

УДК 620.22:622.81

ГИДРОФОБНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ НА ОСНОВЕ МАЛОТОКСИЧНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ ДЛЯ БРИКЕТИРОВАНИЯ АНТРАЦИТОВЫХ ШТЫБОВ

Евстифеев Е.Н., Попов Е.М.

ФГБОУ ВПО «Донской государственный технический университет»,
Ростов-на-Дону, e-mail: doc220649@mail.ru

Приведены результаты исследований потребительских свойств брикетов из антрацитовых штыбов Восточного Донбасса с малотоксичным гидрофобным связующим, состоящим из модифицированных технических лигносульфонатов и раствора таллового пека в органическом растворителе. Новый связующий материал не обладает кожно-резорбтивным, местнораздражающим и аллергизирующим действием. Брикеты получены методом холодного прессования с последующей термоокислительной обработкой в течение 120 мин при трёх температурах: 120, 220 и 250 °С. Показано, что наибольшую прочность гидрофобное связующее сообщает угольным брикетам при 220 °С. По физико-механическим показателям полученные брикеты относятся к высококалорийному, среднеминерализованному, бездымному угольному топливу. По механической прочности и атмосферо-водоустойчивости они значительно превосходят действующие в России и за рубежом нормы потребительских свойств на угольное топливо коммунально-бытового назначения.

Ключевые слова: антрацитовые штыбы, гидрофобное связующее, брикеты

HYDROPHOBIC BINDER ON THE BASIS OF LOW TECHNICAL LIGNOSULFONATES FOR BRIQUETTING CULM

Evstifeev E.N., Popov E.M.

FGBOU VPO «Donskoj State Technical University», Rostov-on-Don, e-mail: doc220649@mail.ru

The results of briquettes consumer properties studies from Eastern Donbass culm with low-toxic hydrophobic binder consisting of modified technical lignosulfonates and solution of tall oil pitch with an organic solvent. New binder has no skin-restorative, irritant and allegros action. The briquettes are obtained by cold pressing followed by thermal-oxidative treatment for 120 minutes at three temperatures: 120, 220 and 250 °C. It is shown that the greatest strength of the hydrophobic binder according coal briquettes at 220 °C. According to the physical-mechanical characteristics of the obtained briquettes are related to energy-dense, moderately mineralized, smokeless coal fuel. Mechanical strength and water resistance of the atmosphere, they are far superior in force in Russia and abroad norms of consumer properties to coal fuel household purpose.

Keywords: anthracite culms, a hydrophobic binder, briquettes

При современных способах добычи и переработки угля образуется значительное количество мелочи. Брикетирование угольной мелочи является одним из способов её переработки в кусковое топливо, эффективно используемое в быту и для энергетических целей.

В результате брикетирования повышаются качественные и теплотехнические показатели топлива, увеличиваются его теплота сгорания и полнота использования при горении, повышается сохранность, уменьшаются потери топлива и затраты на его перевозку.

Одним из главных направлений роста объема переработки углей и выпуска брикетов является брикетирование антрацитовых штыбов. Россия располагает огромными запасами антрацитовых штыбов, однако не имеет ни одной фабрики для их переработки в кусковое топливо.

В настоящее время в угольной промышленности в связи с дефицитом связующих на нефтяной основе проводится интенсивный поиск и разработка связующих для

брикетирования углей с использованием побочных продуктов и отходов различных производств [2].

Имеются сведения о применении в качестве связующего для брикетирования углей технических лигносульфонатов (ТЛС) – побочного продукта целлюлозно-бумажных комбинатов (ЦБК) [3]. Однако из-за невысокой связующей способности и низкой водостойкости технические лигносульфонаты не нашли применения в углебрикетном производстве.

Цель работы – исследование возможности производства бездымных брикетов из антрацитовых штыбов на основе малотоксичного гидрофобного комплексного связующего на основе технических лигносульфонатов.

Материалы и методы исследования

Для брикетирования использовали рядовой антрацитовый штыб марки А сорта АШ класса 0–6 мм шахты «Обуховская» Ростовской области с содержанием серы менее 1 %.

В качестве основы комплексного связующего служили жидкие концентраты ТЛС Краснокамского ЦБК, которые из-за своих физико-химических особенностей обладают невысокой связующей способностью и низкой водостойкостью. Однако наличие большого числа активных функциональных групп даёт возможность модифицировать ТЛС и тем самым повысить их связующую способность.

Поиск эффективных модификаторов ТЛС проводили среди отходов различных производств. Наибольшую эффективность показали кубовые остатки периодической дистилляции капролактама (КО ПДК), способные вступать в реакции поликонденсации и полимеризации с молекулами лигносульфонатов. КО ПДК имеет следующий состав, %:

Капролактамы	30–60
Натриевая соль ε-аминокапроновой кислоты	5–15
Гидроксид натрия	0,1–1,5
Осмолы	2–10
Вода	Остальное

Модифицированные лигносульфонаты (МЛС) содержали 90% ТЛС и 10% КО ПДК [4].

Для гидрофобизации модифицированных лигносульфонатов использовали 45% раствор таллового пека (ТП) в скипидаре (СК) [5].

В соответствии с требованиями традиционной технологии брикетирования исходные штыбы были подвергнуты сушке до влажности 2–3%. Подготовку усредненной угольной пробы осуществляли следующим образом: сначала готовили три фракции 0–0,63\$, 0,63–2,5 и 2,5–6 мм, затем их тщательно смешивали в процентном соотношении 30:60:10.

Перемешивание угольной шихты с гидрофобным связующим проводили в лабораторном горизонтальном смесителе типа Л-1 в течение 5–6 мин без предварительного нагрева. Содержание связующего составляло 6–12% от массы угольной шихты. Прессование подготовленной шихты осуществляли на универсальной испытательной машине ГРМ-1 при удельном давлении от 20 до 50 МПа, которое реализуется в промышленных образцах прессового оборудования, применяющегося в мировой практике углебрикетного производства для получения брикетов из каменных углей и антрацитов со связующими добавками.

Отформованные брикеты подвергались термообработке в лабораторном сушильном шкафу при 190, 220 и 250 °С. Время тепловой обработки брикетов: 60, 90 и 120 мин.

Качество полученных термообработанных брикетов оценивалось в соответствии с действующим в СНГ стандартом на брикетное топливо [1]. В соответствии с этим методическим документом полученные брикеты испытывались на истирание в барабане и на сбрасывание. Водостойчивость брикетов оценивалась по ГОСТ 21290-75.

Методика определения механической прочности при истирании в барабане заключалась в следующем. Отобранную пробу брикетов определенной массы загружали в барабан, который вращали в течение 4 мин со скоростью 25 об/мин. После 100 циклов вращения барабан останавливали, открывали дверцу люка и высыпали содержимое барабана в ящик. Подвергнутые истиранию в барабане брикеты рассеивали на грохоте с ячейкой сита размером 25 мм до прекращения выделения подрешетного продукта. Надрешетный продукт, оставшийся на сите, собирали и взвешивали.

Для определения механической прочности брикетов при испытании сбрасыванием целые брикеты,

предварительно взвешенные, загружали в ящик с открывающимся дном и помещали его над металлической плитой на высоте 1,5 м.

Створки дна ящика открывали и сбрасывали брикеты на плиту. Брикеты с плиты собирали, в том числе и их отдельные куски, загружали в ящик и повторяли сбрасывание. После четвертого сбрасывания испытываемые брикеты и их куски собирали и подвергали рассеву аналогично как при испытании на истирание. Оставшиеся на сите грохота брикеты собирали в ящик и взвешивали.

Механическую прочность брикетов после испытаний в барабане и сбрасыванием (Π_m) в процентах вычисляли по формуле

$$\Pi_m = \frac{m}{M} \cdot 100,$$

где m – масса надрешетного продукта с размером кусков брикетов более 25 мм; M – масса брикетов, подвергнутых испытанию.

Водостойкость брикетов оценивали приростом массы брикетов в процентах после 2 и 24 часов пребывания под водой.

В дополнение к этим исследованиям термообработанные брикеты с новым комплексным связующим испытывали на сжатие и на термоустойчивость (способность сохранять свою форму и не распадаться в процессе горения при слоевом сжигании).

Термоустойчивость брикетов определяли на специально сконструированной установке по методике института обогащения твердых горючих ископаемых ОАО «ИОТТ». Удовлетворительными по показателю термоустойчивости считали брикеты, у которых сопротивление внешней нагрузки составляло не менее 0,1 МПа.

Результаты исследования и их обсуждение

Для технологии холодного брикетирования антрацитового штыба необходимо такое связующее, которое бы было при обычных условиях одновременно и вязким, и достаточно жидкотекучим. Этому требованию в полной мере отвечает разработанное комплексное связующее МЛС – раствор ТП в СК.

Изучена зависимость относительной вязкости от концентрации раствора ТП в скипидаре (рис. 1).

Как видно из рис. 1, при изменении содержания ТП от 40 до 50% вязкость раствора изменяется практически линейно. Увеличение концентрации таллового пека более чем на 50% вызывает лавинообразный рост вязкости раствора, поэтому для приготовления составов связующего применялся раствор, в котором концентрация ТП не превышала 50%.

В целях оптимизации температурного режима полимеризации комплексного связующего МЛС – раствор ТП в СК, изучены свойства брикетов, подвергнутых термоокислительной обработке в течение 120 мин при трёх температурах: 190, 220 и 250 °С. Наибольшую прочность гидрофобное связующее сообщает угольным брикетам при 220 °С.



Рис. 1. Зависимость вязкости раствора от концентрации таллового пека в скипидаре

На рис. 2 представлены результаты исследования зависимости водопоглощения и прочности брикетов от соотношения между компонентами комплексного связующего МЛС и 45 % раствором ТП в скипидаре.

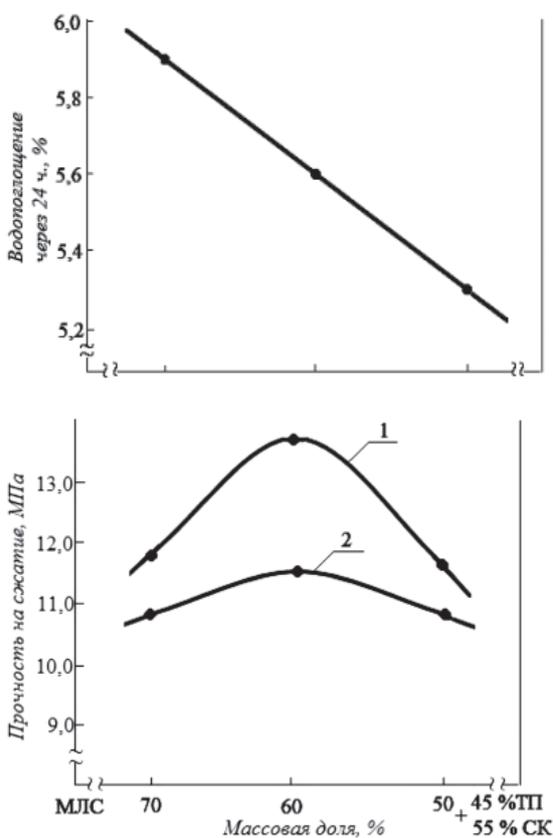


Рис. 2. Зависимость водопоглощения и прочности брикетов на сжатие от соотношения между компонентами комплексного связующего:

1 – отвечает прочности брикетов после их стояния на воздухе в течение 24 ч;
2 – отвечает прочности брикетов после их двухчасового пребывания под водой

Из рис. 2 видно, что состав комплексного связующего 60 % МЛС + 40 % (45 % ТП + 55 % СК) является оптимальным: у брикетов достигнута наибольшая прочность 13,7 МПа. Однако следует иметь в виду, что если исходный талловый пек имеет низкую вязкость, то его оптимальная концентрация в органическом растворителе может быть и выше.

Брикеты после 2-часового пребывания в воде (кривая 2) теряют прочность всего на 11–20%, а водопоглощение брикетов через 24 ч составляет всего 5,4–5,8%. Это свидетельствует о высокой степени водостойкости разработанного комплексного связующего.

Для определения оптимального содержания связующего изучена прочность брикетов, изготовленных из шихты с 6, 8, 10 и 12 % связующего (рис. 3).

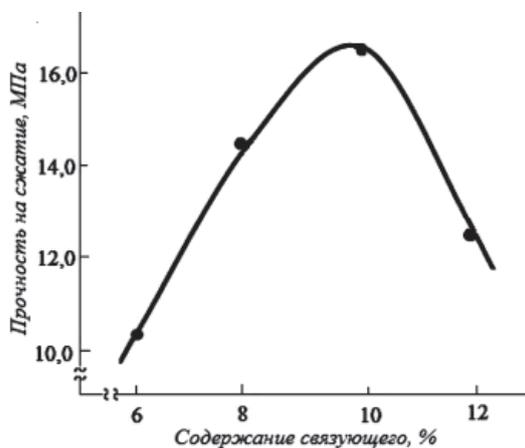


Рис. 3. Зависимость прочности брикетов от содержания в шихте комплексного связующего 60 % МЛС + 40 % (45 % ТП + 55 % СК), отформованных при удельном прессовании 45 МПа и подвергнутых тепловой обработке при 220 °С в течение 120 мин

Из рис. 3 видно, что оптимальное количество связующего в шихте составляет 10%. При более низком давлении прессования оптимальное количество связующего в шихте может быть уменьшено до 8, или даже 7%.

По данным химического анализа исследуемые брикеты относятся к сравнительно малосернистому (общая сера 1,0%) и среднеминерализованному угольному топливу. Брикеты характеризуются высокой теплотворной способностью (7000 ккал/кг), имеют низкий выход летучих веществ и незначительное содержание кислорода. Последние два обстоятельства характерны для брикетов из антрацитового штыба и практически не зависят от связующего. По причине низкого содержания кислорода антрацитовый уголь является труднозажигаемым

видом топлива и для эффективного горения требует высокой температуры в объеме топочного пространства при избыточном содержании кислорода.

За критерий оценки по показателям механической прочности и водоустойчивости брикетов принимали значения, соответствующие отечественному и зарубежному уровням:

прочность на истирание в барабане, не менее, %	80,0
прочность на сбрасывание, не менее, %	85,0
прочность на сжатие, не менее, МПа	7,0
водопоглощение, не более, %	4,0

Термообработанные брикеты из рядового антрацитового штыба с разработанным гидрофобным комплексным связующим

60% МЛС + 40% (45% ТП + 55% СК) характеризуются следующими показателями качества:

прочность на истирание в барабане, не менее, %	90,0
прочность на сбрасывание, не менее, %	93,0
прочность на сжатие, не менее, МПа	10,0
водопоглощение, не более, %	3,0
термоустойчивость, более, МПа	1,0

Из приведенных выше результатов следует, что термообработанные брикеты с новым связующим материалом по показателям механической прочности и атмосферо-водоустойчивости значительно превышают требования потребительских стандартов на бытовое брикетное топливо, предъявляемые на отечественном и зарубежном рынках.

Принципиальная технологическая схема брикетирования антрацитовых штыбов с новым комплексным связующим состоит в следующем. Штыб со склада направляется в приемные аккумулирующие бункера брикетной установки. Из бункеров штыб системой ленточных конвейеров подается в корпус сушки. Сушка антрацитового штыба до влажности 3% осуществляется в барабанных сушилках дымовыми газами.

Высушенный штыб направляется в отделение контрольной классификации и додрабливания, где подготавливается до крупности класса 0–6 мм. Подготовленный по крупности сухой уголь ленточными конвейерами передается в аккумулирующие бункера прессового отделения. Из бункеров уголь дозаторами направляется в горизонтальный двухвальный смеситель. В этот смеситель через форсунки из расходной емкости дозируется заранее приготовленное комплексное связующее. Транспорт связующего из расходной емкости осуществляется насосом. Подготовленная шихта из смесителя дозируется в прессы для формирования в брикеты. Из прессов сырые брикеты направляются в ленточные сушилки для термообработки. Термообработка брикетов осуществляется нагретыми до температуры 220°C дымовыми газами или воздухом.

Брикеты после термообработки перегружаются на охлаждающие конвейеры и колосниковые грохоты для отсева крошки. Крошка возвращается в отделение контрольной классификации и додрабливания, затем вместе с углем направляется на брикетирование. Погрузка брикетов в вагоны безбункерная с применением погружных стрел.

В отличие от существующей технологии брикетирования антрацитовой и угольной мелочи с нефтебитумными связующими, разработанная технология брикетирования с новым связующим материалом имеет следующие преимущества:

- связующее недефицитное, дешевое и малотоксичное;
- не требуется измельчения связующего в дробилке и дезинтеграторе;
- отсутствует предварительная тепловая обработка связующего;
- исключены технологические операции пропаривания и нагрева шихты в малаксерах;
- брикетирование шихты осуществляется без подогрева.

Выводы

1. На основе модифицированных ТЛС и ТП разработано принципиально новое малотоксичное гидрофобное связующее для производства бездымных брикетов из антрацитовых штыбов.

2. Разработана оригинальная технология брикетирования антрацитовых штыбов без токсичных и дефицитных нефтебитумов, что позволит организовать в России современное углебрикетное производство.

Список литературы

1. ГОСТ 21289-75. Брикетты угольные. Методы определения механической прочности. – Введ. 1975-28-11. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 6 с.

2. Елишевич А.Т. Новые научные разработки в области брикетирования каменных углей и антрацитов // Химия твердого топлива. – 1985. – № 4. – С. 129–132.

3. Елишевич А.Т. Брикетирование полезных ископаемых. – М.: Недра, 1989. – 300 с.

4. Евстифеев Е.Н. Модифицированные лигносульфонаты и смолы для литейных стержней и форм. – Ростов-на-Дону: Изд. ДГТУ, 2011. – 393 с.

5. Евстифеев Е.Н., Кужаров А.С., Попов Е.М. Разработка нового связующего для производства бездымных брикетов из антрацитовых штыбов // Уголь. – 2014. – № 4. – С. 68–70.

References

1. GOST 21289-75. Coal briquettes. Determination of mechanical strength methods. – Int. 1975-28-11. – М.: Publishing standarts, 1986. – 6 с.

2. Elishevich A.T. The new scientific developments in anthracite and coal briquetting field // Solid fuel chemistry. – 1985. – № 4. – С.129–132.

3. Elishevich A.T. Minerals briquetting. – М.: Nedra, 1989. – 300 с.

4. Evstifeev E.N. Modify lignosulfonates and resin for casting rods and forms: Monograph / DSTU, 2011. – 393 с.

5. Evstifeev E.N. Kuzharov A.S. Popov E.M. The new binder development for anthracite culm smockless briquettes building // Coal. – 2014. – № 4. – С. 68–70.

Рецензенты:

Агафонов В.В., д.т.н., профессор НИТУ «МИСиС», г. Москва;

Кем А.Ю., д.т.н., профессор, зав. кафедрой технологии конструкционных материалов ДГТУ, г. Ростов-на-Дону.

Работа поступила в редакцию 16.12.2014.