

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ ДОБАВКИ НА МЕХАНИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ УГОЛЬНЫХ БРИКЕТОВ

С. Родивилов¹, Т. Кетегенов^{1*}, К. Камунур¹, С. Калугин², А. Карагуланова²

¹Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

Цель данной работы заключалась в изучении влияния гидроксида натрия на формирование механической прочности угольных брикетов на основе бурых углей, подвергнутых низкотемпературному пиролизу. Качественным и количественным анализом на хроматографических комплексах «Agilent 7890A/5975C» и «Хромос GX-1000» установлена основная потеря массы угля в температурном интервале 400–600 °С и определен состав летучих компонентов. Предложена схема образования связующего материала на основе едкого натра и крахмала пшеничных отрубей, определена оптимальная концентрация связующего и показан механизм формирования прочности угольных брикетов.

Ключевые слова: угольные брикеты, гидроксид натрия, клеевая композиция, скорость горения, катализаторы горения.

1. Введение

Твердое топливо – основной источник загрязнения воздуха пылевыми частицами, оксидами углерода, серы и азота, канцерогенными ароматическими и полициклическими соединениями [1-5]. В большей мере это относится к теплоэнергетическим установкам малой мощности со слоевыми топками сгорания, используемыми населением и мелкими бытовыми котельными установками. Хотя сжигание угольного топлива в котельных мелких предприятий и отопительных печах у населения сопровождается значительными выбросами в атмосферу, но рассредоточенность и малая энергетическая мощность таких установок исключает применение в них оборудования и средств очистки отходящих газов. В этой связи одним из путей решения данной проблемы является обеспечение мелких потребителей малодымным угольным топливом. Наиболее распространенный способ повышения качества твердого топлива – это брикетирование углей, где как метод достижения поставленной цели используют переработку сельскохо-

зяйственных отходов и отходов угледобычи [6-11]. Доступная по сравнению с другими видами энергоносителей цена, отсутствие проблем с приобретением, хорошая теплоотдача, сравнимая с теплоотдачей древесного топлива, – основные причины, по которым многие пользователи предпочитают использовать угольные брикеты для бытового потребления.

Для уменьшения количества вредных выбросов в окружающую среду наиболее простыми с технологической и привлекательными с экономической точки зрения, являются технологии полукоксования и брикетирования – когда на первом этапе угольная мелочь подвергается низкотемпературному пиролизу с получением полукокса и летучих продуктов [7], затем путем подбора специальных связующих материалов методами пластического или полусухого прессования изготавливаются брикеты. С одной стороны, это метод переработки угольной мелочи в кусковое топливо, с другой – позволяет в широких пределах изменять состав горючих компонентов и вводить специальные добавки, придающие топливу улучшенные технологические характери-

*Ответственный автор
E-mail: tlek58@mail.ru (Т.А. Кетегенов)

стики, такие как водоустойчивость, легкую воспламеняемость, прочность и другие [11]. Однако, одним из недостатков пиролиза угля является отсутствие летучих компонентов в карбонизированном угле, что отрицательно влияет на начальную температуру горения угольных брикетов.

Среди работ [12-14], посвященных влиянию каталитических добавок на горение угля, особое место занимают неорганические добавки, из которых соединения некоторых щелочных и щелочноземельных металлов в значительной степени могут повышать прочность углей, а также промотировать процессы каталитического окисления, горения и разложения углей. Одной из таких добавок является гидроокись натрия. В работе [15], показано влияние гидроокиси натрия на прочность клеевых композиций, и известна роль ионов натрия в катализе процессов горения углеводородных смесей [16, 17]. В тоже время, отсутствие информации о механизме формирования связей в клеевых композициях едкого натра и растительного сырья и выбора оптимальных концентраций клея для формирования угольных брикетов послужило предметом данного исследования.

2. Материалы и методы

2.1. Материалы

В качестве объекта исследования была выбрана угольная мелочь бурых, гумусовых углей месторождения Ой-Карагай (Казахстан), которая по с ГОСТ 25543-88 [18] относится к технологической группе ЗБ. Зольность углей – 10,3%, содержание аналитической влаги 8–10%, содержание серы 0,51%, низшая теплота сгорания рабочего топлива – 17,40 ккал/кг, заявляемое количество летучих компонентов от 18–27%.

Для клеевой композиции использовали пшеничные отруби, которые представляли собой истертые оболочки зерна с содержанием крахмала, до 30%.

Гидроокись натрия производства *Parak bandar emam Co(Iran)*, чистота 98–99%

2.2. Методы анализа и приготовления материалов

Процесс карбонизации (полукоксования) образцов угля крупностью 10–20 мм проводили в строго контролируемых изотермических

условиях, во вращающемся реакторе в среде инертного газа азота, который постоянно подавался в реактор. Карбонизацию проводили в интервале температур от 400 до 600 °С в течение 4 ч.

Качественный анализ летучих компонентов при карбонизации угольной мелочи определяли на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектированием (*Agilent 7890A/5975C производства (США)*). Условия хроматографирования: экстракционное покрытие карбоксен/полидиметилсилоксан (КАР/ПДМС), время экстракции – 15 мин на хроматографической капиллярной колонке DB-WAXetr (*Agilent, США*) 60 м x 0,25 мм, толщина пленки 0,50 мкм, температура термоста-та колонки: 400 °С (выдержка 10 мин), режим детектирования – мониторинг ионов.

Количественное определение летучих газовых компонентов проводили параллельными исследованиями на хроматографическом газовом комплексе «Хромос ГХ-1000 («ХРОМОС» ltd, Россия)» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярным испарителем предназначен для качественного и количественного анализа органических и неорганических жидких проб.

ИК-спектроскопические исследования проводились на ИК Фурье спектрометре ФСМ-1201.

Связующее готовили по стандартной методике «*Stein Hall [19]*», когда к горячему раствору с различным содержанием щелочи добавлялось определенное количество пшеничных отрубей. Полученное связующее смешивали с карбонизированным углем при содержании связующего материала 20 – 35% по отношению к отрубям. Образцы прессовали на прессе *YES 2000 Digital Display* диаметром 40 мм и высотой 15 мм при давлении 1–5 МПа. Образцы сушили на воздухе при температуре 100 °С в течение 3–4 ч до постоянного веса.

3. Результаты и обсуждение

Процесс подготовки угля для брикетирования относится к процессу полукоксования, когда основными продуктами пиролиза являются газ, смола и твердый остаток - полукок. Бурый уголь месторождения «Ой-Карагай» относится к молодым углям малой степенью углефикации и характеризуется по данным ИК спектроскопии наличием (рис. 1) полосы поглощения при 3435 см⁻¹ характерной для гидроксильной группы, и полосы поглощения

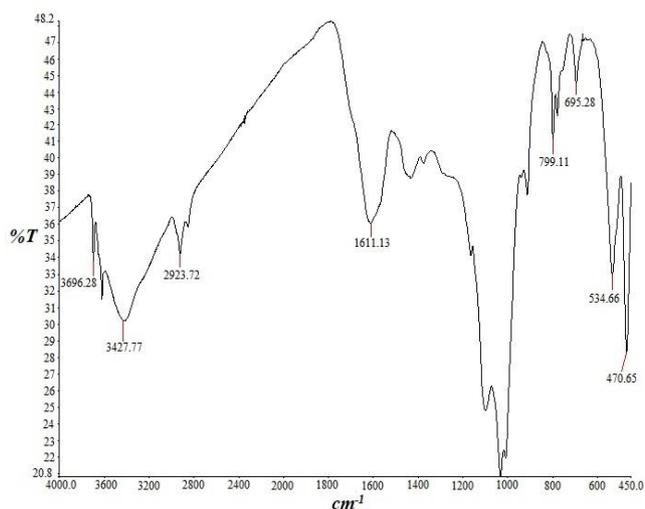


Рис. 1. ИК-спектры отходов угледобычи месторождения «Ой-Карагай».

при 2932 см^{-1} относящейся ковалентным колебаниям ароматических углеводородов С-Н. Широкая полоса при 1611 см^{-1} характерна валентным колебаниям ароматического кольца, а полосы поглощения при 1098 , 1030 и 1005 см^{-1} описывают симметричные и асимметричные колебания С-О-С связей.

Согласно модели, предложенной в [20], структура углей малой степени зрелости включает два карбоксилат-иона, способных образовать координационную связь с переходным металлом. С ним координационно связаны молекулы воды. Группы ОН образуют водородную связь также с молекулами воды, поэтому внутренняя влага составляет около 8%. Угли имеют молекулярно-пористую структуру, в микропоры которой проникают молекулы малых размеров. В макромолекуле нет предпочтительной ориентации, поэтому этот уголь изотропен во всех направлениях, сильно окислен, не спекается и имеет низкую теплоту сгорания.

Образование пористой структуры согласуется со строением угля месторождения «Ой-Карагай», предложенным в работе (рис. 2) [21].

Как видно из рис. 2 макромолекула угля состоит из групп конденсированных ароматических колец, число которых меняется от одного (уголь низкой стадии зрелости) до нескольких (уголь высшей стадии зрелости). Модель структуры углей малой степени зрелости также включает два карбоксилат-иона. В этой структуре стрелками указаны связи, которые легко разрываются при нагревании [21].

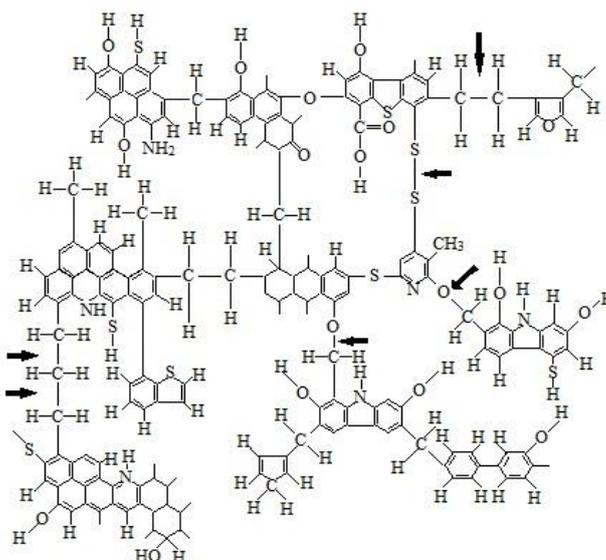


Рис. 2. Гипотетическое строение угля месторождения «Ой-Карагай» [21].

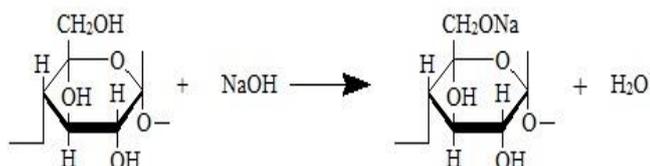
Начало термической деструкции бурого угля начинается с температуры 170 °C . Что видно по выделению белого пара – воды и низкомолекулярных органических веществ. Выделение углеводородов подтверждается данным качественного хроматографического анализа. При температуре выше 400 °C идентифицированы следующие соединения: 1-пропен, 2-метил-1-пропен, 2-бутен, пентан, 2-метил-1-бутен, 2-пентен, гексан, 1-гексен, 2-гексен, 3,3-диметил-1-бутен, 1,3-пентадиен, гептан, 1-гептен, 2-метилгептан, 5-метил-2-гексен, 1-метилциклопентен, 3-метилциклопентен, октан, 2,4-гексадиен, ацетон, 1-метил-1,3-циклопентадиен, 2-бутанон, бензол. Основную долю газообразных веществ составляет 2-метилбутен-2. Также были обнаружены бутан и пропан. Указанные соединения нами были идентифицированы при пиролизе угля и показаны в [22].

При температурах выше 600 °C количество низкомолекулярных продуктов пиролиза снижается. Поэтому отпадает необходимость дальнейшего коксования угля. Количественная оценка продуктов пиролиза при -600 °C показывает, что основная масса, более 98%, приходится на 2-метилбутен-2.

Основной причиной, тормозящей развитие брикетирования каменных и бурых углей, считается отсутствие необходимого ресурса доступных, экологически безопасных, технологичных и дешевых связующих. В связи с этим актуальным является поиск различных вариантов индивидуальных или комбиниро-

ванных связующих с высоким материальным ресурсом для получения качественных топливных брикетов.

Выбор в качестве связующего материала композиции крахмала с едким натром обусловлен двумя причинами. Во-первых, крахмал, входящий в состав пшеничных отрубей, взаимодействует со щелочью по схеме [15] с образованием клейстера.



Во-вторых, целлюлоза, входящая в состав отрубей шелухи зерен может выступать в качестве армирующего материала придающим дополнительную прочность угольным брикетам.

В работе [15] показано влияние концентрации щелочи NaOH на температуру клейстеризации 20%-ной суспензии крахмала, моделирующей клей для гофрокартона. Для типичной рецептуры для кукурузного крахмала, где концентрация NaOH составляет около 5 г/л, температура клейстеризации составляет 60 °С – и это считается оптимальной температурой для клея на кукурузном крахмале.

Для пшеничного крахмала при той же концентрации температура клейстеризации составляет 49–52 °С, что создает опасность локального заваривания клея и уменьшение прочности брикетов. Поэтому добавка NaOH в клей на основе пшеничного крахмала должна быть уменьшена. В связи с чем была выбрана концентрация крахмала до 2 масс.% на кг продукта. Как видно из приведенных графиков механическая прочность брикетов растет с количеством добавляемой щелочи в клеящую композицию, а ее количество совпадает с описанным в работе [10] и оптимальная прочность образцов достигается при 1–1,5%. (рис. 3).

Основная масса природного лигнина в пшеничных отрубях имеет пространственную (трехмерную сетчатую, возможно, фрактальную) структуру, которая химически связана с гемицеллюлозами. Даже непродолжительное воздействие щелочи приводит к частичному растворению лигнина; раствор щелочи при этом приобретает желто-бурую окраску, которая далее постепенно усиливается до темно-коричневой. При дальнейшем действии

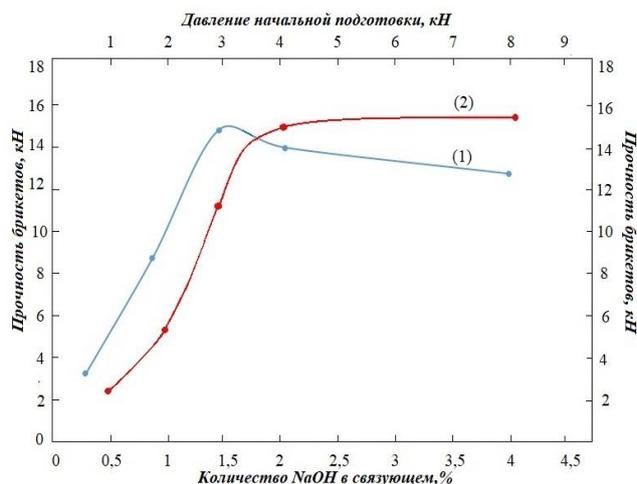


Рис. 3. Зависимость механической прочности брикетов от концентрации щелочи (1) и давления прессования (2).

щелочи, в зависимости от времени обработки при высокой температуре, происходит более полное удаление лигнина выделения волокон целлюлозы. Эта часть целлюлозы между частицами угля будет выступать как соединительный материал подобно материалу, описанному в работе [15]. Распределение полученного клеевого материала происходит не только между частицами угля, но и его пропиткой и затеканием в образовавшиеся при карбонизации угля трещины и поры, тем самым обеспечивая более плотное скрепление материала (рис. 4). Количество дефектов поверхности напрямую зависит от массы улетучивающихся компонентов.

Кроме того, возрастание прочности образцов может быть связано с наличием кремния в оболочке пшеничных зерен, который способен к взаимодействию с щелочью с образованием силикатов натрия [15]. При твердении силикаты натрия придают прочность брикетам, пропитывая и склеивая угольные частицы.

4. Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования угольной мелочи месторождения «Ой-Карагай» для изготовления угольных брикетов бытового применения, а также универсальность поведения гидроокиси натрия в брикетированных угольных композициях, способствующих вместе с пшеничными отрубями выступать в качестве связующего материала, обеспечивающих

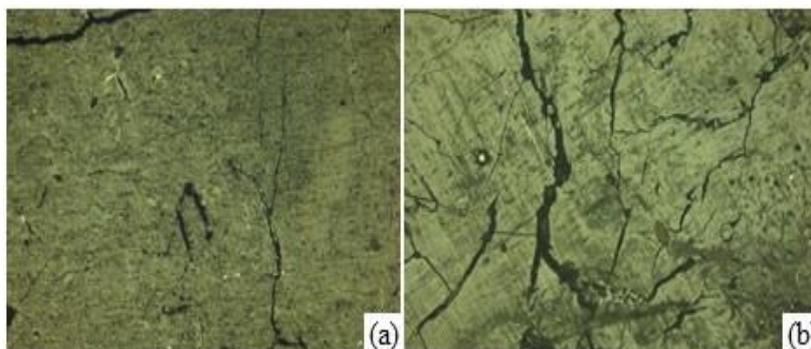


Рис. 4. Поверхность угля до (а) и после (б) карбонизации.

прочность брикетов. Наличие ионов натрия должно оказывать положительное действие на технологические параметры их горения.

Полученные результаты послужили основой для выпуска опытной партии брикетов, которые прошли сертификацию на соответствие заявляемого продукта.

Литература

- [1]. Linnik V.G., Minkina T.M., Bauer T.V., Saveliev A.A., Mandzhieva S.S. Geochemical assessment and spatial analysis of heavy metals pollution around coal-fired power station // *Environmental Geochemistry and Health*. – 2020. – Vol.42. – P.4087–4100.
- [2]. Chai L., Liao X., Yang L., Yan X., Assessing life cycle water use and pollution of coal-fired power generation in China using input-output analysis // *Applied Energy*. – 2018. – Vol.231. – P.951–958.
- [3]. Guttikunda S.K., Jawahar P. Atmospheric emissions and pollution from the coal-fired thermal power plants in India // *Atmospheric Environment*. – 2014. – Vol.92. – P.449–460.
- [4]. Shahzad Baig K., Yousaf K. Coal fired power plants: emission problems and controlling techniques // *Journal of Earth Science & Climatic Change*. – 2017. – Vol.8, №7. – P.1–9.
- [5]. Zhao Sh., Duan Y., Chen L., Li Y., Yao T., Liu Sh., Liu M., Lu J. Study on emission of hazardous trace elements in a 350 MW coal-fired power plant. Part 2. arsenic, chromium, barium, manganese, lead. // *Environmental Pollution*. – 2017. – Vol.226. – P.404–411.
- [6]. Никишанин М.С., Загруднинов Р.Ш., Сеначин П.К. Брикетирование местных топлив и отходов для систем энергообеспечения в сельской местности // *Ползуновский вестник*. – 2016. – №1. – С.88–95.
- [7]. Пат. 2298028 РФ. Способ получения топливных брикетов / Головичев А.И., Никишанин М.С., Магера В.С., Жарков С.В. – Опубл. 16.01.2006.
- [8]. PCT Patent WO-2014/163769 A1. Composition and method for improvement in froth flotation // Kouznetsov D.L. – Published 09.10.2014.
- [9]. Demirbaş A. Fuels recovery from municipal solid and liquid wastes (MSLW) // *Energy Sources*. – 2003. – Vol.25, №7. – P.713–720.
- [10]. Zhang X., Xu D., Xu Zh., Cheng Q. The effect of different treatment conditions on biomass binder preparation for lignite briquette // *Fuel processing technology*. – 2001 – Vol.71. – P.185–196.
- [11]. PCT Patent WO-2009/091850A1. Method and apparatus for carrying out nickel and hydrogen exothermal reactions // Rossi A. – Published 23.07.2009.
- [12]. Li Y., Xing X., Ma P., Zhang X., Wu Y., Huang L. Effect alkali and alkaline earth metals on co-pyrolysis characteristics of municipal solid waste and biomass briquettes // *J. of thermal and calorimetry*. – 2020 – Vol.139. – P.489–498.
- [13]. Song A., Zha F., Tang X., Chang Y. Effect of the additives on combustion characteristics and desulfurization performance of cow dung briquette // *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*. – 2019. – Vol.143. – P.107585.
- [14]. Chavda R., Mahanwar P. Effect of inorganic and organic additives on coal combustion: a review // *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. – 2018. – Vol.41, №10. – P.749–766.
- [15]. Пинчукова К.В., Мишурина О.А., Чупрова Л.В. Влияние химической природы клевого состава на свойства целлюлозно-бумажных волокон // *Современные наукоемкие технологии*. – 2015. – №11 – С.18–21
- [16]. Fangxian L., Shizong L., Youzhi C. Thermal analysis study of the effect of coal-burning additives on the combustion of coals // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2009. – Vol.95, №2. – P.633–638. .
- [17]. Yin K., Zhou Y.M., Yao Q.Z., Fang C., Zhang Z.W. Thermogravimetric analysis of the catalytic effect of metallic compounds on the combustion behaviors of coals. *Reaction Kinetics*,

- Mechanisms and Catalysis. – 2012. – Vol.106, №2. – P.369–377.
- [18]. Euro-Asian council standardization (EASC), Metrology and Certification 25543-88.
- [19]. Patent DK155611B Denmark, 989-09-18, Publication of DK155611C. Method for making stein-hall type of starch milk // Voigt J., Schmidt H., Hochbahn P., Feeser H. – Published 18.09.1989.
- [20]. Глущенко И.М. Теоретические основы технологии горючих ископаемых – М.: Metallurgy. – 1990. – 296 с.
- [21]. Кайырбеков Ж.К., Емельянова В.С., Жубанов К.А., Мылтыкбаева Ж.К., Байжомартов Б.Б. Теория и практика переработки угля. – Алматы: Изд-во «Білім» – 2013. – 496 с.
- [22]. Кетегенов Т.А., Юшина Т.И., Калугин С.Н., Камунур К. Апробация технологических принципов получения брикетов из некондиционных отходов добычи угля // Gornyi journal. – 2021. – №2. – P.93–96.

References

- [1]. Linnik VG, Minkina TM, Bauer TV, Saveliev AA, Mandzhieva SS (2020) Environmental Geochemistry and Health 42:4087–4100. DOI: 10.1007/s10653-019-00361-z
- [2]. Chai L, Liao X, Yang L, Yan X (2018) Applied Energy 231:951–958. DOI:10.1016/j.apenergy.2018.09.178
- [3]. Guttikunda SK, Jawahar P (2014) Atmospheric Environment 92:449–460. DOI:10.1016/j.atmosenv.2014.04.057
- [4]. Shahzad Baig K, Yousaf K (2017) Journal of Earth Science & Climatic Change 8(7):1–9. DOI: 10.4172/2157-7617.1000404
- [5]. Zhao Sh, Duan Y, Chen L, Li Y, Yao T, Liu Sh, Liu M, Lu J (2017) Environmental Pollution. – 2017. – Vol.226. – P.404–411. DOI:10.1016/j.envpol.2017.04.009
- [6]. Nikishanin MS, Zagrutdinov RSh, Senachin PK (2016) Polzunovskiy Bulletin [Polzunovskij vestnik] 1:88–95. (in Russian)
- [7]. Golovichev AI, Nikishanin MS, Magera VS, Zharkov SV (2006) Method for producing fuel briquettes [Sposob polucheniya toplivnyh briketov] Patent of the RF 2298028.
- [8]. Kouznetsov DL (2014) Composition and method for improvement in froth flotation. PCT Patent WO-2014/163769 A1.
- [9]. Demirbaş A. (2003) Energy Sources 25(7):713–720. DOI:10.1080/00908310390212372
- [10]. Zhang X, Xu D, Xu Zh, Cheng Q (2001) Fuel processing technology 71:185–196. DOI:10.1016/S0378-3820(01)00179-5
- [11]. Rossi A (2009) Method and apparatus for carrying out nickel and hydrogen exothermal

- reactions. PCT Patent WO-2009/091850A1.
- [12]. Li Y, Xing X, Ma P, Zhang X, Wu Y, Huang L (2020) J. of thermal and calorimetry 139:489–498. DOI:10.1007/s10973-019-08278-6
- [13]. Song A, Zha F, Tang X, Chang Y (2019) Chemical Engineering & Processing: Process Intensification 143:107585. DOI:10.1016/j.cep.2019.107585
- [14]. Chavda R, Mahanwar P (2018) International Journal of Coal Preparation and Utilization 41(10):749–766. DOI:10.1080/19392699.2018.1536046
- [15]. Pinchukova KV, Mishurina OA, Chuprova LV (2015) Modern science-intensive technologies [Sovremennye naukoemkie tekhnologii] 11:18–21. (in Russian)
- [16]. Fangxian L, Shizong L, Youzhi C (2009) Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 95(2):633–638. DOI:10.1007/s10973-008-9124-x.
- [17]. Yin K, Zhou YM, Yao QZ, Fang C, Zhang ZW (2012) Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 106(2):369–377. DOI:10.1007/s11144-012-0444-2
- [18]. Euro-Asian council standardization (EASC), Metrology and Certification 25543-88. <https://easc.by/en>
- [19]. Voigt J, Schmidt H, Hochbahn P, Feeser H (1989) Method for making stein-hall type of starch milk. Patent DK155611B Denmark, 989-09-18, Publication of DK155611C.
- [20]. Glushchenko IM (1990) Theoretical foundations of fossil fuel technology [Teoreticheskie osnovy tekhnologii goryuchih iskopaemyh] Metallurgy, Moscow, Russia. (in Russian)
- [21]. Kaiyrbekov ZhK, Emelyanova VS, Zhubanov KA, Myltykbaeva ZhK, Baizhomartov BB (2013) Theory and practice of coal processing [Teoriya i praktika pererabotki uglya] Publishing house «Bilim», Almaty, Kazakhstan. (in Russian)
- [22]. Ketegenov TA, Yushina TI, Kalugin SN, Kamunur K (2021) Gornyi journal 2:93–96. DOI:10.17580/gzh.2021.02.12. (in Russian)

Influence of an alkali additive on the mechanical strength of coal briquettes

S. Rodivilov¹, T. Ketegenov^{1*}, K. Kamunur¹, S. Kalugin², A. Karagulanova²

¹Institute of Combustion Problems, Bogenbai Batyr Str., 172, Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, 71 Al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan

Abstract

The purpose of this work was to study the effect of sodium hydroxide on the formation of

the mechanical strength of coal briquettes based on brown coal subjected to low-temperature pyrolysis. Qualitative and quantitative analysis on the chromatographic complexes «Agilent 7890A/5975C» and «Chromos GC-1000» established the main mass loss of coal in the temperature range of 400-600 °C and determined the composition of volatile components. A scheme for the formation of a binder based on caustic soda and wheat bran starch is proposed, the optimal concentration of the binder is determined, and the mechanism for the formation of the strength of coal briquettes is shown.

Keywords: coal briquettes, sodium hydroxide, adhesive composition, combustion rate, combustion catalysts.

Көмір брикеттерінің механикалық беріктігіне сілтілі қоспаның әсері

С. Родивилов¹, Т. Кетегенов^{1*}, Қ. Қамұнұр¹, С. Калугин², А. Қарағұланова²

¹Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көшесі, 172, Алматы, Қазақстан

²Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Әл-Фараби даңғылы, 71, Алматы, Қазақстан

Аңдатпа

Бұл жұмыстың мақсаты төмен температуралық пиролизге ұшыраған қоңыр көмір негізіндегі көмір брикеттерінің механикалық беріктігінің түзілуіне натрий гидроксидінің әсерін зерттеу болды. «Agilent 7890A/5975C» және «Chromos GC-1000» хроматографиялық кешендері бойынша сапалық және сандық талдау 400-600 °C температура диапазонында көмірдің негізгі массалық жоғалуын анықтады және ұшпа компоненттердің құрамын анықтады. Күйдіргіш сода мен бидай кебек крахмалы негізінде байланыстырушы затты түзу схемасы ұсынылып, байланыстырушы заттың оңтайлы концентрациясы анықталып, көмір брикеттерінің беріктігінің қалыптасу механизмі көрсетілген.

Кілт сөздер: көмір брикеттері, натрий гидроксиді, жабысқақ құрамы, жану жылдамдығы, жану катализаторлары.