: papinandrey@rambler.ru.

**Игнатова Алла Юрьевна** – к.б.н., доцент кафедры химической технологии твёрдого топлива Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева, 650000, г. Кемерово, ул. Весенняя 28, тел. (код 3842) 39-63-08, e-mail: allaignatova@rambler.ru.

**Злобина Елена Сергеевна** – студент направления подготовки «Химическая технология» профиль «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева, e-mail: Zlobina94@mail.ru.