

В.Г. САМОЙЛИК, канд. техн. наук,
(Донецкий Национальный Технический Университет)

ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА

Анализ исследований и публикаций. Эффективность использования водоугольного топлива (ВУТ) в теплоэнергетических установках существенно зависит от его технологических параметров: вязкости, седиментационной устойчивости, гранулометрического состава твёрдой фазы, калорийности. Разнообразные технические требования к параметрам ВУТ в зависимости от направления его использования существенно расширяют диапазон изменения его технологических параметров, соотношения между ними.

Кроме требований потребителей на технологические параметры ВУТ оказывают влияние исходные характеристики твёрдой фазы, минеральный состав и рН жидкой фазы, технология приготовления ВУТ.

Постановка задачи. Цель настоящей работы – определение влияния свойств твёрдой и жидкой фазы на основные технологические параметры водоугольных суспензий и анализ технических решений по приготовлению ВУТ.

Свойства водоугольного топлива

К основным технологическим параметрам ВУТ, определяющим его характеристики как жидкого топлива, относятся гранулометрический состав, теплотворная способность, динамическая вязкость и седиментационная устойчивость. Все эти параметры взаимосвязаны и зависят как от свойств твёрдой фазы водоугольной суспензии, так и от характеристик дисперсионной среды.

Гранулометрический состав твёрдой фазы ВУТ в первую очередь определяется требованиями потребителей: минимальными размерами отверстий форсунок, длительностью выгорания частиц ВУТ в топке и др. В зависимости от направления использования топлива максимальная крупность частиц твёрдой фазы может составлять 250 мкм (угольные ТЭС), 150 мкм (мазутные ТЭС), 45 мкм (котельные), 25 мкм (двигатели внутреннего сгорания) [1]. Уменьшение крупности частиц твёрдой фазы способствует росту её удельной поверхности, что отрицательно сказывается на текучести суспензий и приводит к снижению максимально возможного содержания твёрдого в ВУТ, а, следовательно, и теплотворной способности топлива. В то же время, наличие большого количества тонких фракций в суспензии способствует повышению её седиментационной устойчивости.

Правильно подобранный гранулометрический состав твёрдой фазы позволяет снизить динамическую вязкость и увеличить стабильность

суспензии. Многочисленными исследованиями были установлены эти зависимости для ВУТ из углей различного марочного состава. Так в технологии фирмы «SNAPROGETTI», которая легла в основу создания комплекса приготовления ВУТ из углей марки Г для опытно-промышленного трубопровода «Белово-Новосибирск», был принят бимодальный гранулометрический состав (100-250 мкм и 0-60 мкм в заданном соотношении), обеспечивающий оптимальные реологические параметры ВУТ.

Теплотворная способность ВУТ определяется свойствами поверхности, элементным и петрографическим составом исходных углей, содержанием в них минеральных примесей, концентрацией твёрдой фазы в суспензии.

Свойства поверхности угля характеризуются пористостью, наличием полярных групп. Эти свойства зависят от стадии химической зрелости углей. Условий их образования. Пористая структура углей обусловлена наличием пустот в кусках в виде пор, капилляров, каналов, трещин и т.п. В зависимости от диаметра входного отверстия поры углей подразделяются на: микропоры с $d = 0,5-1,5$ нм; переходные поры с $d = 2-7$ нм; макропоры с $d > 10$ нм. Поры размером $> 10^{-4}$ м различимы невооруженным глазом.

На ранних стадиях углеобразования угли содержат много полярных групп и имеют разветвлённую систему крупных пор, с чем связана их высокая влагоадсорбционная способность. С ростом химической зрелости содержание полярных групп и крупных пор уменьшается, образуется система переходных и микропор. В углях высокой химической зрелости и в антрацитах преобладают микропоры.

Размер и объём пор в углях существенно влияют на реологические свойства ВУТ. При высоком содержании угля в суспензии даже небольшое поглощение воды в поровом пространстве угля приводит к уменьшению её содержания в межчастичном объёме, что приводит к значительному увеличению вязкости. Чем меньше в углях сорбционный объём, тем ниже вязкость суспензий. Следовательно, при заданном уровне вязкости увеличение сорбционного объёма угольных частиц будет отрицательно сказываться на теплотворной способности ВУТ.

Наличие активных функциональных групп на угольной поверхности, способных образовывать водородные связи с молекулами воды, также влияет на теплотворную способность водоугольного топлива. В работе [2] на водоугольных суспензиях из 30 различных китайских углей были выполнены исследования влияния функциональных групп (-COOH и -OH) угольных частиц на теплотехнические параметры этих систем. Исследования показали, что с увеличением количества указанных групп снижается и стабильность и низшая теплота сгорания ВУТ.

Элементный состав органической массы угля непосредственно связан со стадией его химической зрелости. В ряду гумитов с повышением степени химической зрелости наиболее резко изменяется содержание кислорода — от 29-40% в торфах до двух и менее процентов в антрацитах, т. е. в 15—20 раз; в 2-3 раза уменьшается содержание водорода, а содержание углерода увеличивается почти в 2 раза — от 53-62 до 91-96%.

Многочисленными исследованиями [3,4] установлена связь между марочным составом исходных углей и реологическими параметрами ВУТ. Суспензии, приготовленные из углей низкой степени углефикации, характеризуются повышенной вязкостью, седиментационной устойчивостью и пониженной теплотворной способностью. Для суспензий, приготовленных из углей высшей степени углефикации, характерно повышенное содержание твёрдой фазы при заданном уровне вязкости, высокая теплотворная способность, низкая седиментационная устойчивость, предопределяющая необходимость использования реагентов-стабилизаторов.

В табл. 1 приведены характеристики исходных углей и полученных на их основе ВУТ при заданных параметрах вязкости и седиментационной устойчивости [5].

Таблица 1. Свойства ВУТ из бурых и каменных углей

Марки угля	Исходный уголь			ВУТ		
	W_t^r , %	A^d , %	Q_i^r , МДж/кг	W_t^r , %	A^d , %	Q_i^r , МДж/кг
Б1	53	17	8,6	60	17	6,9
Б2	33	7	17	50	7	11,3
Б3	25	18	16,9	48	19	11
Д	11	12	24	35	12	16,9
Г	8	16	25,3	33	16	17,8
ОС	6	15	27,4	30	15	19,8
СС	8	17	26	35	17	17,6
Т	7	20	25,1	30	20	18,3
А	10	13	26	35	13	18,1

Проведенные исследования [6] с различными типами углей (от антрацита до лигнита) из разных частей мира позволили авторам вывести соотношение между химическим составом угля и концентрацией твердой фазы в суспензии. Максимальное содержание угля в суспензии прямо пропорционально содержанию углерода и обратно пропорционально внутренней или равновесной влаге угля, содержанию кислорода и летучих. Авторы рекомендуют рассматривать эти факторы в качестве основных критериев при выборе углей для приготовления ВУТ.

Петрографический состав исходных углей также влияет на теплотворную способность ВУТ. Многообразие свойств органической массы углей определяется главным образом их микрокомпонентным (мацеральным) составом. Мацералы – органические составляющие угля, различимые под микроскопом, с характерными морфологическими, структурными признаками, цветом и показателем отражения. Мацералы могут быть объединены по близким химико-технологическим свойствам в группы: группу витринита (или гуминита для бурых углей), группу липтинита, группу инертинита. Различие их свойств особенно интенсивно проявляется на низких стадиях метаморфизма.

По сравнению с другими микрокомпонентами инертинит отличается повышенной плотностью, пониженной сорбционной способностью и незначительным выходом летучих веществ в процессе термической деструкции. Различное количественное соотношение углерода, водорода и кислорода объясняет различия в теплоте сгорания микрокомпонентов углей. Для углей одной стадии углеобразования наибольшей теплотой сгорания обладает липтинит, наименьшей – инертинит, а витринит занимает промежуточное значение.

По данным исследований [7] эффективность сжигания угля находится в обратной зависимости от содержания микрокомпонентов группы инертинита. Мацералы группы инертинита полностью не выгорают в топках и дают содержание горючего в летучей золе свыше 40 %. По сравнению с углями, представленными в основном мацералами групп витринита и липтинита, сжигание угля с высоким содержанием фюзенированных компонентов должно проводиться при более высоких температурах с повышенным коэффициентом избытка воздуха и при увеличении времени пребывания углей в топке.

Содержание минеральных примесей оказывает существенное влияние на технологические параметры ВУТ. Теплотворная способность ВУТ обратно пропорциональна уровню зольности твердой фазы. Кроме того, реологические параметры ВУТ также зависят от состава минеральных примесей. К основным минеральным примесям в каменных углях относятся глинистое вещество, сульфиды железа, карбонаты, кварц. Особенности химического состава и колебание их содержания в угле существенно сказываются на текучести и стабильности водоугольного топлива. Присутствие в твердой фазе глинистых минералов, особенно монтмориллонита и гидрослюды, отрицательно влияет на текучесть суспензий. Для всех глинистых минералов характерно набухание за счет капиллярных сил всасывания. Склонность глинистых веществ к набуханию отрицательно сказывается на реологических характеристиках суспензий из каменных углей. Однако присутствие глинистых минералов повышает устойчивость ВУС к расслаиванию за счет образования коагуляционных структур [8, 9]. Наличие на глинистой поверхности катионов кальция и магния делает её сорбционно-активной к анионактивным реагентам, которые применяются в качестве химических добавок в высококонцентрированных водоугольных суспензиях. Закрепление ПАВ на глинистых минералах приводит к сокращению доли реагента. Водорастворимые неорганические составляющие в минеральной части угля (катионы кальция, магния, алюминия, марганца, железа, калия и анионы SO_4^{-2} , Cl^-) отрицательно влияют на текучесть водоугольных суспензий. Было обнаружено, что валентность катионов оказывает большое влияние на реологию ВУТ, причем степень влияния увеличивается с валентностью катионов [10].

Отсюда следует, что максимальной концентрации твердой фазы при требуемых реологических характеристиках водоугольных суспензий можно достичь снижением содержания в них минеральных примесей до определенного минимального уровня. Этот минимальный уровень содержания

минеральных примесей в твёрдой фазе ВУТ в каждом конкретном случае должен определяться исходя из требований потребителей к качеству ВУТ, степени обогатимости углей, технологических возможностей методов обогащения и удельных затрат на приготовление топлива.

Концентрация твёрдой фазы прямо пропорционально связана с теплотворной способностью водоугольного топлива. Увеличение содержания твёрдого в суспензии повышает теплоту сгорания ВУТ. В то же время, повышение концентрации твёрдой фазы и, соответственно, снижение содержания дисперсионной среды приводит к увеличению вязкости суспензии. При определённых значениях максимальной концентрации твёрдого (вторая критическая концентрация структурообразования) происходит резкий рост вязкости суспензии и система теряет текучесть.

Для получения ВУТ с максимальным значением концентрации твёрдой фазы при заданных реологических параметрах исследователи, учитывая свойства органической и минеральной части углей, подбирают оптимальный гранулометрический состав, уровень зольности твёрдой фазы, необходимые химические добавки и их расход, допустимый диапазон изменения характеристик дисперсионной среды, технологию приготовления водоугольного топлива.

Технологии приготовления водоугольного топлива

В настоящее время в мировой практике разработано множество различных технических решений, обеспечивающих получение ВУТ с высокой концентрацией, низкой вязкостью и хорошей седиментационной стабильностью. Однако, универсального варианта технологии приготовления ВУТ не существует, поскольку для каждого конкретного вида угля требуется строго определенный подбор ряда параметров, в число которых входят: необходимость предварительной обработки угля (обогащение, сушка и др.); последовательность технологических операций; время и условия помола; тип и количество химических добавок, снижающих вязкость и повышающих седиментационную стабильность; содержание твердой фазы и пр. Кроме того, технология приготовления ВУТ определяется требованиями потребителей к качеству суспензии.

В случае трубопроводного гидротранспорта высококонцентрированных водоугольных суспензий, предназначенных для прямого сжигания в котлоагрегатах тепловых электростанций, необходимым условием является максимальная текучесть ВУТ. Увеличение содержания и дисперсности твердой фазы в жидкой среде при сохранении необходимой текучести и седиментационной устойчивости позволяют повысить эффективность эксплуатации углепроводов. При сжигании ВУТ на угольных ТЭС зольность твёрдой фазы не должна превышать 12 %, крупность частиц угля – менее 250 мкм, седиментационная устойчивость – не менее 120 суток. В случае сжигания водоугольного топлива в котлах мазутных ТЭС, не оборудованных системой

золоудаления, требования к зольности твёрдой фазы ужесточаются ($A^d < 5\%$), размер угольных частиц не должен превышать 150 мкм [1].

При приготовлении ВУТ, предназначенного для сжигания в котельных, помимо калорийности топлива, основное внимание уделяется его седиментационной устойчивости. Измельчение твёрдой фазы до крупности менее 45 мкм позволяет получать суспензии, устойчивые к расслоению в течение 180 суток, в отдельных случаях даже без применения химических добавок. Оптимальный уровень зольности твёрдой фазы в данном случае $A^d = 2-5\%$.

Снижение зольности твёрдой фазы ВУТ до уровня 2-12 % возможно при использовании традиционных методов обогащения: гравитационных, флотационных, масляной селекции. Обогащение исходного угля можно проводить на обогатительных фабриках с последующей транспортировкой концентрата железнодорожным или автомобильным транспортом до места приготовления ВУТ. Однако, более рационально совмещать операции по обогащению угля и приготовлению ВУТ в единую технологическую цепочку, исключив тем самым дорогостоящие операции по сушке угольного концентрата.

К технологиям, совмещающим в единой схеме операции обогащения и измельчения, относятся «Carbogel», «Densecoal», «Nycol», «Fluidcarbon». Имея несущественные различия, все эти технологии предусматривают измельчение исходного угля до крупности менее 0,2 (0,3 мм), флотационное обогащение измельченного продукта, обезвоживание флотоконцентрата до требуемой влажности и смешение его с реагентами-пластификаторами в гомогенизаторах. Такие технологические схемы позволяют получать ВУТ с зольностью твёрдой фазы до 2-4 %.

Использование для обогащения твёрдой фазы ВУТ флотации или масляной селекции во многих случаях может быть нецелесообразным. Во-первых, эти процессы являются наиболее затратными, по сравнению с гравитационными, радиометрическими и другими традиционными методами обогащения. Частичное обогащение угля другими методами в процессе приготовления твёрдой фазы может существенно снизить затраты на получение ВУТ. Во-вторых, наличие на поверхности угольных частиц аполярных реагентов, будет способствовать повышению её гидрофобности. Установлено [11, 12], что омасливание поверхности угольных частиц флотационными реагентами-собирателями способствует агрегативной неустойчивости дисперсий угля в воде. Это будет сказываться на реологических свойствах суспензий, особенно в области концентраций твердой фазы, близких к значениям второй критической концентрации структурообразования, характерных для водоугольного топлива. При этом уменьшение свободной поверхности частиц в результате образования углемасляных агрегатов будет отрицательно сказываться на эффективности действия реагентов-пластификаторов.

Следовательно, при разработке схем приготовления ВУТ помимо технических решений, связанных с получением требуемого гранулометрического состава твёрдой фазы, дозированием химических

добавок, необходимо должное внимание уделять и технологиям обогащения с учетом влияния их на реологические параметры топлива и его экономичность.

Получение требуемого гранулометрического состава твёрдой фазы ВУТ обеспечивается операциями дробления и измельчения угля. Практически во всех известных на данный момент времени технологиях для крупномасштабного приготовления ВУТ, реализуемых на промышленном или полупромышленном уровне, для измельчения угля используются шаровые, стержневые, вибрационные мельницы. Может применяться как сухой, так и мокрый помол угля в одну или две стадии. В технологии приготовления ВУТ, разработанной фирмой «SNAPROGETTI», для достижения бимодального гранулометрического состава твёрдой фазы используется двухстадийный помол в стержневых и шаровых мельницах. Разработки фирмы «SNAPROGETTI» легли в основу создания комплекса приготовления ВУТ для опытно-промышленного углепровода «Белово-Новосибирск» протяжённостью 262 км.

Для котлов малой и средней мощности при приготовлении ВУТ могут быть использованы вибромельницы, кавитаторы, гидроударные установки мокрого помола (ГУУМП). Особо необходимо выделить последние. По данным разработчиков гидроударной установки [13] энергозатраты на приготовление ВУТ в ГУУМП составляют 8-10 кВт·ч/т, что существенно ниже, чем при использовании других видов помольного оборудования. На выходе из установки получается ВУТ, не требующее дополнительного контроля крупности твёрдой фазы и использования операции гомогенизации.

Выводы. В настоящее время нет не решаемых технических проблем с приготовлением водоугольного топлива. Установленные зависимости между технологическими параметрами водоугольного топлива и свойствами его твёрдой и жидкой фазы; накопленный опыт в разработке технических решений по приготовлению ВУТ позволяют получать топливо с заданными параметрами, удовлетворяющими требования потребителей, для конкретных, в том числе действующих, теплогенераторов любой мощности.

Список литературы

1. Ходаков, Г. С. Водоугольные суспензии в энергетике / Г. С. Ходаков // Теплоэнергетика. 2007. - №1. – С. 35-45.
2. Cheng-Gong, Sun // Proc. Eig. Int. Conf. on Coal Science. Elsevier, 1995. – V. II. – P. 1589 – 1592.
3. Хилько, С. Л. Реологические характеристики водоугольных суспензий из углей ряда метаморфизма/ С. Л. Хилько, В. Г. Самойлик // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2012. –Вип. 19 (199). – С. 142 – 146.
4. Баранова, М. П. Технологии получения и использования топливных водоугольных суспензий из углей различной степени метаморфизма: дис. докт. техн. наук. – Москва, 2014. – 275 с.
5. <http://vodougol.ru/технология/сжигание/особенности-сжигания-вут/>

6. Watanabe, S. Effekt of several factors on high concentrated coal-water slurry reological properties / S. Watanabe, K. Katabe // Symp. On Coal Slurry Combastion. Florida. – 1984. – P. 467–478.
7. Nandi, B. Inert coal macerals in combustion / B. Nandi, T. Brown, G. Lec // Fuel. – 1973. – V. 52. – N 2. – P 125–130.
8. Самойлик, В. Г. Теоретические основы процесса структурообразования в высококонцентрированных водоугольных суспензиях / В. Г. Самойлик // Вісті Донецького гірничого інституту. – 2013. – Вип. 2(33). Ч.1. – С.57-65.
9. Самойлик, В. Г. Влияние состава минеральных примесей на реологические свойства водоугольных суспензий / В. Г. Самойлик, А. Т. Елишевич, А. С. Макаров // Химия твердого топлива. – 1990. – № 5. – С. 76–81.
10. Ya-Xiong, Xie. Effect of mineral matters on the properties of coal water slur-ry / Xie Ya-Xiong, Li Bao-Qing, Sun Cheng-Gong // Coal Science. – 1995. – P.1593–1596.
11. Самойлик, В. Г. Исследование воздействия аполярных реагентов на текучесть водоугольных суспензий/ В. Г. Самойлик, Е. И. Назимко // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2012. – Вип. 50(91). – С. 147-153.
12. Самойлик, В. Г. Исследование влияния омасливания угольной поверхности на эффективность действия реагентов-пластификаторов/ В. Г. Самойлик // Вісник Криворізького національного університету: Збірник наукових праць. – 2012. – Вип. 33. – С. 128-131.
13. Морозов, А. Г. Гидроударные технологии для получения водоугольного топлива / А. Г. Морозов, Н. В. Коренюгина //Новости теплоснабжения. 2010 г. – № 07 (119).

Приведен обзор технических решений по водоугольному топливу. Дана подробная характеристика основных технологических характеристик ВУТ. Определены основные свойства твердой фазы, оказывающие влияние на текучесть и седиментационную устойчивость водоугольной суспензии. Рассмотрены схемы приготовления водоугольного топлива.

Наведено огляд технічних рішень по водновугільному паливу. Дана детальна характеристика основних технологічних характеристик ВУТ. Визначено основні властивості твердої фази, які впливають на плинність і седиментаційну стійкість водовугільних суспензій. Розглянуто схеми приготування водовугільного палива.

A review of technical solutions for water coal fuel. The detailed description of the main technological characteristics of VUT. The basic properties of the solid phase, affecting the flow and sedimentation stability of coal-water slurry.

Рукопись поступила в редколлегию _____

Рекомендована к опубликованию