

УДК 662.8:62-61:62-662

ТОПЛИВНЫЕ БРИКЕТЫ ИЗ КЕКА

¹**Темникова Е.Ю., ^{1,2}Богомолов А.Р., ¹Горина В.З., ¹Вилисов Н.Д.**

¹*ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева»,
Кемерово, e-mail: teu.pmahp@kuzstu.ru;*

²*ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
Новосибирск, e-mail: barom@kuzstu.ru*

В работе проведены исследования по применению различных связующих веществ для получения брикетов из кека (шлама) обогатительной фабрики шахты им. С.М. Кирова. Изготовленные брикеты, в которые были введены в качестве связующего компонента неорганические или минеральные добавки (гипс, цементирующая присадка, присадка из группы гидрослюд), при испытании на механическую прочность показали низкие результаты. Разные подходы получения топливных брикетов из кека выявили, что брикет из кека с добавлением древесного опилы в объеме 8–14% имеет достаточную механическую прочность, чтобы его транспортировать любым видом транспорта. Эти брикеты имеют механическую прочность более 97%, которая при циклическом замораживании и размораживании не изменяется, недожог после горения не выше 4% при зольности исходного материала не выше 36%. Процесс горения брикетов в разных условиях устойчив и продолжителен. При открытом горении задержка зажигания к активному горению составила более 10 мин, в бытовой печи (муфеле) около 3 мин. Муфель бытовой печи позволил поддерживать повышенную температуру в объеме от отличие от горения на открытом воздухе, где повышенная температура поддерживалась только в нижней (подовой) части горения.

Ключевые слова: шлам, кек, брикетирование, связующее, прочностные свойства, горение

FUEL BREQUETS FROM CAKE

¹**Temnikova E.Yu., ^{1,2}Bogomolov A.R., ¹Gorina V.Z., ¹Vilisov N.D.**

¹*T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo, e-mail: teu.pmahp@kuzstu.ru;*

²*S.S. Kutateladze Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk,
e-mail: barom@kuzstu.ru*

In this paper, studies have been conducted on the use of various binders for the production of briquettes from the cake of the concentrator at the Shakhhtar Mine CM. Kirov. The manufactured briquettes, in which inorganic or mineral additives (gypsum, cementing additive, additive from the group of hydrosludges) were introduced as a binder, as well as dehydrating additives, did not show acceptable mechanical strength results. Different approaches to obtaining fuel briquettes from cake revealed that a briquette from cake with the addition of sawdust in the amount of 8–14% has sufficient mechanical strength to be transported by any type of transport. These briquettes have a mechanical strength of more than 97%, which does not change during freezing and thawing, the underburning after burning does not exceed 4% and the ash content is not higher than 36%. With open gorenje ignition delay gorenje was more than 10 min, in a household oven (muffle) about 3 min. The muffle of the household furnace allowed to maintain an elevated temperature in the volume, unlike gorenje outdoors gorenje, where the elevated temperature was maintained only in the lower (hearth) part of the combustion.

Keywords: slime, cake, cake briquetting, binder for cake, strength properties, burning

В Кузбассе большая часть добываемого угля обогащается, в результате чего образуются высокозольные отходы (шламы или кеки), которые по массе составляют миллионы тонн. При обогащении на предприятиях получают 0,5–10% (мас.) шламов от перерабатываемого угля, зольность которых варьируется в диапазоне от 14 до 70% (мас.), влажность от 12 до 60% (мас.), а дисперсный состав таков, что класс +500 мкм составляет 2–15%, а класс от -500 мкм – 40–90% [1]. Шлам размером до 200 (300) мкм не обогащается и в процессе осветления оборотной воды в сгустителях переходит в осадок, который при обезвоживании до влажности около 43% вывозится в шламонакопители. Имеется проблема утилизации кека (шлама). Чем меньше класс крупности частиц шлама, тем больше удерживается влаги

на его поверхности из-за адсорбционной связи влаги с материалом. Высокое содержание влаги в кеке отрицательно влияет на его теплоту сгорания, на его разгрузку из-за прилипания, смерзание при транспортировке в холодный период [2].

К основным направлениям, по которым предлагается осуществлять переработку кека (шлама), можно отнести получение из кека, как обводненного угольного топлива, брикетов, пеллетов для сжигания в котельных агрегатах и бытовых печах [3]. При изготовлении брикетов из кека в большинстве случаев предусматривается их термическую сушку. Эту технологическую стадию можно рассматривать как основной недостаток, так как сушка кека экономически нецелесообразна и неоправданна в промышленном масштабе из-за высоких затрат тепловой или электрической энергии [2].

Полезное использование отсевов, шламов, отходов углеобогащения является главной задачей обогатительных фабрик и угледобывающих регионов, например для Кузбасса. В сентябре 2018 г. на бизнес-форуме «Современные технологии комплексной переработки угля» было озвучено, что в Кузбассе имеется 54 действующие обогатительные фабрики и установки, через которые в 2017 г. переработано 67% от добываемого угля (более 150 млн т). Также отмечено, что на следующие пять лет в планах стоит задача построить 18 обогатительных фабрик, что неизбежно повлияет на рост объема переработанного угля (более 60 млн т), увеличит количество рабочих мест и выход отходов углеобогащения [4].

Поэтому проблема утилизации отходов углеобогащения, таких как кек, является актуальной и связана направлением исследования в области отверждения пластичной обводненной угольной массы кека с использованием связующего или влагоотнимающего компонента без термической сушки с целью достижения достаточной прочности. К настоящему времени опубликован документ [5], содержащий информацию об уровне технического и технологического развития сферы обезвреживания отходов термическим способом, применяемых наилучших доступных технологий (НДТ), в котором пока не приводится технология утилизации пластического обводненного угольного кека.

Цель работы – создание опытных образцов брикетов на основе отходов обогатительной фабрики с применением различных видов связующих методом прессования или окомкования без термической сушки и достижение необходимых физико-химических, теплотехнических и механических характеристик брикетов.

Материалы и методы исследования

На обогатительной фабрике шахты им. С.М. Кирова были отобраны образцы отходов углеобогащения – кек (шлам). Дисперсный состав кека размером 80–250 мкм составляет более 70% от общей массы образца. Образцы кека были подвергнуты техническому анализу, который показал, что кек имеет высокую влажность 43,2% и зольность на сухую массу 36,5%, а выход летучих составил 26,4%. Необходимо отметить, что при нахождении влажности кека образцы для аналитического анализа небольшой массы (~3 г) на выходе представляли собой пористую структуру в виде крепкого кусочка, не рассыпаясь. Можно сделать вывод, что поверхность мелких частиц кека имеет химические вещества

(флотореагенты и флокулянты), которые при удалении влаги сушкой способствуют закреплению между собой частиц и противодействуют разрушению. Необходимо приложить усилия для получения сыпучего материала, направляемого на исследование гранулометрического состава.

Формирование на гидравлическом прессе брикета из кека без добавления каких-либо компонентов показало, что из брикетируемого кека влага не удалялась, а выходила вместе с кеком через нижние и боковые отверстия пресс-формы и брикет не формировался. То есть к кеку необходимо добавлять связующий или водоотнимающий компонент, предназначенный выполнять основную функцию – придание устойчивой формы брикету при прессовании или окомковывании. Получение брикета в опытах производили следующим образом. После смешения кека и связующего смесь закладывалась в пресс-формы и прессовалась гидравлическим прессом при нагрузке 1–3,5 т. Масса брикета не превышала 12,8 г при размерах цилиндрического брикета диаметром и высотой 20–22 мм. Время выдержки образца брикета под максимальной нагрузкой составляло не более 15 с.

Результаты исследования и их обсуждение

Первый подход к созданию прочного топливного брикета основан на введении неорганического алюмосиликатного связующего, хорошо зарекомендовавшего себя при создании коксопылевых брикетов [6, 7]. Композиция связующего СВ № 1 представляла собой золу уноса размером 0–50 мкм, преимущественно содержащую оксиды кремния Si и Al, активированную гидроксидом Na. Композиция добавлялась к кеку при их смешении до гомогенного состояния при температуре 20–24 °C [7]. Набор прочности брикета после его получения происходил через 24 ч в естественных условиях в помещении [7]. При этом связующий компонент вступает в реакцию с влагой, содержащейся в кеке, по действию напоминает эффект цементирования с образованием силикатов, образует прочный агломерат. По результатам испытаний брикетов с добавкой СВ № 1 можно сделать вывод, что применение неорганического связующего на основе активированной золы уноса каустической содой приводит к положительному результату только по механической прочности брикета. Теплота сгорания такого брикета из-за повышения зольности уменьшается пропорционально введенной добавке. Вводимая присадка в виде золы уноса не повышает стоимость брикета, так как она

является отходом при производстве тепловой и электрической энергии на угольных энергетических станциях. Каустическая сода, вводимая в состав связующего для активации золы уноса, является продукцией химических предприятий, например ООО «Химром», г. Кемерово. В связи с этим стоимость топливного брикета будет неконкурентной на угольном рынке. То есть техническим результатом (достоинством) данного состава является механическая прочность брикетов на уровне не ниже 93 %. К недостаткам применения композиции СВ № 1 можно отнести высокую стоимость добавляемых компонентов, а также повышение зольности брикета.

В промышленности имеются апробированные материалы, выступающие в качестве связующих компонентов, которые можно применить для получения топливных брикетов из углеродсодержащих отходов: цемент, бентонитовый глинопорошок, известковая мука – пущенка, гипс, лигносульфонат натрия [6].

Полученные брикеты по рецептуре СВ № 2 – СВ № 4, где в качестве связующего компонента применялись минеральные добавки, являющиеся продукцией строительной индустрии и имеющие высокую стоимость (гипс, цементирующая присадка, присадка из группы гидрослюд), не показали приемлемых результатов по механической прочности. Введение неорганического связующего на основе обработанной гидроксидом натрия золы уноса или цементирующих добавок (СВ № 1 – СВ № 4) приводит к повышению зольности и снижению теплоты сгорания брикетов.

Следует переориентировать направление исследований по выбору связующего, например изучить влияние введения водоотнимающих компонентов на связывание воды в гидраты, чтобы изготовить прочный топливный брикет. В кек (шлам) добавляли следующие вещества в качестве дегидратирующих присадок: хлорид магния ($MgCl_2$), хлорид кальция ($CaCl_2$). Результаты показали нецелесообразность введения добавок к кеку. Не происходит удаление воды, а осуществляется ее перевод в другую форму (в виде гидратов), так как дегидратирующие добавки обычно удаляют из системы после насыщения их водой. Последующая дополнительная стадия удаления кристаллогидратов для кека приведет к большому повышению себестоимости продукта из кека.

Ранее было отмечено, что при сушке образцов для определения влажности они не обращались в рассыпчатую массу, а представляли собой пористую прочную структуру. То есть оставшиеся на поверхности частиц флотореагенты и флокулянты [7] есть свя-

зующие компоненты. Исследования состава флотационных реагентов показали, что они являются одновременно связующим компонентом при брикетировании кека [7]. Типичными компонентами при флотации используют моторные масла до 30–40 % (мас.), керосино-газойлевые фракции нефтепродуктов до 40–50 %, различные смеси ПАВ (масло Х, КО 2-этилгексанола, КОБС, КЭТГОЛ) до 20 %. При осаждении в горизонтальных сгустителях часто используют в качестве флокулянта – поликарбамид. Именно эти компоненты удерживают влагу в массе кека и не позволяют удалить ее даже при сжатии в пресс-форме гидравлическим прессом, т.е. необходим отнимающий влагу от поверхности частиц материал [7]. К таким материалам можно отнести отходы деревообрабатывающей промышленности: опил, щепу. Превышение капиллярного давления в отнимающем компоненте при со-прикосновении с влагой кека есть условие отнимания влаги из обводненного кека [7, 8]. Радиус капилляров добавляемого компонента должен быть меньше, чем размер порового пространства частиц кека, составляющего более 80 мкм [7].

Наиболее приемлемым водоотнимающим средством могут служить древесные опил и щепа, а также лузга и другие продукты растительного происхождения [7]. Пористость отечественных древесных пород составляет 40–77 %, которая обусловлена наличием в ее структуре полостей клеток, межклетников и неутолщившихся участков клеточных стенок (мембранны пор), пронизанных мельчайшими отверстиями [7]. Радиус пор в древесине составляет в среднем 10 мкм [9]. Капиллярное давление в древесине примерно на порядок выше, чем для кека, поэтому при ее введении будет происходить отдача влаги от кека, который из пластического липкого вида перейдет в состояние, позволяющее придать ему недеформируемую и устойчивую форму [7, 8].

Композиция связующего СВ № 5 представляла собой смесь неорганической зольной части класса 0–50 мкм (10 %) и опила (8 %), а композицию СВ № 6 составлял только опил (11 %). При добавлении СВ № 5 или СВ № 6 к кеку происходит быстрое повышение вязкости смеси с образованием прочного агломерата и влага, содержащейся в кеке, переходит к вводимым компонентам. Увеличенная зольность брикета при введении связующего СВ № 5 приводит к снижению его теплоты сгорания, а инкубационный период повышения прочности брикета происходит с большой временной составляющей. Применение СВ № 5 позволяет получить механическую прочность брикета

на уровне не выше 70%. Достоинства СВ № 6 – доступность, низкая стоимость добавки и достижение механической прочности брикета не ниже 97%. Получение брикетов можно проводить по схеме прессования в экструдерах или в валковом прессе [8].

Изучение технических и качественных характеристик полученных топливных брикетов при введении древесного опила показало, что его доля должна составлять 8–14%, остальное – кек влажностью 38–43%. С ростом влажности кека доля древесного опила увеличивается, но чем ниже равновесная влажность древесины, тем меньше ее нужно.

Брикеты с композицией СВ № 6 были подвергнуты циклическому охлаждению до замерзания и размораживанию в морозильной камере с охлаждением до -45°C . Три свежеизготовленных брикета были взвешены на аналитических весах и помещены в камеру, имеющую температуру -40°C . Через 30, 90, 150 мин и 72 ч от начала опыта производили выемку и взвешивание. Общая потеря массы составила 1,1 %. Затем брикеты поместили для размораживания в комнатные условия с температурой 24°C и относительной влажностью 40 %. Охлаждение и нагревание брикетов производили не менее трех циклов. После размораживания брикеты не изменили свою форму и не получили видимых дефектов, т.е. их хранение и транспортировка в период температур ниже 0°C или изменяющихся относительно 0°C возможна.

При исследовании брикетов со связующим СВ № 6 на водопоглощение они были уложены, не касаясь друг друга, на металлическую сетчатую подставку и помещены на 24 часа в сосуд с конденсатом комнатной температуры, таким образом, что уровень конденсата был выше на 30–40 мм. По истечению первого часа конденсат стал постепенно окрашиваться в черный цвет. После 24 ч испытания конденсат имел ярко выраженный черный цвет и брикеты разрушились, т.е. их не рекомендуется подвергать прямому воздействию воды и следует хранить и транспортировать с использованием покрытия [8].

Завершающим этапом исследований являлось изучение горения топливных брикетов из кека, которое осуществляли для брикетов с добавкой композиций СВ № 5 и № 6 в открытом пространстве (мангале), а для СВ № 6 – в бытовой печи (муфеле) [8].

В муфеле через 3 мин после внесения брикетов в горящие дрова происходило их активное горение, характеризующееся малой задержкой зажигания. В первые 3–5 мин после начала горения отмечено дымление из дымовой трубы, которое далее перешло в светло-серый оттенок. В течение получаса

прослеживались видимые пламёна, которые уменьшались до исчезновения следующие 30 минут. После прекращения видимого горения (отсутствие пламён) окислительный процесс продолжался, на что указывало значительное выделение теплоты. При горении брикеты сохраняли первоначальную форму цилиндров. Через 12 ч произведена выемка остатков брикетов из муфеля для проведения анализа на остаток несгоревшего углерода. При выемке остатки брикетов разламывались при незначительном прикосновении. Продолжительность окисления брикетов в бытовой печи была не менее 8 ч. Горение брикета происходило от внешней поверхности по направлению к центру брикета. При длительном горении брикетов потеря теплоты с уходящими дымовыми газами меньше, чем при быстром горении обычного угля в бытовой печи.

Горение брикетов составов СВ № 5 и СВ № 6 в открытом пространстве проходило в мангальных установках на открытом воздухе. Задержка зажигания к активному горению составила более 10 мин в сравнении с 3 мин для муфеля. В муфеле бытовой печи поддерживалась более высокая температура, чем при горении в мангальной установке. Горение с пламенем происходило около 45 мин, затем без пламени, но с выделением теплоты более 8 ч. Наличие высокой температуры, проявляющееся в виде красноватого оттенка, было и после 85 мин горения. Остатки брикетов после открытого горения имели начальную форму даже при незначительном сдавливании, а остатки брикетов от горения в муфеле разламывались при незначительном прикосновении [8].

Остатки после горения (золу) исследовали на недожог, изучили дисперсный состав. Остаток углерода для брикета с СВ № 6 в муфеле – 4,0%; СВ № 6 открытое горение – 4,7%; СВ № 5 открытое горение – 7,9 % [8]. Наиболее полное сгорание происходит в муфеле брикетов с СВ № 6. Незначительно, возможно в пределах погрешности, недожог имеет большую величину этого состава СВ № 6 при открытом горении.

При изучении дисперсного состава было обнаружено, что при горении в муфеле в золе от брикетов СВ № 6 имеется крупная фракция в сравнении с золой при открытом сжигании. Вероятно добавка в виде опила имеет элементы плавни Na и K, которые в процессе горения при повышенных температурах (в муфеле), образуются в друзы [8]. С другой стороны, при открытом горении получают 90 % золы размером 0–80 мкм, которая может быть востребована в строительстве при производстве полимерных бетонов.

Заключение

Изготовленные брикеты по рецептуре СВ № 1 – СВ № 4, в которые были введены в качестве связующего компонента неорганические или минеральные добавки, показали низкие характеристики по механической прочности. Введение дегидратирующих добавок к кеку не привело к желаемому результату. Наиболее выгодным и удовлетворяющим требованию по механической прочности с целью его транспортировки оказался брикет из кека с внесением древесного опила в объеме 8–14 %. Брикеты по рецептуре СВ № 6 имеют следующие характеристики: механическая прочность – более 97%; недожог после горения – не выше 4%; зольность не выше 36%; выход летучих не менее 26%; стабильность горения – устойчивое и продолжительное горение; теплота сгорания брикета соответствует теплоте сгорания кека на сухую массу, уменьшенную на 2–3 % (расчет); механическая прочность при замораживании и размораживании не изменяется; водопоглощение – почти 100%, что приводит к полному разрушению брикета.

Работа выполнена при финансовой поддержке в соответствии с дополнительным соглашением о предоставлении субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания на оказание государственных услуг (внутренний номер 075-Г3/Х4141/687/3).

Список литературы

1. Серегин А.И. Разработка технологических схем переработки угольных шламов в товарную продукцию // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2008. № 5. С. 241–244.
2. Новак В.И. Проблема кека обогатительных фабрик. Кто виноват и что делать? // Уголь. 2016. № 10. С. 70–73.
3. Антипенко Л.А. Новые подходы к созданию углеобогатительных фабрик // Уголь. 2017. № 6. С. 68–72.
4. Форум СТК: важный опыт для угольной отрасли. Бизнес-форум «Современные технологии комплексной переработки угля». 24.12.2018. [Электронный ресурс]. URL: <https://drom.online/chindustry/forum-stk-vazhnyj-opyt-dlya-ugolnoj-otrasli/> (дата обращения: 14.09.2022).
5. ИТС 9-2015 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям: Обезвреживание отходов термическим способом (сжигание отходов) / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. М.: Бюро НТД, 2015. 258 с.
6. Temnikova E.Yu., Bogomolov A.R., Lapin A.A. The use of fractionated fly ash of thermal power plants as binder for production of briquettes of coke breeze and dust. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 891(2017) 012232. URL: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/891/1/012232/meta> (дата обращения: 14.09.2022).
7. Богомолов А.Р., Черепанова Л.В., Косарев Д.М., Григорьева Е.А. Подходы к созданию топливного брикета из шламов (кека): сб. мат. IV Всерос. науч.-практ. конф. «Энергетика и энергосбережение: теория и практика» (Кемерово, 19–21 декабря 2018 г.). Кемерово, 2018. С. 111.1–111.6.
8. Темникова Е.Ю., Богомолов А.Р., Косарев Д.М. Топливные брикеты из шламов (кека) обогатительных фабрик: мат. Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Семинар Вузов по теплофизике и энергетике» (Санкт-Петербург, 21–23 октября 2019 г.). СПб: Политех-пресс, 2019. С. 378–379.
9. Чудинов Б.С. Вода в древесине. Новосибирск: Наука, 1984. 269 с.