М.С. Никишанин, П.К. Сеначин

Рассмотрены вопросы выбора связующих материалов и разработки эффективного способа производства углеродосодержащих брикетов для химической промышленности, металлургии и газогенераторных установок. Приведены результаты технических испытаний брикетов и исследований их теплофизических характеристик.

The article regards the problems of choice of the binding materials and elaboration of the efficient mode of carbon-bearing briquettes production for chemical industry, metallurgy and gas-generator plants. It provides the results oh the briquettes technical tests ant the researches of the thermal and physical characteristics.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время энергетика, химическая и металлургическая отрасли промышленности испытывают необходимость в брикетированном сырье, топливных и легирующих компонентах для проведения технологического процесса агрегатов и реакторов на уровне, обеспечивающем высокие параметры, качество и рентабельность выпускаемой продукции.

Несмотря на большое разнообразие связующих веществ, в последнее время ощущается дефицит доступных, экологически безопасных и сравнительно дешевых связующих материалов, обеспечивающих создание брикетов для перечисленных отраслей, обладающих необходимыми технологическими требованиями.

Целью настоящей работы является выбор приемлемых связующих материалов, разработка недорогого и эффективного способа производства углеродосодержащих брикетов, исследование их теплофизических характеристик и возможности применения в газогенераторных технологиях.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эти исследования частично отражены в публикациях [1-3]. В нашей совместной работе с В.М. Динельтом, В.И. Ливенцом, А.В. Сафоновым (Сибирский государственный индустриальный университет) и В.М. Страховым (Кузнецкий филиал Всероссийского углехимического института, г.Новокузнецк) были исследованы такие связующие вещества как лигносульфонат и жид-

кое стекло. В экспериментах использовались различные материалы — коксовая мелочь, антрацит, буроугольный полукокс и пыль УСТК в различной пропорции при широком диапазоне фракционного состава и рабочих давлений. Исследовались также смеси с железорудной (Fe_2O_3) или кремнеземистой (SiO_2) составляющими.

К положительным моментам данных исследований следует отнести высокую ударную механическую прочность получаемых брикетов, а также термостойкость при сгорании. Расход связующих веществ при этом составлял от 8 до 20%. Для получения удовлетворительной водостойкости брикетов был экспериментально установлен технологический режим термообработки в температурном диапазоне 570-650 К при общем времени воздействия от полутора до трёх часов. Вместе с тем необходимо отметить, что данные связующие повышают зольность и содержание серы, что ограничивает область применения получаемых брикетов.

Совместно с В.П. Базуевым, И.В. Румежак и другими (ООО «Строительная лаборатория» и «Дорсерттест» ГУ НИИ строительных материалов при ТГАСУ, г. Томск) была разработана установка для приготовления битумной эмульсии как на жидких, так и на вязких битумах различной концентрации. Получаемая битумная эмульсия успешно использовалась в технологии изготовления коксовых брикетов. При этом в качестве эмульгатора в отличие от дорожной эмульсии, использовался лигносульфонат, что позволило уменьшить стоимость эмульсии и увеличить

механическую прочность получаемых брикетов. Содержание битумной эмульсии в смеси составляла 8-14 %, термообработка производилась при температуре 550-590 К. Время термообработки составляло 30-120 минут.

К положительным моментам данного связующего вещества следует отнести хорошую механическую прочность (5,0-9,5 МПа), высокую термическую и водостойкость, а также весьма низкую зольность, что приводило к снижению общей зольности брикетов.

Результатом стало повышение температуры чугуна при сжигании брикетов в вагранках Барнаульского завода «Трансмаш», Новокузнецкого завода «Универсал» и других предприятий на 15-20 К. Брикеты производились на предприятии ООО «Тальменка-Холдинг-ЖБИ» (Алтайский край).

К недостаткам технологии относится необходимость разогрева битума до плавления при приготовлении эмульсии, добавление соляной кислоты и эмульгаторов, а также достаточно высокую стоимость битумов, производимых на нефтеперерабатывающих предприятиях только в летний период. Также, высокое содержание летучих веществ, требует более длительной термообработки брикетов. Все это обуславливает сложность производства брикетов.

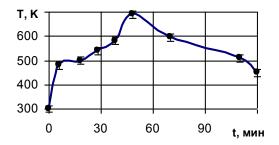


Рисунок 1 – Температурно-временной режим обработки брикетов в термической печи

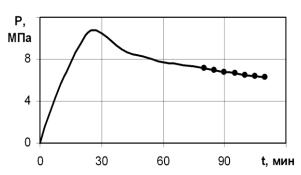


Рисунок 2 – Зависимость прочности брикетов от температуры и времени воздействия: точками отмечены режимы термообработки, обеспечивающие приемлемую термовлагостойкость брикетов

В результате дальнейших исследований, удалось выбрать оптимальное связующее вещество – мелассу. Меласса является отходом сахарного производства и в своём составе содержит 58-60% сахарозы. Зольность составляет 9-10%, что меньше чем в коксовой мелочи. В настоящее время основными способами утилизации мелассы в России являются использование в сельском хозяйстве на корм скоту, а также в спиртовой и дрожжевой промышленности. Проведённый анализ свидетельствует о громадных объёмах производства мелассы (до 5% от массы переработанной свеклы), её широкой доступности и приемлемой цене.

При использовании мелассы в качестве связующего вещества нет необходимости в предварительном высокотемпературном разогреве, нет выделений вредных веществ, нет проблем с дозированием или транспортированием.

В процессе промышленного производства коксовых брикетов на предприятии ООО «НПК Технология» Алтайского края изготовленные путем холодного прессования брикеты подвергались термообработке (рисунок 1). Контроль температурного режима осуществлялся хромель-копелевыми термопарами в количестве 8 штук, расположенными на всем протяжении печи по пути следования вагонеток с сырыми брикетами.

При проведении исследований установлено, что при содержании мелассы 10-20% от брикетируемой массы получаются механически прочные, водостойкие и термостойкие брикеты (рисунок 2). Резкий, неприятный запах отдельных партий продукции удалось устранить подбором температурновременного режима.

При плавке чугуна в вагранках обычно используется фракция кокса +60 и более (характерный размер в мм). Поэтому размер изготавливаемых брикетов для чугунолитейного производства достигал фракции +60, +100. Брикеты для ферросплавного производства и газогенераторных установок изготавливались меньшего размера, а именно в виде таблеток размером 15х28 и 15х18 мм.

На рисунках 3 и 4 приведены варианты брикетов на связующем веществе меласса для чугунолитейного и ферросплавного производства и газогенераторных установок. На рисунке 5 приведен один из оптимальных вариантов укладки брикетов на вагонетку для термообработки. В разработанном варианте укладки брикета-сырца получены достаточные условия для прохождения теплоносителя при оптимальной теплоотдаче и максимальной загрузке печи.

В качестве вариантов изготовления брикетов с комбинированными связующими на основе мелассы нами рассматривались некоторые инградиенты. Опыты показали, что добавки к мелассе в количестве 5-20 % от ее массы нефтебитумных эмульсий, отработанного моторного масла и других не ухудшает свойств получаемых брикетов.



Рисунок 3 – Брикеты для чугунолитейного производства (связующее вещество меласса)

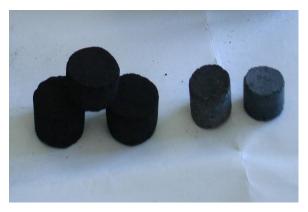


Рисунок 4 — Брикеты для ферросплавного производства и газогенераторных установок (связующее вещество меласса)

Рассмотренные варианты других связующих веществ – каменноугольной смолы, цемента, бентонита и прочих неперспективны из-за экологической опасности, зольности, высокой стоимости и по другим причинам.



Рисунок 5 – Вариант оптимальной укладки брикетов на вагонетку для термообработки

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БРИКЕТОВ

Исследование характеристик получаемых брикетов (прочности, водостойкости, зольности, содержания серы, выхода летучих и других) в собственной лаборатории и других организациях показали их высокие технические параметры, что подтверждается актами испытаний и сертификатами.

В таблице 1 приведены сравнительные теплофизические и механические характеристики и показатели брикетов на различных связующих веществах.

Из таблицы видно, что рассмотренные варианты использования различных связую-

щих веществ (лигносульфонат, битумная эмульсия и меласса) характеризуются близкими характеристиками и показателями. Однако меласса имеет самое низкое содержание серы, равное 0,36 %, поэтому, с учетом ее приемлемой цены, она является более предпочтительной в ряде областей использования брикетов, например при производстве силового газа в газогенераторных установках (для газопоршневых машин и электроагрегатов).

При проведении исследований процессов газификации топливных брикетов необходимо знать их теплофизические характеристики – теплоемкость, коэффициенты температуропроводности и теплопроводности и другие.

В таблице 2 приведены оценочные теплофизические характеристики и показатели

топливных брикетов, полученных на связующем веществе меласса. Эти характеристики определялись нами экспериментально или на основе численных расчетов по известным методикам. Например, температуропроводность брикетов на связующем веществе меласса определялась экспериментально «методом регулярного режима» (нагрева или охлаждения) [4-7]. Эксперименты проводились следующим образом.

В брикет, представляющий собой таблетку цилиндрической формы (рисунок 4), при изготовлении впрессовывалась хромелькопелевая дифференциальная термопара вдоль оси цилиндра, один из спаев которой выходил наружу, а второй оказывался в геометрическом центре образца.

Таблица 1 – Хараі	ктеристики брикето	в. полученных на	различных связу	/юших вешествах
racinqui napai	KI OPIIOIIMII OPIIMOIO	D, HOSH, HOLLIDIX HA	pacific indix obito	TOMIN DOMOGRAM

Vanautanuatuuu u pavaaata su	05	Значения показателей			
Характеристики и показатели	Обозначение	Лигносульфонат	Битумная эмульсия	Меласса	
Влага общая, %	₩ ^f t	1,1	1,3	1,1	
Влага аналитическая	W ^a	0,5	0,7	0,45	
Зольность, %	A^{d}	13,8	12	13,5	
Выход летучих веществ, %	V ^{dat}	3,8	4,3	3,85	
Высшая теплота сгорания, МДж/кг	Q _s ^{dat}	32,6	33,9	32,8	
Низшая теплота сгорания, МДж/кг	Q_i^r	26,1	27,5	26,4	
Общая сера, %	S ^d t	0,9	0,55	0,36	
Прочность на сбрасывание (ГОСТ 9521-74), %	-	99,5	99,6	99,4	
Прочность на сжатипе, МПа	-	8,6	8,1	7,8	
Термическая стойкость (ГОСТ 7714-75), %	-	98	98	97	

Таблица 2 – Некоторые теплофизические характеристики брикетов на связующем меласса

	Обо-	Величина (среднее значение)				
Показатель	значе- ние	Бурый уголь	Каменный уголь	Антра- цит	Полу- кокс	Кокс
Плотность, кг/м ³	ρ	1100	1200	1300	1000	950
Теплоемкость, Дж/(кг·К)	С	1350	1250	1150	1100	1000
Коэффициент температуро- проводности, м ² /с	K ·10 ⁸	8,0	10,6	15,3	13,6	12,6
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	λ	0,12	0,16	0,23	0,15	0,12

Далее образец помещался в термостат с водой, нагретой до температуры кипения, причем ось цилиндра была ориентирована вертикально, и измерялась зависимость ЭДС дифференциальной термопары от времени.

В этих условиях, перепад температуры между окружающей средой (жидкостью) и

геометрическим центром образца по прошествии некоторого достаточно большого промежутка времени $\tau \geq \tau_1$ есть функция [7]

$$\theta = T_c - T = U \exp(-m\tau), \qquad (1)$$

определяемая решением уравнения теплопроводности

$$\partial \theta / \partial \tau = \kappa \nabla^2 \theta . \tag{2}$$

Здесь $\kappa = \lambda/(c\rho)$ – коэффициент температуропроводности, T_c – температура кипения жидкости, m темп регулярного нагрева.

Поскольку из формулы (1) следует

$$ln \theta = ln U - m\tau,$$
(3)

то, с учетом графика экспериментальной зависимости логарифма перепада температуры от времени (рисунок 6)

$$\ln \theta = f_{_{\mathfrak{I}KCn}}(\tau) , \qquad (4)$$

для моментов времени $au \geq au_1$ можно записать эмпирическую формулу

$$\ln \theta = \ln \theta_1 - m(\tau - \tau_1). \tag{5}$$

Коэффициент m в формуле (5) легко находится из графика (4) на рисунке 6 по экспериментальным данным в любых двух точках на линейном участке этой зависимости

$$m = -\frac{\partial \ln \theta}{\partial \tau} = -\frac{\ln \theta_2 - \ln \theta_1}{\tau_2 - \tau_1} \,. \tag{6}$$

Здесь точка 1 соответствует точке М рисунка (например, границе линейной области), а точка 2 есть достаточно удаленная во времени точка.

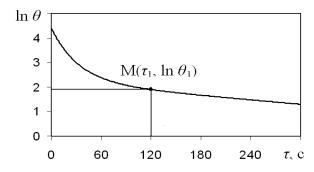


Рисунок 6 — Пример экспериментальной зависимости логарифма перепада температуры в образце от времени (метод «регулярного режима»)

Теперь находим искомый коэффициент температуропроводности a по формуле [7]

$$\kappa = Km$$
, (7

где коэффициент формы K цилиндрического образца определяется его геометрией

$$K = \left[\frac{5,783}{r^2} + \left(\frac{\pi}{h} \right)^2 \right]^{-1}.$$
 (8)

Для определения коэффициента теплопроводности λ необходимо знать плотность образца [8], определяемую с помощью аналитических весов и измерения геометриче-

ских размеров, и его теплоемкость. Последняя величина может быть приближенно оценена по результатам описанного выше эксперимента следующим образом.

Количество тепла, полученного образцом за время τ_m (где $\tau_m \to \infty$) на основании закона Фурье, с использованием графика (4) на рисунке 6, может быть записано как

$$Q_{m} = \alpha S \int_{0}^{\infty} \theta d\tau = \alpha S \left(\int_{0}^{\tau_{1}} \theta d\tau + \int_{\tau_{1}}^{\infty} \theta d\tau \right) = \alpha S \left(\int_{0}^{\tau_{1}} \exp(\ln \theta) d\tau + \int_{\tau}^{\infty} \exp(\ln \theta) d\tau \right).$$
(9)

Вычисляя в (9) второй интеграл по формуле (5), получим

$$I_2 = \int_{\tau_1}^{\infty} \exp(\ln \theta_1 - m(\tau - \tau_1)) d\tau = \theta_1/m.$$
 (10)

Для вычисления первого интеграла в (9) аппроксимируем логарифм его подынтегральной функции параболической формулой

$$\ln \theta = C + B\tau / \tau_1 + A(\tau / \tau_1)^2.$$
 (11)

В формуле (11) коэффициент C определим из экспериментальных данных (4) для момента времени au=0 , то есть

$$C = f_{\Re cn}(0) = \ln \theta_0,$$

а коэффициенты B и A найдем из условий сшивания функций (11) и (5) в точке M (рисунок 6), то есть потребуем равенства функций и их производных

$$\ln \theta \Big|_{\tau=\tau_1} = \ln \theta_1 = \ln \theta_0 + B + A$$
,

$$d\ln\theta/d\tau\big|_{\tau=\tau_1}=(B+2A)/\tau_1=-m.$$

Решение этих уравнений дает явный вид функции (11), а именно

$$\ln \theta = \ln \theta_0 + Bt + At^2,$$

$$B = m\tau_1 - 2\ln(\theta_0/\theta_1),$$

$$A = \ln(\theta_0/\theta_1) - m\tau_1,$$
(12)

где обозначено: $t = \tau/\tau_1$.

С учетом (12) запишем первый интеграл в формуле (9) и вычислим его путем разложения в степенной ряд [9]

$$I_1 = \int_0^{\tau_1} \exp(\ln \theta) d\tau =$$

$$\theta_0 \tau_1 \int_0^1 \exp(\ln(At^2 + Bt) dt) =$$
(13)

$$\frac{\theta_0 \tau_1}{\sqrt{A}} \exp(\frac{B^2}{4A}) \int_{B/(2\sqrt{A})}^{\sqrt{A} + B/(2\sqrt{A})} \exp(x^2) dx =$$

$$\frac{\theta_0 \tau_1}{\sqrt{A}} \exp(\frac{B^2}{4A}) \left[x + \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{10} + \frac{x^7}{42} + \frac{x^9}{216} + \frac{x^{11}}{1320} + \frac{x^{11}}{$$

$$\frac{x^{13}}{9360} + \frac{x^{15}}{75600} + \frac{x^{17}}{685440} + \frac{x^{19}}{6894720} + \frac{x^{21}}{76204800} + \frac{x^{23}}{918086400} + \left\| \int_{B/(2\sqrt{A})}^{\sqrt{A} + B/(2\sqrt{A})} .$$

С другой стороны все это тепло затрачено на нагрев образца

$$Q_m = \rho V c(T_c - T_0) = \rho V c \theta_0, \quad (14)$$

где T_{0} - начальная температура образца (окружающей среды), T_{c} - температура кипения.

Приравнивая выражения (9) и (14), с учетом (10), (13) и геометрических соотношений

$$S = 2\pi r(r+h)$$
, $V = \pi r^2 h$,

получим оценочную формулу для удельной теплоемкости исследуемого образца

$$c = \frac{2\alpha}{\rho} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{h} \right) \left[\frac{I_1}{\theta_0} + \frac{1}{m} \right]. \tag{15}$$

В формуле (15) все параметры нам известны, за исключением коэффициента теплоотдачи α , который может быть определен расчетным путем, например [10, 11]

$$\alpha = \text{Nu}(\lambda_{sc}/h), \qquad (16)$$

$$\text{Nu} = 0.8 \left[\text{Gr} \cdot \text{Pr} / \left(1 + (1/\sqrt{\text{Pr}})^2 \right) \right]^{1/4}, \qquad Gr = g\beta h^3 \Delta T / v_{sc}^2, \qquad Pr = v_{sc} / \kappa_{sc}.$$

Теперь, вычислив по (15) удельную теплоемкость c, можно найти (приближенно оценить) коэффициент теплопроводности образца (брикета) по формуле

$$\lambda = \kappa c \rho$$
. (17)

В таблице 2 приведены некоторые результаты исследований теплофизических характеристик углеродосодержащих брикетов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БРИКЕТОВ В ГАЗОГЕНЕРАТОРАХ

На предприятии ООО СКБ «ПроЭнерго-Маш» (г.Барнаул) при участии авторов был построен газогенераторный стенд для экспериментальных исследований процессов генерации воздушного газа при атмосферном давлении в плотном слое по схеме обращенного процесса (рисунок 6).

Газогенераторы обращенного процесса получили широкое распространение на автомобильном транспорте в первой половине XX-го века. Генераторный газ обращенного процесса характеризуется невысокой кало-310

рийностью (4,2-5,0 МДж/нм³) и довольно низким содержанием смол. Последнее обстоятельство в условиях ужесточающихся требований к окружающей среде является определяющим для его применения в качестве топлива в двигателях внутреннего сгорания, в том числе в газопоршневых электроагрегатах и миниТЭЦ.

КПД газификации в газогенераторах обращенного процесса ниже на 5-8 % в сравнении с КПД газогенераторов прямого процесса и составляет 65 до 75 %, а с учетом смолы до 85 %. Газогенераторы с разложением смол в отличие от обычных газогенераторов работают под разрежением, то есть являются всасывающими газогенераторами; газ отсасывается вентилятором. Эти газогенераторы нашли применение преимущественно в установках силового газа. Для промышленно-энергетического использования эти газогенераторы применяются ограниченно.

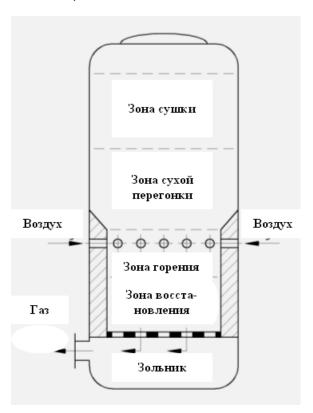


Рисунок 7 – Принципиальная схема экспериментального стенда (реактора газификатора)

Принцип работы газогенератора состоит в следующем. Топливо подается сверху через бункер (на рисунке не показан) и сначала проходит стадии сушки и сухой перегонки в соответствующих зонах.

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1-2 2009

Воздух через фурмы, расположенные по периметру шахты, поступает в среднюю часть реактора. В плоскости подвода воздуха топливо сгорает, образуя зону горения. В результате энергичного выделения тепла при горении топлива температура в этой зоне доходит до 1500-1700 К и происходит нагревание слоя топлива, расположенного выше.

Над зоной горения расположены зоны сухой перегонки и сушки топлива. Вследствие разряжения, создаваемого вентилятором отсоса газа в шахте газогенератора, продукты, полученные в зонах сушки и сухой перегонки, последовательно проходят зону горения и расположенную под ней зону восстановления.

В активной зоне под действием высоких температур и контакта кислорода воздуха с раскаленным углеродом топлива происходит сложный процесс сгорания, крекинга и газификации, в результате чего получается газ, свободный от смолистых веществ.

С целью исследования возможностей использования брикетов в газогенераторных установках были проведены исследования на экспериментальном стенде (рисунок 7). В экспериментах газифицировалось брикетированное топливо в виде таблеток размером 15х28 и 15х18 мм (рисунок 4) как в чистом виде, так и в различной пропорции с сортированным бурым углем Канско-Ачинского бассейна фракции 15-30 мм.

выводы

- 1. Из рассмотренных связующих веществ для использования в производстве углеродосодержащих брикетов наиболее перспективным и экономически целесообразным является меласса побочный продукт сахарного производства. Исследованное и предлагаемое к промышленному внедрению связующее вещество меласса, является экологически безопасным, доступным и технологически приемлемым.
- 2. Освоена технология производства углеродосодержащих брикетов на связующем веществе меласса, в результате которой получаются брикеты, удовлетворяющие комбинированным требованиям по прочности и термовлагостойкости.
- 3. Проведены исследования механических и термовлагостойких свойств углеродосодержащих брикетов на основе различных углей и коксов.

- 4. Разработан метод оценки теплофизических характеристик брикетов и проведены их предварительные исследования.
- 5. Проведены испытания возможностей работы газогенераторных установок обращенного процесса с использованием углеродосодержащих брикетов, показавшие их пригодность для этих технологий.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Никишанин, М. С. Разработка технологии и комплекса подготовки коксовых брикетов / М.С. Никишанин, Е.М. Пузырев, К.С. Афанасьев // Энергетические, экологические и технологические проблемы экономики (ЭЭТП-2007) / Матер. Всерос. научно-практ. конф. с междунар. участием.- Алт. гос. техн. ун-т им. И.И.Ползунова, г.Барнаул, 17-20 октября 2007г. Барнаул: ОАО «Алтайский Дом печати», 2007. С. 116-117.
- 2. Никишанин, М. С. О возможности использования безобжиговых брикетов на основе коксовой мелочи в литейном производстве / М.С. Никишанин, Е.Г. Григоркин, В.М. Динельт, В.И. Ливенец // Известия вузов. Черная металлургия. 2008. № 2. С. 67-68.
- 3. Динельт, В. М. Брикетирование отходов углей и кокса для получения специальных видов топлива / В.М. Динельт, В.И. Ливенец, М.С. Никишанин, В.М. Страхов // Управление отходами основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе: Сборник докл. II Междунар. научно-практ. конф. Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2008. С. 80-83.
- 4. Кондратьев, Г. М. Регулярный тепловой режим / А.Г.Кондратьев. М.: Гостехиздат, 1953. 254 с.
- 5. Лыков, А. В. Теория теплопроводности / А.В. Лыков. М.: Высшая школа, 1967. 599 с.
- 6. Шашков, А. Г. Методы определения теплопроводности и температуропроводности / А.Г. Шашков, Г.М. Волохов, Т.Н. Абраменко. – М.: Энергия, 1973. – 335 с.
- 7. Теплотехнический справочник / Под общ. ред. В.Н. Юренева и П.Д. Лебедева. Т. 2. М.: Энергия, 1976. 896 с.
- 8. Тепло- и массообмен. Теплотехнический эксперимент: Справочник / Под общ. ред. В.А. Григорьева и В.М. Зорина. М.: Энергоиздат, 1982. 512 с.
- 9. Прудников, А. П. Интегралы и ряды. Элементарные функции / А.П. Прудников, Ю.А. Брычков, С.И. Маричев. М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1981. 800 с.
- 10. Уонг, X. Основные формулы и данные по теплообмену для инженеров: Пер. с англ. / Справочник. М.: Атомиздат, 1979. 216 с.
- 11. Кутателадзе, С. С. Теплопередача и гидродинамическое сопротивление: Справочное пособие. М.: Энергоатомиздат, 1990. 367 с