

## Физико-химические превращения при термическом воздействии на водоугольное топливо, приготовленное из низкосортных углей

*Проведены экспериментальные и теоретические исследования закономерностей физико-химических превращений в процессе термического воздействия на водоугольное топливо в зависимости от исходных характеристик топлива и основных параметров воздействия. Показано, что предварительное термическое воздействие на водоугольное топливо при температурах 150-200 °С приводит к изменению свойств и структуры топлива с образованием промежуточных горючих соединений, что улучшает показатели его воспламенения и повышает эффективность горения при дальнейшей термической переработке. Ил. 3. Библиогр.: 10 назв.*

**Ключевые слова:** водоугольное топливо, низкосортный уголь, термическое воздействие, термогравиметрические исследования, физико-химические превращения, стадия метаморфизма, парогазовая фаза

*Experimental and theoretical investigations of the regularities of physical and chemical transformations in the process of thermal action on the coal-water fuel depending on the raw characteristics of the fuel and the main parameters of influence were carried out. It is shown that the preliminary thermal influence on the coal-water fuel at a temperature range 150-200 °C leads to the change of properties and structure of the fuel with the formation of intermediate flammable compounds. This improves fuel ignition and enhances combustion efficiency of the coal-water fuel in the further thermal treatment.*

**Keywords:** coal-water fuel, low-grade coal, thermal influence, thermogravimetric research, physical and chemical transformations, stage of metamorphism, steam-gas phase

Одним из перспективных направлений угольной энергетики является применение водоугольного топлива в различных энергетических установках. Получение водоугольных топлив из низкосортных углей, обводненной угольной мелочи, мокрых шламов и отходов обогащательных предприятий, не используемых в настоящее время, и применение их в энергетике может дать значительный экономический и экологический эффект [1-3]. Так, шламовых отходов углеобогащения в отстойниках и накопителях сосредоточено более 120 млн т, в виде терриконов в Украине накоплено порядка 3 млрд т [4], утилизация которых является актуальной задачей по снижению уровня отрицательного воздействия на окружающую среду.

Разработка эффективных процессов приготовления и переработки водоугольных топлив должна базироваться на научно обоснованных закономерностях физического и физико-химического воздействия на топлива с учетом их свойств и строения. Несмотря на распространение в последнее время сжигания водоугольного топлива в различных энергетических установках, остается много нерешенных вопросов, связанных, прежде всего, с физико-химическими превращениями и процессами, особенно на начальном этапе термического воздействия на водоугольное топливо, которые важны для всех термических методов переработки топлива.

Поскольку при приготовлении водоугольных топлив возможно использование различных ма-

рок углей и отходов углеобогащения, то свойства получаемых топлив, а, следовательно, механизмы физико-химических превращений и кинетика при термических и термохимических воздействиях весьма различны.

Кроме того, в процессе эксплуатации водоугольного топлива используется предварительный его подогрев, который значительно влияет на реологические свойства и стабильность топлива. Согласно [5] рекомендуемая многими авторами температура предварительного подогрева водоугольного топлива до 50 °С приводит к ухудшению устойчивости и выпадению в осадок твердой фазы топлива, и только обработка более 80 минут препятствует этому. Следовательно, целесообразно рассматривать более высокий температурный диапазон подогрева топлива перед использованием. При подогреве также происходит снижение вязкости водоугольного топлива (при увеличении температуры топлива на 10 °С вязкость снижается на 1,5-2 %) [6].

Исследование закономерностей физико-химических превращений в процессе термического воздействия на водоугольное топливо, приготовленное из углей различной стадии метаморфизма, позволит установить рациональные параметры термической обработки, которые приведут к желательным и контролируемым изменениям свойств и структуры топлива, а в конечном итоге приведут к повышению энергоэффективности переработки топлива. Важными показателями

термического воздействия являются температура начала образования парогазовой фазы и область ее максимального образования, скорость образования парогазовой фазы, количество и состав парогазовой фазы в зависимости от исходных характеристик топлива и основных параметров воздействия (температура, давление, время).

Проведены экспериментальные и теоретические исследования термического воздействия на водоугольное топливо, полученное из углей разной стадии метаморфизма, отличающихся повышенным содержанием минеральных примесей.

Результаты термогравиметрических исследований влияния температуры и времени термического воздействия при атмосферном давлении на динамику образования парогазовой фазы из водоугольного топлива представлены на примере водоугольного топлива, полученного из антрацита (рис. 1).

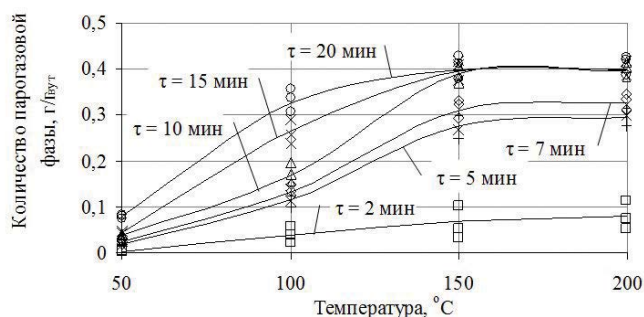


Рис. 1. Динамика образования парогазовой фазы при термическом воздействии на водоугольное топливо: — — теоретические зависимости; экспериментальные зависимости: □ - 2 мин, + - 5 мин, ◇ - 7 мин, △ - 10 мин, X - 15 мин, ○ - 20 мин

Представленные результаты показывают, что при температуре свыше 50 °C интенсивно образуется парогазовая фаза, количество которой с увеличением температуры возрастает. При температурах 50-100 °C доминирующим является процесс парообразования, в результате чего водяной пар, диффундируя в частицы угля, активизирует поверхность угольных частиц, что приводит к увеличению скорости выделения и количества газообразных компонентов водоугольного топлива. Дальнейшее повышение температуры приводит к обильному разрыву химических связей и осуществлению многочисленных термохимических реакций.

Как видно из полученных данных, расхождение результатов теоретических (сплошные линии) исследований, полученных с помощью программного комплекса для термодинамического расчета равновесного состава и свойств многокомпонентных гетерогенных систем [7], и результатов экспериментальных термогравиметрических исследований составляет не более чем 5-10 %. Расхождение снижается в области длительного температурного воздействия, поскольку при таких параметрах термического воздействия количество и состав парогазовой фазы более близки к термодинамическому равновесию. Таким образом, данный программный комплекс позволяет достаточно адекватно описывать процессы термохимических превращений в водоугольном топливе.

При атмосферном давлении состав образующейся парогазовой фазы при термическом воздействии на водоугольное топливо приведен на рис. 2 на примере водоугольного топлива, полученного из антрацита.

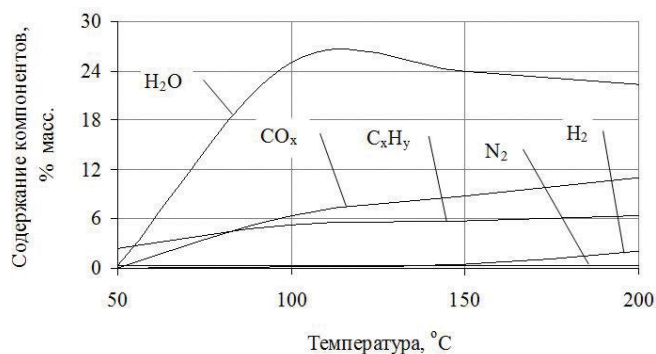


Рис. 2. Содержание основных компонентов в парогазовой фазе при термическом воздействии на водоугольное топливо

Как показали исследования, химическое взаимодействие воды с углеродом начинается уже при температурах 30-40 °C, что вызвано механической обработкой угля, которая является одной из стадий приготовления водоугольного топлива. Механическая активация угля сопровождается выделением летучих и растворимых низкомолекулярных продуктов, являющихся продуктами механохимических превращений органических веществ углей [8]. Это способствует протеканию химического взаимодействия угольного вещества и воды в более низком температурном диапазоне, по сравнению с углем. С повышением температуры более 50 °C скорость реагирования углерода с водой (водяным паром) значительно возрастает. Взаимодействие это протекает через адсорбцию пара на угольной поверхности с образованием и выделением в газовую фазу H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>.

Поскольку термическое воздействие при атмосферном давлении протекает со значительным парообразованием в области температур до 100 °C, что вызывает ухудшение реологических свойств, то рекомендуется осуществлять предварительное термическое воздействие на водоугольное топливо при давлениях 0,5-1,5 МПа. Проведенные исследования показали, что при давлениях 0,5-1,5 МПа динамика образования и состав парогазовой фазы при термическом воздействии на водоугольное топливо аналогичны процессам при атмосферном давлении, при этом происходит смещение активности выхода парогазовой фазы в область более высоких температур, что связано с увеличением температуры насыщения при более высоких давлениях. Исследования показали, что после термического воздействия (при температурах 150-200 °C) водоугольное топливо имеет более однородный характер, наблюдается снижение вязкости и повышается стабильность. Кроме того, водоугольное топливо после термического воздействия насыщено горючими компонентами, что улучшает показатели его воспламенения и повышает эффективность горения при дальнейшей термической переработке.

Одним из важных параметров, влияющих на закономерности физико-химических превращений в процессе термического воздействия на водоугольное топливо, является стадия метаморфизма угля, из которого приготовлено топливо, поскольку известно, что стадия метаморфизма существенно влияет на свойства углей вследствие изменения их молекулярной структуры [9]. Результаты экспериментальных термогравиметрических исследований влияния температуры и времени термического воздействия при атмосферном давлении на динамику образования парогазовой фазы из водоугольного топлива, полученного из углей разных марок, представлены на рис. 3.

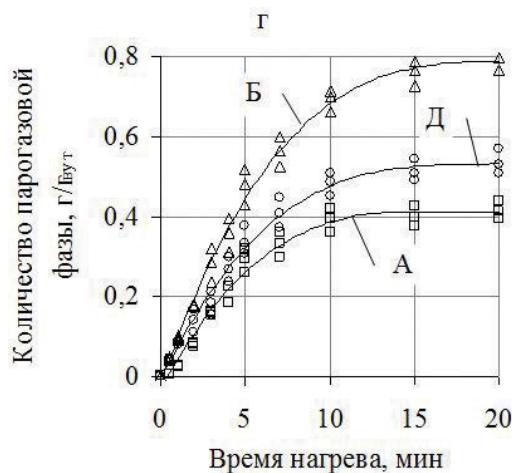
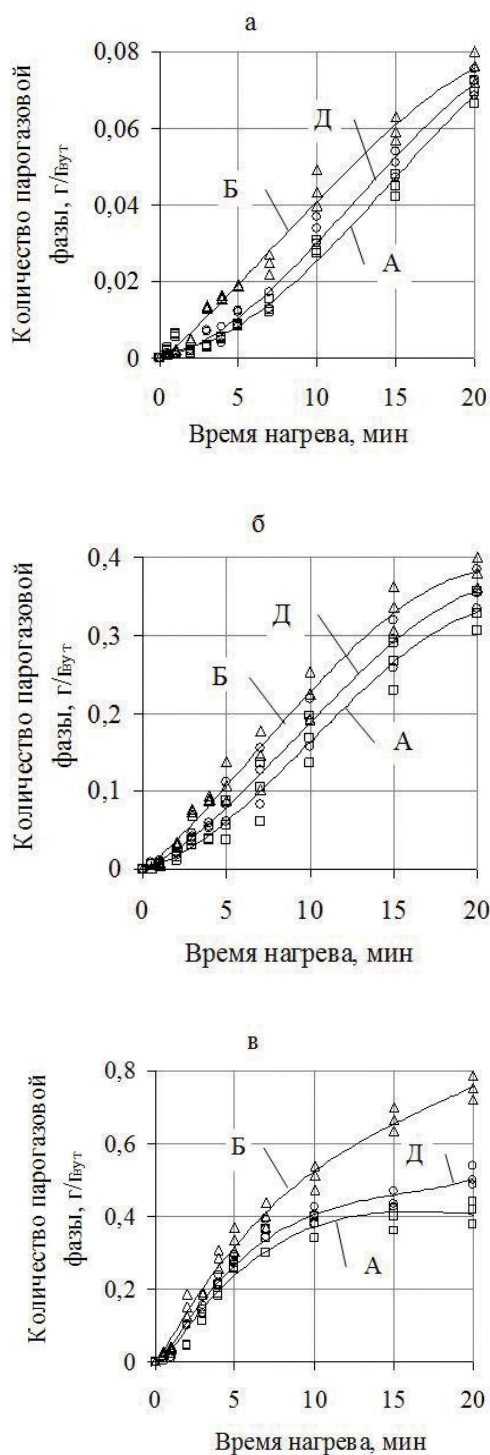


Рис. 3. Динамика образования парогазовой фазы при термическом воздействии на водоугольное топливо, полученное из углей различных марок, при температурах 50 °С (а), 100 °С (б), 150 °С (в) и 200 °С (г):  $\Delta$  – Б (водоугольное топливо из бурого угля);  $\circ$  – Д (водоугольное топливо из длиннопламенного угля);  $\square$  – А (водоугольное топливо из антрацита)

Анализ полученных результатов термогравиметрических исследований показывает, что скорость образования и количество парогазовой фазы наибольшее для водоугольного топлива, приготовленного из бурого угля, который относится к низкой стадии метаморфизма. Тогда как для водоугольного топлива, полученного из антрацита, скорость образования и количество парогазовой фазы наименьшее. Как видно из представленных данных, при термическом воздействии на водоугольное топливо в области температур 50-100 °С наблюдается постоянное увеличение количества парогазовой фазы для всех образцов водоугольного топлива.

При повышении температуры термического воздействия до 150-200 °С наблюдается более интенсивный выход парогазовой фазы в том же временном диапазоне и значительней проявляется зависимость физико-химических превращений в процессе термического воздействия от характеристик исходного угля. При термическом воздействии более 15 мин количество парогазовых компонентов практически не изменяется для всех образцов водоугольного топлива, что не означает отсутствие химических реакций и предполагает формирование промежуточных химических компонентов, которое осуществляется без газообразования. Для образцов водоугольного топлива, полученного из других марок угля, закономерности физико-химических превращений в процессе термического воздействия аналогичны.

Анализ состава при термическом воздействии на образцы водоугольного топлива из разных марок углей показал, что соотношение парогазовой и твердой фазы топлив весьма различно, и составляет 39-79 % и 21-61 % в зависимости от параметров исходного сырья и параметров воздействия. Однако несмотря на разное количество образующейся парогазовой фазы при термическом воздействии, соотношение паровых и газовых компонентов в парогазовой фазе практически одинаково для всех образцов водоугольного топлива, полученного из углей разной стадии метаморфизма. При подогреве водоугольных топлив до 50 °С при атмосферном давлении содержание пара в парогазовой

фазе составляет 12-14 %, а газовых компонентов – 86-88 %. Дальнейшее увеличение температуры подогрева топлив до 100 °С приводит к значительному повышению содержания паровой фазы до 66-68 %. При повышении температуры подогрева водоугольного топлива до 150-200 °С происходит снижение количества пара в парогазовой фазе до 56-61 %, что объясняется взаимодействием пара с углеродом топлива с последующим образованием горючих компонентов и промежуточных радикалов. При этом содержание газовых компонентов в парогазовой фазе составляет 38-44 %. Как показали исследования, увеличение давления, при котором происходит термическое воздействие на водоугольное топливо, приводит к смещению максимума выхода парогазовой фазы в область повышенных температур, при этом соотношение паровых и газовых компонентов в составе парогазовой фазы не меняется.

Проведенные исследования показали, что в процессе термического воздействия на водоугольное топливо количество газовых компонентов на 80-85 % больше, чем количество газовых компонентов, образующихся при воздействии непосредственно на образцы угля, из которого приготовлено водоугольное топливо, что вызвано взаимодействием большей части углерода топлива и значительного количества водяного пара с образованием CO и C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>. Таким образом, наличие водной фазы в водоугольном топливе при предварительном термическом воздействии улучшает процесс выгорания топлива и сокращает необходимое время пребывания топлива, а, следовательно, габаритные размеры топочных камер для переработки водоугольного топлива [10].

### Выводы

Проведены экспериментальные и теоретические исследования закономерностей физико-химических превращений в процессе термического воздействия на водоугольное топливо, полученное из углей разной стадии метаморфизма. Результаты термогравиметрических исследований термического воздействия на водоугольное топливо показали, что при температуре свыше 50 °С интенсивно образуется парогазовая фаза, количество которой с увеличением температуры возрастает. При температурах 50-100 °С доминирующим является процесс парообразования, в результате чего водяной пар, диффундируя в частицы угля, активизирует поверхность угольных частиц, что приводит к увеличению скорости выделения и количества газообразных компонентов водоугольного топлива H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>.

При дальнейшем повышении температуры происходит обильный разрыв химических связей, осуществление многочисленных термохимических реакций и значительней проявляется зависимость физико-химических превращений в процессе термического воздействия от характеристик исходного угля (стадия метаморфизма, содержание минеральных примесей и проч.). Несмотря на разное количество образующейся парогазовой фазы при термическом воздействии, соотношение паровых и газовых компонентов в парогазовой фазе практически одинаково для всех образцов водоугольного топлива, полученного из углей разной стадии метаморфизма.

Проведенные исследования показали, что при давлениях 0,5-1,5 МПа динамика образования и состав парогазовой фазы при термическом воздействии на водоугольное топливо аналогичны процессам при атмосферном давлении, при этом происходит смещение активности выхода парогазовой фазы в область более высоких температур, что связано с увеличением температуры насыщения при более высоких давлениях.

Полученные результаты исследований показывают, что предварительное термическое воздействие на водоугольное топливо при температурах 150-200 °С приводит к улучшению его реологических свойств, к изменению структуры органического вещества топлива с образованием промежуточных горючих соединений, что улучшает показатели его воспламенения и повышает эффективность горения при дальнейшей термической переработке.

Полученные результаты исследований показывают, что предварительное термическое воздействие на водоугольное топливо при температурах 150-200 °С приводит к улучшению его реологических свойств, к изменению структуры органического вещества топлива с образованием промежуточных горючих соединений, что улучшает показатели его воспламенения и повышает эффективность горения при дальнейшей термической переработке.

### Библиографический список

1. Пинчук В. А. Использование водоугольного топлива и продуктов его переработки в энергетике и металлургии / В. А. Пинчук, М. В. Губинский, Б. Б. Потапов // Металургійна теплотехніка: Збірник наукових праць Національної металургійної академії України. – Дніпропетровськ: «Нова ідеологія». – 2009. – Вып. 1 (16). – С. 144-149.
2. Мурко В. И. Экологические аспекты приготовления и транспорта водоугольных суспензий / В. И. Мурко, Г. К. Корочкин, Е. Г. Горлов, В. А. Своров, С. Е. Горлова, Н. Г. Головина // Химия твердого топлива. – 1999. – № 1. – С. 81-87.
3. Ходаков Г. С. Водоугольные суспензии в энергетике / Г. С. Ходаков // Теплоэнергетика. – 2007. – № 1. – С. 35 - 45.
4. Майстренко А. Ю., Чернявский Н. В. Состояние и перспективы развития твердотопливной базы ТЭС Украины // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. – НПВК «Триакоп». – 2011. – № 3 (8). – С. 46-52.
5. Делягин Г. Н. Жидкое топливо на основе угольных суспензий: возможности и перспективы использования / Г. Н. Делягин, Я. М. Каган, А. С. Кондратьев // Российский химический журнал. – 1994. – № 3. – С. 22-27.
6. Попов В. И. Реологические и теплофизические свойства водоугольных суспензий / В. И. Попов, Ю. А. Коваленко, А. А. Борисов // Теплоэнергетика. – 1995. – № 8. – С. 39-43.
7. Трусов Б. Г. Метод и алгоритм расчета равновесного состава и свойств многокомпонентных гетерогенных систем – М.: МГТУ, 2002. – 27 с.
8. Хренкова Т. М. Механо-химическая активация углей. – М.: Недра, 1993. – С. 30-31.
9. Гюльмалиев А. М. Теоретические основы химии угля / А. М. Гюльмалиев, Г. С. Головин, Т. Г. Гладун – М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2003. – 556 с.
10. Шарабура Т. А. Влияние температуры подогрева водоугольного топлива на его свойства и состав / Т. А. Шарабура, В. А. Пинчук, Г. Л. Шевченко // Металургическая теплотехника. Сборник научных трудов Национальной металлургической академии Украины. – Днепропетровск: «Новая идеология». – 2010. – С. 205-211.

Поступила 16.05.2014