

УДК 662.642

ОБРАЗОВАНИЕ ПРОЧНЫХ АГЛОМЕРАТОВ ПРИ ОБРАБОТКЕ УГЛЕЙ ВОДОЙ ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ

М. Р. Предтеченский, М. В. Пуховой*

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

*pukhovoy@ngs.ru

Поступила в редакцию 16.06.2008 г.

Проведено исследование спекания углей разной степени метаморфизма при обработке их водой в сверхкритических условиях в области температур 380+800 °С. Обнаружено образование прочных агломератов из порошков неспекающихся углей Д и ОЖ. Прочность агломератов, полученных при добавлении муравьиной кислоты, соизмерима с прочностью кускового угля.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сверхкритическая вода, уголь, спекание угля.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие мирового энергетического кризиса стимулирует развитие научно-исследовательских работ по разработке новых нетрадиционных методов переработки природных энергоносителей. Использование сверхкритических флюидов является одним из перспективных направлений разрабатываемых комплексных методов по переработке низкосортных топлив (углей, сланцев, тяжелых нефтяных остатков).

При переработке низкосортных топлив с помощью сверхкритических флюидов применяют экстракцию высокомолекулярных органических компонентов [1—3] или глубокую конверсию в химически активных средах, таких как водные флюиды [4—7].

В частности, в работе [4] предлагается в качестве среды для реакций использовать смесь муравьиной кислоты и сверхкритической воды (СКВ). Были проведены эксперименты по ожижению угля при постоянном давлении 35 МПа и температурах 380 и 400 °С при вариации плотности в пределах $0,1 \div 0,5$ г/см³. Было отмечено, что экстракционная способность улучшается с ростом плотности СКВ, а также сильно зависит от массового соотношения компонентов смеси. В работе высказана гипотеза, что смесь муравьиной кислоты и СКВ может являться специфическим растворителем для угля.

Одной из перспективных задач комплексной переработки низкосортных топлив является образование спеченных углеродсодержащих брикетов из твердого топлива [8]. Под спеканием подразумевается образование при повышенной температуре гомогенных брикетов, характеризующихся прочностью, соизмеримой с прочностью кускового угля. Использование в качестве специфического растворителя СКВ для обеспечения спекания низкосортных углей является новой задачей, исследованию которой посвящена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали угли разной степени метаморфизма: антрацит (А), коксующуюся шихту из жирного и коксового углей (Ж + К), окисленный

Образование прочных агломератов при обработке углей водой при сверхкритических параметрах

жирный (ОЖ) и длиннопламенный (Д) угли (см. таблицу). Угли в таблице размещены в порядке уменьшения степени метаморфизма. Из этих углей только коксующаяся шихта Ж + К спекается при температурах около 800 °С.

Обработку угля с помощью СКВ осуществляли без доступа воздуха в автоклаве из нержавеющей стали, помещаемом в печь с заданной температурой. Точность поддержания установленной температуры не хуже ± 2 °С. Уголь перед экспериментом сушили при температуре 105 °С, измельчали до размера менее 100 мкм и помещали в автоклав, куда также заливали воду так, чтобы массовое отношение уголь/вода было 1/10. Массу угля и воды выбирали так, чтобы плотность субстрата в емкости составляла 0,35 г/см³. Кроме того, в реактор добавляли муравьиную кислоту (класс Ч) с массовым содержанием 0, 5, 10 или 20 % от массы воды. Во всех экспериментах время реакции составляло 60 мин. Время достижения рабочей температуры не превышало 20 мин.

Остаток угля после эксперимента анализировали на прочность при одноосном сжатии. Для этого выбирали спекшиеся агломераты с характерными размерами от 10 до 30 мм. Агломераты шлифовали для образования двух параллельных поверхностей; далее подготовленный агломерат помещали под пресс. Пресс постепенно нагружали до разрушения агломерата. По усилию разрушения и известной площади образца определяли его прочность как отношение приложенной силы к площади образца. Точность определения составляла ± 2 кг/см².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После обработки в СКВ наблюдалось спекание твердого остатка всех исследованных углей кроме антрацита. Следует заметить, что при пиролизе без доступа воздуха спекается только коксующаяся шихта Ж + К при температурах выше 750 °С. На рис. 1 представлены графики измеренных прочностей спекшихся остатков коксующейся шихты Ж + К в зависимости от температуры обработки в СКВ и величины добавки муравьиной кислоты.

Из рис. 1 видно, что коксующаяся шихта спекается при температуре более 800 °С с образованием агломератов, по прочности соизмеримых с кусковым углем. При температуре ~600 °С наблюдается соизмеримое по прочности спекание шихты при добавлении муравьиной кислоты. С увеличением содержания муравьиной кислоты в СКВ растет и прочность спекшихся остатков. Спекание вследствие добавления муравьиной кислоты наблюдается уже при температурах ~400 °С. Однако прочность спекшихся при температурах ~700 °С остатков ниже, чем при обработке при 600 и 800 °С.

На рис. 2 представлены графики измеренных прочностей спекшихся остатков углей Д и ОЖ в зависимости от температуры обработки в СКВ и величины

Таблица

Состав углей

Уголь	Содержание золы, %	Содержание, % от органической массы		
		С	Н	О
А	4,2	96,3	2,6	1,1
Ж + К	7,6	88,5	5,6	4,4
ОЖ	15,0	76,8	5,2	12,3
Д	3,2	73,7	5,0	12,1

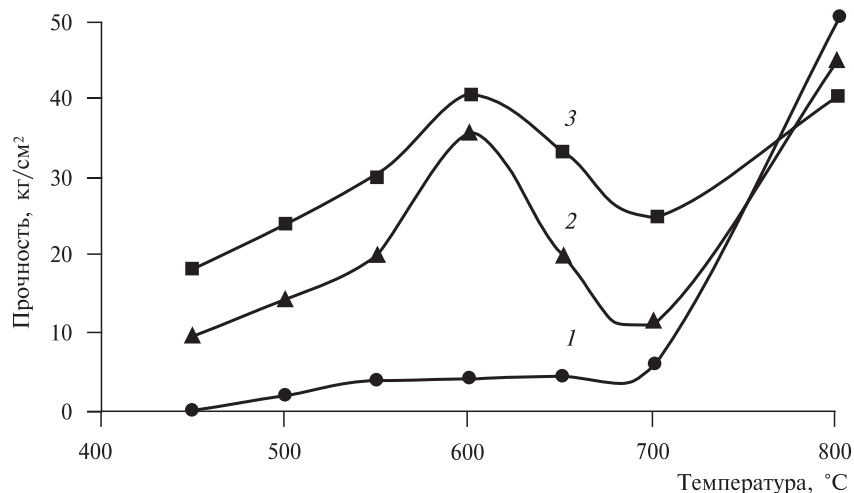


Рис. 1. Зависимость прочности спекшихся остатков коксующейся шихты Ж + К от температуры обработки:

1 — без муравьиной кислоты; 2 — с добавкой 10 % муравьиной кислоты; 3 — с добавкой 20 % муравьиной кислоты

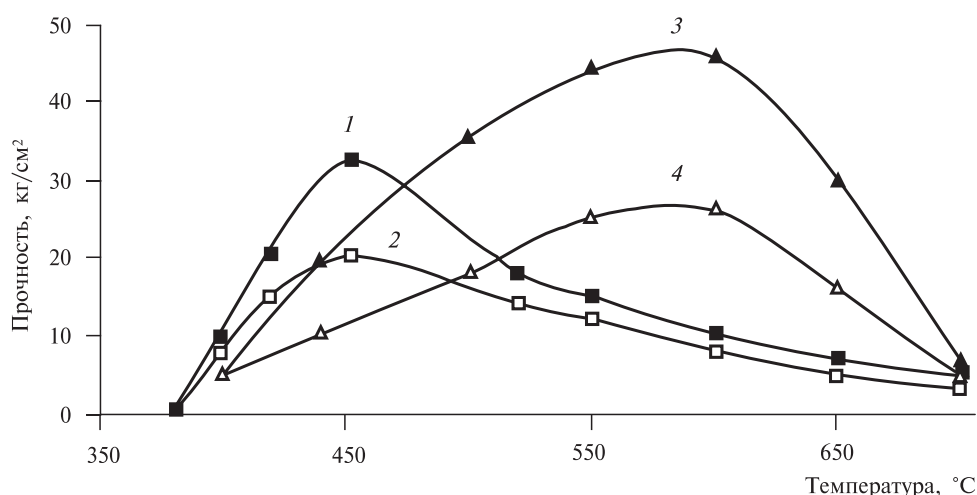


Рис. 2. Зависимость прочности спекшихся остатков от температуры обработки:

1 — уголь Д с добавкой 10 % муравьиной кислоты; 2 — уголь Д с добавкой 5 % муравьиной кислоты; 3 — уголь ОЖ с добавкой 10 % муравьиной кислоты; 4 — уголь ОЖ с добавкой 5 % муравьиной кислоты

добавки муравьиной кислоты. Эти угли не спекаются при традиционных условиях с образованием прочных агломератов.

Из рис. 2 видно, что прочность спекшихся остатков угля Д при добавлении к СКВ муравьиной кислоты в количестве 10 % достигает величины 32 кг/см², что лишь на 20 % меньше величины прочности кускового угля Д. Максимум прочности наблюдается при температуре обработки ~450 °C, а спекание начинается при температуре выше 400 °C. При температуре выше 650 °C спекание не наблюдается. Уголь Д без добавления муравьиной кислоты не спекается.

Неспекающийся уголь ОЖ в присутствии муравьиной кислоты при обработке СКВ при температурах ~600 °С также образует прочные агломераты. В отсутствие муравьиной кислоты при тех же условиях прочность угольных остатков существенно меньше 10 кг/см². Из рис. 2 видно, что в случае угля ОЖ муравьиная кислота позволяет достигать прочности 45 кг/см² при добавлении ее в СКВ в количестве 10 %. Максимум прочности и размера остатков наблюдается при температуре 600 °С. В этом случае прочность спекшихся остатков соизмерима с прочностью кускового угля ОЖ. Прочность растет с ростом концентрации муравьиной кислоты в СКВ.

Из представленных данных следует сделать вывод, что добавление муравьиной кислоты к СКВ может вызывать образование подвижной вязкой угольной массы, характерной для спекающихся углей, и спекание угля при температурах ниже 700 °С. В то же время антрацит практически не спекается при обработке СКВ даже при добавлении муравьиной кислоты.

Данный результат следует, по-видимому, связывать с возможными реакциями гидролиза и гидрирования, протекающими с участием данной кислоты. При повышении температуры ускоряются процессы гидрирования и деструкции как муравьиной кислоты, так и органической массы угля, что и объясняет наличие температурного экстремума при спекании исследованных углей.

ВЫВОДЫ

При добавлении муравьиной кислоты спекание углей Ж + К, ОЖ и Д при обработке сверхкритической водой наблюдается при температурах ниже 700 °С. При пиролизе подобное явление не наблюдается. С увеличением доли муравьиной кислоты по отношению к воде прочность спекшихся остатков растет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Deshpande G., Holder G.D., Bishop A.A., Gopal J., Wender I.* Fuel. 1984. Vol. 63. P. 956.
2. *Ogunsola O.M., Berkowits N.* Fuel. 1995. Vol. 74. P. 1485.
3. *Wilhelm A., Hedden R.* Fuel. 1986. Vol. 65. P. 1209.
4. *Adschiri T., Sato T., Shibuichi H., Fang Z., Okazaki S., Arai K.* Fuel. 2000. Vol. 79. P. 243.
5. *Aida T.M., Sato T., Sekiguchi G., Adeshiri T., Arai K.* Fuel. 2002. Vol. 81. P. 1453.
6. *Yesodharan S.* Current Sci. 2002. Vol. 82. No. 9. P. 123.
7. *Востриков А.А., Федяева О.Н., Дубов Д.Ю., Псаров С.А., Сокол М.Я.* СКФ-ТП. 2007. Т. 2. № 4. С. 70.
8. *Русьянова Н.Д.* Углекимия. М.: Наука, 2003.

SOLID AGGLOMERATES FORMATION AT WATER TREATMENT OF CARBONS UNDER SUPERCRITICAL PARAMETERS

M.R. Predtechenskiy, M.V. Pukhovoy*

S.S. Kutateladze Institute of Thermophysics, SB RAS, Novosibirsk, Russia

*pukhovoy@ngs.ru

Agglomeration of coal with various degree of metamorphism at water treatment under supercritical condition at temperature range from 380 to 800 °С has been investigated. The formation of solid agglomerates from powders of noncaking coal has been revealed. Solidity of agglomerates obtained at adding formic acid is measurable with the solidity of lump coal.

Key words: supercritical water, coal, coal agglomeration.
