

На правах рукописи



Попов Евгений Михайлович

**ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА МАЛОТОКСИЧНОГО СВЯЗУЮЩЕГО И
ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА НА ЕГО ОСНОВЕ БЕЗДЫМНЫХ УГОЛЬНЫХ
БРИКЕТОВ ИЗ АНТРАЦИТОВЫХ ШТЫБОВ**

Специальность 25.00.13 – «Обогащение полезных ископаемых»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова
Российской академии наук (ИПКОН РАН)

Научный руководитель: **Лавриненко Анатолий Афанасьевич**, доктор технических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией ИПКОН РАН, действительный член академии Горных наук.

Официальные оппоненты: **Петухов Василий Николаевич**, профессор, доктор технических наук, профессор кафедры металлургии и химических технологий Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова.

Козлов Вадим Анатольевич, кандидат технических наук, доцент, главный технолог ООО "Коралайна Инжиниринг".

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»).

Защита состоится 20 апреля 2021 г. в 14 часов 30 минут по адресу:
111020, Москва, Крюковский тупик, д.4, в конференц-зале Института проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН; тел./факс 8(495) 360-89-60.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять в адрес совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПКОН РАН и на сайте www.ipkonran.ru

Автореферат разослан «___» 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Матвеева Т.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Рост потребления энергии, уменьшение крупности угля при современных способах его добычи, возрастание количества штыбов и шламов при переработке и обогащении угля заставляют специалистов разрабатывать способы переработки угольной мелочи в кусковое топливо, альтернативное дефицитному сортовому углю. Одним из таких способов является брикетирование углей.

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.

Основным связующим материалом для брикетирования антрацитовой мелочи являются нефтебитумы. Дорожный, кровельный и строительный битум является доступным и сравнительно недорогим материалом. Однако эти сорта нефтебитума не в полной мере удовлетворяют требованиям брикетного производства по прочностным и спекающим свойствам. Каменноугольная смола и нефтебитум могут использоваться только для производства топливных брикетов промышленного применения. Для бытового назначения такие брикеты не подходят, поскольку при их сгорании выделяется бензопирен и другие токсичные вещества. Одной из главных причин, сдерживающей развитие углебрикетного производства в России является отсутствие безвредного, недефицитного и дешевого связующего.

В связи с этим представляется актуальной задача обоснования создания нового связующего, превосходящего нефтебитумы по технологическим, санитарно-гигиеническим и экономическим требованиям, а также технологии брикетирования антрацитовых штыбов и шламов на его основе.

Цель работы. Целью диссертационной работы является разработка комплексного полимерного гидрофобного связующего на основе модифицированных лигносульфонатов и технологии производства бездымных угольных брикетов из антрацитовых штыбов.

Идея работы – синтез гидрофобного полимерного связующего через уникальный способ внедрения гидрофобного компонента в гидрофильные модифицированные лигносульфонаты для создания прочных брикетов из антрацитовых штыбов, устойчивых к воздействию воды.

Для достижения поставленной цели решались следующие **основные задачи**:

1. поиск модификаторов для технических лигносульфонатов (ТЛС) среди различных классов неорганических и органических веществ, а также отходов

органического синтеза, изучение возможности их функциональных групп к макромолекулярным реакциям с молекулами лигносульфонатов; исследование влияние модификатора на свойства и полимолекулярный состав технических лигносульфонатов;

2. разработка гидрофобного комплексного связующего материала из модифицированных лигносульфонатов (МЛС) и раствора таллового пека в органическом растворителе (рТП), превосходящего нефтешламы по технологическим, санитарно-гигиеническим и экономическим требованиям; отработка технологических основ гидрофобизации модифицированных лигносульфонатов;

3. выявление состава угольной шихты для холодного прессования брикетов; исследование зависимостей потребительских свойств угольных брикетов от температуры и времени их тепловой обработки, а также исследование влияния на их показатели удельного давления прессования и содержания связующего в составе угольной шихты;

4. разработка технологий производства бездымных угольных брикетов из антрацитовых штыбов и гидрофобного малотоксичного комплексного связующего МЛС –рТП, а также из смеси штыба и шлама с высокой влажностью без предварительной сушки;

5. исследование теплотехнических параметров и проведение экспертной оценки потребительских свойств бездымных угольных брикетов с новым связующим материалом;

6. экологическая оценка образующихся при получении и сжигании термообработанных брикетов газов.

Научная новизна работы:

1. Теоретически и экспериментально обоснован метод выбора модификаторов технических лигносульфонатов, заключающийся в последовательном подборе аминсодержащих органических веществ, которые повышают связующую способность лигносульфонатов за счет образования сетчатого полимера и снижают гигроскопичность угольных брикетов. Обоснован выбор кубовых остатков органического синтеза капролактама в качестве модификатора;

2. Разработана методика синтеза нового комплексного полимерного связующего, представляющего собой сложное мицеллярное образование с гидрофильными функциональными группами модифицированных лигносульфонатов внутри мицеллы и гидрофобными функциональными группами таллового пека снаружи сложной молекулы, на основе которого разработана технология производства гидрофобных брикетов из антрацитовых штыбов;

3. Установлены зависимости физико-механических и технологических свойств полученных угольных брикетов от соотношения компонентов комплексного связующего,

температуры и времени отверждения брикетов, удельного давления прессования и содержания связующего в шихте;

4. Обоснован новый способ получения брикетов из влажных антрацитовых штыбов и шламов, основанный на взаимодействии гидрофильной компоненты молекулы модифицированного лигносульфоната с водной фазой таким образом, что связующее не теряет своих свойств.

Научное значение работы заключается в научно обоснованном выборе модификаторов технических лигносульфонатов и методе синтеза нового комплексного связующего из модифицированных лигносульфонатов и таллового пека в органическом растворителе.

Практическое значение работы заключается в разработке экологически безопасной технологии производства бездымных брикетов из антрацитовых штыбов, основанной на применении нового гидрофобного малотоксичного комплексного связующего.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов подтверждаются обоснованным выбором современных методов исследований и современного испытательного оборудования, обеспечивающего высокий уровень точности измерений; подтверждается соответствием теоретически разработанных решений с практически полученными результатами, сопоставимостью результатов физических и химических анализов, многократным воспроизведением экспериментов, проведенных в лабораторных и промышленных условиях.

В работе использовали следующие методы:

- исследование механической прочности брикетов на сжатие, сбрасывание, истирания, определение водопоглощения, зольности, общей серы, выхода летучих веществ, высшей и низшей теплоты сгорания, расчет их теплотехнических параметров проводили по соответствующим ГОСТИрованным методикам;

- дериватографические исследования образцов антрацитового штыба, технических лигносульфонатов и модификатора на дериватографе DiamondTG/DTA фирмы PerkinElmer (США) и дериватографе системы Ф. Паулик, И.Паулики Л. Эрдеи (Венгрия);

- инфракрасная спектроскопия образцов исходных и модифицированных ТЛС на спектрофотометре SpecordPlus;

- гель-проникающая хроматография (ГПХ) для фракционирования молекул лигносульфонатов на хроматографической колонке с гелем СефадексG-75;

- хроматографический анализ токсичных веществ, выделяющихся при термообработке и сжигании угольных брикетов по ГОСТИрованным методикам.

Личный вклад автора заключается в постановке задач исследования, проведении всей экспериментальной части, поиске компонентов для рецептуры и научном обосновании выбора состава связующего, разработке технологии для получения готового продукта. Проведен поиск литературы, связанный с каждым из компонентов новой рецептуры, выполнен анализ рынка продаж аналогичного сырья.

Положения, выносимые на защиту:

1. Действие модификатора КО ПДК на связующие свойства модифицированных лигносульфонатов и их молекулярно-массовые характеристики заключается в образовании более прочной сложной структуры лигносульфоната мицеллярного строения;

2. Последовательный синтез МЛС путем смешивания технических лигносульфонатов и КО ПДК с добавлением раствора таллового пека обеспечивает получение гидрофобного малотоксичного комплексного связующего МЛС - рТП для производства бездымных угольных брикетов;

3. Разработана технология производства бездымных угольных брикетов из антрацитовых штыбов, а также смеси штыба и шлама, которая обеспечивает возможность использования шихты с изначальной влажностью антрацита до 25 %;

4. Применение нового связующего вещества и антрацита обеспечивает получение экологически безопасных брикетов, выброс вредных веществ в атмосферу при сжигании которых не превышает ПДК в рабочей зоне.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях: XXIV международной научно-технической конференции; научные основы и практика переработки руд и технического сырья. 09-12 апреля 2019; Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке (Плаксинские чтения – 2019); 14 международная научная школа молодых ученых и специалистов; проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых, 2019; «Новые технологии, инновации, изобретения» (Анталия, 2014); «Современные наукоемкие технологии» (Испания, о. Тенерифе, 2014); «Инновации, экология и ресурсосберегающие технологии» (Ростов-на-Дону, 2014); «Приоритетные направления развития науки, технологий и техники» (Рим, 2015); «Динамика технических систем» (Ростов-на-Дону, 2015).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 научных работ, из них 6 статей в журналах, входящих в перечень ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, пяти глав, заключения, списка литературы из 132 наименований и приложений.

Объем диссертации составляет 156 страниц, включая 25 рисунков, 19 таблиц и 9 страниц приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлено обоснование актуальности работы, сформулированы цель и задачи, научная новизна, практическая значимость, методология и методы научных исследований.

В главе 1 «Состояние углебрикетного производства» представлен литературный обзор источников по современному состоянию вопроса брикетирования углей в России и за рубежом и поставлены задачи исследований. Подробно изложено значение брикетирования антрацитовых штыбов и шламов. Установлено, что брикетирование антрацитовой мелочи является сложным процессом, требующим обязательного использования связующих веществ, созданию которых и посвящены исследования в диссертационной работе. Вследствие высокой теплотворной способности антрацита в сравнении другими видами углей, представляется актуальным создание брикетного топлива из рядовых дешевых штыбов и шламов, которые трудно сжигать в обычных печах для твердого топлива.

Рассмотрены существующие связующие вещества для брикетирования углей и механизм образования брикетов на основе этих веществ и факторы, влияющие на их структуру. Проанализированы способы создания брикетного топлива.

Обоснованы задачи исследования:

1. Научное обоснование и разработка нового связующего на основе технических лигносульфонатов, которое позволило бы получить из антрацитовой мелочи экологически чистые бездымные топливные брикеты, удовлетворяющие отечественным и зарубежным стандартам на бытовое топливо.

2. Разработка технологии производства бездымных брикетов из антрацитовых штыбов на основе нового гидрофобного малотоксичного связующего, превосходящей известные аналоги по техническим, экономическим и экологическим требованиям.

В главе 2 «Объекты и методы исследования» описаны объекты и методы экспериментальных исследований.

Объектами исследований являлись:

– антрацитовые штыбы Восточного Донбасса крупностью частиц до 6 мм шахты «Обуховская», расположенной на пласте К₂ Гуково-Зверевского угленосного района

Ростовской области. Крепость пласта по шкале Протодяконова 2–3, объемный вес 1,67 т/м³;

– антрацитовые шламы Восточного Донбасса в твердой части которых, кроме органического вещества углей, содержится от 30 до 80 % минеральной части. Они также характеризуются высоким содержанием воды, что затрудняет их сбыт и использование;

– технические лигносульфонаты (ТЛС) – многотоннажные отходы, сульфитный щелок, состоящий на 50–60 % из лигнина в виде солей лигносульфоновых кислот, которые могут быть выделены в виде ценного товарного продукта;

– модификаторы ТЛС, представляют собой следующие отходы органического синтеза: кубовый остаток периодической дистилляции капролактама (КО ПДК), кубовый остаток производства γ -бутиролактона (КО γ -БЛ), кубовый остаток от ректификации N-метилпирролидона (КО МП), кубовый остаток производства 1,4-бутандиола (КО 1,4-БД), кубовый остаток от регенерации моноэтаноламина (КО МЭА), кубовый остаток производства поливинилпирролидона (КО ПВП);

– талловый пек – многотоннажный побочный продукт сульфат-целлюлозного производства, образуется от перегонки сырого таллового масла.

В работе использовали следующие методы исследования:

– ИК-спектроскопия исходных и модифицированных ТЛС на спектрофотометре «Spekord UR-751 R»;

– гель-фильтрация для определения молекулярно-массового распределения молекул лигносульфонатов с использованием аналитической колонки ($d = 10$ мм, $h = 400$ мм), фракционера SF-62, спектрофотометра типа VSU-1, гельсефадекса G-75 фирмы Pharmacia Fine Chemicals;

– дериватографические исследования образцов антрацита, исходных и модифицированных ТЛС на дериватографе Diamond TG/DTA фирмы Perkin Elmer (США) и дериватографе системы Ф. Паулик – Я. Паулик – Л. Эрдеи (Венгрия);

– исследование механической прочности брикетов на сжатие, сбрасывание, истирание; определение водопоглощения, зольности, общей серы, выхода летучих веществ, высшей и низшей теплоты сгорания, расчет теплотехнических параметров, которые проводили по соответствующим ГОСТированным методикам;

– хроматографический анализ токсичных веществ, выделяющихся при термообработке и сжигании угольных брикетов по ГОСТированным методикам;

В главе 3 "Обоснование и разработка способа получения гидрофобного малотоксичного комплексного связующего" обоснована и разработана принципиальная технологическая схема синтеза гидрофобного комплексного связующего МЛС – рТП.

Технические лигносульфонаты (ТЛС) были выбраны как дешевый доступный отход органического производства. Наличие в ТЛС большого количества функциональных групп способствует адгезии этого связующего на твердой поверхности субстрата, быстрому высыханию и тонкослойному растеканию по поверхности с образованием прочных адсорбционных связей.

На основании анализа литературных источников выявлено, что применение ТЛС для брикетирования антрацитовых штыбов сдерживается сильной нестабильностью их свойств, низкой вязкостью и плотностью, диспергирующей и связующей способностью. Поэтому были проведены исследования в целях повышения и стабилизации свойств ТЛС их модифицированием.

Основным критерием их выбора было то, что модификаторы должны вступать в реакцию полимеризации с ТЛС. Анализ литературы химии полимеров показал, что в качестве модификаторов могут быть вещества:

- вступающие в реакции катионного обмена с молекулами лигносульфонатов и переводить их в легко конденсирующуюся лигносульфовую кислоту;
- имеющие в своем составе два или три реакционных центра в виде активных функциональных групп;
- относящиеся к классу лактамов, вступающие в реакции полимеризации по этиленовым связям лигносульфонатов;
- претерпевающие внутримолекулярные превращения с образованием непредельных соединений, которые могут вступать в реакции полимеризации с молекулами лигносульфонатов.

Наибольший интерес из всех изученных модификаторов среди органических и неорганических соединений, а также отходов производств представляет кубовый остаток периодической дистилляции капролактама (КО ПДК).

КО ПДК Дзержинского ОАО «Капролактама», имеет следующий состав, %:

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

Добавление 5 % модификатора понизило вязкость лигносульфонатов почти в 3 раза (рис. 1). При добавлении следующих 5 % КО ПДК вязкость связующего ТЛС – КО ПДК плавно уменьшилась, дальнейшее же повышение количества модификатора незначительно изменило вязкость ТЛС.

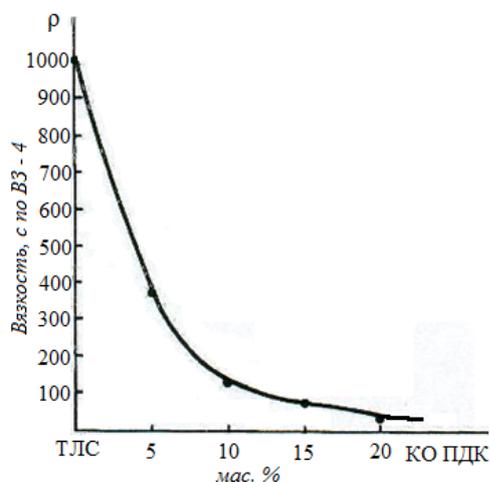
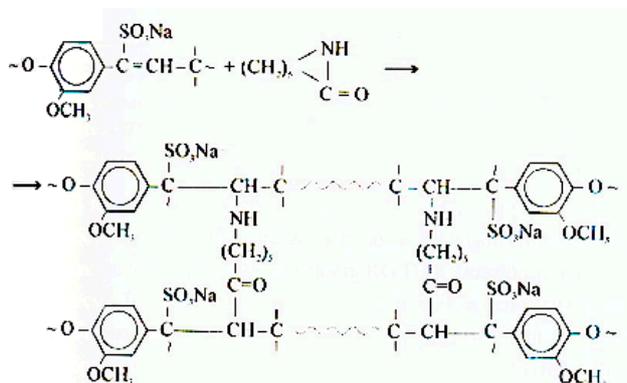
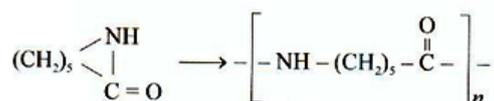


Рис. 1. Зависимость вязкости ТЛС от количества КО ПДК

Упрочнение структуры лигносульфонатов было достигнуто путём их сшивания молекулами ϵ -капролактама:



Механические свойства образовавшегося сшитого полимера зависят от числа и длины поперечных связей. Упрочнению угольных брикетов способствует также полимеризация самого ϵ -капролактама:



Было отмечено, что указанные выше реакции протекают в связующем ТЛС – КО ПДК при длительной тепловой обработке брикетов – в течение 60–120 мин.

Исследованы свойства смачивания связующего МЛС (на стеклянной пластинке, имитирующей поверхность антрацита). Чистые растворы модификатора проявляют хорошие смачивающие свойства ($\cos \theta = 0,9924$), что находится на уровне смачивающих

свойств воды ($\cos \theta = 0,995$). Растворы лигносульфонатов имеют $\cos \theta = 0,777$, что значительно ниже смачивающих свойств модификатора КО ПДК. Введение в технические лигносульфонаты даже небольших количеств КО ПДК (~ 5 %) приводит к изменению краевых углов, значение которых становится порядка $\cos \theta = 0,9659$. Таким образом, введение модификатора значительно улучшает смачивающие свойства лигносульфонатов, что приводит к более равномерному распределению связующего МЛС на поверхности частиц антрацита и способствует повышению прочностных характеристик брикетов.

Исследование полимолекулярного состава МЛС определяли введением в ТЛС модификатора КО ПДК в различных количествах от 5 до 20 % (табл. 1).

Таблица 1. Влияние количества модификатора КО ПДК на свойства модифицированных ТЛС Камского ЦБК

Образцы исходных и модифицированных ТЛС	Плотность г/см ³	Массовая доля сухих веществ, %	Массовая доля, %		Вязкость	
			Зола	РВ	условная, с, по ВЗ-1	динамическая, сП
Исходные ТЛС	1,234	47,4	8,2	3,2	243	3864
95 % ТЛС + 5 % КО ПДК	1,230	48,9	7,6	2,8	48	2381
90 % ТЛС + 10 % КО ПДК	1,226	51,5	7,4	2,7	26	210
87,5 % ТЛС + 12,5 % КО ПДК	1,222	52,1	7,0	2,8	20	154
85 % ТЛС + 15 % КО ПДК	1,220	53,1	6,8	2,6	16	132
80 % ТЛС + 20 % КО ПДК	1,215	55,0	5,8	2,6	12	98

Из табл. 1 видно, что добавка 5 % модификатора понижает условную вязкость исходных ТЛС в 5 раз. При добавлении следующих 5 % КО ПДК вязкость связующего уменьшилась еще в 1,8 раза.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) проводили методом гель-фильтрации на сефадексе G-75. Фракционирование сводится к последовательному отбору фракций лигносульфонатов, пропущенных через колонку, заполненную гелем G-75, с последующим определением содержания лигносульфонатов в каждой фракции.

Для определения концентрации лигносульфонатов во фракциях нами был использован спектрофотометрический метод. На волне 280 нм при ширине щели 0,3 мм измеряли оптическую плотность разбавленного в 10 раз раствора каждой фракции. На основании данных по фракционированию растворов лигносульфонатов в координатах

плотность – объем элюирования строили кривые гель-фильтрации, которые в первом приближении выражают молекулярно-массовые характеристики лигносульфонатов.

Сравнение доли высоко-, средне- и низкомолекулярных фракций в исследуемых образцах показывает, что внесение в концентрат ТЛС 5, 10, 12,5 мас. % КО ПДК снижает долю высокомолекулярных фракций (свыше 100000) с 11 до 5 % и несколько увеличивает долю низкомолекулярных фракций (до 10000). Дальнейшее увеличение доли модификатора КО ПДК незначительно увеличивает процент высокомолекулярных фракций.

Исследования показали, что введение модификатора в количествах от 5 до 20 мас. % лишь незначительно влияет на изменение молекулярной массы и полимолекулярный состав ТЛС. Изменение гель-хроматограмм следует отнести за счет изменения формы и гидродинамических параметров макромолекул лигносульфонатов под действием модификатора, а не за счет изменения массы макромолекул.

С целью гидрофобизации связующего МЛС разработан способ введения в него таллового пека (ТП) Котласского ЦБК, имеющего следующий состав, %

Смоляные кислоты	10–20
Неомыляемые вещества	70–90
Окисленные продукты	10–30
Жирные кислоты	Остальное

Совместить полярные лигносульфонаты с неполярным талловым пеком в обычных условиях не представляется возможным, поэтому для гидрофобизации МЛС использовали раствор ТП в органическом растворителе.

В качестве органических растворителей таллового пека применяли уайт-спирит, представляющий собой смесь жидких алифатических и ароматических углеводородов и скипидар – сложную смесь углеводородов, преимущественно терпеновых.

Изучены зависимости вязкости и плотности растворов ТП от его концентрации в уайт-спирите (УС) и скипидаре (СК) (рис. 2, 3).

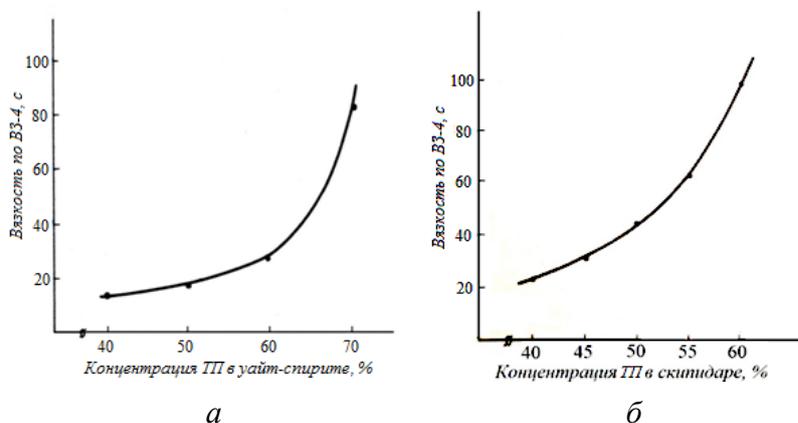
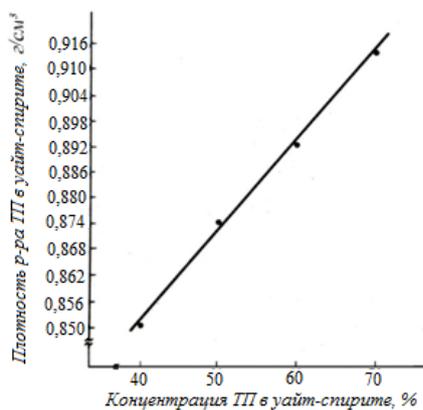
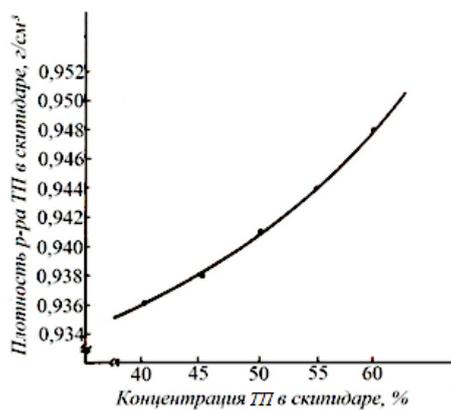


Рис. 2. Зависимость вязкости раствора ТП от его концентрации в уайт-спирите (а) и скипидаре (б)



а



б

Рис. 3. Зависимость плотности раствора ТП от его концентрации в уайт-спирите (а) и скипидаре (б)

Увеличение ТП более чем на 60 % вызывает лавинообразный рост вязкости раствора. Поэтому для гидрофобизации связующего МЛС был применен раствор таллового пека в уайт-спирите с концентрацией не более 60 мас. %.

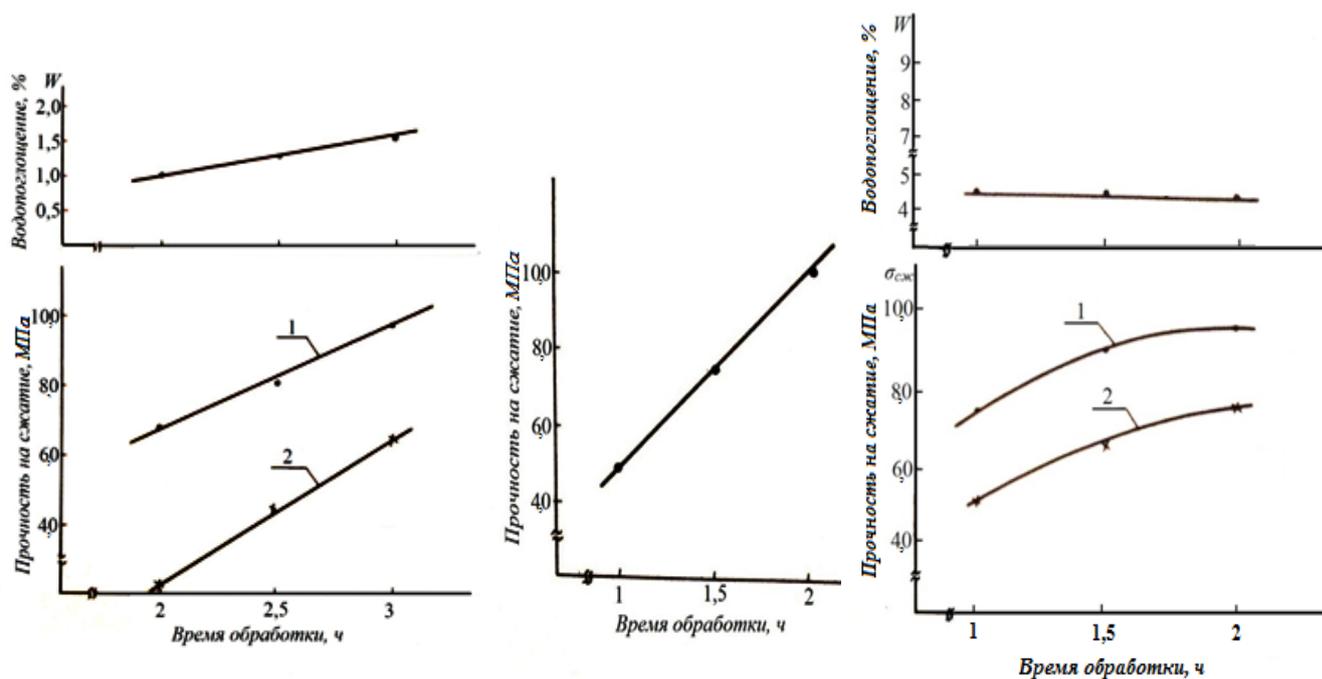
Изменение концентрации таллового пека от 40 до 50 % в скипидаре привело к изменению плотности раствора всего на 0,005 ед, в то время как плотность растворов ТП в уайт-спирите аналогичных концентраций изменяется на 0,024 ед., т. е почти в 5 раз больше. Это говорит о том, что для приготовления в производственных условиях растворов ТП в скипидаре удобнее пользоваться в качестве номограммы не кривой плотности, а кривой вязкости.

Итог к главе.

Для гидрофобизации связующего МЛС предложено использовать раствор таллового пека в уайт-спирите или скипидаре. Изучено влияние концентрации раствора ТП в составе комплексного связующего на прочность брикетов и показано, что 60 %-й раствор ТП (рТП) является оптимальным. В результате изучения прочностных свойств брикетов на основе комплексного связующего с различными соотношениями между МЛС и рТП отработан его оптимальный состав: 60 % МЛС + 40 % (60 % ТП + 40 % растворителя).

Глава 4 «Разработка технологии производства брикетов из антрацитовых штыбов и шламов» посвящена разработке технологии производства брикетов из антрацитовых штыбов и шламов.

Для оптимизации температурного и временного параметров разрабатываемой технологии была изучена зависимость прочности и водостойкости брикетов при различном времени выдержки в воде и на воздухе от времени их предварительной тепловой обработки при температуре 160, 190 и 250 °С (рис. 4). Эти ограничения температуры определялись природой и особенностями разработанного связующего.



- а
б
в
- 1 – прочность брикетов после их пребывания на воздухе в течение 24 ч;
2 – прочность брикетов после их пребывания в воде в течение 24 ч

Рис. 4. Зависимость прочности и водостойкости брикетов от времени их тепловой обработки при температуре 160 °С (а), 190 °С (б), 250 °С (в).

На основании проведенных исследований следует, что оптимальным временем термообработки стандартных образцов брикетов является 2 часа.

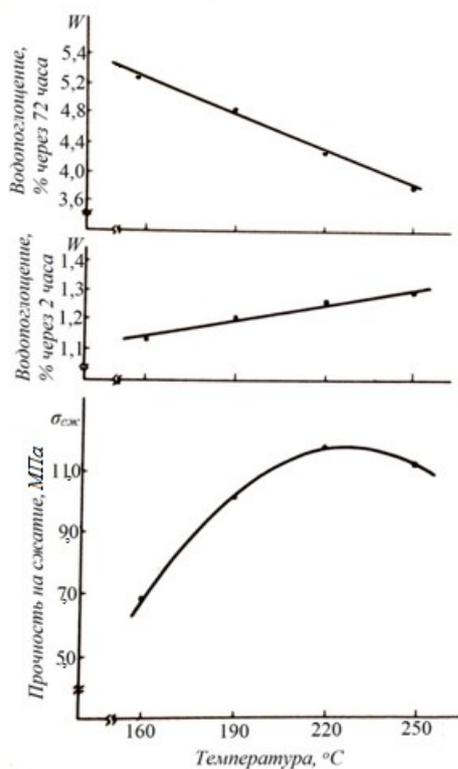
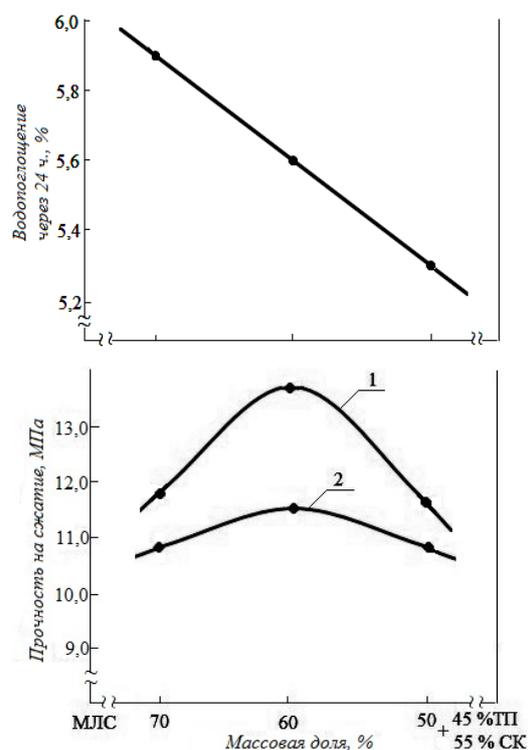


Рис. 5. Зависимость прочности и водостойкости брикетов от температуры их тепловой обработки в течение 2-х часов.

В целях оптимизации температурного режима процесса брикетирования была изучена зависимость прочности брикетов в температурном интервале от 160 до 250 °С при их тепловой обработке в течение 2-х часов (рис. 5). Как следует из рис. 5 наибольшую прочность 11,8 МПа

брикеты приобретают при температуре 220 °С. Эту температуру для разрабатываемой технологии брикетирования следует признать оптимальной. Дальнейшие исследования свойств брикетов были проведены с использованием комплексного связующего, включающего 45 %-й раствор ТП в скипидаре. На рис. 6 представлены результаты исследования влияния на свойства брикетов количества 45 %-го раствора ТП в составе комплексного связующего.



1 – прочность брикетов после их пребывания на воздухе в течение 24 ч;
 2 – прочность брикетов после их пребывания в воде в течение 2 ч

Рис. 6. Зависимость прочности и водопоглощения брикетов от соотношения между МЛС и 45 %-м раствором ТП в скипидаре

Из рис. 6 видно, что для разработанного комплексного связующего соотношение 60 % МЛС к 40 % раствора ТП является оптимальным: у брикетов достигнута наибольшая прочность – 13,7 МПа. Как видно из рис. 6 (кривая 2) брикеты после 2-х часового пребывания в воде теряют прочность всего на 11–20 %. Это свидетельствует о высокой степени водостойкости разработанного комплексного связующего.

Была проведена еще одна серия экспериментов по исследованию влияния на свойства брикетов исходного удельного давления прессования угольной шихты (рис. 7).

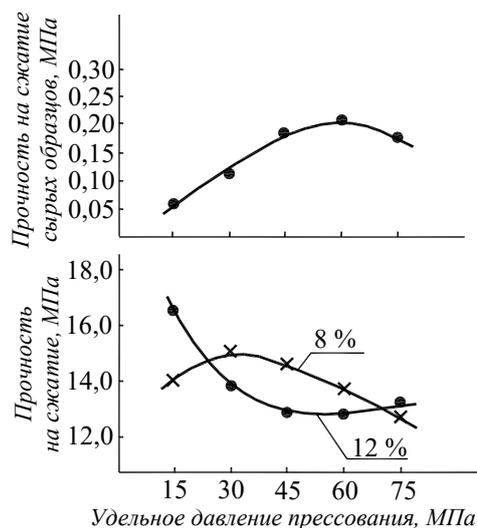


Рис. 7. Зависимость прочности сырых и отвержденных брикетов при удельном давлении прессования для 8 и 12 % комплексного связующего в составе угольной шихты.

Как видно из рис. 7, с увеличением удельного давления прессования шихты возрастает прочность сырых брикетов. Наибольшую прочность (0,2 МПа) имеет брикет, отформованный при достаточно высоком удельном давлении – 60 МПа. Кривая прочности брикетов с 8 % комплексного связующего имеет максимум, отвечающий удельному давлению прессования 30 МПа. Падение прочности отвержденных образцов-брикетов с 12 % комплексного связующего свидетельствует о том, что это количество связующего в шихте является избыточным.

В главе 5 «Исследование потребительских свойств брикетов, экологическая и экономическая оценка процесса брикетирования с новым связующим» приведены исследования потребительских свойств брикетов и экологическая оценка процесса брикетирования с новым связующим.

Экспертная оценка потребительских свойств угольных брикетов, изготовленных на основе нового комплексного связующего материала, была проведена в лабораториях технического контроля на базе РосУИК и ОАО «Шахтоуправление Обуховская». Она включала в себя:

- определение показателей качества и химического состава брикетов;
- исследования по определению теплотехнических параметров брикетов при сжигании в типовой отопительно-варочной печи.
- оценку потребительских свойств брикетов (показателей механической прочности и атмосферо-водоустойчивости) в соответствии с действующими требованиями на бытовое топливо;

Представленная для экспертной оценки партия угольных брикетов в количестве 30 кг изготавливалась при следующем технологическом режиме:

- температура тепловой обработки – 220 ± 10 °С;
- время тепловой обработки – 120 мин;
- удельное давление прессования – 45 МПа.

Содержание комплексного связующего в составе шихты от 6 до 10 %.

Результаты исследования основных показателей качества и химического состава изготовленных в лаборатории брикетов, проведенного в соответствии с действующими стандартами, представлены в табл. 4.

Таблица 4. Качественные характеристики и химический состав брикетов из антрацитового штыба на основе нового комплексного связующего

Качественные характеристики брикетов						Элементный состав брикетов, %			
Общая влага рабочего топлива, %	Зольность сухого топлива, %	Общая сера, %	Выход летучих, %	Высшая теплота сгорания, ккал/кг	Низшая теплота сгорания, ккал/кг	С	Н	N	О
3,4	16,5	0,91	6,4	7900	6183	91,7	3,33	0,9	2,9

Как видно из табл. 4 исследуемые изготовленные брикеты относятся к сравнительно малосернистому (общая сера менее 1,0 %) и среднеминерализованному угольному топливу. Брикеты характеризуются высокой теплотворной способностью в исходном состоянии, имеют низкий выход летучих веществ и незначительное содержание кислорода. Последние два обстоятельства характерны для брикетов из антрацитового штыба и практически не зависят от природы связующего.

Исследованные брикеты из антрацитового штыба шахты «Обуховская» с новым комплексным гидрофобным малотоксичным связующим материалом имели следующие средние показатели потребительских свойств:

- прочность на истирание, не менее, % 90,0
- прочность на сбрасывание, не менее, % 93,0
- прочность на сжатие, не менее, МПа 10,0
- водопоглощение, не более, % 2,5
- термоустойчивость, более, МПа 1,0

Исследование теплотехнических параметров брикетов с новым связующим материалом осуществляли путём их сжигания при 800 °С на стенде стандартной бытовой

отопительно-варочной печи. Топочное устройство этой печи было оснащено неподвижной колосниковой решеткой с размером 13 мм и предназначено для слоевого сжигания твердого топлива.

В результате проведенных исследований установлено, что брикеты из антрацитового штыба являются трудно разжигаемым видом бытового угольного топлива и для эффективного горения требует высокой температуры в объеме топочного пространства при избыточном содержании кислорода. Для эффективного использования на отечественном рынке термообработанных брикетов из антрацитового штыба необходимы новые типы бытовых печей, дающих возможность развития процесса горения до температуры порядка 1000 °С.

Исследования отходящих газов предусматривали анализ газов при термообработке и сжигании брикетов, подготовленных до одинаковой крупности и массы и в условиях, практически исключая влияние на процесс термообработки и горения меняющихся во времени внешних факторов. Исследовали сырые брикеты с расходом связующего 6, 8 и 10 %, а также термообработанные брикеты с расходом связующего 8 %. Термообработку сырых брикетов осуществляли при температуре 220 °С, сжигание термообработанных брикетов при температуре 800 °С.

Результаты анализов отходящих газов при термообработке сырых брикетов и сжигании готовых брикетов представлены в табл. 5.

Таблица 5. Состав отходящих газов при термообработке и сжигании брикетов из антрацитового штыба с новым комплексным связующим

Компонентный состав отходящих газов	Содержание отходящих газов, мг/м ³			
	при термообработке сырых брикетов, содержащих связующее, %			при сжигании готовых брикетов, содержащих связующее, %
	6	8	10	8
Ангидрид сернистый, SO ₂	1,95	2,25	2,60	2,80
Оксиды азота, NO, NO ₂	не обн.	0,10	0,04	0,01
Оксид углерода, CO	не обн.	не обн.	не обн.	0,03
Сумма бензиновых углеводородов	9,94	14,84	2,80	10,50
Формальдегид, HCOH	0,014	0,037	0,400	не обн.
Фенол, C ₆ H ₅ OH	0,019	0,100	0,380	0,013
Бензол, C ₆ H ₆	0,42	0,90	0,14	0,48
Толуол, C ₆ H ₅ CH ₃	0,24	1,60	0,20	0,40
Ксилол, C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	0,10	0,06	0,02	0,08

Как видно из табл. 5 концентрации веществ, выделяющихся при термообработке и сжигании брикетов, находятся на значительно более низком уровне, чем их ПДК в рабочей зоне.

Из полученных данных следует, что разработанное новое комплексное связующее является малотоксичным, что приводит к многократному уменьшению газовыделений токсичных веществ на всех стадиях брикетного производства.

Проведен расчет себестоимости топливных брикетов из антрацитовой смеси штыб – шлам шахты «Обуховская» со связующим МЛС.

Что Общая себестоимость 1 т брикетов составляет 2368,32 руб.

Стоимость сортового угля (антрацит орех), альтернативой которому являются брикеты, составляет 6250 руб/т.

Расчет показал, что полученные по разработанной технологии брикеты на основе связующего МЛС, дешевле сортового угля в 3 раза.

Прибыль от внедрения разработанной технологии брикетирования из антрацитового штыба на основе связующего МЛС в брикетном цехе с типовой мощностью 40000 т в год составит более 150 млн. руб.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

С применением современных методов исследования научно обоснованы выбор модификаторов технических лигносульфонатов и метод синтеза нового комплексного связующего из модифицированных лигносульфонатов и таллового пека в органическом растворителе на основе которых разработана технология производства бездымных брикетов.

1. Теоретически и экспериментально обоснован метод поиска модификаторов технических лигносульфонатов, заключающийся в обоснованном последовательном подборе аминсодержащих органических веществ, которые повышают связующую способность лигносульфонатов за счет реакций полиамидирования между аминогруппами модификаторов и фенилпропановыми структурными единицами лигносульфонатов за счет образования сетчатого полимера и исключают повышение гигроскопичности угольных брикетов. Обоснован выбор кубовых остатков органического синтеза капролактама в качестве модификатора.

2. Обоснована методика получения нового гидрофобного комплексного полимерного связующего, которая заключается в следующем. Комплексный модификатор

получается смешиванием пяти компонентов в соотношении КО 1 – 40 %, КО 2 – 20 %, КО 3 – 10 %, КО 4 – 8 %, КО 5 – 22 %. Модифицированные технические лигносульфонаты синтезируются в процессе смешивания лигносульфонатов и комплексного модификатора в соотношении 7:1, без подогрева в течение 10 мин. Гидрофобный компонент получается в результате перемешивания таллового пека в течение 20 мин. без нагрева в органическом растворителе. В качестве растворителей используются скипидар (45 % мас.) или уайт-спирит (50 % мас.). Комплексное связующее МЛС-рТП производится в процессе смешивания полученных растворов МЛС и таллового 131 пека в соотношении 60:40 % без подогрева в течение 15 мин до образования однородной гомогенной смеси.

3. На основе разработанной методики проведено сравнение эффективных модификаторов технических лигносульфонатов (ТЛС) среди отходов различных химических производств. Показано, что кубовые остатки периодической дисстиляции капролактама (КО ПДК) Дзержинского ОАО «Капролактан» обеспечивают лигносульфонатам более высокие связующие свойства, чем индивидуальные неорганические и органические вещества. Разработан метод получения комплексного модификатора, представляющего собой сложную смесь КО ПДК, который является самым эффективным среди всех изученных модификаторов ТЛС.

4. Разработано принципиально новое малотоксичное гидрофобное комплексное связующее на основе модифицированных ТЛС (связующего МЛС) и раствора таллового пека в органическом растворителе (рТП), представляющее собой сложное мицеллярное образование с гидрофильными функциональными группами МЛС внутри мицеллы и гидрофобными функциональными группами таллового пека снаружи сложной молекулы, на основе которого разработана технология производства бездымных гидрофобных брикетов из антрацитовых штыбов. Получены зависимости влияния температуры на потерю массы модификатора и связующего МЛС, а также зависимости вязкости и плотности раствора таллового пека от его концентрации в органических растворителях. Разработана технологическая схема производства гидрофобного комплексного связующего МЛС-рТП, позволяющая приготовить качественное связующее для изготовления угольных брикетов.

5. Установлены оптимальные технологические режимы производства бездымных угольных брикетов на основе комплексного связующего МЛС – рТП. Показано, что наибольшую прочность брикеты приобретают при температуре 220 °С в течение 120 мин. Установлено, что давление 30 МПа 132 может служить ориентиром для отработки оптимальных режимов прессования в производственных условиях. В зависимости от

удельного давления прессования оптимальное количество связующего в угольной шихте может быть от 8 до 10 %.

6. Разработанная принципиальная технологическая схема производства бездымных брикетов из антрацитовых штыбов на основе нового гидрофобного малотоксичного комплексного связующего в отличие от известной технологии брикетирования с нефтебитумным связующим, которая предусматривает нагрев угля до 80–90 °С и связующего до 180–200 °С, имеет следующие преимущества: – не требуется предварительная тепловая обработка связующего и антрацитового штыба; – исключаются технологические операции пропаривания и нагрева шихты в малаксерере; – брикетирование шихты осуществляется без подогрева. – связующее недефицитное, дешевое и малотоксичное

7. Изготовленные по разработанной технологии брикеты относятся к классу бездымного малосернистого топлива. Термостойкость брикетов с новым связующим материалом превышает более чем в 10 раз принятый показатель для брикетов с нефтебитумом. По показателям механической прочности и атмосферо-водоустойчивости значительно превосходят действующие в России и за рубежом нормы потребительских свойств на угольное топливо коммунально-бытового назначения.

8. Для внутренних коммунальных нужд шахт впервые разработана технология производства брикетов из рядовых влажных антрацитовых штыбов и шламов без предварительной их сушки. Эта принципиальная новизна изменяет технологию брикетирования за счет исключения из технологической схемы дорогостоящего, экологически вредного процесса сушки и резко снижает капиталовложения при проектировании и строительстве углебрикетной фабрики.

9. Проведена экологическая оценка разработанной технологии брикетирования антрацитовых штыбов с новым связующим материалом. Показано, что содержание токсичных веществ в отходящих газах при термической обработке сырых брикетов, а также при сжигании готовых брикетов у потребителей не превышает предельно-допустимых концентраций в рабочей зоне. Разработанная технология производства бездымных угольных брикетов из антрацитовых штыбов на основе малотоксичного связующего МЛС – рТП является экологически безопасной и превосходит известные технологии брикетирования антрацитовых штыбов по техническим и экономическим требованиям.

10. Технология получения гидрофильных бездымных угольных брикетов на основе связующего МЛС-рТП внедрена для собственных нужд на ОФ шахты «Обуховская» и на производстве брикетов компании ООО «Атаман».

11. Проведен экономический расчет разработанных технологий брикетирования антрацитовых штыбов и шламов в сравнении с сортовым углем марки антрацит орех. Прибыль от внедрения в брикетном цехе с типовой мощностью 40 000 т в год составит более 150 млн. т.: – для технологии брикетирования из антрацитового штыба на основе комплексного связующего МЛС – рТП около 80 млн. руб; – для технологии брикетирования из смеси штыб – шлам на основе связующего МЛС более 150 млн. руб.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Лавриненко А.А. Разработка комплексного полимерного связующего для брикетирования антрацитовых штыбов и шламов [Текст] / А.А. Лавриненко, Е.М. Попов // Обогащение руд. – 2019. – № 4.
2. Евстифеев, Е.Н. Разработка нового связующего для производства бездымных брикетов из антрацитовых штыбов [Текст] / Е.Н. Евстифеев, А.С. Кужаров, Е.М. Попов // Уголь. – 2014. – № 4. – С. 68–70.
3. Евстифеев, Е.Н. Гидрофобное связующее на основе малотоксичных технических лигносульфонатов для брикетирования антрацитовых штыбов [Текст] / Е.Н. Евстифеев, Е.М. Попов // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 12. – Ч. 4. – С. 696–700.
4. Попов, Е.М. Исследование свойств бездымных антрацитовых брикетов, полученных при различных соотношениях штыба и шлама [Текст] / Е.М. Попов // Безопасность труда в промышленности. – 2015. – № 1. – С. 52–54
5. Попов, Е.М. Исследование влияния соотношения штыбов / шламов в составе антрацитовых брикетов на их свойства [Текст] / Е.М. Попов // Маркшейдерский вестник. – 2015. – № 1. – С. 18–20.
6. Евстифеев, Е.Н. Токсикологические исследования модифицированных лигносульфонатов, используемых в качестве связующего для приготовления антрацитовых брикетов [Текст] / Е.Н. Евстифеев, Е.М. Попов // Безопасность труда в промышленности. – 2015. – № 12. – С. 66–68.
7. Евстифеев, Е.Н. Экологическая оценка отходящих газов при получении и сжигании термообработанных брикетов из антрацитового штыба и комплексного связующего из отходов ЦБК [Текст] // Международный журнал экспериментального образования. – 2014. – № 8. – С. 112–114
8. Евстифеев, Е.Н. Исследование потребительских свойств брикетов из антрацитовых штыбов и нового комплексного связующего / Е.Н. Евстифеев, Е.М. Попов // Международный журнал экспериментального образования. – 2014. – № 8. – С. 116–118.

9. Евстифеев, Е.Н. Переработка антрацитовых шламов и штыбов в топливные брикеты [Текст] / Е.Н. Евстифеев, Е.М. Попов, Г.И. Рассохин // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 10. – С. 118-120.
10. Попов, Е.М. Разработка технологии брикетирования влажных антрацитовых штыбов и шлама на основе модифицированных технических лигносульфонатов [Текст] / Е.Н. Евстифеев, А.С. Кужаров, Д.А. Колузаков // XI Международный научно-технический форум «Инновации, экология и ресурсосберегающие технологии». – 2014. – с. 16
11. Евстифеев, Е.Н. Разработка малотоксичного гидрофобного материала из отходов ЦБК для брикетирования углей [Текст] / Е.Н. Евстифеев, Е.М. Попов // XI Международный научно-технический форум «Инновации, экология и ресурсосберегающие технологии». – 2014. – с. 24.
12. Евстифеев, Е.Н. Исследование возможности использования влажных штыбов и шламов в брикетном производстве [Текст] / Е.Н. Евстифеев, Е.М. Попов // Сборник: Инновации, технологии, наука. Международная научно-практическая конференция. – 2016. – С.42-45.
13. Лавриненко А.А. Исследование полимолекулярного состава технических лигносульфонатов в качестве связующих для брикетирования угольной мелочи [Текст] / А.А. Лавриненко, Е.М. Попов // Материалы XXIV международной научно-технической конференции; научные основы и практика переработки руд и технического сырья. – 09-12 апреля. – 2019.
14. Лавриненко А.А. Обоснование экологичности применения антрацитовых штыбов для производства топливных брикетов [Текст] / А.А. Лавриненко, Е.М. Попов // Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке (Плаксинские чтения – 2019): Материалы Международного совещания. – Иркутск, 9-14 сентября. – 2019.
15. Попов Е.М. Брикетирование мелких классов антрацитов с использованием модифицированного лигносульфоната в качестве связующего [Текст] / Е.М. Попов, А.А. Лавриненко // 14 международная научная школа молодых ученых и специалистов; проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых. – 29 октября, Москва. – 2019.
16. Попов Е.М. Брикетирование антрацитовых штыбов с использованием комплексного связующего из модифицированных лигносульфонатов и раствора таллового пека в уайт-спирите // Международный журнал экспериментального образования. – 2015. – №3-4
17. Попов Е.М. Гидрофобизированные модифицированные лигносульфонаты для брикетного производства [Текст] / Е.М. Попов, Е.Н. Евстифеев // Сборник: Динамика технических систем. Сборник трудов XII международной научно-технической конференции. – 2016. – С 97-101