

УДК 662.7:662.8

ПРИМЕНЕНИЕ КРИОГЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ ИЗ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

© 2023 г. М. С. Фуфаева^{1,*}, В. Н. Манжай^{1,**}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

*e-mail: maria81@ipc.tsc.ru

**e-mail: mang@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 05.12.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Описаны способы получения топливных брикетов с различными мелкодисперсными наполнителями природного и промышленного происхождения, которые способны к реакциям окисления (горения). Установлено, что после проведения цикла замораживания—оттаивания водных растворов поливинилового спирта образуются упругие полимерные тела, в которые предварительно внесены мелкодисперсные наполнители углеводородной природы. Получены образцы топливных брикетов для попутной утилизации отходов промышленного производства, обладающие теплотворной способностью от 14.2 до 28.8 МДж/кг и пределом прочности на сжатие от 2.14 до 2.9 МПа.

Ключевые слова: кокс, уголь, поливиниловый спирт, криогель, модуль упругости, топливные брикеты

DOI: 10.31857/S0023117723020032, EDN: BEUMIB

Даже при максимально рациональной производственной деятельности кроме кондиционной продукции обязательно появляются и отходы, которые в дальнейшем могут быть использованы для получения полезных материалов. Существует несколько основных способов утилизации отходов: переработка, сжигание и захоронение. Например, для получения брикетов твердых топлив следует утилизировать мелкодисперсные отходы добывающей и обрабатывающей промышленности [1–3], которые обладают химическими свойствами восстановителей (дисперсные частицы угля и кокса, сливы отработанного масла и органические отходы растительного происхождения).

Цель работы — разработка способов формирования прочных топливных брикетов из мелкодисперсных промышленных углеродсодержащих отходов и исследование их физико-механических и теплофизических свойств.

Для формирования из сыпучих мелкодисперсных материалов сплошных объемных изделий используют различные связующие компоненты растительного происхождения: мелассу и лигносульфонат [4, 5], а также применяют и синтетический поливиниловый спирт [6]. Макромолекулы поливинилового спирта (ПВС) содержат гидрофильные гидроксильные и гидрофобные ацетатные группы, которые проявляют хорошую адгезию к поверхностям различной физико-химической природы (углеродные и углеводородные материалы, целлюлоза и т.д.). Водные растворы этого полимера обладают хорошими клеящими свойствами [7]. Адгезия макромолекул ПВС увеличивается по мере снижения степени их гидролиза [8]. Но формируемые под давлением брикеты из мелкодисперсных частиц не обладают достаточной влажостойкостью и поэтому при сод

ержании в цепи ПВС более 10% остаточных ацетатных групп полимер растворяется в воде [9]. Следовательно, не рекомендуется использовать в качестве связующего вещества ПВС со степенью гидролиза меньше 99%.

Другой способ формирования прочных топливных брикетов основан на получении их в виде наполненных криогелей. Известно [10], что замораживание водных растворов образцов поливинилового спирта, содержащих в структуре своих полимерных цепей не более 2 мас. % остаточных ацетатных групп, выдерживание ледяных образцов в кристаллическом состоянии при отрицательной температуре (ниже 0°C) на протяжении нескольких часов и последующее их оттаивание в области положительных температур (выше 0°C) приводит к образованию упругих (каучукоподобных) криогелей (рис. 1), т.е. наблюдается переход двухкомпонентных растворов из жидкого агрегатного состояния в твердообразное состояние

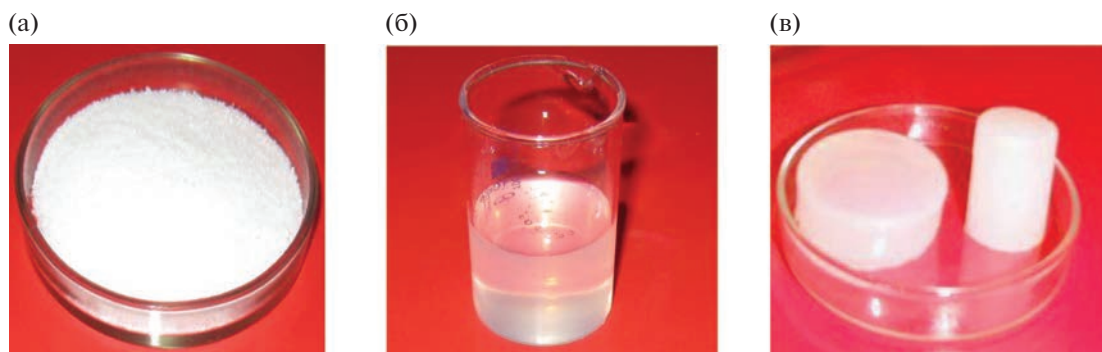


Рис. 1. Формирование двухкомпонентного криогеля из гомогенного раствора поливинилового спирта: дисперсный порошок ПВС (а); водный раствор ПВС (б); криогели после цикла замораживания – оттаивания (в).

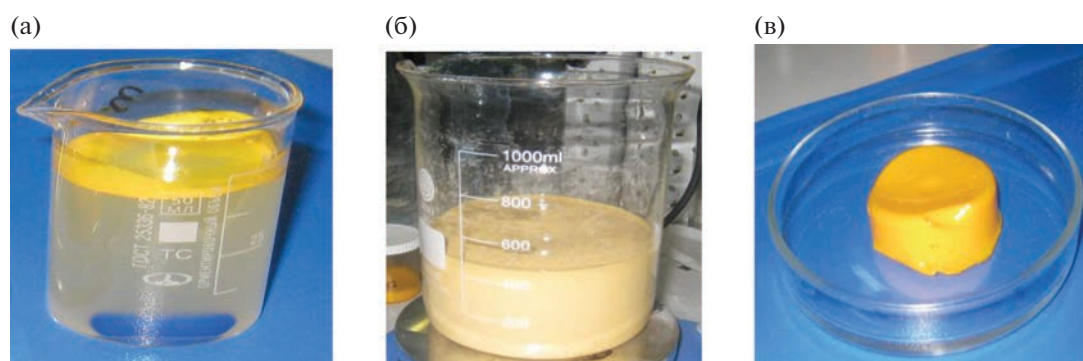


Рис. 2. Формирование трехкомпонентного криогеля: двухфазная система, состоящая из водного раствора полимера и минерального масла (а); прямая эмульсия минерального масла в водном растворе поливинилового спирта (б); эластичный криогель, содержащий воду, полимер и минеральное масло (в).

без использования “сшивающих” химических реагентов. Поэтому получение новых композиционных материалов из истинных растворов поливинилового спирта в воде, а также формирование криогелей из суспензий, эмульсий и пен, дисперсионной средой которых является водный раствор ПВС, нашло практическое применение при формировании твердых гетерофазных изделий заданной формы [11–14].

Для приготовления серии исходных гомогенных водных растворов в интервале концентраций от 50 до 100 кг/м³ использовали образец ПВС с молекулярной массой $M = 150 \times 10^3$, которую экспериментально определили методом капиллярной вискозиметрии (капиллярный вискозиметр ВПЖ-2). Для формирования образцов двухкомпонентных криогелей водные растворы ПВС заливали в металлические ячейки цилиндрической формы, замораживали и выдерживали в течение 24 ч при температуре минус 20°C, а затем размораживали при комнатной температуре плюс 20°C. Получали упругие (каучукоподобные) криогели (рис. 1).

Для приготовления двухфазных систем в водный раствор ПВС, концентрация которого 50 кг/м³, дополнительно вводили различные количества трансформаторного или индустриального масла. Для стабилизации эмульсии в водный раствор полимера предварительно добавляли 1 мас. % водорастворимого поверхностно-активного вещества АФ₉₋₁₂. После тщательного диспергирования смеси на магнитной мешалке получали прямые эмульсии с фиксированной концентрацией полимера (50 кг/м³) в дисперсионной среде и заданным содержанием мельчайших капель масла 100, 200 и 300 кг/м³ в дисперсной фазе. Затем проводили цикл замораживания – оттаивания устойчивых эмульсий и получали упругие (каучукоподобные) образцы (рис. 2).

Для формирования наполненных гетерофазных криогелей в двухкомпонентные водные растворы ПВС, концентрация которого 50 кг/м³ с целью получения суспензии вносили мелкие фрагменты растительного происхождения, а также некondиционные мелкие частицы угля или кокса, предварительно смоченные отработанным минеральным маслом, подлежащим утилизации.

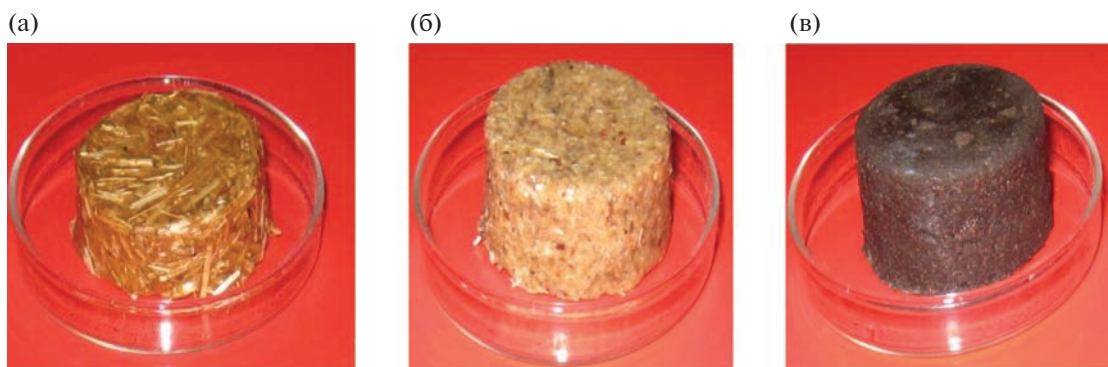


Рис. 3. Гетерофазные криогели с разными наполнителями: солома (а); опилки (б); торф (в).

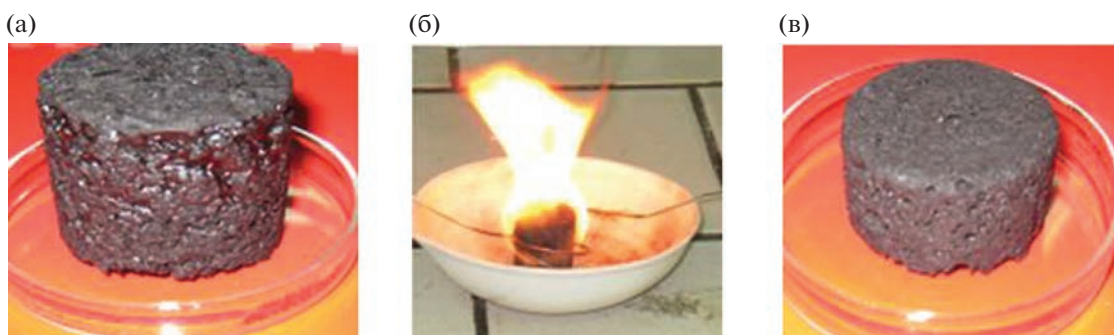


Рис. 4. Топливные брикеты: сухой брикет с мелкодисперсным углем (а); горение сухого брикета с наполнителем (б); сухой брикет с мелкодисперсным коксом (в).

После проведения цикла замораживания — оттаивания суспензий формировали наполненные криогели (рис. 3, 4).

Желательно, чтобы объемная доля твердых частиц угля или кокса в суспензии составляла не менее 70% всего объема дисперсной системы (максимально плотная упаковка), а дисперсионная среда (водный раствор ПВС) находилась только в пустотах между частицами. В результате криообработки такой системы получают упругие (жесткие) образцы заданной формы. После удаления из них воды (сушки) можно сформировать топливные брикеты, которые интенсивно горят (рис. 4) [15].

Горению подвергали и сухие образцы, полученные из других обезвоженных криогелей (рис. 1–3), в состав которых входят наполнители: солома, опилки, торф. Время сушки образцов зависит от температуры окружающей среды и составляет от нескольких суток до нескольких часов [16]. В работе обезвоживание проводили при температуре + 20°C в течение 5 сут. Температура сушки не должна превышать температуру плавления криогелей, которая составляет 70°C. Другие физико-механические и теплофизические характеристики образцов криогелей, представленные в

табл. 1 и 2, получены различными методами исследования в лабораторных условиях.

Методом ротационной вискозиметрии на приборе “Реотест. 2” были проведены реологические исследования исходных двухкомпонентных растворов ПВС различных концентраций (50–100 кг/м³) при разных скоростях сдвига (1–400 с^{–1}) в интервале температур от 20 до 60°C. Установлено, что полимерные растворы и масляные эмульсии на их основе являются типичными неньютоновскими жидкостями, вязкость которых в зависимости от условий проведения экспериментов меняется от 10 до 1000 мПа·с в диапазоне концентраций 50–100 кг/м³ и интервале температур от 20 до 60°C. Присутствие мелкодисперсной фазы (твердые частицы или капли масла) в дисперсионной среде (водный раствор ПВС) увеличивают вязкость суспензии/эмульсии.

После измерения гравиметрическим методом насыпной плотности мелких сыпучих материалов (солома ~0.20 г/м³, опилки ~0.30 г/м³, кокс ~0.65 г/м³ и уголь ~0.75 г/м³) их пропитывали снизу вверх так, чтобы между частицами вещества (объемная доля дисперсной фазы $\psi \sim 0.7$) находился полимерный раствор (объемная доля дисперсионной среды $\psi \sim 0.3$). После пропитки

Таблица 1. Механические и теплофизические свойства сырых криогелей

Составы криогелей, содержащих различные добавки, мас. %		Свойства криогелей	
		модуль упругости E , кПа	температура плавления $T_{пл}$, °C
Вода		—	0
ПВС	10	65	70
Вода	90		
ПВС	5	11	70
Вода	95		
ПВС	5	74	70
Солома	10		
Вода	85		
ПВС	5	108	70
Опилки	20		
Вода	75		
ПВС	5	152	70
Торф	30		
Вода	65		
ПВС	5	117	66
Масло	30		
Вода	65		
ПВС	5	430	70
Кокс	50		
Вода	45		
ПВС	5	520	70
Кокс	70		
Вода	25		
ПВС	5	560	70
Уголь	70		
Вода	25		

проводили цикл замораживания — оттаивания суспензии по описанной выше методике и получали наполненные криогели.

Из соображений экономии структурообразующего компонента (ПВС) для приготовления эмульсий и суспензий и последующего формирования из них полимерных матриц криогелей в дальнейших экспериментах использовали водные растворы полимера с минимальной концентрацией (50 кг/м^3).

На лабораторной установке (рис. 5), в которой реализуется деформация сжатия образцов, сформированным криогелям цилиндрической формы с высотой ($H = 30 \times 10^{-3} \text{ м}$) и диаметром ($20 \times 10^{-3} \text{ м}$)

быстро задавали деформацию ($\varepsilon = \Delta h/H$) и измеряли упругое напряжение (σ_0), мгновенно возникающее в материале. Затем по известной формуле Гука $E_0 = \sigma_0/\varepsilon$ рассчитывали мгновенные модули упругости криогелей (E_0) и строили графики их зависимости от различных параметров: деформации, концентрации, числа циклов замораживания — оттаивания [16] и т.д. Введение мелкодисперсных добавок в структуру криогеля приводит к увеличению модуля упругости криогелей. Экспериментально измеренные значения модулей упругости криогелей (табл. 1) в дальнейшем использовались для получения новых изделий с заданными свойствами.

Температуру плавления ($T_{пл}$, °C) криогелей различного состава измеряли на приборе *STUART Metling Point Apparatus SMP 30*, а также параллельно определяли и методом “падающего шарика”, описанном в работе [17]. Для этого образец криогеля помещали в ампулу, на дне которой находился шарик из нержавеющей стали. Стеклоампулу с криогелем запаивали и в перевернутом состоянии ставили в сушильный шкаф при начальной температуре 50°C . Затем увеличивали температуру с шагом в 1°C и при каждой температуре образцы выдерживали не менее 15 мин. За точку плавления принимали температуру, при которой шарик, проходя через слой плавящегося геля, падал на дно сосуда. Результаты измерений представлены в табл. 1.

Образцы криогелей сушили при температуре 50°C до постоянной массы (полного испарения воды). Измеряли предел прочности (R , МПа) топливных брикетов при осевом сжатии на универсальной испытательной машине *Devotrans GP* при постоянной скорости движения сжимающей пластины 0.1 мм/с . Погрешность определения максимальной нагрузки, выдерживаемой матери-

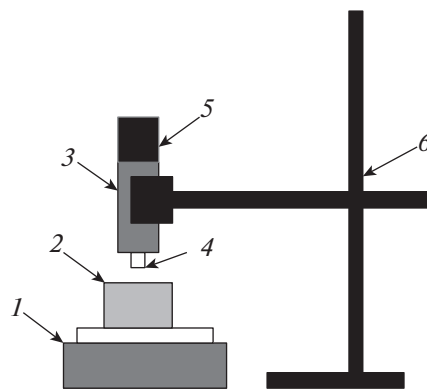


Рис. 5. Установка для измерения модуля упругости, сконструированная на основе реологической модели Максвелла: чашка весов (1); образец криогеля (2); микрометр (3); штук микрометра (4); головка микрометра (5); штатива с лапкой (6).

Таблица 2. Физико-механические и теплотворные свойства сухих брикетов

Состав исходных композиций для получения криогелей, мас. %	Состав сухих брикетов, мас. %	Предел прочности на сжатие R , МПа	Теплотворная способность Q , МДж/кг
ПВС	100	—	27.0
Кокс	100	—	29.3
ПВС	10	16.7	28.5
Кокс	50	83.3	
Вода	40	0	
ПВС	5	9.0	28.7
Кокс	50	91.0	
Вода	45	0	
ПВС	5	6.7	28.8
Кокс	70	93.3	
Вода	25	0	
ПВС	5	8.3	29.8
Кокс	50	83.4	
Минеральное масло	5	8.3	
Вода	40	0	
ПВС	5	6.7	28.0
Уголь	70	93.3	
Вода	25	0	
ПВС	5	20.0	15.3
Опилки	20	80.0	
Вода	75	0	
ПВС	5	14.3	14.2
Торф	30	85.7	
Вода	65	0	

алом, составляет 1%. Полученные результаты представлены в табл. 2. Влагостойкость брикетов, сформированных при их криоструктурировании с водным раствором ПВС, исследовали при комнатной температуре и установили, что при нахождении в воде в течение нескольких суток они не разрушаются [9].

Для определения теплотворной способности компонентов (Q , МДж/кг) брикетов использовали термический анализ, который проводили на синхронном термоанализаторе *STA 449 C Jpiter* фирмы *Netzsch*. Установили также, что брикеты, наполненные мелкодисперсным коксом, имеют зольность около 10% [15].

В табл. 2 представлены составы и физико-механические и теплотворные свойства сухих брикетов, величина которых свидетельствует о возможности их транспортировки и применения в промышленных и бытовых целях.

Проведенные исследования и полученные результаты свидетельствуют о том, что криогели могут служить полимерной матрицей для структурирования дисперсных материалов органического происхождения. Высушенные изделия, полученные из криоструктураторов, наполненных мелкими частицами горючего вещества, которые обладают свойствами химических восстановителей, способных к реакциям окисления, имеют высокую теплотворную способность и могут быть использованы в качестве топливных брикетов. Также установлено, что введение твердых ингредиентов в структуру криогеля приводит к значительному увеличению модуля упругости криогелей и предела прочности сухих изделий, что делает возможным транспортирование этих твердых топлив в виде брикетов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. М.: Стройиздат, 1990. 352 с.
2. Асминин В.Ф., Зарцына С.С., Бельчинская Л.И. // Экология и промышленность России. 2004. № 11. С. 18.
3. Тугов А.Н. // Теплоэнергетика. 2013. № 9. С. 1.
4. Попов С.Н., Буренина О.Н., Николаева Л.А., Соловьев Т.М. // ХТТ. 2018. № 4. С. 69. [Solid Fuel Chemistry, 2018, vol. 52, no. 4, p. 275. <https://doi.org/10.3103/S0361521918040092> <https://doi.org/10.1134/S0023117718040096>
5. Головичев А.И., Никишанин М.С., Мегера В.С., Жарков С.В. Способ получения топливных брикетов. Пат. 2298028 РФ // Б.И. 2007. № 12. С. 7.
6. Станкевич С.И., Дружинина Т.В., Харченко И.М., Кряжев Ю.Г. // ХТТ. 2007. № 1. С. 51. [Solid Fuel Chemistry, 2007, vol. 41, no. 1, p. 45. <https://doi.org/10.3103/S0361521907010107>
7. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979. 144 с.
8. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.: АН СССР, 1960. Т. 2. 868 с.
9. Фуфаева М.С., Алтунина Л.К., Манжай В.Н., Буяков А.С. // ХТТ. 2021. № 3. С. 24. [Solid Fuel Chemistry, 2021, vol. 55, no. 3, p. 154. <https://doi.org/10.3103/S036152192103006X> <https://doi.org/10.31857/S0023117721030063>

10. Лозинский В.И. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 7. С. 641.
11. Алтунина Л.К., Манжай В.Н., Фуфаева М.С. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 10. С. 1689.
12. Манжай В.Н., Фуфаева М.С., Болгару К.А., Регер А.А. // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 6. С. 716. [Russian Journal of Applied Chemistry, 2021, vol. 94, no. 6, p. 731. <https://doi.org/10.1134/S1070427221060057>]
<https://doi.org/10.31857/S0044461821060050>
13. Манжай В.Н., Фуфаева М.С. // Химия и технология топлив и масел. 2015. № 5. С. 40.
14. Манжай В.Н., Фуфаева М.С. // Коллоидный журн. 2014. Т. 76. № 4. С. 495.
15. Манжай В.Н., Фуфаева М.С., Егорова Л.А. // ХТТ. 2013. № 1. С. 44. [Solid Fuel Chemistry, 2013. V. 43, no. 1, p. 43. <https://doi.org/10.3103/S0361521913010060>]
16. Фуфаева М.С., Фисенко Д.В., Манжай В.Н., Бондалетов В.Г., Алтунина Л.К. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2019. Т. 12. № 2. С. 166. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0116>
17. Подорожко Е.А., Воронцова Т.В., Лозинский В.И. // Коллоидный журн. 2012. Т. 74. № 1. С. 115.