

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Кузбасский государственный технический
университет имени Т.Ф. Горбачева»**

На правах рукописи

БОГОЛЮБОВА ИРИНА ВЛАДИМИРОВНА

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СОВМЕСТНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ НЕКОНДИЦИОННЫХ УГОЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И
ОБЕЗВОЖЕННОГО ИЗБЫТОЧНОГО АКТИВНОГО ИЛА**

2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
А.Г. Ушаков

Кемерово – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ НАУЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ВОПРОСА УТИЛИЗАЦИИ УГОЛЬНЫХ ОТХОДОВ	11
1.1 Использование обезвоженного избыточного активного ила для гранулирования угольных отходов	12
1.2 Способы переработки гранулированного топлива	17
1.2.1 Влияние температуры	20
1.2.2 Влияние скорости нагрева топлива	29
1.2.3 Природа топлива	31
1.2.4 Влияние давления	34
1.2.5 Применение продуктов, полученных в процессе пиролиза.	35
1.3 Газификация твёрдого топлива	36
1.4 Сравнительная характеристика переработки твердого топлива	38
1.5 Постановка задач исследований	40
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ	41
2.1 Формование топливных гранул	41
2.2 Определение механической прочности при истирании	43
2.3 Процесс термической переработки методом пиролиза	44
2.4 Проведение физико–химических исследований	45
2.5 Определение технических характеристик твердого углеродистого остатка после процесса пиролиза	47
2.5.1 Определение насыпной плотности	47
2.5.2 Определение сорбционной активности углеродистого остатка по йоду	47
2.5.3 Адсорбционная активность по метиленовому синему	48
2.5.4 Определение сорбционной ёмкости по бензолу и толуолу	48
2.6 Построение математической модели	49
2.6.1 Расчёт ортогонального центрально–композиционного плана второго порядка	49
2.6.2 Расчёт оценок коэффициентов регрессионного уравнения	51
2.6.3 Исследование свойств квадратичной регрессионной модели	51
2.6.4 Проверка адекватности модели	52
2.6.5 Перевод уравнения регрессии в натуральную форму	53
2.7 Статистическая обработка экспериментальных данных	54
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	56
3.1 Характеристики сырья	56
3.2 Формование топливных гранул	63
3.3 Определение механической прочности при истирании	68
3.4 Исследование процесса пиролиза угольных отходов и ОИАИ	70
3.5. Процесс пиролиза топливных гранул с разным количеством связующего вещества	72
3.6 Теплотехнические характеристики сырья	82
3.7 Материальный баланс процесса пиролиза топливных гранул	83
3.8 Углеродный остаток, смола	83

3.9 Построение математической модели	88
3.10 Автоматизация полученной математической модели.....	100
3.11 Обсуждение результатов экспериментальных исследований	105
ГЛАВА 4. ПРОМЫШЛЕННО–ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА	106
4.1 Описание технологической схемы совместной термической переработки некондиционных угольных материалов и обезвоженного избыточного активного ила	106
4.2 Тепловой расчёт технологической линии переработки топливных гранул	108
4.2.1 Расчет тепловых затрат установки термической переработки углей	109
4.2.2 Анализ энергозатрат в процессе формирования и сушки топливных гранул	111
4.2.3 Потери тепла с дымовыми газами	112
4.2.4 Оценка выделения энергии пиролизного газа	114
4.3 Выводы по главе 4.....	115
ГЛАВА 5. ОСНОВНЫЕ ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ	118
РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	121
ПЕРЕЧЕНЬ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	123
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИСТОЧНИКОВ	124
ПРИЛОЖЕНИЕ А	141
Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 202365118.....	141
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	142
Фрагмент исходного кода программы обработки данных трёхфакторного эксперимента и расчёта математической модели процесса пиролиза углеродсодержащих веществ	142
ПРИЛОЖЕНИЕ В	146
Определение погрешности измерений	146

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В рамках технологического процесса биохимической очистки сточных вод ежегодно образуется около 123 млн м³ ила влажностью 98 % [35, с.5]. Учитывая, что илы, образующиеся практически во всех крупных и средних городах, загрязнены тяжёлыми металлами, проблема утилизации отходов в таких количествах по экобезопасной технологии приобретает первостепенное значение. В России как удобрение используется 1–6 %, перерабатывается не более 3 %, основная масса ила хранится в илонакопителях или на свалках промстоков [35, с.6]. За рубежом в качестве удобрения используется в среднем 32,4 % осадка сточных вод. Так, в Люксембурге их используется 90 %, в Германии – 30 %, а в Бельгии – 10 % [35, с.6].

На сооружениях крупных городов России с населением более миллиона человек количество осадка может колебаться от 6000 до 10000 м³ в сутки. Утилизация такого количества «сырого» осадка представляет достаточно сложную технологическую и экологическую проблему [35].

Рассматриваемые технологии обработки осадков сточных вод направлены в основном на максимальное уменьшение их объёмов для более удобного транспортирования и утилизации [35].

При этом содержание органического углерода в ИАИ может достигать более 60 %, что свидетельствует о его высоком энергетическом потенциале с возможностью получения топлива для использования в котельных и топках промышленного назначения.

Использование ресурсов биомассы, являющейся эффективным возобновляемым источником энергии, для создания топливных гранул на основе угольной пыли представляется перспективным решением ввиду большого разнообразия потенциального сырья, а именно:

1) избыточный активный ил, образующийся на городских станциях очистки сточных вод, подвергаемый процессу обезвоживания;

2) мелкодисперсные некондиционные материалы, образующиеся в технологическом процессе предприятий переработки угля.

Термическая переработка формованной смеси угольных отходов и обезвоженного избыточного активного ила (ОИАИ) приводит к получению ценного газообразного топлива (CH_4 , H_2). Несмотря на проводимую большую исследовательскую работу в данном направлении, многие сложнокомпозиционные отходы ещё недостаточно глубоко изучены и для них не разработаны технологические решения по использованию энергетического потенциала газообразных продуктов процесса пиролиза.

При этом становится возможным изучение физико–химических свойств производственных побочных продуктов и промышленных отходов, разработка новых путей их утилизации, выдача рекомендаций по выделению основного вещества, а также компонентов для их последующего вторичного применения.

Степень разработанности темы

Значительный вклад в развитие научных основ процессов термической переработки твердых углеродсодержащих веществ с получением пиролизного газа внесли следующие ученые: Н.С. Грязнов, П.С. Маковецкий, В.Г. Липович, Г.Н. Макаров, Г.Д. Харлампович, С.Д. Федосеев, С.Д. Чернышов, С.Г. Аронов, Н.Н. Богданов, З.Р. Исмагилов, Ю.Я. Филоненко, А.А. Кауфман, Е.И. Казаков, А.А. Агроскин. В результате их исследований сформулированы общие представления о химизме и практике применения пиролиза углеродистых тел, но конкретные процессы, в частности, связанные с одновременной утилизацией отходов мелкодисперсных материалов и ОИАИ, требуют изучения и рекомендаций по ее технологии.

Цель работы заключается в разработке технологии совместной термической переработки обезвоженного избыточного активного ила (ОИАИ) и некондиционных угольных материалов.

На основании поставленной цели сформулированы следующие **задачи исследования:**

1. Обосновать использование ОИАИ в качестве связующего вещества для

получения топливных гранул, подвергаемых термической переработке;

2. Определить наилучшие технологические параметры процесса пиролиза топливных гранул смеси ОИАИ / некондиционные углеродсодержащие материалы, позволяющие получить наибольший тепловой эффект;

3. Определить температурные границы процесса пиролиза топливных гранул, включающих ОИАИ в качестве связующего вещества;

4. Получить математическое описание влияния основных действующих факторов процесса термической переработки топливных гранул на основе ОИАИ на содержание смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ об.% в пиролизном газе.

Объект исследования:

– отходы предприятий переработки угля, в частности мелкодисперсная угольная пыль;

– органические отходы, в частности ОИАИ городских станций очистки воды.

Предмет исследования:

– закономерности влияния состава топливных гранул на содержание $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ об.% в пиролизном газе;

– закономерности влияния основных факторов процесса пиролиза топливных гранул на содержание $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ об.% в пиролизном газе.

Научная новизна работы:

1. Впервые показано, что использование обезвоженного избыточного активного ила в качестве связующего вещества (от 20 до 40) мас.% совместно с некондиционными углеродсодержащими продуктами позволяет получить топливные гранулы с достаточными эксплуатационными характеристиками, пригодные к термической переработке методом пиролиза.

2. Впервые показано и научно обосновано, что верхней температурной границей процесса пиролиза гранул, включающих ОИАИ в качестве связующего вещества, является 600 °С, после чего изменение массы не превышает (5–7) мас.%.

3. Впервые определены наилучшие технологические параметры процесса пиролиза топливных гранул смеси ОИАИ / некондиционные углеродсодержащие материалы, позволяющие получить наибольший тепловой эффект сгорания

продуктов пиролиза: границы массовых долей компонентов топливных гранул, температурный интервал и длительность проведения процесса пиролиза.

4. Впервые представлено математическое описание влияния основных действующих факторов процесса термической переработки топливных гранул на основе ОИАИ на содержание смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ об.% в пиролизном газе.

Теоретическая значимость:

Теоретическая значимость работы состоит в научном обосновании разработанной технологии, которая позволяет перерабатывать некондиционные углеродсодержащие материалы и ОИАИ с получением пиролизного газа с высокой теплотворной способностью.

На основании изучения взаимодействия компонентов представлено обоснование влияния количества ОИАИ в топливных гранулах на их прочность и состав выделяемого газа.

Предложено математическое описание влияния основных действующих факторов процесса термической переработки топливных гранул.

Практическая значимость:

Проведенные исследования показали, что технология переработки отходов может найти применение на предприятиях, где образуются некондиционные углеродсодержащие материалы, а также ОИАИ, что будет способствовать решению проблемы утилизации отходов.

Получаемые топливные гранулы, подвергаемые пиролизу с получением газовой смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2$, могут быть рекомендованы в качестве альтернативного источника топлива для предприятий в технологических процессах использования пиролизных печей.

Опыт переработки топливных гранул, состоящих из некондиционных углеродсодержащих материалов и ОИАИ, может быть использован на предприятиях – источниках образования данного сырья и реализующих технологии по его переработке с получением высококалорийного газа.

Разработанный программно–алгоритмический комплекс (Свидетельство о регистрации программы RU 2023615118 от 10.03.2023 г.) может быть использован

на предприятиях реального сектора экономики, специализирующихся на схожих термических процессах для прогнозирования содержания и состава смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ в пиролизном газе.

Методология и методы исследования

Методологической основой кандидатской диссертации является системный подход к разработке и оптимизации технологии совместной переработки некондиционных угольных материалов и обезвоженного избыточного активного ила.

В работе использованы экспериментальные и теоретические методы исследований исходного сырья и полученных продуктов, которые включают гранулометрический, а также химический и физико-химический анализ: термогравиметрический, хроматографический, калориметрический, атомно-абсорбционный.

В работе использовалось оборудование Кузбасского государственного технического университета имени Т. Ф. Горбачева.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Содержание ОИАИ в качестве связующего вещества не менее 20 мас.% и не более 40 мас.% в смеси с некондиционными углеродсодержащими материалами делает возможным формирование топливных гранул, подвергаемых термической переработке с получением высококалорийного пиролизного газа.

2. Верхней температурной границей процесса пиролиза топливных гранул на основе ОИАИ и некондиционных углеродсодержащих материалов является 600 °С, что подтверждается данными термогравиметрического анализа.

3. Впервые определены основные граничные характеристики процесса термической переработки топливных гранул состава ОИАИ: некондиционные углеродсодержащие материалы (массовые доли компонентов топливных гранул, длительность и температурные границы переработки их методом пиролиза), при которых возможно получение пиролизного газа с наибольшим тепловым эффектом.

4. Математическое описание влияния основных действующих факторов термической переработки некондиционных углеродсодержащих материалов и ОИАИ на содержание в пиролизном газе $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ позволяет адекватно оценить реальный выход этих компонентов в пиролизном газе.

Соответствие диссертационной работы паспорту научной специальности

Результаты, выносимые на защиту, относятся к пункту 8 (разработка новых процессов переработки органических и минеральных веществ твердых горючих ископаемых с целью получения продуктов топливного и нетопливного назначения) паспорта научной специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Обоснованность и достоверность научных результатов обеспечена

научно и методически обоснованной постановкой задач по выбору стадийности переработки угольных отходов, хорошей воспроизводимостью экспериментов при идентичных начальных условиях; использованием статистических методов обработки экспериментальных данных.

Точность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается достоверностью полученных данных, определяется и обосновывается комплексным подходом к получению и анализу результатов, согласованностью экспериментальных данных, полученных с помощью различных методов анализа.

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач исследований, выборе объектов и методов исследований, систематизации и интерпретации полученных результатов, формулировании научных положений и выводов, разработке математической модели.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях, в том числе на: Всероссийской научно-практической конференции «Теоретические и практические аспекты функциональной экологии» (г. Пущино, 2016 г.); I Международном научном форуме молодых ученых «Наука будущего – наука

молодых» (г. Севастополь, 2015 г.); Инновационных конвентах «Кузбасс: образование, наука, инновации. Молодежный вклад в развитие НОЦ «Кузбасс» (г. Кемерово, 2019 и 2023 гг.); 5th International Innovate Mining Symposium, IIMS 2020 (Kemerovo, 2020); XIII Всероссийской научно–практической конференции с международным участием «Россия молодая» (г. Кемерово, 2021 г.)

Практическая часть диссертационной работы является основой проекта, занявшего первое место во Всероссийском конкурсе «Энергия знания» (2015 г.); получен грант по программе «У.М.Н.И.К.–2014».

Публикации

По результатам выполненных исследований опубликовано 12 печатных работ, в том числе 2 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных научного цитирования Scopus и Springer. Получено свидетельство о регистрации компьютерной программы RU 2023615118 от 10.03.2023 г.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка используемой литературы. Общий объем диссертации составляет 163 страницы, содержит 45 рисунков, 56 таблиц и 3 приложения. Список литературы состоит из 128 наименований.

Автор выражает глубокую признательность и благодарность всем сотрудникам кафедры «Химическая технология твердого топлива» КузГТУ за проявленное внимание и ценные практические советы при выполнении настоящей работы.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ НАУЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ВОПРОСА УТИЛИЗАЦИИ УГОЛЬНЫХ ОТХОДОВ

На сегодняшний день Россия является одним из лидеров добычи и переработки угля. По данным Росстата, на долю России приходится около 5 % мировой угледобычи [1]. Одним из самых крупных производителей и поставщиков в России является Кузбасс. В I полугодии 2023 года произведено 49,7 % всего добываемого угля, а также 61,4 % углей коксующихся марок [2, с.6].

В целом добыча угля в России за I полугодие 2023 г. по сравнению с первым полугодием 2022 г. выросла на 1,1 %. С ростом добычи угля выросла и его переработка [2, с.6].

Количество перерабатываемого угля на обогатительных фабриках выросло на 4,7 % по сравнению с аналогичным периодом 2022 г., в то же время на коксохимических предприятиях количество перерабатываемого угля выросло на 5,4 % [2, с.8].

Согласно энергетической стратегии РФ [3, с.43], на период до 2035 г., предполагается, что количество добываемого угля вырастет на 12–25 %.

С учётом предоставленных данных Росстата и энергетической стратегии России будет увеличено и количество угольных отходов, образующихся от переработки на предприятиях.

В основном переработка угля осуществляется на обогатительных фабриках и коксохимических предприятиях. Угольные отходы на предприятиях по переработке угля образуются на таких этапах как: дозирование углей, смешение углей, дробление и перегрузка и др. [4, 5, 6].

В настоящее время, данного вида отходы практически не используются или используются не в значительных количествах в качестве добавки в шихту [7]. По данным Федеральной службы по надзору сфере природопользования отходы добычи, обогащения и переработки угля составили более 50 % [8]. По данным, которые приведены в официальных источниках [8] 1526,9 млн т размещены на полигонах, а остальные отходы были переработаны.

При этом размещение отходов переработки на полигонах при окислении с выделением тепла может приводить к процессам самовозгорания с образованием большого количества CO_2 и токсичных элементов тем самым влияя на экологическую обстановку [9]. При этом угольные отходы содержат достаточно большое количество органической составляющей, которую можно использовать для производства тепловой энергии [7].

В большинстве случаев угольные отходы представлены мелкодисперсной угольной пылью, поэтому их непосредственное сжигание малоэффективно и требует дорогостоящих сжигающих агрегатов.

Наиболее эффективным и распространённым способом переработки угольных отходов является окускование, представленное во многих работах учёных [7, 10–21] а также использование угольных отходов в качестве добавки в шихту [22]. Благодаря окускованию получают топливные гранулы и брикеты из угольных отходов [7, 22–26].

Несмотря на широкое распространение брикетирования, гранулирование отличается более простым технологическим оформлением, а также характеризуется высокой производительностью и позволяет получать однородные по форме и размерам гранулы [27, 28].

1.1 Использование обезвоженного избыточного активного ила для гранулирования угольных отходов

Гранулирование угольных отходов может осуществляться как со связующим веществом, так и без его добавления [27, 28]. Гранулирование со связующим веществом имеет наибольшее распространение, так как при разном процентном соотношении угольных отходов и связующего вещества возможно гранулировать практически любые твёрдые вещества с получением гранул заданных физико–химических свойств и размеров. Переработка угольных отходов таким способом, позволяет вовлечь неиспользуемые угольные материалы и отходы в процесс производства тепловой энергии [7, 28–31]. Авторы статьи [14], посвящённой переработке отходов угольной промышленности, предлагают в качестве основного

критерия получаемых топливных гранул использовать их теплотворную способность, которая варьируется от 19 до 23 МДж/кг [14, с.420]. В своей исследовательской работе для повышения теплотворной способности угольных отходов в качестве связующего вещества авторы используют биомассу [14].

Одним из распространённых видов биомассы является обезвоженный избыточный активный ил (ОИАИ), который образуется на этапах биологической очистки воды.

Избыточный активный ил (далее – ИАИ) представляет собой органоминеральный комплекс, органическая часть которого представлена клетками микроорганизмов с адсорбированными на их поверхности и частично окислёнными загрязняющими веществами, азотсодержащими и фосфорсодержащими соединениями [32]. Благодаря наличию высокой концентрации фосфора и азота, осадок сточных вод является хорошим удобрением. Однако по мнению авторов И.А. Насырова, Г.В. Маврина и И.Г. Шайхиева осадок сточных вод может представлять собой источник загрязнения, так как, кроме различных органических веществ, в нём могут содержаться тяжёлые металлы, которые загрязняют окружающую среду [33, с. 257]. Также в ИАИ содержание органического углерода может достигать более 60 %, что свидетельствует о его высоком энергетическом потенциале [33, с. 258]. По данным Могутало А.В. во всем мире ежегодно образуется порядка $80 \cdot 10^9$ ($20 \cdot 10^9$) тонн органического осадка [34, с.4].

В РФ ежегодно образуется ИАИ порядка 2 млн тонн осадков по сухому весу (при исходной влажности 98 % их масса составляет порядка 100 млн. тонн) [33, с.257].

В других странах по данным, приведённым в работе Могутало А.В. ежегодно образование осадка достигает [34]:

- Республика Беларусь – около 200 тыс. т;
- Швеция – 180 тыс. т;
- США – 6 млн. т;
- Франция – 1,3 млн по сухому веществу;

- Китай – 34 млн. т;
- Германия – около 50 млн. т;
- Нидерланды – 5,5 млн. т естественной влажности.

По данным РосНИИВХ, годовой объем сточных вод, прошедших биохимическую очистку, в среднем составляет около 1230 млн м³. При этом объем образующегося ила влажностью 98 % составляет около 123 млн м³ [35, с.5].

Принимая во внимание, что в осадках, образующихся практически во всех крупных и средних населённых пунктах, наблюдается содержание тяжелых металлов, вопрос экобезопасной переработки таких отходов в больших объемах приобретает первостепенное значение. В России лишь от 1 до 6 % от общего объема ила используется как удобрение, перерабатывается не более 3 %, а основная масса осадка накапливается в илонакопителях, или размещается на свалках промышленных отходов [35, с.6].

За рубежом в качестве удобрения в среднем применяется 32,4 % осадка сточных вод. К примеру, Люксембург задействует в агротехнике до 90 %, в то время как в Германии – 30 %, а в Бельгии – около 10 % [35, с.6].

В большинстве случаев складирование осадка сточных вод (ОСВ) на полигонах приводит к загрязнению окружающей природной среды такими процессами как: выделение летучих компонентов, наличие характерного неприятного запаха, а также отчуждением значительных площадей, занятых для размещения такого вида отходов [36–44].

На сооружениях крупных городов России с населением более миллиона человек количество осадка может колебаться от 6000 до 10000 м³ в сутки [35, с.28]. Утилизация такого количества «сырого» осадка представляет достаточно сложную технологическую и экологическую проблему.

Например, в настоящее время на полигонах Санкт–Петербурга площадью более 190 га в пригородной зоне размещено свыше 6 млн м³ обезвоженного нестабилизированного осадка [35, с.28]. Ежегодная потребность в таких площадях составляет 8–10 га. В Московской области под осадки сточных вод выделено до 1500 га площади, в том числе 800 га – в Москве [35, с.28]. На очистных

сооружениях канализации г. Новосибирска производительностью 703 тыс. м³/сут образуется в процессе очистки сточных вод 90–110 т/сут осадков (по сухому веществу) [35, с.29].

Существующие методы обращения с осадками сточных вод направлены на сокращение их массы и оптимизацию структуры для последующего процесса обезвоживания.

При этом их принято разделять на четыре направления (рисунок 1.1):

- уплотнение;
- обезвоживание;
- сушка;
- сжигание.

Можно отметить, что эффективное обезвоживание не решает проблему размещения осадка, так как даже после фильтр–прессов его объем на московских станциях аэрации составляет порядка 2000 м³/сут. [35, с.32].

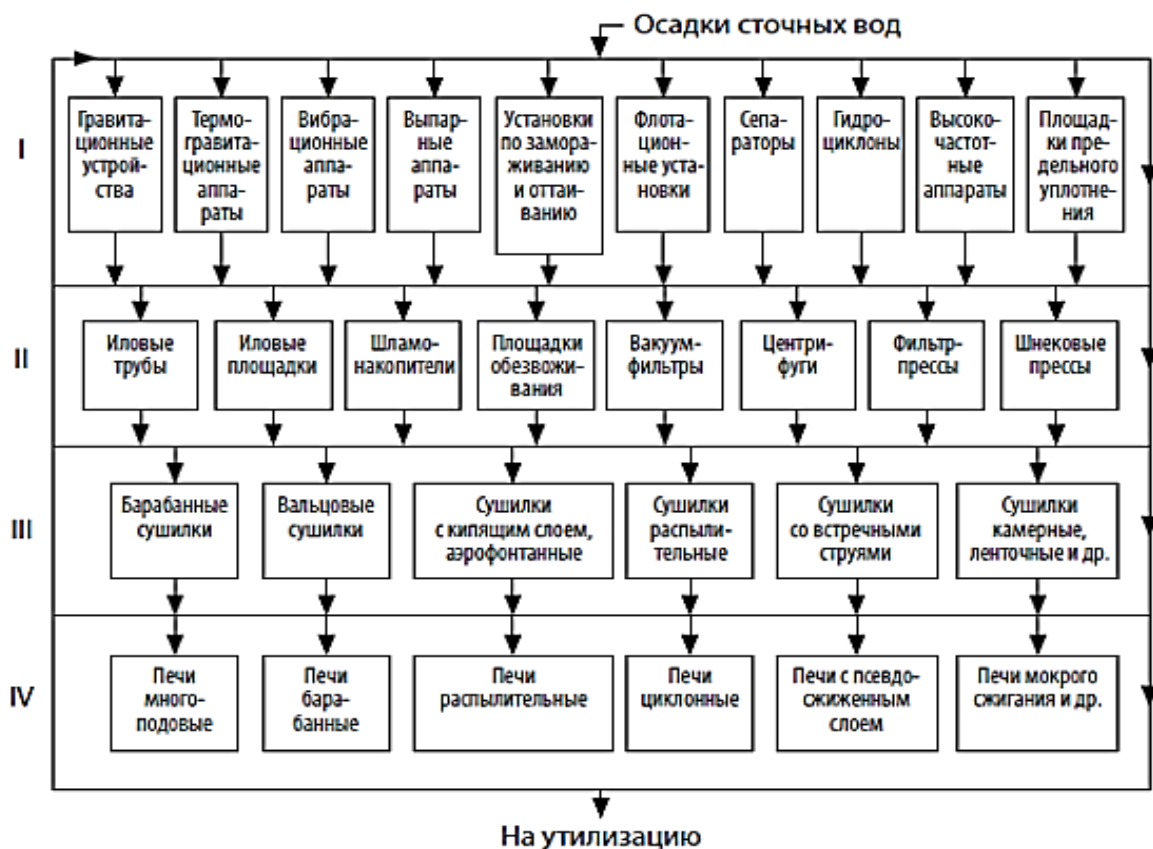


Рисунок 1.1 – Основные способы обработки осадков сточных вод [35, с.31]

Как правило, потребителем обезвоженных и обеззараженных осадков городских очистных сооружений является сельское хозяйство, использующее их в качестве органических удобрений на сельскохозяйственных угодьях. Однако прямое применение осадков зачастую затруднено из-за наличия токсичных элементов – ионов тяжёлых металлов, которые вносятся совместным транспортированием и обработкой бытовых и производственных сточных вод.

Рассматриваемые технологии обработки осадков ориентированы преимущественно на значительное сокращение их объёмов, что облегчает дальнейшую транспортировку и утилизацию.

Состав ОИАИ не постоянен, данные на разных промышленных предприятиях могут отличаться. Технический и элементный состав ОИАИ приведён в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Технический и элементный состав ОИАИ [42, с.14]

Технический анализ (на сухую массу), мас.%			Элементный состав (на сухую беззольную массу), мас.%				
Летучие компоненты	Связанный углерод	Зольность	С	Н	N	S	O
48,81	7,60	43,99	51,18	7,29	7,15	1,41	32,98

В большинстве случаев ОСВ сжигают, а остаток размещают на полигонах [40, 41]. При этом, ранее было отмечено, что биомассу используют в качестве связующего вещества, так как она повышает теплотворную способность [14, с.420], за счёт высокого количества летучих компонентов.

В работе М.С. Никишанина, Р.Ш. Загруддинова и П.К. Сеначина [44] рассмотрен способ брикетирования коксовой, полукоксовой мелочи, а также углей со связующим веществом. Полученные брикеты имели более высокую теплотворную способность по сравнению с первоначальным видом. В данной работе было предложено использовать полученные топливные брикеты для сжигания в котлах, при этом расход брикетированного топлива на 10–30 % снижался. Авторы утверждают, что полученное топливо, возможно, успешно использовать в котельных и топках промышленного назначения.

В работе В.Г. Михайлова, Т.В. Киселёвой [45, с.577] предложен метод обработки угольных отходов, основанный на гранулировании с применением связующего компонента. В качестве связующего материала используется избыток активного ила. По результатам экспериментов делается вывод, что применение активного ила в качестве связующего способствует формированию топливных гранул с оптимальными показателями зольности и прочности, при этом не оказывает негативного воздействия на их воспламеняемость и ход горения.

Однако процесс сжигания топлива имеет ряд недостатков. При сжигании топлива образуется значительное количество атмосферных выбросов, содержащих токсичные компоненты и требующие установки дорогостоящего оборудования [46]. К сожалению, на данный момент все разработанные технологии переработки угольных и органических отходов не получили широкого распространения в России.

1.2 Способы переработки гранулированного топлива

Многие авторы рассматривают дальнейшую переработку гранулированного топлива путём сжигания для получения тепловой энергии [25, 27, 44, 45].

При этом, ранее было отмечено, что сжигание имеет свои негативные последствия на окружающую среду [46]. Нередко в работах учёных представлены такие способы переработки, как пиролиз топлива [43, 47, 48, 51–54, 61–66] и газификация [27, 28, 52, 71–80].

Одним из старейших способов переработки твёрдого топлива является – пиролиз.

Значительный вклад в развитие научных основ процессов термической переработки твердых углеродсодержащих веществ с получением пиролизного газа внесли следующие ученые: Н.С. Грязнов, П.С. Маковецкий, В.Г. Липович, Г.Н. Макаров, Г.Д. Харлампович, С.Д. Федосеев, С.Д. Чернышов, С.Г. Аронов, Н.Н. Богданов, З.Р. Исмагилов, Ю.Я. Филоненко, А.А. Кауфман, Е.И. Казаков, А.А. Агроскин. В результате их исследований сформулированы общие представления о химизме и практике применения пиролиза углеродистых тел, но конкретные процессы, в частности, связанные с одновременной утилизацией

отходов мелкодисперсных материалов и ОИАИ, требуют изучения и рекомендаций по ее технологии [83–87].

Пиролиз – это способ переработки топлива, заключающийся в разложении веществ при нагревании в отсутствии свободного кислорода [46,83–85].

В зависимости от температуры протекания процесса термического разложения веществ различают низкотемпературный пиролиз (до 600 °С), среднетемпературный (600–800) °С и высокотемпературный пиролиз (более 900°С) [89, 94–99, 103,104].

Низкотемпературный пиролиз (полукоксование)

Низкотемпературный пиролиз проводится при нагреве твёрдого топлива до температур (550–600) °С без доступа воздуха [89, 93–99, 102, 103]. Для полукоксования применяются топлива с большим выходом летучих веществ: бурые угли, длиннопламенные и газовые каменные угли, торф, горючие сланцы.

Твёрдый продукт, получаемый при низкотемпературном пиролизе – полукокс – является механически непрочным, пористостью (40–60) % по объёму, применяется в качестве энергетического, технологического, газогенераторного и бытового топлива, помимо твёрдого продукта, также образуется первичная смола, которая содержит парафиновые, олефиновые, нафтеновые, ароматические углеводороды, фенолы, альдегиды и др. [90].

Другими продуктами полукоксования являются полукоксовый газ, представляющий собой ценное топливо, Типичный состав полукоксового газа: CH_4 (20–50) %; H_2 (15–20) %; CO_2 (7–10) %; CO (7–15) %; непредельных углеводородов (главным образом, этилена C_2H_4), теплота сгорания полукоксового газа $Q_{\text{нр}} = 8...34$ МДж/м³ [89, с.32].

Среднетемпературный пиролиз

Среднетемпературный пиролиз протекает при температуре (700–800) °С. Среднетемпературный кокс обладает большей механической прочностью, чем полукокс. Реакционная способность среднетемпературного кокса почти так же велика, как и у полукокса [84, 97].

Смола среднетемпературного пиролиза по составу приближается к первичной смоле, но отличается от нее более высокой плотностью и повышенным содержанием ароматических углеводородов.

Теплота сгорания газа среднетемпературного коксования достигает (5500–6000) ккал/м³. Примерный состав газа в %: CO₂ – 3; C_nH_m — 1,6; CO – 5,4; CH₄ – 45,6; H₂ – 29, N₂ – 9,8 [93, с.75].

Высокотемпературный пиролиз

Высокотемпературный пиролиз – процесс термического разложения каменных углей при температурах (900–1100) °С без доступа воздуха [48, 50, 86, 89, 90, 93–97].

Целью высокотемпературного пиролиза является получение искусственного твёрдого топлива – кокса, используемого в металлургическом производстве. Выход кокса в зависимости от содержания летучих веществ в исходном угле может находиться в диапазоне от 75 до 82 % на сухую массу. Выход смолы составляет (2–5) % от массы угля. Путём перегонки смолы получают ряд ценных химических продуктов (бензол, толуол, ксилол и др.) [89, с.33].

Другим продуктом, выделяемым в процессе высокотемпературного пиролиза, является газ. Типичный состав газа, полученный путём высокотемпературного пиролиза H₂ (55–60) %; CH₄ (20–30) %; CO (5–7) %; CO₂ (2–3) %; N₂–4 %; O₂ (0,4–0,8) %; 2–3% непредельных углеводородов; теплота сгорания коксового газа Q_{нр}=17...18 МДж/м³ [89, с.33].

При пиролизе углей происходят сложные физико–химические процессы, связанные с разложением органической массы угля и реакциями вторичного пиролиза образующихся продуктов [88, с.600]:

- конденсация;
- полимеризация;
- ароматизация;
- алкилирование.

На выход и состав продуктов, получаемых в процессе пиролиза, влияют многие технологические параметры. Основными из них являются:

- температура;
- скорость протекания процесса;
- природа топлива.
- давление процесса пиролиза [100].

1.2.1 Влияние температуры

На начальной стадии термической обработки твёрдое топливо подвергается распаду, что приводит к образованию воды и кислородсодержащих газов, благодаря разрушению периферических групп макромолекул, поскольку углеродкислородные связи обладают наименьшей устойчивостью [93].

Образование H_2O и CO_2 начинается при температурах более низких, чем появляются новые жидкие продукты реакции, участвующие в образовании жидкой фазы угольной пластической массы. Уже при температуре более (100–120) °C происходит выделение углекислого газа.

Процессы при низкотемпературном пиролизе в основном заключаются в деструкции твёрдого топлива вследствие разрыва связей между основными структурными звеньями. Одновременно происходит отщепление боковых цепей и частичный их распад. В первичной стадии пиролиза удаляется основная часть летучих веществ [93, с.72]. Появление в составе оксида углерода при температуре ниже 300 °C происходит за счёт реакций декарбоксилирования и дегидроксилирования, т.е. происходит отрыв наименее термически устойчивых карбоксильных и гидроксильных групп.

После удаления боковых цепей и отдельных групп создаются свободные валентности у периферийных атомов углерода, в результате чего остатки молекул соединяются между собой [93, с.72]. Таким образом, удаляемые боковые цепи и отдельные группы образуют более мелкие структуры такие как компоненты первичной смолы и газа [93, с.72]. В целом, нагрев твёрдых горючих ископаемых (ТГИ), в частности, каменных углей, до (200–300) °C вызывает уменьшение связанности их структуры, так как вследствие разрыва водородных,

межмолекулярных и частично ковалентных связей снижается модуль упругости и структурная прочность.

При процессе пиролиза газ начинает выделяться при температуре 250 °С. Около 300 °С начинается выделение паров смолы и пирогенетической влаги. Образование смолы заканчивается в пределах 550 °С [93, с.72].

При температуре (300 – 400) °С завершается разрушение водородных связей и максимальное количество неактивного кислорода переходит в реакционноспособный, входящий в состав функциональных групп –ОН и –СО. Одновременно с высвобождением функциональных групп происходит их деструкция. Из гидроксильных групп образуется вода, из карбоксильных и карбонильных – главным образом окислы углерода.

При разрушении эфирных и тиоэфирных мостиковых связей образуются СО, СО₂, Н₂. Оксиды углерода появляются также при отщеплении карбонильных групп в соединениях типа хинонов. Образование новых функциональных групп при разрыве мостиковых связей эфирного типа, сопровождающиеся диспропорционированием водорода, можно представить в виде следующей схемы (рисунок 1.2).

В интервале температур (350–480) °С начинается и продолжается до 550 °С отщепление алкильных групп СН₃, С₂Н₃, С₂Н₅ замещающих водород в циклических структурах, и более сложных радикалах. К ним присоединяется водород, освобождающийся в результате диспропорционирования или из газовой фазы, а также отрывааемый от макромолекул вследствие атаки указанных радикалов.

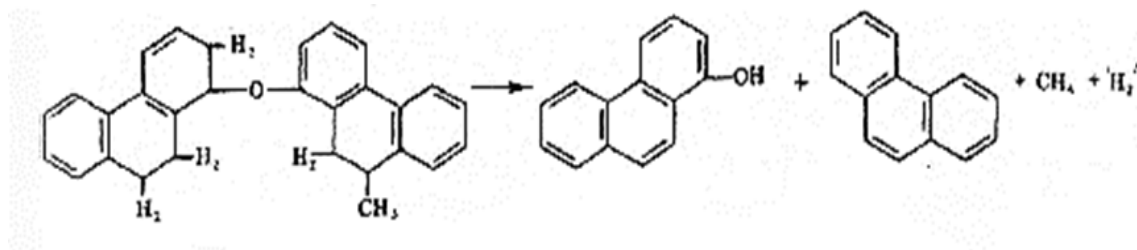


Рисунок 1.2 – Механизм образования новых функциональных групп и выделения газообразных веществ в процессе пиролиза твердых углеродсодержащих материалов

При этом образуются углеводороды от CH_4 до C_nH_m . Источником образования метана является метильный радикал $-\text{CH}_3$ и отчасти метиленовая мостиковая группа $-\text{CH}_2$.

Водород образуется из атомарного водорода, а последний главным образом в результате разрыва $\text{C}-\text{H}$ – связей в нафтеновых структурах.

Кроме дегидрирования нафтеновых структур, протекает деструкция метиленовых мостиков и раскрытие части гетероциклов, содержащих O_2 , S и N_2 .

Первичный газ, полученный при низкотемпературном пиролизе, характеризуется высоким содержанием метана.

В таблице 1.2 представлен выход и характеристика термического разложения угля.

Таблица 1.2 – Выход и характеристика продуктов сухой перегонки угля [93, с.73]

Показатели	Полукоксование (500–580) °C	Коксование (900–1000) °C
Выход твёрдого остатка, % от исходного угля	70–80	65–70
Выход летучих из твёрдого остатка, %	8–12	0,5–1
Выход газа:		
от веса угля	6–8	12–15
$\text{м}^3/\text{т}$ угля	60–80	300–350
Плотность газа, $\text{кг}/\text{м}^3$	0,8–0,9	0,4–0,5
Теплота сгорания газа, $\text{ккал}/\text{м}^3$	6000–8000	4000–4500
Выход смолы % от веса угля	10–12	2,5–5,5
Плотность смолы, $\text{кг}/\text{м}^3$	0,9–1	1,1–1,2
Фракция до 170 °C, % от веса смолы	8–12	2–3
Выход аммиака, % до угля	следы	0,1–0,35

Зависимость состава газа от температуры, приведено в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Изменение состава газа при полукоксовании углей в зависимости от температуры, % [93, с.75]

Температура, °C	CO_2	CO	C_mH_n	CH_4	C_2H_4	H_2	N_2
420	15,4	8,4	9,6	33,6	21,2	10,4	5,6
500	6,2	6,2	4,6	40,3	14,4	24,8	5,7
550	5,0	5,0	2,2	41,4	6,8	34,0	6,2

С увеличением температуры возрастает содержание в газе простейших компонентов – водорода и метана и уменьшается содержание более сложных углеводородов, а также кислородсодержащих групп [93, с.75]. Уменьшение выхода метана и более тяжёлых углеводородов при увеличении температуры связано с повышенным образованием продуктов пирогенетического разложения CO и H₂. Изменение состава газа с повышением температуры приведено в таблице 1.4 [81, с.20].

По данным, приведённым в работе А.А. Агроскина [93], с повышением температуры в результате реакций разложения молекулярный вес газа уменьшается (таблица 1.5).

Таблица 1.4 – Изменение состава газа с повышением температуры [81, с.20]

Температура	Выход газа, нм ³	Состав газа, об.%				
		CH ₄	C ₂ H ₆	C _m H _n	H ₂	CO ₂ , CO, N ₂ и др.
500	80	45	30	8	15	2
600	90	40	20	6	20	14
700	120	35	15	4	30	16
800	200	30	8	3	40	19
900	250	25	6	2	50	17 [82]
1000	340	20	3	2	60	15

Увеличение выхода с увеличением температуры связано не только с разложением угля, но и с разложением первичного газа [93].

Уменьшение содержания CO₂ может быть объяснено реакцией:



Таблица 1.5 – Выход и состав газа при различной температуре [93, с.77]

Газ	Выход газа	Наименование компонентов							Низшая теплота сгорания, ккал/м ³	Молекулярный вес
		CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂		
Первичный	120	3	4	0,5	4	26	60	2,5	6326	14,1
Среднетемпературный	200	4	3,5	3,5	5	45	38	4,0	5166	12,6
Коксовый	330	4	3	0,5	8	52	25	7,5	4240	12,2

Увеличение содержания водорода связано с крекингом дёгтя с образованием водорода и олефинов, а также может быть результатом диссоциации углеводородов или конверсии углеводородов с парами воды [86].

По данным Т.А. Романовой [88] при температуре проведения пиролиза до 300 °С происходит выделение паров воды и адсорбируемых газов: CO₂, CH₄, N₂, O₂. В интервале температур от 200 до 300 °С происходит разложение боковых групп макромолекул путём разрыва наименее термически стойких связей.

В области температур от 300 до 550 °С образуются жидкие, газообразные продукты, а также полукокс за счёт рекомбинации основной части органической массы угля и конденсации ароматических колец. Дальнейшее увеличение температуры приводит к уплотнению и развитию микрокристаллитных, графитоподобных структур в полукоксе с отщеплением и выделением водорода [88].

По другим данным [86, с.80], температура, при которой начинается выделение газа колеблется в пределах (200–400) °С, в интервале температур (100–150) °С удаляется гигроскопическая вода. Выделение первичной смолы (дёгтя) в незначительной степени начинается при температуре 200 °С, интенсивное выделение происходит при температурах (350–500) °С [86, с.81]. До температуры (500–550) °С отгоняется большая часть летучих составных частей топлива.

В таблице 1.6 представлена температура начала разложения некоторых веществ.

Таблица 1.6 – Температура начала разложения некоторых видов топлива (в °С) [86, с.81]

Вид топлива	Начало выделения газообразных продуктов	Начало выделения жидких продуктов
Торф калатинский (Урал)	196,6	204,0
Бурый уголь челябинский	–	288,4
Бурый уголь богословский (Урал)	–	229,8
Бурый уголь кокянгакский (Средняя Азия)	332,5	334,0
Каменный уголь алапаевский (Урал)	381,0	383,5

В работе А.А. Осокина, Н.В. Журавлёвой, Р.Р. Потокиной и др. [100] были проанализированы каменные угли, которые в дальнейшем были подвергнуты пиролизу и исследован состав попутных продуктов процесса пиролитического разложения. Элементный и технический анализ исследуемых образцов представлен в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Результаты элементного и технического анализов образцов [100, с.40]

Образец	A ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	O ^{daf}	S ^d	P ^d	CO ₂ ^d
1	9,2	37,3	83,6	5,68	2,55	7,8	0,3	0,039	0,14
2	7,7	39	81,7	5,31	2,47	9,7	0,67	0,032	0,65
3	2,6	44,57	79,2	5,96	2,71	11,8	0,21	0,009	0,48

Углеводороды, выделенные из природных газов, полученных посредством пиролиза различных образцов каменного угля, были определены с использованием хроматографа «Хроматэк–Кристалл–5000.2» в сочетании с пламенным ионизационным детектором (ПИД). Анализируемая смесь разделялась на капиллярной колонке HP–PLOT/Q [100, с.41]. Условия проведения хроматографического анализа следующие: начальная температура колонки составляла 50 °С, затем температура повышалась до 200 °С со скоростью 15 °С в минуту; расход газоносителя (азота) – 12,5 мл/мин, скорость подачи водорода – 25 мл/мин, расход воздуха – 250 мл/мин [100, с.41]; температура ПИД – 250 °С, температура испарительной системы – 150 °С, температура крана дозатора – при 120 °С [100, с.41].

В процессе исследования [100] неуглеводородных составляющих использовался хроматограф «Хроматэк–Кристалл – 5000.2» в сочетании с установками ДТП, метанатора и ПИД. Анализ производился при следующих параметрах: поддержание изотермического режима при температуре 100 °С, расход газового носителя (аргон) – 15 мл/мин, расход водорода – 30 мл/мин, подачи воздуха – 300 мл/мин, а также установлены температуры: 100 °С для ДТП и 325 °С для метанатора. Полученные результаты обработаны посредством программы

«Хроматэк–аналитик 2.5» [100, с.43]. Полученные данные по составу газа, выделявшегося на различных этапах пиролизического разложения твёрдого топлива, представлены в таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Компонентный состав газа на разных этапах пиролизического разложения угольного образца [100, с.42]

Показатели, % (мольн)	Этапы пиролизического разложения угля, °С [100]							
	900	800	700	600	500	400	300	200
CO ₂	2,023	1,972	2,536	3,674	6,152	26,257	36,059	13,780
CO	11,424	10,449	11,650	10,691	7,317	10,971	5,961	1,256
N ₂	2,16	1,62	2,68	2,35	2,18	14,43	55,70	82,77
CH ₄	25,38	32,19	33,16	47,02	56,57	29,96	0,41	0,39
C ₂ H ₅	1,400	2,309	1,918	4,095	8,562	8,714	0,217	0,105
C ₃ H ₈	0,252	0,422	0,371	0,959	2,379	4,011	0,176	0,187
i-C ₄ H ₁₀	0,012	0,019	0,017	0,046	0,132	0,308	0,16	0,022
n-C ₄ H ₁₀	0,103	0,021	0,022	0,257	0,497	0,866	0,086	0,176
i-C ₅ H ₁₂	0,005	0,008	0,006	0,020	0,056	0,133	0,014	0,022
n-C ₅ H ₁₂	0,006	0,011	0,009	0,105	0,223	0,318	0,044	0,107
C ₆ H ₁₄	0,005	0,011	0,008	0,023	0,039	0,41	0,012	0,018
H ₂	56,519	49,954	46,411	29,214	15,251	2,982	0,291	0,459

В таблице 1.9 приведены значения теплотворной способности газов, образующихся на различных стадиях пиролизического разложения образцов каменных углей.

Таблица 1.9 – Теплотворная способность газа на разных этапах пиролизического разложения угольных образцов [100, с.43]

Образец	Показатели	Этапы пиролизического разложения, угля, °С [100]							
		900	800	700	600	500	400	300	200
1	Объёмная теплота сгорания высшая, МДж/м ³	18,84	21,2	21,21	22,91	32,87	24,54	1,44	1,12
2		34,86	17,73	21,09	26,55	30,12	14,57	12,57	0,24
3		19,24	19,24	20,57	24,55	27,36	21,32	18,90	3,58
1	Массовая теплота сгорания высшая, МДж/кг	42,68	44,32	41,73	31,6	41,47	20,21	1,04	0,95
2		39,23	40,58	37,92	41,9	37,57	11,28	10,30	0,18
3		37,70	37,99	36,47	36,93	31,40	17,99	16,40	2,64

Наиболее калорийный газ авторами был получен при температуре 500 °С, за счёт высокой концентрации метана и тяжёлых углеводородов. При пиролизе каменных углей максимальное выделение газа наблюдается в температурном интервале от 600 до 900 °С. Массовый выход продуктов угольных образцов представлен в таблице 1.10.

Таблица 1.10 – Данные массового выхода продуктов разложения угольных образцов [100, с.40]

Образец	Температура в реторте, °С	Длительность этапа, мин	ΣV , дм ³	Плотность газа, г/дм ³	Масса газообразных продуктов пиролиза, %	Масса углеродистого остатка, %	Масса смолы и пирогенетической влаги
1	2	3	4	5	5	7	8
1	900	51	39,14	0,4414	8,6	64,9	26,5
2					18,7	63,0	18,3
3					17,3	56,6	26,0
1	800	87	47,47	0,4784	11,4	65,0	23,6
2					18,1	63,7	18,2
3					17,9	57,0	25,1
1	700	135	58,07	0,5084	14,8	66,7	18,5
2					13,6	64,8	21,5
3					17,9	59,7	22,4
1	600	130	37,1	0,6132	10,3	69,6	20,1
2					10,0	68,7	21,3
3					12,2	61,7	26,1
1	500	163	14,01	0,7927	5,6	75,2	19,2
2					6,0	73,9	20,1
3					6,7	67,9	25,4
1	400	145	4,76	1,2141	2,9	86,3	10,8
2					1,4	86,7	11,9
3					3,0	79,7	17,3
1	300	111	1,98	1,3832	1,4	95,2	3,4
2					0,7	93,7	5,6
3					0,5	94,1	5,4
1	200	52	0,05	1,1818	0,0	97,4	2,6
2					1,3	96,4	2,3
3					0,2	98,0	1,8

В таблице 1.11 приведены данные о содержании полициклических ароматических углеводородов в каменноугольной смоле, образовавшейся в результате термического разложения каменных углей.

Таблица 1.11 – Содержание полициклических ароматических углеводородов в каменноугольной смоле, полученной на разных этапах термического разложения угольных образцов [100, с.41]

ПАУ	Образец	Содержание вещества (мас.%) в пробе каменноугольной смолы в зависимости от температуры процесса коксования, °С [100]							
		900	800	700	600	500	400	300	200
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Нафталин	1	0,749	0,334	0,104	0,042	0,067	0,019	–	–
	2	0,781	0,449	0,096	0,142	0,042	0,018	–	–
	3	0,164	0,131	0,129	0,049	0,048	0,006	–	–
Флуорен	1	0,136	0,202	0,117	0,055	–	–	–	–
	2	0,255	0,189	0,070	0,042	–	–	–	–
	3	–	–	–	–	–	–	–	–
Фенантрен	1	0,153	0,108	0,034	0,014	0,012	0,006	–	–
	2	0,188	0,118	0,023	0,017	0,013	0,014	–	–
	3	0,026	0,005	0,019	–	–	0,014	–	–
Антрацен	1	0,129	0,105	0,04	0,033	0,032	0,02	–	–
	2	0,156	0,106	0,037	0,033	0,033	0,03	–	–
	3	0,034	0,035	0,019	0,018	0,025	–	–	–
Флуорантен	1	0,085	0,051	0,026	0,010	–	–	–	–
	2	0,066	0,047	0,011	0,014	–	–	–	–
	3	0,065	0,069	–	–	–	–	–	–
Пирен	1	0,065	0,039	0,019	0,014	0,012	–	–	–
	2	0,038	0,026	0,010	0,009	0,011	–	–	–
	3	0,017	0,018	0,011	–	–	–	–	–
Бенз(а)антрацен	1	0,026	0,015	0,002	–	–	–	–	–
	2	0,027	0,014	0,002	0,002	0,002	0,003	–	–
	3	0,001	0,001	–	–	–	–	–	–
Хризен	1	0,038	0,031	0,015	0,008	0,010	–	–	–
	2	0,036	0,026	0,011	0,012	0,013	0,003	–	–
	3	0,017	0,009	–	–	–	–	–	–
Бенз(б)флуорантен	1	0,020	0,009	0,005	0,003	–	–	–	–
	2	0,016	0,009	0,003	0,002	0,004	–	–	–
	3	0,001	0,001	–	0,094	–	–	–	–
Бенз(к)флуорантен	1	0,008	0,001	–	–	–	–	–	–
	2	0,004	0,002	–	–	–	–	–	–
	3	0,009	0,004	–	–	–	–	–	–
Бенз(а)пирен	1	0,027	0,018	0,006	0,008	0,001	–	–	–
	2	0,035	0,023	0,003	0,002	0,002	–	–	–
	3	0,035	–	–	–	–	–	–	–

С увеличением температуры также меняется компонентный состав в жидких продуктах, выделяемых в процессе пиролиза

1.2.2 Влияние скорости нагрева топлива

Процесс нагрева твёрдого топлива возможно вести быстро и медленно. При медленном нагреве тепло к топливу распределяется равномерно, выделяющиеся продукты проходят через всю толщину топлива, не подвергаясь вторичному разложению. При таком нагревании возможно получить максимальный выход жидких продуктов в процессе пиролиза [86, с.82].

Также установлено, что с ростом скорости нагрева возрастает общая масса с угольными образцами, выход смолы (для бурого угля от 10 % при 3 °С/мин до 14 % при 20 °С/мин) и газообразных продуктов (от 75 мл/г при 5 °С/мин до 102 мл/г при 20 °С/мин [88, с.604]. Увеличение выхода жидких продуктов объясняется тем, что высокая скорость нагрева инициировала развитие деструкций с более высокими энергиями активации, что способствовало более интенсивному удалению крупных осколков–фрагментов макромолекул из органической массы угля, минуя вторичные реакции пиролиза [88, с. 601].

В таблице 1.12 приведены данные выхода продуктов из твёрдого топлива с высоким выходом летучих веществ от скорости нагревания.

Из данных в таблице 1.12 следует, что с увеличением скорости нагревания выход жидких продуктов растёт за счёт соответствующего снижения количества полученного газа, подсмольной воды и полукокса [94, с.32].

При увеличении скорости нагревания топлива в процессе пиролиза меняются и свойства получаемого кокса и образовавшихся углеводородов.

Таблица 1.12 – Сравнительные данные по выходу продуктов при быстром и медленном нагревании в процессе полукоксования угля [94, с.32]

Продукт	Выход, г/кг		
	Быстрое полукоксование	Медленное полукоксование	Соотношение быстрое/ медленное
Газ	70,0	100,0	0,70
Вода	75,0	81,0	0,93
			0,80

Продолжение таблицы 1.12

Лёгкое масло	18,7	41,2	0,45	1,67
Среднее масло+ тяжёлое масло	82,3	54,1	1,52	
Пек	86,0	16,7	5,15	
Полукокс	668,0	707,0	0,94	

При медленном нагревании, кокс образуется более прочный по сравнению с быстрым нагреванием топлива. Также при высокой скорости нагревания значительно снижается доля алифатических, ароматических углеводородов и воды, в то же время количество пека увеличивается.

В работе И.М. Глущенко проведены экспериментальные данные получения продуктов коксования при температуре нагрева до 900 °С [91, с.209].

В таблице 1.13 представлены результаты деструкции угля марки Ж, полученные при различных режимах нагрева. Анализ данных показывает, что при увеличении скорости нагрева происходит уменьшение выхода смолы.

Таблица 1.13 – Влияние скорости нагревания на выход и состав продуктов коксования (конечная температура нагревания 900 °С) [91, с.209]

Скорость нагрева	Выход, %			Групповой состав, %							
	Кокс	Газообразные вещества	Смолы	Фенолы	Кислоты	Основания	Асфальтены	Смолистые вещества	Нейтральное масло		
									Содержание в смоле	Углеводороды	Нейтральные кислотородосоединения
1	68,5	14,70	13,5	9,50	0,17	1,65	1,85	31,38	38,8	54,8	45,2
3	74,0	10,30	12,4	10,00	0,14	1,45	14,50	38,91	35,0	67,1	32,9
5	77,0	8,20	11,5	12,25	0,12	1,30	10,50	41,83	34,0	60,0	40,0
7	75,0	11,20	10,5	10,75	0,09	1,15	11,25	40,46	36,3	52,2	47,8
10	69,5	17,60	9,6	9,40	0,07	0,85	12,20	34,98	42,5	48,3	51,7
12	67,5	20,05	8,7	8,50	0,05	0,70	23,40	31,05	46,3	45,2	54,8
15	66,4	22,90	7,4	7,00	0,02	0,45	15,00	22,53	55,0	41,6	58,4

Такая же закономерность справедлива для содержания смолистых веществ.

1.2.3 Природа топлива

В процессе низкотемпературного пиролиза значительное значение имеет природа топлива. При высокой скорости нагревания для топлива с высоким выходом летучих веществ развивается такое давление газа, что происходит их растрескивание и возникает пористая структура конечного продукта [94]. Выход смолы при скоростном полукоксовании пропорционален выходу летучих веществ из исходного угля.

В работе А.Н. Смирнова, С.А. Крыловой и др. был проведён низкотемпературный пиролиз различных марок углей [101]. В данной работе выход продуктов полукоксования определяли весовым методом ГОСТ 3168–93 Топливо твёрдое минеральное. Методы определения выхода продуктов полукоксования [102]. Для этого пробу угля помещали в муфельную печь, где в течение 10–15 мин проводили, нагрев до 250 °С, затем со скоростью 5 °С/мин нагревали до 520 °С и выдерживали при данной температуре в течение 10 мин.

По результатам проведённого исследования в составе всех газообразных продуктов, полученных из разных марки углей путём низкотемпературного пиролиза, преобладает метан (52,56–56,90) об.%. Из остальных газов преобладает H_2 (13,90–20,15) об.%, а также этан (9,90–15,02) об.% [101, с.39].

Я.В. Крафт, О.М. Гаврилюк, З.Р. Исмагилов в своей работе привели данные компонентного состава продуктов низкотемпературного пиролиза [87]. Исследователи утверждают, что с увеличением химической зрелости возрастает массовая доля полукокса, а массовая доля каменноугольной смолы и газообразных продуктов уменьшается.

Данные, полученные в процессе низкотемпературного пиролиза представлены в таблице 1.14.

Таблица 1.14 – Компонентный состав газообразных продуктов низкотемпературного пиролиза образцов углей (в объёмных долях) [87, с.25]

Продукт пиролиза	ГЖ				Ж				К			
	Температура, °С				Температура, °С				Температура, °С			
	150	300	450	600	150	300	450	600	150	300	450	600
СО	0	0	0	19,6	0	0	0	14	0	0	0	17,5
СН ₄	0	0	77,3	53,3	0	0	68,8	55,2	0	0	42,4	48,2
Н ₂	0	0,1	4,2	22	0	0,1	6,2	23,9	0	0,2	5,7	29,4
HCN	0	0	2,8	1,9	0	0	2,8	2,8	0	0	0,1	2,0
СО ₂	100	99,9	15,4	1,4	100	99,9	18	1,9	100	99,8	46,1	0,8
С ₆ Н ₁₂	0	0	0	0,6	0	0	3,6	1,1	0	0	4,4	1,0
Н ₂ С	0	0	0,1	0,5	0	0	0,1	0,7	0	0	0,1	0,5
С ₄ Н ₅ Н	0	0	0,2	0,2	0	0	0,5	0,2	0	0	1,2	0,2
NH ₃	0	0	0	0,5	0	0	0	0,2	0	0	0	0,4

В соответствии с таблицей 1.14 при низкотемпературном пиролизе твёрдого топлива были обнаружены такие газообразные продукты: СО, СН₄, Н₂ и др. Состав газа полученного в процессе низкотемпературного пиролиза в значительной степени зависит от температуры проведения процесса. Так при 300 °С в составе газообразных продуктов обнаружено только СО₂ и Н₂ [87, с.25]. Дальнейшее увеличение температуры приводит к более сложному составу газообразного топлива.

В своё время И.М. Глушенко [91] установил, что с повышением степени зрелости углей выход кокса увеличивается, а все химические продукты полученные в процессе коксования уменьшаются. Данные о выходе продуктов коксования из донецких углей различных марок приведены в таблице 1.15.

Таблица 1.15 – Выход продуктов коксования из углей Донецкого бассейна (% к сухому углю) [91, с.212]

Марка угля	Кокс	Смола	Сырой бензол	Газ	Аммиак	Пирогенетическая вода	СО ₂ +Н ₂ С
Д	59,90	8,60	1,57	23,36	0,62	5,20	0,75
Г	72,57	4,83	1,37	14,74	0,22	5,27	1,00
Ж	75,03	4,41	1,05	13,00	0,22	5,10	1,19
К	81,41	3,07	0,80	10,85	0,26	2,87	0,74
ОС	85,86	1,85	0,38	9,90	0,20	1,70	0,11

В работе И.М. Глушенко [91, с.206] представлен анализ состава продуктов полукоксования различных углей. Данные приведены в таблице 1.16.

Таблица 1.16 – Изменение состава первичного газа в зависимости от вида топлива, % [91, с.206]

Состав газа	Исходное топливо			
	Торф	Бурые угли	Каменные угли	Сапропелит
CH ₄ и его гомологи	10–12	10–25	55–70	40–41
H ₂	3–4	10–30	10–20	10–12
NH ₃	3–4	1–2	3–5	5–6
CO ₂ + H ₂	50–55	10–20	1–7	23–24
CO	17–18	5–15	1–6	9–10
SO ₂	–	0,1–3,0	0,1–0,8	–
N ₂	6–7	10–30	3–10	8–9
Q _н , кДж/м ³	9637–10056	14665–18855	27235–33520	22207–23049

И.М. Глушенко, как и другие авторы, отмечают высокую калорийность получаемого газа, за счёт большого содержания метана.

Выход и качество продуктов в зависимости от температуры процесса термической обработки представлено в таблице 1.17.

На основании данных, приведённых в таблице 1.17, выход смолы снижается с повышением температуры переработки углей с 550 до 1000 °С, при этом в составе снижается доля лёгких масел с температурой кипения 180 °С, что, очевидно, связано с «ароматизацией» смолы [91, с.215].

Таблица 1.17 – Выход и качество продуктов в зависимости от температуры процесса термической обработки [91, С.214]

Продукты	Полукоксование	Среднетемпературное коксование	Высокотемпературное коксование
<i>Смола</i>			
Выход, %	9,0–10,0	7,0	4,0
Состав смолы, %			
Легкое масло до 180 °С	7,4	7,1	1,6
фенол	–	0,3	0,6
крезолы	3,8	2,3	1,1
нафталин	–	Следы	–
парафин	0,8	0,3	–
Различные масла	76,0	60,0	33,0
Пек	12,0	30,0	57,0

Продолжение таблицы 1.17

Газ Выход, м ³ Состав газа, %			
	120	200	300
CO ₂	3,0	4,0	4,0
C _n H _m	4,0	3,5	3,0
O ₂	0,5	0,5	0,5
CO	4,0	5,0	8,0
H ₂	31,0	35,0	52,0
CH ₄	55,0	38,0	25,0
N ₂	2,5	4,0	7,5

Выход газа с 1 т угля увеличивается со 120 до 330 м³, при этом в газе при низкотемпературном пиролизе преобладает содержание метана, а при высокотемпературном коксовании преобладает содержание водорода.

1.2.4 Влияние давления

Влияние давления в низкотемпературном пиролизе в вакууме, значительно может повысить выход жидких продуктов. Данные, полученные С.В. Кафтановым [86] приведены в таблице 1.18

Таблица 1.18 – Влияние давления на выход первичного дёгтя при полукоксовании различных углей (в л/т угля) [86, С.84]

Сорт угля	Давление	
	Атмосферное	Вакуум
Иллинойский	37,0	49,3
Пенсильванский	56,5	75,1
Из западной Виргинии	19,5	30,3

Также автором был проанализирован выход продуктов полукоксования при различных давлениях (таблица 1.19).

Таблица 1.19 – Выход продуктов полукоксования при повышенном давлении и температуре в печи 600 °С (в %) [86, с.84]

Наименование продуктов перегонки	Давление в печи в атм				
	атмосферное	5	25	50	100
Полукокс	67,3	68,8	71,0	72,0	71,5
Первичный дёготь	13,0	7,9	5,1	3,8	2,2

Продолжение таблицы 1.19

Подсмольная вода	12,0	11,7	12,4	12,1	11,3
Газ + потери	7,7	11,6	11,5	12,1	15,0
Кажущийся удельный вес полукокса	0,67	0,68	0,78	0,88	0,85

С повышением давления при низкотемпературном пиролизе затрудняется выход жидких продуктов пиролиза и в как вследствие приводит к их уменьшению. При этом количество твёрдого продукта увеличивается за счёт разложения смоляных погонев дистилляции и образования смоляного кокса [86].

1.2.5 Применение продуктов, полученных в процессе пиролиза.

По утверждению С. Д. Федосеева и А. Б. Чернышева [81] при низкотемпературном пиролизе или полукоксовании выделяется твердый продукт (полукокс), жидкий продукт (дёготь), полукоксовый газ и подсмольная вода.

Твердый продукт (полукокс) содержит до 15 % выхода летучих веществ. Имеет развитую пористую структуру. Твердый продукт возможно использовать в качестве бездымного топлива, а также его применяют для дальнейшей газификации. Авторы предлагают использовать твердый продукт в коксовании в качестве отошающей добавки при шихтовании со спекающимися углями [81].

Жидкий продукт или дёготь, которая в своём составе главным образом содержит парафины, олефины, нафтенy, фенолы и др. Компонентный состав жидкого продукта варьируется от температуры полукоксования и природы топлива. Из первичной смолы могут быть получены фенолы, парафины, а также моторное топливо [81].

Подсмольная вода имеет кислую или нейтральную реакцию. Подсмольную воду возможно использовать для получения ценных химических компонентов, особенно фенолов.

Газ полукоксования имеет достаточно высокую теплоту сгорания (7000–8000) ккал/м³. Удельный вес газа (1–1,2) кг/м³. Полукоксовый газ возможно использовать для бытового газоснабжения, энергетических целей, а также для синтезов химических продуктов [81, с.26].

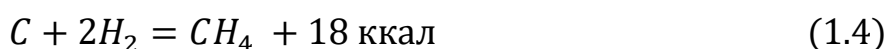
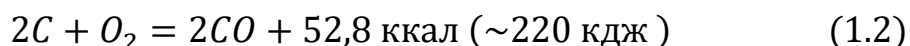
Коксовый газ выделяемый в процессе коксования используется, как топливо на металлургических предприятиях, в коммунальном хозяйстве и как химическое сырье [99, с.42].

1.3 Газификация твёрдого топлива

Помимо пиролиза одним из основных способов переработки твёрдого топлива является газификация.

Газификация ТГИ – процесс, который протекает при высоких температурах в присутствии воздуха, кислорода, водяного пара или их смеси, в результате чего органическая масса превращается в различные газы, а иногда и в жидкие продукты [78, 91, 103–107].

Процесс газификации при температуре выше 700 °С со выделением тепла [107, с.107]:



Одновременно с этим процессом происходит тепловое разложение органического сырья твёрдого топлива и взаимодействие кислорода и водяных паров с продуктами разложения [107, с.111], см. таблицу 1.20.

Таблица 1.20 – Свойства генераторных газов [107, с.111]

Газы	Газифицирующий агент (дутье)	Преобладающая реакция	Содержание основных компонентов газа, об. %				Низшая теплотворная способность газа ккал/м³
			СО	Н ₂	СН ₄	балласт	
Воздушный	Воздух	1	33	–	–	65	900–1100
Смешанный генераторный	Воздух + пар	1 и 2	26	14	–	55	1200–1500
Водяной	Пар	2	40	50	–	–	2400–2700
Паро–кислородный	Кислород + пар	1 и 2	30	40	4	25	2300–2500
Паро–кислородный, полученный под давлением	Кислород + пар	1,2,3	20	55	18	4	3600–3800
Газ подземной газификации	Воздух	1	15	15	–	70	800–1100

Газификацию различают в подвижном и неподвижном слое. По данным А. А. Агроскина при газификации угля в неподвижном слое используют уголь крупностью более 10 мм, а в подвижном слое уголь крупностью 0–10 мм [93, с.210]. Из-за высокой скорости частиц топлива в подвижном слое, частицы находятся во взвешенном движении.

Данные, полученные в работе А. А. Агроскина, приведены в таблице 1.21

Выбор технологии газификации основывается на составе сырья, его свойствах, крупности частиц и определяется также подводом тепла, давлением, газифицирующим агентом, типом выделения зольной части.

Таблица 1.21 – Классификация методов промышленной газификации твердого топлива [93, с.210]

Слой топлива	Дутье	Генераторный газ	$Q_{\text{низ}} \text{ газа, ккал/м}^3$	Содержание в газе $H_2 + CO, \%$	Назначение газа	Крупность газифицируемого топлива, мм
Неподвижный	Воздух	Воздушный	900–1100	32–34	Топливо	>25
	Воздух–пар	Смешанный	1230–1560	40–43	Химическое сырье, топливо	>6
	Пар	Водяной	2450–2500	85–88	Химическое сырье	>25
	Пар–кислород	Паро–кислородный	2100–2300	65–73	Химическое сырье, топливо	>6
	Пар–кислород при давлении 20–25 атм.	Парокислородный высокого давления	3700–3800	77–80	Бытовое топливо	2–50
Подвижный: взвешенный «кипящий»	Воздух–пар	Смешанный	1100–1300	32–40	Топливо	1–12
	Воздух	Воздушный	950–1000	32–35	–	1–12
	Пар–кислород	Парокислородный	2000–2100	70–72	Химическое сырье	1–12

В работе Ю.В. Гаврилова, Н.В. Королева, С.А. Синицина приведена сводная таблица 1.22 основных показателей современных методов газификации твердых топлив [108].

Таблица 1.22 – Основные показатели современных методов газификации твердых топлив [108, с.92]

Показатель	Метод Лурги	Метод Виклер	Метод Копперс– Тоцек
1	2	3	4
Производительность газогенератора: по сухому углю, т/ч по газу, м ³ /ч	40–75 75000	20–35 60000	до 40 50000
Коэффициент использования углерода, %	90	85	89
КПД газификации, %	75–85	65–85	65–85
Температура, °С: в зоне реакции газа на выходе	750–1100 260–430	820–1100 900–950	1300–1700 1100–1200
Время пребывания топлива в газогенераторе, с	5000	100–500	~1
Расход: угля, кг на 1000 м ³ сухого газа кислорода, м ³ на 1000 м ³ (H ₂ + CO)	650–800 210–250	610–750 300–350	560–660 400–500
Выход сухого газа, м ³ на 1 т угля	1200– 1500	1350– 1650	1500–1800
Теплота сгорания газа, МДж/м ³	11–16	7,5–9,4	10,3–11,7
Состав сухого газа, об. %			
CO+H ₂ S	25–31	17–22	10–13
CO	17–25	31–35	50–60
H ₂	40–42	32–43	29–34
CH ₄	9–10	0,5–1	0,1
N ₂	0,5–1	1–19	1–2

По утверждению некоторых учёных [99] при газификации угля, а не кокса получают и жидкие дистилляты, невысокого качества, поэтому требуется повторная переработка.

1.4 Сравнительная характеристика переработки твердого топлива

Данные, полученные из следующих литературных источников [91, 93, 107] позволили сформировать сравнительную характеристику методов термической переработки ТГИ (таблица 1.23).

По данным таблицы 1.23 наибольшая теплота сгорания газа получена при низкотемпературном пиролизе, за счёт высокого содержания CH_4 [93, 100].

Далее по теплоте сгорания газа выделяют среднетемпературный и высокотемпературный пиролиз.

Теплота сгорания газа, полученного в процессе переработки твердого топлива методом газификации максимальна при использовании парокислородного дутья под давлением, и составляет (3600–3800) ккал/м³.

Таблица 1.23 – Сравнительная характеристика твердого топлива¹

Топливо	Методы термической переработки	Температура процесса, °C	Получаемые продукты	Низшая теплота сгорания газа, ккал/м ³
ТГИ	Низкотемпературный пиролиз	500–600	Первичная смола	6000–8000
			Полукок	
			Газ	
	Среднетемпературный пиролиз	600–800	Смола	5500–6000
			Полукок	
			Газ	
	Высокотемпературный пиролиз	900–1100	Смола	4000–5000
			Кокс	
			Газ	
	Газификация	>1000	Воздушный газ	900–1100
			Паровоздушный газ	1200–1500
			Водяной газ	2400–2700
			Парокислородный газ	2300–2500
			Парокислородный газ под давлением	3600–3800

Теплота сгорания газа, полученная таким способом, приближается к теплоте сгорания газа, полученного при высокотемпературном пиролизе.

В большинстве случаев, газификацию используют для переработки некоксуемых углей [46]. Ценными компонентами, содержащимися в генераторном газе, выделяемом в процессе газификации, являются $\text{H}_2 + \text{CO}$, средняя теплота сгорания получаемого газа варьируется в пределах (2300–2500) ккал/м³.

¹ Составлена автором данной работы

Более высокую калорийность газа получают при использовании парокислородного дутья, что приводит к увеличению стоимости процесса переработки твердого топлива. Данный недостаток привёл к закрытию либо переоборудованию большинства заводов в Японии и Европе [46].

Помимо газа, выделяемого во всех методах термической переработки твердого топлива, образуется смола, которую в большинстве случаев используют, как жидкое топливо и химическое сырьё.

Также в процессе переработки методом пиролиза на всех температурных режимах проводимого процесса образуется твердый остаток, который в основном используется как топливо или сорбент.

1.5 Постановка задач исследований

Проведённый анализ теоретических исследований показал, что на процессы получения гранулированного топлива, а также его дальнейшую переработку методом пиролиза оказывают существенное влияние такие технологические параметры как соотношение наполнитель/связующее, температурный режим и длительность процесса, а также выход летучих веществ из исходного сырья.

Однако, вопросы комплексных исследований зависимости выхода целевых продуктов от вышеуказанных факторов недостаточно изучены. Такого рода процессы являются предметом исследования настоящей работы.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Во второй главе представлен план экспериментов, методики экспериментов, представлены формулы расчёта математической модели, изложены разработанные установки.

В качестве объекта исследования была выбрана угольная пыль предприятия переработки угля г. Кемерово, угольная пыль отобрана в соответствии с ГОСТ Р 59248–2020 «Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний» [109]. Для проведения исследования использовали образцы крупностью менее 3 мм.

Основные показатели качества углей определяли с использованием стандартных методов технического и элементного анализов:

Определение технических характеристик производили по следующим методикам:

- ГОСТ Р 52911–2020. Топливо твёрдое минеральное. Определение общей влаги [110].
- ГОСТ Р 55661–2013. Топливо твёрдое минеральное. Определение зольности [111].
- ГОСТ Р 55660–2013. Топливо твёрдое минеральное. Определение выхода летучих веществ [112].
- ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.27–02. Методика выполнения измерений содержания влаги в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях гравиметрическим методом [113];
- ФР 1.31.2008.04399. Методика выполнения измерений зольности сырого осадка, активного ила [114].

2.1 Формование топливных гранул

1. Смешивание компонентов – связующего вещества и наполнителя – в строго заданных пропорциях.

2. Формирование гранул с помощью барабанного гранулятора.

3. Сушка готовых гранул, осуществляемая как в естественных условиях, так и при температуре 105 ± 5 °С в сушильном шкафу.

Для формирования топливных гранул были использованы угольные отходы со связующим веществом. В разной пропорции смешивали два вида отходов, далее помещали в барабанный гранулятор.

Барабанный гранулятор вращался в течение (30–60) мин. Далее сформованные топливные гранулы подвергались сушке. Основные характеристики барабанного гранулятора представлены в таблице 2.1.

На рисунке 2.1 представлен чертёж гранулятора барабанного типа, используемого для проведения экспериментов по окатыванию исходной сырьевой смеси.

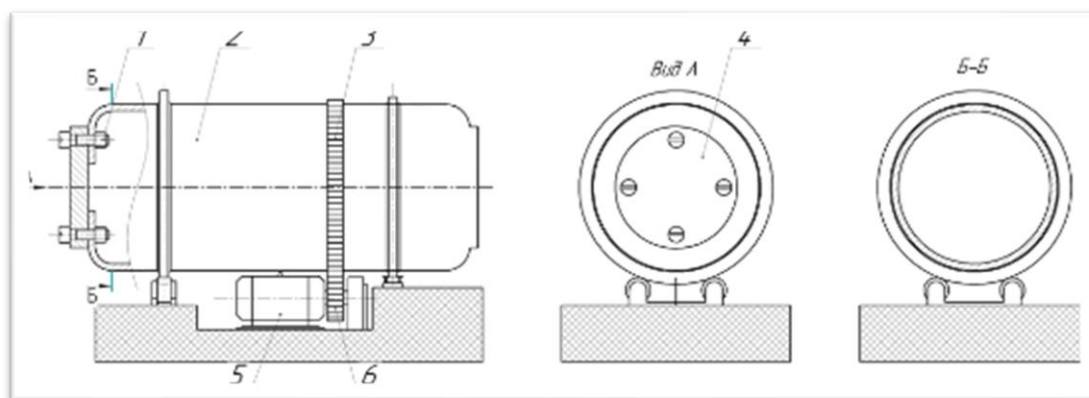


Рисунок 2.1 – Барабанный гранулятор:

1 – болты для соединения крышки; 2 – барабан; 3 – зубчатый венец; 4 – крышка;
5 – электродвигатель; 6 – зубчатая передача

Таблица 2.1 – Основные характеристики барабанного гранулятора, выбранные для проведения процесса окатывания смеси

Скорость вращения, об/мин	Материал	Время вращения, мин	Угол наклона, град.
50±2	Пластмасса	от 30 до 60 мин	2–5

2.2 Определение механической прочности при истирании

Механическую прочность образцов при истирании в барабане проводили по методике на основе ГОСТ 21289–2018 «Брикеты угольные. Методы определения механической прочности» [115].

На рисунке 2.2. представлена установка для определения прочности топливных гранул при истирании [24].

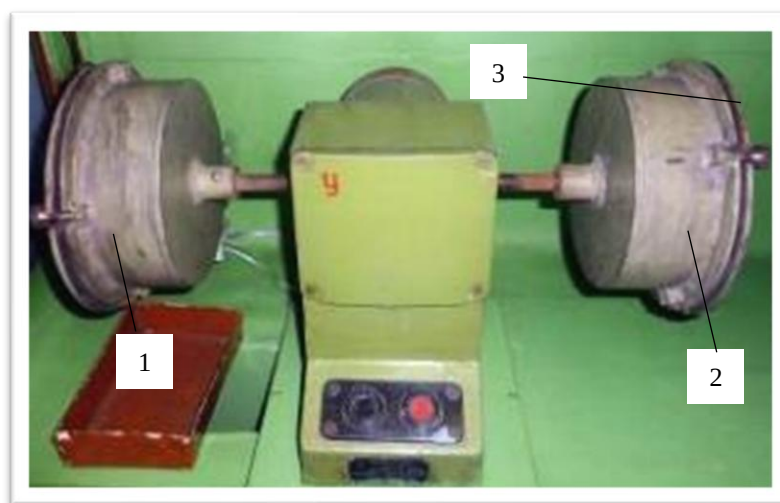


Рисунок 2.2 – Установка для определения прочности топливных гранул при истирании [24]:

1 – левый барабан; 2 – правый барабан; 3 – крышки люка

Основной частью установки является барабан из листовой стали толщиной 2 мм с внутренним диаметром 200 мм и высотой 70 мм. К боковым стенкам барабана приварены две симметрично расположенные стальные полосы длиной 70 мм и шириной 30 мм. Скорость вращения барабана – 50 ± 2 об/мин. На валу установлены два барабана для одновременного проведения двух опытов [24].

В правый и левый барабаны помещали (300–400) г целых топливных гранул, предварительно взвешенных, закрывали крышку люка и закрепляли ее гайками. Включали привод, который вращает барабан с гранулами в течение 5 мин. После чего привод выключали, останавливали барабан, открывали дверцу люка и высыпали содержимое барабана в ящик. Подвергнутые истиранию в барабане

гранулы рассеивали вручную на сите с диаметром отверстий 10 мм. Надрешётный продукт, оставшийся на сите, собирали, взвешивали, определяли его процентное соотношение к общей массе испытуемых топливных гранул [24].

Прочность на истирание определяли после высушивания топливных гранул до постоянной массы (в сушильном шкафу или на воздухе в зависимости от условий эксперимента) [24].

2.3 Процесс термической переработки методом пиролиза

Для прогнозирования объёма и определения возможности использования гранул с дальнейшей термической переработкой твердого топлива использовали показатель – V^{daf} , определяемый в рамках технического анализа.

С помощью данного показателя определяли пригодность топлива для термической переработки [92].

На рисунке 2.3 представлена схема лабораторной установки по получению пиролизного газа.

Основные узлы экспериментальной установки: трубчатая печь, реактор–пиролизер, система охлаждения пиролизного газа. Пиролизная печь развивает температуру до 1100 °С [43,92].

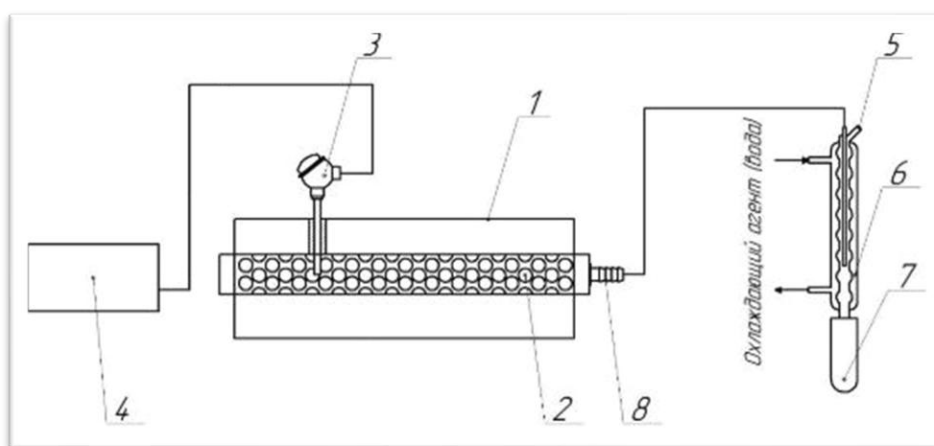


Рисунок 2.3 – Схема лабораторной установки [43,92]:

1 – трубчатая печь; 2 – реактор–пиролизер; 3 – датчик температуры; 4 – блок управления; 5 – выход газа; 6 – водяной холодильник; 7 – приёмник для сбора сконденсированных продуктов

Гранулы после гранулирования и сушки взвешивали в количестве (500–600) г и помещали в реактор 2. Реактор для загрузки топливных гранул представляет собой цилиндрическую стальную ёмкость с внутренним диаметром 30 мм и длиной 800 мм, которая снабжена штуцером для отвода газовой фазы (рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 – Внешний вид лабораторной установки пиролиза:

1 –трубчатая печь; 2 – реактор–пиролизер; 3 – ёмкость для сбора пирогаза; 4 – датчик температуры; 5 – блок управления; 6 – приёмник для сбора сконденсированных продуктов

Далее реактор помещали в печь, нагревали до 850 °С. Также было установлено, что продолжительность процесса должна быть не менее 60 мин, факт завершения процесса определяли по отсутствию выхода газа из штуцера.

2.4 Проведение физико–химических исследований

Определение состава компонентов газообразной фазы после процесса пиролиза выполняли методом реакционной газовой хроматографии на хроматографе «Хроматек–кристалл» с детектором ПИД на хроматографической насадочной колонке длиной 3 м, диаметром 3 мм; наполнение: цеолиты СаА, фр. 025–0,50 мм, а также генератор водорода для питания детектора ПИД водородом и

компрессор для питания детектора ПИД воздухом. Фильтр для очистки от органических веществ, с наполнением аскарит, а также кран дозатор. Обработку хроматографических измерений производили с помощью программы «Хроматэк аналитик» [116].

Выполнение измерений массовых концентраций компонентов, входящих в состав пирогаза осуществляли согласно ГОСТ 14920–79 «Газ сухой. Методы определения компонентного состава» [117], а также по ПНД Ф 13.1:2:3.27–99 «Методика выполнения измерений массовых концентраций оксида углерода и метана в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом реакционной газовой хроматографии» [118].

В соответствии с нормативными документами были использованы следующие условия проведения анализа:

- температура детектора – 100 °С;
- температура реактора – 325 °С;
- температура термостата – 90 °С;
- газ–носитель – азот;
- расход газа–носителя – 40 см³/мин;
- расход воздуха – 300 см³/мин.

Определение теплоты сгорания проведены на калориметре БКС–2х. Диапазон измерений энергии сгорания (5000–12000) Дж. Пределы допускаемой относительной погрешности $\pm 0,2\%$ по ГОСТ 27193–86 «Газы горючие природные. Метод определения теплоты сгорания водяным калориметром» [119].

Определение металлов в ОИАИ проводили на атомно–абсорбционном спектрометре «МГА–1000» в соответствии с ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3.63–09 «Методика измерений массовой доли ванадия, кадмия, кобальта, марганца, меди, мышьяка, никеля, ртути, свинца, хрома и цинка в пробах почв, грунтов, донных отложений, осадков сточных вод атомно–абсорбционным методом с электротермической атомизацией с использованием атомно–абсорбционных спектрометров» [120].

Термогравиметрический анализ (ТГА) использовали для изучения термической стабильности и процессов разложения исходного сырья и получаемых продуктов. При этом возможно не только прогнозирование поведения материалов в условиях реального применения, но и выявление механизмов деструкции, в процессе пиролиза ОИАИ с некондиционных углеродных материалов.

Термогравиметрические кривые регистрировались на ТГ анализаторе HQT-2 в атмосфере гелия от 30 до 800–1000°C с керамическим тиглем. Масса навески 3–4 мг, образцы нагревали со скоростью (10–25) °C/мин.

Элементный анализ проводили на спектрометре рентгенофлуоресцентном волно–дисперсионном последовательного действия XRF-1800. Величина погрешности:

- $\pm 5\%$ в диапазоне массовых концентраций (10^{-4} – 10) %;
- $\pm 1\%$ в диапазоне массовых концентраций свыше 1 % до 100 %.

2.5 Определение технических характеристик твердого углеродистого остатка после процесса пиролиза

2.5.1 Определение насыпной плотности

Для определения насыпной плотности образцов, пробы помещали в предварительно взвешенный цилиндр на 20 мл, встряхивали в течение 1 мин. Отмечали объем занимаемой пробой и взвешивали цилиндр с пробой.

Насыпную плотность, г/л определяли по формуле:

$$НП = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 1000}{V} \quad (2.1)$$

где m_1 – масса цилиндра с пробой, г;

m_2 – масса пустого цилиндра, г;

V – объем, занимаемый пробой, мл.

2.5.2 Определение сорбционной активности углеродистого остатка по йоду

Проводили в соответствии с ГОСТ 6217–74 Уголь активный древесный дроблёный. Технические условия [121].

Расчёт сорбционной активности в процентах рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(V_2 - V_1) \cdot 0,0127 \cdot 100 \cdot V_3}{V_4 \cdot m} \quad (2.2)$$

где V_1 – объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ пошедшего на титрование пробы, мл;
 V_2 – объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ пошедшего на титрование холостой пробы, мл;
 V_3 – объем раствора I_2 , добавляемого к навеске пробы, мл;
 V_4 – объем раствора I_2 , взятого для титрования, мл;
 m – масса навески пробы, г;
 0,0127 – масса йода, г, соответствующая 1 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 н концентрации.

2.5.3 Адсорбционная активность по метиленовому синему

Определение адсорбционной активности с применением индикатора «метиленовый синий» осуществлялось по методике, предусмотренной ГОСТ 4453–74, в котором описаны требования к древесному порошкообразному активированному углю для осветления.

Согласно техническим условиям [122], вычисление адсорбционной активности по метиленовому синему выполняли по следующей формуле:

$$X = \frac{(C_1 - C_2 K) \cdot 0,025}{m} \quad (2.3)$$

где C_1 – массовая концентрация исходного раствора индикатора, мг/дм³;
 C_2 – массовая концентрация раствора после контакта с пробой, мг/дм³;
 K – коэффициент разбавления раствора;
 0,025 – объем раствора – индикатора, взятого для осветления, дм³;
 m – масса навески пробы, г [122].

2.5.4 Определение сорбционной ёмкости по бензолу и толуолу

Сорбционную ёмкость определяли по ГОСТ 5955–75. Реактивы. Бензол. Технические условия [123].

Ёмкость по бензолу и толуолу определяли из разницы масс сухого сорбента и насыщенного парами бензола и толуола.

2.6 Построение математической модели

2.6.1 Расчёт ортогонального центрально–композиционного плана второго порядка

Полный факторный план позволяет получить линейное описание зависимости выходной величины от каждого из варьируемых факторов. При детальном изучении большинства процессов пиролиза такое представление оказывается слишком грубым, по причине чего был выбран экспериментальный план второго порядка [60,124].

В работе были применены планы второго порядка, так как методом наименьших квадратов было определено, что полученная графическая зависимость была описана несколькими функциями. Таким образом, модель не является линейной и не может быть описана полиномом первого порядка. Для описания поверхности отклика со значительной кривизной использовали полиномы второго порядка [60, 124]:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i,j=1}^n b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 \quad (2.4)$$

Для оценки коэффициентов математической модели на основе ортогонального центрально – композиционного плана использовали план, в котором каждый фактор варьировался на трех уровнях. Композиционные планы позволяют использовать полученные ранее результаты полного факторного эксперимента и достроить план [60,124].

Достройка плана заключается в добавлении к имеющимся точкам плана дополнительных точек, симметрично расположенных относительно центра плана. Такие планы называются центральными композиционными (ЦКП). Точки,

соответствующие полному факторному эксперименту (ПФЭ), называются ядром плана. Точки, добавленные к ядру, согласно ЦКП, называются «звёздными». Звёздные точки располагаются на определённом расстоянии «плече» от центра плана. К плану эксперимента добавляется точка в центре плана [60, 124].

Для определения воспроизводимости опытов была определена дисперсия воспроизводимости по формуле [125]:

$$s_{\{y\}}^2 = \frac{s_{\text{восп}}^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{N \cdot (m - 1)} \quad (2.5)$$

где $\bar{y}_i$ – значение отклика в i -м опыте;

y_{ij} – значение отклика.

Далее, по критерию Кохрена была определена гипотеза об однородности по формуле [125]:

$$G_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{max}}^2}{\sum_{i=1}^N S_i^2} \quad (2.6)$$

При условии $G_{\text{расч}} < G_{\text{табл}}$ – гипотеза об однородности принимается.

Таким образом, реализуя ОЦКП при $n=3$, получаем преобразованное уравнение регрессии в следующем виде [125]:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{11} x_1^* + b_{22} x_2^* + b_{33} x_3^* \quad (2.7)$$

Для перехода к уравнению регрессии в обычной форме (2.7) вместо x_1^* , x_2^* , x_3^* , подставили их в выражение из (2.4) и нашли b_0^* – скорректированного коэффициента регрессии [60]:

$$b_0^* = b_0 - \frac{b_{11}}{N} \sum_{j=1}^N x_{1j}^2 - \frac{b_{22}}{N} \sum_{j=1}^N x_{2j}^2 - \frac{b_{33}}{N} \sum_{j=1}^N x_{3j}^2 \quad (2.8)$$

или

$$b_0^* = b_0 - \beta(b_{11} + b_{22} + b_{33}) \quad (2.9)$$

2.6.2 Расчёт оценок коэффициентов регрессионного уравнения

Согласно условию ортогональности, коэффициенты регрессии определяли независимо друг от друга по формулам [125]:

– для свободного члена модели

$$b_0 = \frac{\sum_{j=1}^N \bar{y}_j}{N} \quad (2.10)$$

– для линейных слагаемых модели

$$b_i = \frac{\sum_{j=1}^N x_{ij} \bar{y}_j}{\sum_{j=1}^N x_{ij}^2} \quad (2.11);$$

– для парных взаимодействий моделей

$$b_{ij} = \frac{\sum_{j=1}^N x_{ij} x_{jl} \bar{y}_j}{\sum_{j=1}^N x_{ij}^2 x_{jl}^2} \quad (2.12)$$

– для центрированных квадратичных переменных моделей

$$b_{ii} = \frac{\sum_{j=1}^N x_{ij}^* \bar{y}_j}{\sum_{j=1}^N (x_{ij}^*)^2} \quad (2.13)$$

2.6.3 Исследование свойств квадратичной регрессионной модели

Для расчёта оценок дисперсии использовали следующие формулы [125]:

$$s_{\{b_0\}}^2 = \frac{S_{\{y\}}^2}{k \cdot N}; s_{\{b_i\}}^2 = \frac{S_{\{y\}}^2}{k \cdot \sum_{j=1}^N x_{ij}^2}; s_{\{b_{ij}\}}^2 = \frac{S_{\{y\}}^2}{k \sum_{j=1}^N x_{ij}^2 x_{ij}^2}; s_{\{b_{ii}\}}^2 = \frac{S_{\{y\}}^2}{k \cdot \sum_{j=1}^N (x_{ii}^*)^2} \quad (2.14)$$

Далее, рассчитывали расчётное значение критерия Стьюдента по формуле

$$t_p = \frac{|b_i|}{s_{\{b_i\}}} \quad (2.15)$$

где $s_{\{b_i\}}$ – среднее квадратическое отклонение коэффициентов регрессии.

Из выражений (2.14) видно, что при ОЦКП оценки дисперсии коэффициентов регрессии являются не одинаковыми.

Коэффициенты регрессии b_i, b_{ij}, b_{ii} считаются значимыми, если

$$|b_i| \geq s_{\{b_i\}} t,$$

$$|b_{ij}| \geq s_{\{b_{ij}\}} t$$

$$|b_{ii}| \geq s_{\{b_{ii}\}} t,$$

где t – критерий Стьюдента, а

$$s_{\{b_i\}} = \sqrt{s_{\{b_i\}}^2} \quad (2.16)$$

2.6.4 Проверка адекватности модели

Проверку адекватности полученной математической модели проводили на основании критерия Фишера, расчётное значение определяется формулой [125]:

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{воспр}}^2} \quad (2.17)$$

где $s_{ад}$ – сумма квадратов, характеризующая адекватность модели по формуле:

$$s_{ад} = k \sum_{j=1}^N (\bar{y}_j - \hat{y}_j)^2 \quad (2.18)$$

где $\bar{y}_j$ – среднее арифметическое результатов j – й серии дублированных опытов;

$\hat{y}_j$ – значение выходной величины в j – м опыте, предсказанное уравнением регрессии;

k – число дублированных опытов в каждой серии.

Вычислим число степеней свободы $f_{ад}$, связанное с дисперсией адекватности [125]:

$$f_{ад} = N - P \quad (2.19)$$

где N – число основных опытов в плане;

P – число оцениваемых коэффициентов регрессии.

Далее определяем дисперсию адекватности по формуле:

$$s_{ад}^2 = \frac{s_{ад}}{f_{ад}} \quad (2.20)$$

Далее рассчитываем значение критерия Фишера. Если $F_{расч} < F_{табл}$, то гипотеза об адекватности регрессионной модели принимается [125].

2.6.5 Перевод уравнения регрессии в натуральную форму

Для удобства обработки результатов опытов провели преобразование независимых переменных факторов к безразмерным нормированным переменным. Для x_i фактора имеем:

$$x_i = \frac{X_i - X_{0i}}{\Delta X_i} \quad (2.21)$$

X_{0i} – базовый уровень для i - переменной, ΔX_i интервал варьирования по i фактору.

2.7 Статистическая обработка экспериментальных данных

В рамках экспериментальных исследований соблюдались следующие условия:

- опыты повторяли не менее трёх раз;
- число параллельных измерений увеличивалось в два – три раза;
- допустимая погрешность измерительных приборов не превышала 2%,
- погрешность экспериментов находилась в пределах от 2 до 8%.

Для математической обработки результатов и построения корреляционных зависимостей применялся персональный компьютер.

Приложение В содержит расчёты по определению погрешностей для следующих параметров:

- оценка ошибок измерения технических характеристик исследуемых топлив (таблица В1);
- оценка точности измерений технических показателей топливных гранул (таблица В2);
- определение погрешности измерений технических характеристик исследуемого ОИАИ (таблица В3);
- характеристики топливных гранул, составленных из угольной пыли и ОИАИ (таблица В4);
- анализ состава газа при пиролизе (в объемных процентах, таблица В5);
- состав газа при пиролизе ОИАИ (объем в процентах, таблица В6);
- анализ газа при пиролизе топливных гранул с 20 %-ным содержанием ОИАИ (таблица В7);

- оценка состава газа при пиролизе топливных гранул с 25 % содержанием ОИАИ (таблица В8).
- состав газа при пиролизе топливных гранул с содержанием ОИАИ 30 % (таблица В9);
- состав газа при пиролизе топливных гранул с содержанием ОИАИ 35 % (таблица В10);
- состав газа при пиролизе топливных гранул с содержанием ОИАИ 40 % (таблица В11);
- технический анализ углеродного остатка (таблица В12).

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Характеристики сырья

В рамках проводимых исследований, объектами исследования являлись:

1. Некондиционные угольные материалы, получаемые на предприятиях Кемеровской области (на коксохимическом производстве), представлены в виде угольного шлама (также именуемого угольной шихтой, см. рисунок 3.1).



Рисунок 3.1 – Внешний вид исходного сырья: некондиционные угольные отходы (угольная пыль, шихта)

Пробы для лабораторных исследований отбирались в соответствии со стандартом ГОСТ Р 59248–2020 «Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора проб и подготовки образцов для испытаний» [109]. Химические реактивы, применяемые в анализах, имели качество не ниже ч. д. а.

2. Механически обезвоженный избыток активного ила с городской станции аэрации г. Кемерово отбирался непосредственно после этапа биологической очистки и процесса механического обезвоживания. Пробы представляли собой плотную однородную массу тёмного цвета (кек) с характерным запахом (рисунок 3.2).



Рисунок 3.2 – Внешний вид исходного сырья: механически обезвоженный избыточный активный ил

Состав и качество исходного сырья приведены в таблицах 3.1 и 3.2. По данным экспериментальных исследований установлено, что разные образцы шихты, представленные в таблице 3.2 имеют близкие значения по составу и качеству.

Таблица 3.1 – Данные технического анализа обезвоженного избыточного активного ила²

Влажность, мас.%	Зольность, мас.%	Доля летучих, мас.%	Элементный состав, мас.%				
			Сухое состояние				
W_t^r	A^d	V^{daf}	C	H	N	S	O
75,21±0,18	32,32±9,80	67,71±2,12	48,91±0,49	6,21±0,06	4,95±0,05	0,65±0,03	22,31±0,22

² Таблица составлена автором на основе полученных данных исследований

Таблица 3.2 – Технический и элементный анализ некондиционных углеродных материалов³

Шахты/Фабрики		Марка	%	Влажность, мас. %	Зольность, мас. %	V ^{daf} , мас. %	Элементный состав, мас. %				
							Сухое состояние				
				W _t ^r	A ^d ,	V ^{daf}	C	H	N	S	O
Технический и элементный анализ угольной пыли при переработке шихты											
Образец №1	Антоновская	ГЖ	10	8,81±0,82	8,42±0,22	27,80±0,78	85,13±0,85	5,73±0,06	1,52±0,02	0,35±0,02	6,12±0,06
	Тихова	Ж	15								
	Таллиннская	ГЖ	10								
	Камышанский	ГЖО	10								
	Краснокаменная	К	30								
	Березовская	ЖКО	5								
	Березовская	КС	20								
Образец №2	Антоновская	ГЖ	35	10,13±1,10	9,72±0,22	29,40±0,84	87,24±0,87	6,13±0,06	1,34±0,01	0,35±0,02	5,13±0,05
	Талдинская	ГЖ	15								
	Березовская	ЖКО	3								
	Березовская	ОС	7								
	Березовская	К	10								
	Краснокаменная	К	10								
	Краснокаменная	КО	20								
Образец №3	Антоновская	ГЖ	35	7,52±0,61	8,91±0,22	30,21±0,86	89,12±0,89	4,31±0,04	1,22±0,01	0,31±0,02	5,21±0,05
	Березовская	К	10								
	Талдинская	ГЖ	15								
	Краснокаменная	К	10								
	Березовская	ОС	10								
	Краснокаменная	КО	20								

³ Таблица составлена автором на основании полученных данных исследований

Продолжение таблицы 3.2

Образец №4	Антоновская	ГЖ	25	8,91±0,84	7,90±0,22	28,28±0,80	84,11±0,84	6,10±0,06	1,31±0,01	0,37±0,02	6,37±0,06
	Краснокаменная	ГЖ	15								
	Краснокаменная	ГЖ	38								
	уч. Коксовый	К	10								
	уч. Коксовый	ОС	5								
	Северная	КО	7								
Образец №5	Антоновская	ГЖ	25	8,94±0,84	7,94±0,22	29,27±0,82	86,50±0,87	5,25±0,05	1,38±0,01	0,30±0,02	5,41±0,05
	Краснокаменная	ГЖ	15								
	Краснокаменная	К	53								
	ш. Северная	КО	7								
Технический и элементный анализ угольной пыли при переработке угля											
Уголь Краснокаменная		К	—	8,54±0,76	8,51±0,22	24,60±0,69	87,60±0,88	5,01±0,05	1,30±0,01	0,30±0,02	4,95±0,05
Уголь, уч. Коксовый		К	—	9,82±1,02	8,95±0,22	20,70±0,59	85,90±0,86	5,10±0,05	1,27±0,01	0,32±0,02	5,21±0,05
Уголь, ш. Северная		КО	—	9,63±0,98	8,46±0,22	20,90±0,59	83,60±0,84	6,51±0,07	1,41±0,01	0,39±0,02	6,40±0,06
Уголь, ш. Абашевская		ГЖ	—	8,50±0,76	8,51±0,22	35,90±1,02	86,90±0,87	5,60±0,06	1,31±0,01	0,38±0,02	6,51±0,07

Проведенные термогравиметрические исследования некондиционных угольных материалов (рисунок 3.3) и ОИАИ (рисунок 3.4) показали, что интервалы термодеструкции и уменьшение массы в результате выделения летучих веществ сопоставимы с данными, полученными при техническом анализе исходного сырья (см. таблицы 3.1, 3.2).

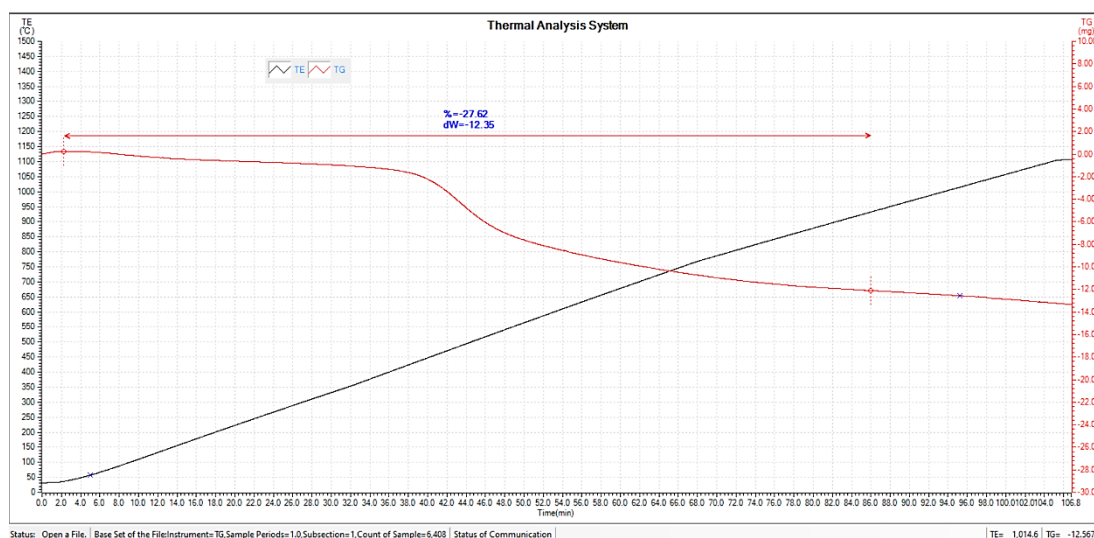


Рисунок 3.3 – Типичные кривые ТГА некондиционных угольных материалов, используемых в качестве исходного сырья (наполнитель топливных гранул)

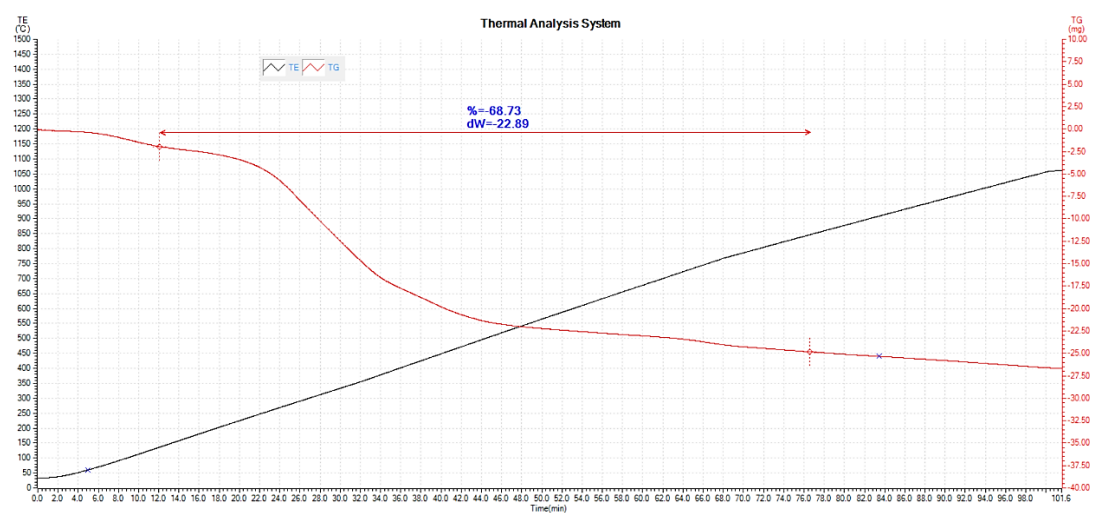


Рисунок 3.4 – Типичные кривые ОИАИ, используемого в качестве исходного сырья (связующее топливных гранул)

3.1.1 Содержание металлов в обезвоженном избыточном активном иле

Как было отмечено ранее, в обезвоженном избыточном активном иле могут содержаться тяжёлые металлы. Пробоподготовка проведена в соответствии с методикой ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.63–09 [120] (рисунок 3.5).



Рисунок 3.5 – Пробоподготовка ОИАИ для анализа на атомно-абсорбционном спектрофотометре

Данные, полученные при анализе ОИАИ на МГА–1000 представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Содержание металлов в обезвоженном избыточном активном иле⁴

Металл	Результат, мг/кг		ПДК [126], мг/кг	ОДК [126], мг/кг
	значение	погрешность		
Цинк	63,680	17,830	–	220
Медь	20,500	5,740	–	132
Никель	27,600	7,730	4,0	80
Марганец	539,000	150,920	1500	–
Свинец	0,350	0,098	6,0	130
Кадмий	0,008	0,002	–	2
Хром	18,500	5,180	6,0	–
Кобальт	8,770	2,460	5,0	–
Мышьяк	4,750	1,330	–	10

⁴ Таблица составлена автором на основе результатов исследований и расчётов в сравнении с нормативными значениями [126]

Погрешность была рассчитана в соответствии с методикой ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3.63–09 (М 03–07–2014) [120].

Содержание всех проанализированных металлов находится в пределах нормы. Пример полученной хроматограммы металлов представлен на рисунке 3.6.

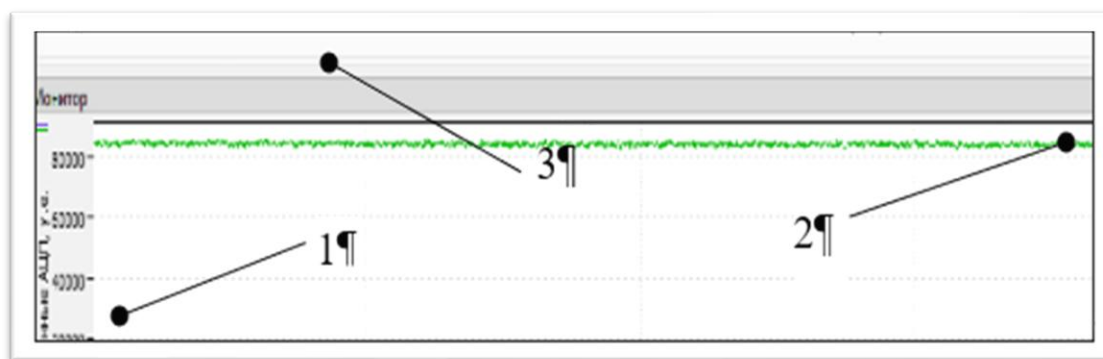


Рисунок 3.6 – Внешний хроматограммы, полученной в процессе атомно–абсорбционной спектрометрии:⁵

1 – концентрация определяемого вещества; 2 – температура процесса; 3 – присутствие примесей

Концентрация металлов в иле зависит от степени загрязнения сточных вод. Чем больше загрязнена вода, тем выше концентрация металлов в иле.

Анализ результатов свидетельствует о том, что высокое содержание солей тяжёлых металлов в ОИАИ, а также образование смол в процессе горения и несовершенство технологии, ведущее к формированию диоксинов, исключают применение метода сжигания ила в качестве оптимального решения, поскольку он требует установки мощных и дорогостоящих систем газоочистки.

Наиболее перспективны альтернативные подходы в области термических процессов, смещающие акцент на термическую деструкцию. Однако для реализации этого метода необходимо предварительное формование смеси с использованием ОИАИ в качестве связующего компонента.

⁵ Скан экрана прибора, на котором проводились исследования

3.2 Формование топливных гранул

Формование топливных гранул, осуществлялось в барабанном грануляторе (см. п. 2.1). Количество ОИАИ, добавляемого в угольную пыль, варьировалось в диапазоне (15–50) мас.%.

Технический анализ разных образцов шихты, представленных в таблице 3.1 находится в близких значениях, таким образом для формования топливных гранул был использован образец №3, а также уголь с участка «Коксовый» марки К и шахты «Абашевская» марки ГЖ.

Внешний вид топливных гранул, полученных путём смешения угольных отходов и связующего вещества представлен на рисунке 3.7.



Рисунок 3.7 – Получаемые топливные гранулы: а – внешний вид, б – варьирование размера гранул в процессе формования смеси

В зависимости от количества связующего вещества варьируется размер получаемых топливных гранул. Усреднённое значение среднего диаметра гранул в зависимости от количества ОИАИ представлен в таблице 3.4.

При формовании топливных гранул установлено, что при добавлении ОИАИ более 45 % гранулы образуются, но их фракционный состав не воспроизводим (рисунок 3.8).

Таблица 3.4 – Размер топливных гранул в зависимости от количества ОИАИ⁶

Количество ОИАИ, %	Размер гранул, мм
20	28–30
30	34–37
40	44–47
50	50–58

Гранулы формируются разного размера или налипают на внутреннюю поверхность барабанного гранулятора [116].

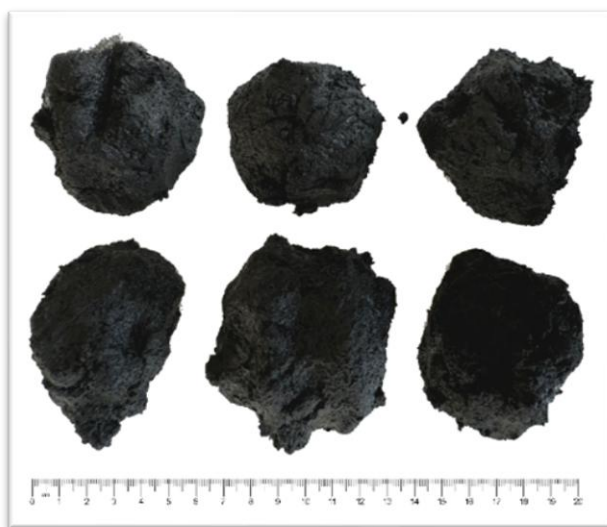


Рисунок 3.8 – Топливные гранулы с содержанием ОИАИ более 45 %

Формование гранул без налипания происходит в диапазоне от 20 % до 40 %. Внешний вид гранул, полученных при разном количестве ОИАИ, добавленного в угольную пыль представлено на рисунках 3.9, 3.10, 3.11.

Состав и качество топливных гранул, полученных из угольной пыли с добавлением ОИАИ в качестве связующего вещества приведено в таблице 3.5.

⁶ Таблица составлена автором на основе измерений размеров гранул и расчётов их процентного состава

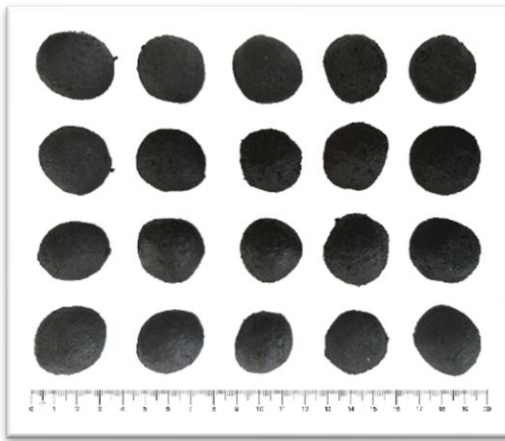


Рисунок 3.9 – Топливные гранулы с ОИАИ (20–25) %



Рисунок 3.10 – Топливные гранулы с ОИАИ (30–35) %

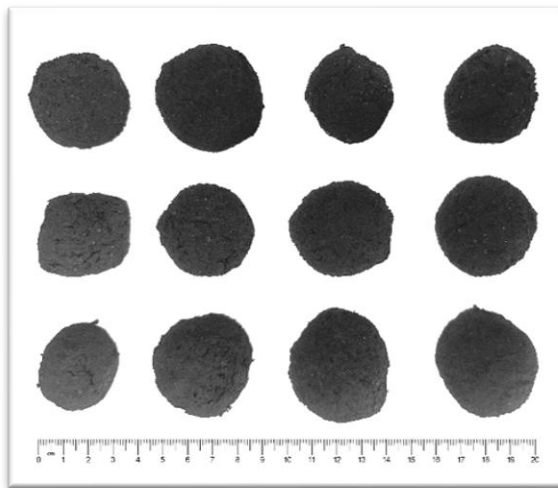


Рисунок 3.11 – Топливные гранулы с ОИАИ (40–45) %

Таблица 3.5 – Состав и качество топливных гранул⁷

№ образца, наименование	Количество		V^{daf} , мас. %	W_t^r , мас. %	A^d , мас. %	Элементный состав				
	угольной пыли, %	ОИАИ, %				С	Н	N	S	O
Угольная пыль от переработки шихты Образец №1 (таблица 2)	85	15	33,91±0,96	26,10±0,27	13,95±0,29	80,23±0,80	5,12±0,05	2,13±0,02	0,26±0,01	7,51±0,08
	80	20	36,51±1,04	27,56±0,29	14,56±0,31	78,25±0,78	5,31±0,05	2,19±0,02	0,31±0,02	8,01±0,08
	75	25	38,65±1,10	31,15±0,33	14,67±0,31	76,31±0,76	5,41±0,05	2,31±0,02	0,34±0,02	9,21±0,09
	70	30	41,12±1,16	35,54±0,37	15,89±0,33	75,01±0,75	5,62±0,06	2,45±0,02	0,41±0,02	10,32±0,10
	65	35	44,32±1,25	38,51±0,41	16,89±0,35	74,14±0,74	5,69±0,06	2,48±0,02	0,49±0,02	11,56±0,12
	60	40	46,12±1,31	41,89±0,45	18,10±0,39	72,14±0,72	5,75±0,06	2,88±0,03	0,51±0,03	12,94±0,13
	55	45	48,96±1,39	48,16±0,51	19,36±0,41	70,65±0,71	5,83±0,06	3,12±0,03	0,54±0,03	14,01±0,14
	50	50	—	—	—	—	—	—	—	—
Угольная пыль от переработки шихты Образец № 3 (таблица 2)	85	15	35,08±1,00	24,71±0,25	14,01±0,29	81,08±0,81	4,69±0,05	1,97±0,02	0,38±0,02	8,62±0,09
	80	20	37,01±1,04	25,94±0,27	14,98±0,31	79,07±0,79	4,79±0,05	2,15±0,02	0,40±0,02	9,48±0,09
	75	25	39,13±1,12	29,81±0,31	15,87±0,33	77,06±0,77	4,88±0,05	2,34±0,02	0,41±0,02	10,33±0,10
	70	30	43,17±1,22	34,17±0,35	17,31±0,33	75,05±0,75	4,98±0,05	2,53±0,03	0,43±0,02	11,19±0,11
	65	35	45,24±1,27	37,12±0,39	18,67±0,39	73,04±0,73	5,07±0,05	2,71±0,03	0,45±0,01	12,04±0,12
	60	40	48,14±1,37	40,21±0,43	20,14±0,43	71,03±0,71	5,17±0,05	2,90±0,03	0,46±0,02	12,90±0,13
	55	45	52,31±1,49	46,17±0,49	21,14±0,45	69,02±0,69	5,26±0,05	3,09±0,03	0,48±0,02	13,76±0,14
	50	50	—	—	—	—	—	—	—	—
Угольная пыль от переработки угля ш Абашевская (таблица 2)	85	15	41,95±1,20	27,13±0,29	12,11±0,25	79,30±0,79	5,72±0,06	3,01±0,03	0,68±0,03	9,67±0,10
	80	20	44,18±1,25	28,67±0,31	12,98±0,27	77,40±0,77	5,75±0,06	3,14±0,03	0,68±0,03	10,46±0,10
	75	25	45,89±1,29	32,12±0,33	13,57±0,29	75,50±0,76	5,78±0,06	3,26±0,03	0,68±0,03	11,25±0,11
	70	30	48,01±1,35	36,17±0,37	15,01±0,31	73,60±0,74	5,81±0,06	3,38±0,03	0,68±0,03	12,04±0,12
	65	35	49,67±1,41	39,24±0,41	16,52±0,35	71,70±0,72	5,84±0,06	3,50±0,04	0,67±0,03	12,83±0,13
	60	40	50,10±1,41	45,67±0,49	17,01±0,35	69,80±0,70	5,87±0,06	3,62±0,04	0,67±0,03	13,62±0,14
	55	45	51,87±1,47	49,87±0,53	18,25±0,39	67,91±0,68	5,91±0,06	3,74±0,04	0,67±0,03	14,41±0,14
	50	50	—	—	—	—	—	—	—	—

⁷ Таблица составлена автором на основе результатов проведённых исследований

Продолжение таблицы 3.5

Угольная пыль от переработки угля уч. Коксовый (табл. 2)	85	15	30,25±0,86	22,31±0,24	14,52±0,31	78,50±0,79	5,32±0,05	2,01±0,02	0,39±0,02	8,63±0,09
	80	20	33,51±0,94	27,21±0,29	15,27±0,33	76,65±0,77	5,38±0,05	2,19±0,02	0,40±0,02	9,49±0,09
	75	25	35,86±1,02	30,24±0,31	16,89±0,35	74,80±0,75	5,43±0,05	2,37±0,02	0,42±0,02	10,34±0,10
	70	30	38,91±1,10	33,54±0,35	18,25±0,39	72,95±0,73	5,49±0,05	2,56±0,03	0,44±0,02	11,20±0,11
	65	35	40,56±1,16	36,89±0,39	19,64±0,41	71,10±0,71	5,54±0,06	2,74±0,03	0,45±0,02	12,05±0,12
	60	40	43,85±1,23	39,81±0,43	21,36±0,45	69,25±0,69	5,60±0,06	2,93±0,03	0,47±0,02	12,91±0,13
	55	45	46,85±1,33	44,51±0,47	22,37±0,47	67,41±0,67	5,66±0,06	3,11±0,03	0,49±0,02	13,76±0,14
	50	50	33,91±0,96	26,10±0,27	13,95±0,29	80,23±0,80	5,12±0,05	2,13±0,02	0,26±0,01	7,51±0,08

3.3 Определение механической прочности при истирании

Одним из наиболее значимых параметров, определяющих пригодность гранул для последующего применения, является их устойчивость на истирание. Этот показатель играет решающую роль, поскольку при транспортировке гранул из сушильного устройства до места погрузки происходит их перемещение по различным участкам, где они могут подвергаться сильному трению или давлению. Гранулы должны сохранять свою структуру при перевозке в контейнере, не разрушаться под воздействием нагрузки от верхнего слоя, а также сохранять прочность при разгрузке, загрузке в котёл и формировании слоя нужной высоты – на всех этих этапах прочность является определяющей характеристикой [24].

Проведённые эксперименты по гранулированию смесей различного состава показали, что увеличение количества углеродного наполнителя (угольной пыли) в исходной смеси способствует образованию более гладкой поверхности гранулы, однако уменьшает средний диаметр гранул. Проведены исследования изменения прочности получаемых гранул на истираемость по мере увеличения углеродного наполнителя в составе смеси (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Характеристика истираемости топливных гранул состава угольная пыль: ОИАИ⁸

Наименование некондиционного углеродного материала	Количество угольной пыли	Количество ОИАИ	Истираемость	Количество загруженных гранул	Количество оставшихся целых
	п, %	п, %		шт.	шт.
Угольная пыль от переработки шихты. Образец №1 (таблица 2)	80	20	82,60±0,20	10	8
	75	25	85,90±0,20	10	9
	70	30	89,20±0,20	10	9
	65	35	79,60±0,34	10	7
	60	40	75,40±0,88	10	6
Угольная пыль от переработки шихты. Образец № 3 (таблица 2)	80	20	81,10±0,28	10	8
	75	25	85,20±0,20	10	9
	70	30	89,30±0,62	10	9
	65	35	80,40±0,44	10	7
	60	40	75,10±0,20	10	6

⁸ Таблица составлена автором на основе проведённых исследований

Продолжение таблицы 3.6

Угольная пыль от переработки угля, ш Абашевская (таблица 2)	80	20	$84,20 \pm 0,44$	10	9
	75	25	$87,10 \pm 0,28$	10	9
	70	30	$91,10 \pm 0,59$	10	9
	65	35	$80,10 \pm 0,52$	10	7
	60	40	$77,20 \pm 0,76$	10	7
Угольная пыль от переработки угля, уч, Коксовый (таблица 2)	80	20	$83,20 \pm 0,39$	10	8
	75	25	$86,10 \pm 0,39$	10	9
	70	30	$90,30 \pm 0,28$	10	9
	65	35	$79,50 \pm 0,71$	10	7
	60	40	$76,20 \pm 1,00$	10	7

Графическое сравнение полученных данных представлено на рисунке 3.12.

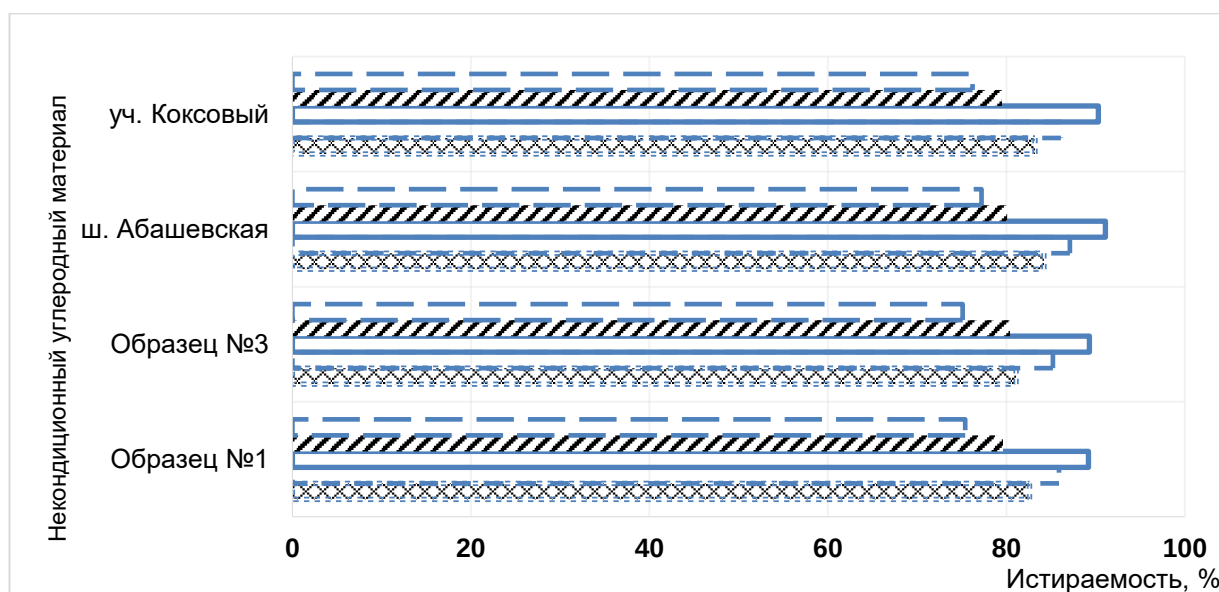


Рисунок 3.12 – Диаграмма сравнения показателей истираемости полученных гранул в зависимости от типа углеродного наполнителя и содержания связующего вещества, %: ■ 40 ▨ 35 □ 30 ▤ 25 ▩ 20

Из представленных данных видно, что использование количества связующего вещества в диапазоне (20–30) % обеспечивает достаточную прочность при истирании. В смеси с количеством связующего вещества более 45 % образуются менее прочные гранулы из-за неравномерной структуры поверхности (см. рисунок 3.6).

3.4 Исследование процесса пиролиза угольных отходов и ОИАИ

Данные, полученные в процессе пиролиза угольных отходов (таблица 3.7, рисунок 3.13) и ОИАИ (таблице 3.8, рисунок 3.14).

Таблица 3.7 – Состав газа при пиролизе шихты, об.%.^{*9}

T, °C	Содержание компонентов в газе					Q _{низш} , МДж/ м ³	Q _{высш} , МДж/м ³	ρ _{газ} , кг/м ³	Q в пересчёте на 1 кг газа, МДж/кг	Выход газа, дм ³
	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	C _n H _m					
100	72,12	27,88	–	–	–	3,52	3,53±0,01	1,76	2,00	15,30
200	66,69	28,01	5,30	–	–	5,44	5,65±0,01	1,70	3,33	27,10
300	52,33	28,85	15,31	–	3,51	11,38	12,21±0,02	1,53	7,99	37,10
350–400	25,59	29,15	41,14	–	4,12	21,06	22,96±0,05	1,20	19,17	44,80
400–450	10,15	20,13	52,00	12,01	5,71	26,13	28,80±0,06	0,89	32,53	51,90
450–500	6,26	11,35	59,01	14,12	9,26	30,03	33,24±0,07	0,78	42,43	60,60
500	5,13	9,50	53,01	25,01	7,35	27,60	30,67±0,06	0,69	44,58	73,10
600	5,01	9,02	45,84	34,02	6,11	25,16	28,03±0,06	0,63	44,84	84,70
700	4,23	9,15	37,72	44,14	4,76	22,49	25,15±0,05	0,55	45,72	101,30
750	3,56	8,99	34,65	49,95	2,85	20,78	23,31±0,05	0,50	46,53	107,80
800	2,98	7,41	25,05	62,00	2,56	18,26	20,62±0,04	0,41	50,37	114,20
850	2,95	7,76	25,00	61,98	2,31	18,12	20,46±0,04	0,41	49,86	115,10

* расчёт погрешности компонентов состава газа, полученного в процессе пиролиза приведён в приложении В.

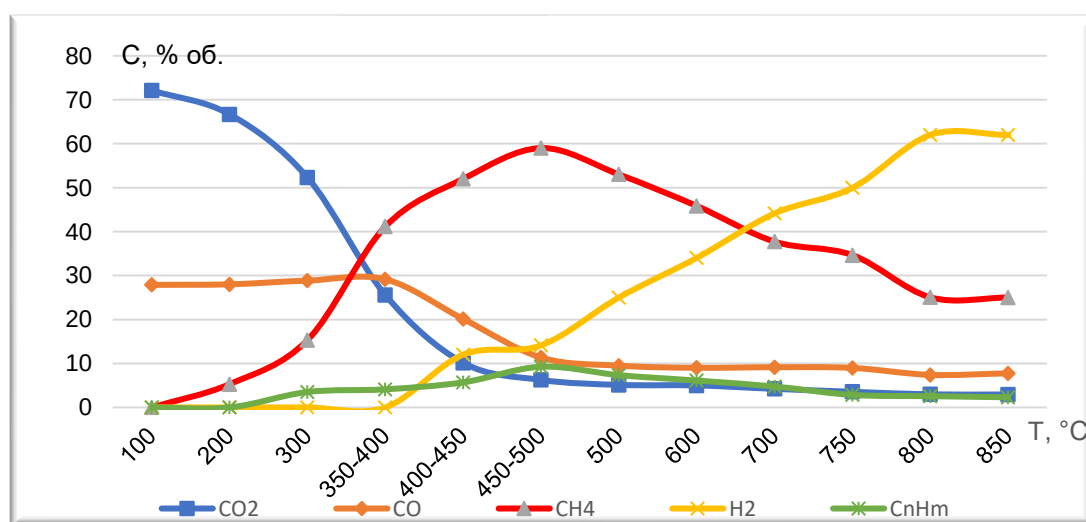


Рисунок 3.13 – Выход газа при пиролизе шихты

⁹ Таблица и график построены автором на основе проведённых исследований

Таблица 3.8 – Состав газа при пиролизе ОИАИ, об.%. *¹⁰

Т, °С	Содержание компонентов в газе					Q _{низш} , МДж/м ³	Q _{выш} , МДж/м ³	ρ _{газ} , кг/м ³	Q в пересчёте на 1 кг газа, МДж/кг	Выход газа, дм ³
	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	C _n H _m					
100	87,04	9,55	3,20	–	0,21	2,49	2,63±0,01	1,85	1,42	39,71
200	79,11	12,02	8,30	–	0,57	4,86	5,23±0,01	1,77	2,96	48,46
300	60,92	17,36	14,90	1,81	5,01	10,93	11,88±0,02	1,56	7,59	52,77
350–400	37,03	26,18	25,19	3,62	7,98	17,83	19,41±0,04	1,31	14,83	68,24
400–450	22,17	32,12	29,31	6,83	9,57	21,42	23,33±0,05	1,14	20,49	74,68
450–500	21,79	27,13	31,01	9,31	10,76	22,42	24,53±0,05	1,09	22,42	95,82
500	19,98	25,14	32,12	15,2	7,56	21,16	23,22±0,05	1,02	22,81	99,37
600	19,91	25,01	29,14	20,51	5,43	19,29	21,20±0,04	0,98	21,65	114,05
700	19,01	25,61	27,65	24,41	3,32	17,91	19,69±0,04	0,94	20,89	127,91
750	18,41	24,21	21,77	32,6	3,01	16,31	18,00±0,04	0,88	20,55	135,06
800	18,01	22,91	17,02	39,96	2,10	14,66	16,25±0,03	0,82	19,90	133,38
850	18,64	22,85	16,71	39,90	1,90	14,41	15,97±0,03	0,82	19,38	147,93

* расчёт погрешности компонентов состава газа, полученного в процессе пиролиза приведён в приложении В

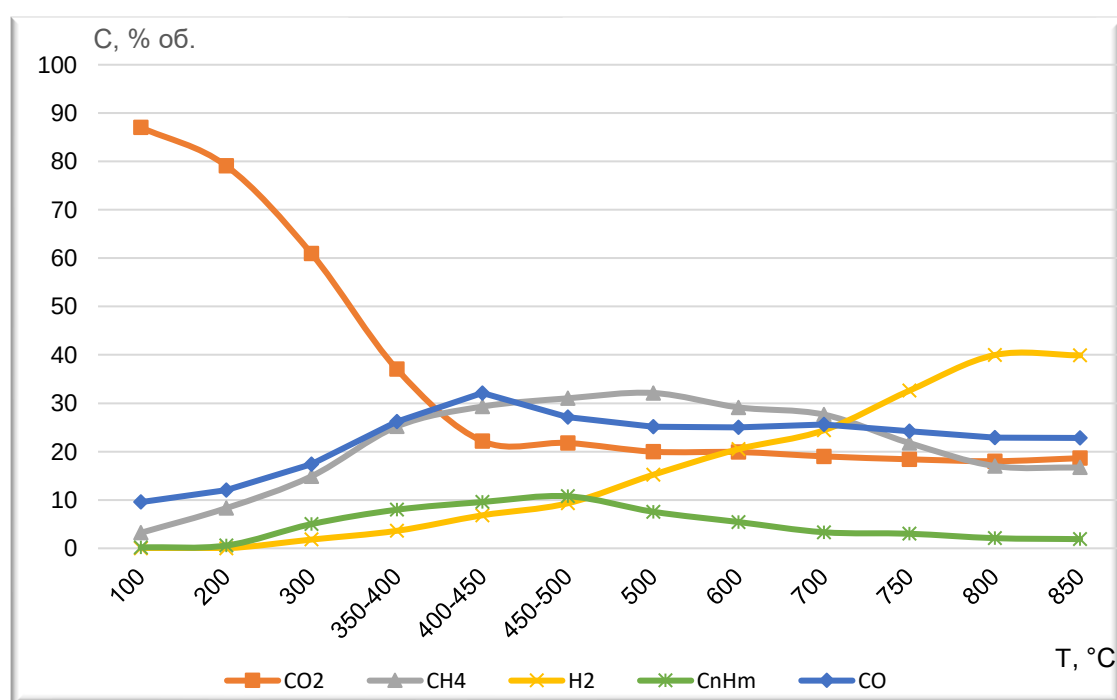


Рисунок 3.14 – Выход газа при пиролизе ОИАИ

¹⁰ Таблица и график построены автором на основе данных, полученных в ходе исследования

Процесс пиролиза, обезвоженного избыточного активного ила, протекал при (100–850) °С в бескислородной среде. Низкий диапазон выделения основных компонентов газа обусловлен слабыми связями, которые легко рвутся. Основными компонентами полученного газа является водород и метан.

Важно отметить, что интенсивное выделение газа полученного в процессе пиролиза топливных гранул начинается от 400 °С. При этом выделение смолы наблюдалось в диапазоне от 300–400 °С. Также наблюдалось, что образование жидких продуктов зависит от скорости проведения процесса пиролиза.

При медленном пиролизе до 7 °С/мин наблюдается максимальное выделение смолы и твердого остатка, в то время как пиролизный газ образуется в меньших объемах. При ускоренном нагреве до 100 °С в минуту преимущественно образуются жидкие продукты.

На основе этих данных установлено, что оптимальной скоростью нагрева топливных гранул является 16 °С/мин. При умеренном нагреве до температуры (800–850) °С выход твердого остатка и пиролизного газа распределяются в примерно одинаковой пропорции, а количество смолы уменьшается с увеличением температуры.

3.5. Процесс пиролиза топливных гранул с разным количеством связующего вещества

В таблицах 3.9–3.13 представлены результаты исследований состава газа при различном содержании связующего вещества в гранулах [116]. Соответствующие графические иллюстрации представлены на рисунках 3.15–3.19.

Процесс пиролиза протекал при температуре (100–850) °С.

В соответствии с таблицами 3.9–3.13 основными компонентами состава газа, оказывающими влияние на калорийность топливных гранул, являются выделившиеся газы метан (CH_4) и водород (H_2).

Таблица 3.9 – Состав газа при пиролизе топливных гранул со связующим веществом – 20 % ¹¹

T, °C	Содержание компонентов в газе					Q _{низш} , МДж/м ³	Q _{вышш} , МДж/м ³	ρ _{газа} , кг/м ³	Q в пересчёте на 1 кг газа, МДж/кг	Выход газа, дм ³
	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	C _n H _m					
100	74,89	24,32	0,74	–	0,05	3,37	3,40±0,01	1,78	1,92	17,20
200	69,18	24,91	5,82	–	0,09	5,29	5,53±0,01	1,71	3,23	29,10
300	51,05	27,12	16,66	0,36	4,81	12,51	13,49±0,03	1,50	8,98	39,40
350–400	27,31	29,12	37,74	0,82	5,01	20,50	22,34±0,05	1,22	18,38	45,60
400–450	13,41	21,13	47,89	11,21	6,36	25,11	27,64±0,06	0,94	29,49	55,80
450–500	9,01	14,12	54,02	13,45	9,40	28,61	31,62±0,06	0,84	37,78	60,60
500	8,25	12,32	48,02	24,01	7,40	26,10	28,94±0,06	0,75	38,69	76,70
600	7,54	11,99	43,18	31,32	5,97	24,20	26,90±0,05	0,69	39,04	87,20
700	7,01	11,33	36,12	41,13	4,41	21,65	24,16±0,05	0,61	39,32	104,50
750	6,42	11,02	34,43	45,12	3,01	20,54	22,97±0,05	0,58	39,75	108,90
800	6,12	11,02	22,01	58,29	2,56	17,23	19,39±0,04	0,49	39,50	115,10
850	6,85	11,89	21,36	57,56	2,34	16,88	18,99±0,04	0,51	37,33	116,70

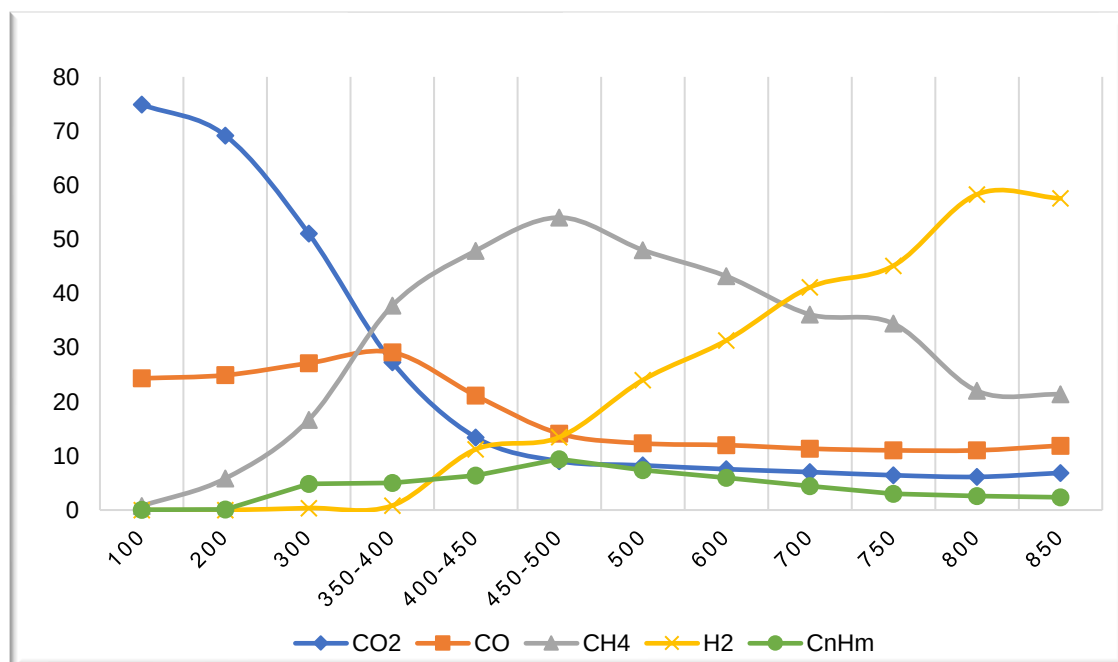


Рисунок 3.15 – Выход газа при пиролизе топливных гранул со связующим веществом – 20 %

¹¹ Таблица и график построены автором на основе данных, полученных в ходе исследования

Таблица 3.10 – Состав газа при пиролизе топливных гранул со связующим веществом – 25 % ¹²

T, °C	Содержание компонентов в газе					Q _{низш} , МДж/м ³	Q _{выш} , МДж/м ³	ρ _{газа} , кг/м ³	Q в пересчёте на 1 кг газа, МДж/кг	Выход газа, дм ³
	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	C _n H _m					
100	75,99	23,13	0,82	–	0,06	3,22	3,29±0,01	1,78	1,85	18,90
200	71,12	22,73	6,01	–	0,14	5,03	5,37±0,01	1,72	3,12	30,60
300	53,96	26,45	14,05	0,42	5,12	8,43	12,59±0,01	1,54	8,20	40,70
350–400	30,42	28,01	35,16	0,95	5,46	16,25	21,50±0,04	1,25	17,22	46,90
400–450	14,02	23,14	45,70	10,25	6,89	20,42	27,27±0,03	0,96	28,33	57,10
450–500	11,31	16,25	50,20	12,01	10,23	21,35	30,77±0,06	0,89	34,66	61,80
500	10,23	15,64	46,12	20,12	7,89	20,69	28,46±0,06	0,82	34,88	77,80
600	9,01	14,68	41,29	28,77	6,25	19,77	26,36±0,05	0,74	35,71	89,10
700	8,99	13,95	33,03	39,12	4,91	17,84	23,36±0,05	0,67	35,03	106,40
750	8,75	13,92	30,85	42,79	3,69	19,81	22,09±0,04	0,64	34,62	109,70
800	7,69	12,84	20,01	56,57	2,89	14,92	18,84±0,04	0,53	35,44	116,70
850	8,61	12,98	19,75	55,99	2,67	16,48	18,52±0,04	0,55	33,87	117,10

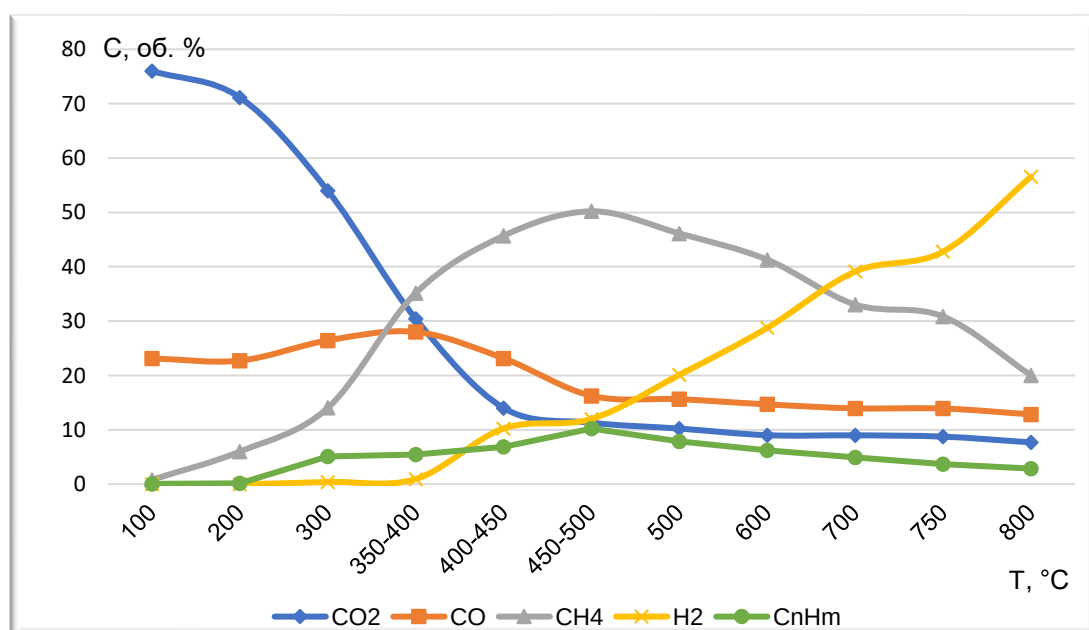


Рисунок 3.16 – Состав газа при пиролизе топливных гранул со связующим веществом – 25 %

¹² Таблица и график построены автором на основе данных, полученных в ходе исследования

Таблица 3.11 – Состав газа при пиролизе топливных гранул со связующим веществом – 30 %¹³

T, °C	Содержание компонентов в газе					Q _{низш} , МДж/м ³	Q _{вышш} , МДж/м ³	ρ _{газа} , кг/м ³	Q в пересчёте на 1 кг газа, МДж/кг	Выход газа, дм ³
	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	C _n H _m					
100	76,44	22,14	1,01	–	0,41	3,42	3,49±0,01	1,79	1,95	20,70
200	73,12	20,02	6,11	–	0,75	5,20	5,50±0,01	1,73	3,17	31,90
300	54,96	24,95	13,72	0,48	5,89	11,89	12,83±0,03	1,54	8,32	40,50
350–400	33,01	26,60	33,21	1,06	6,12	19,29	21,04±0,04	1,27	16,51	48,10
400–450	16,02	24,42	43,53	9,02	7,01	24,14	26,52±0,05	1,00	26,43	58,90
450–500	13,05	20,13	46,72	9,12	10,98	27,29	30,06±0,06	0,95	31,63	63,40
500	11,25	18,91	42,74	19,08	8,02	24,90	27,51±0,06	0,85	32,23	79,40
600	11,31	16,23	39,13	26,31	7,02	23,41	25,95±0,05	0,79	32,74	91,10
700	10,95	15,13	31,18	37,05	5,69	20,73	23,07±0,05	0,71	32,39	107,80
750	10,56	15,38	29,54	40,16	4,36	19,66	21,91±0,04	0,69	31,90	111,30
800	10,89	15,13	18,42	52,31	3,25	16,25	18,22±0,04	0,61	29,80	117,40
850	10,95	15,95	18,01	51,98	3,11	16,08	18,02±0,04	0,62	29,14	119,10

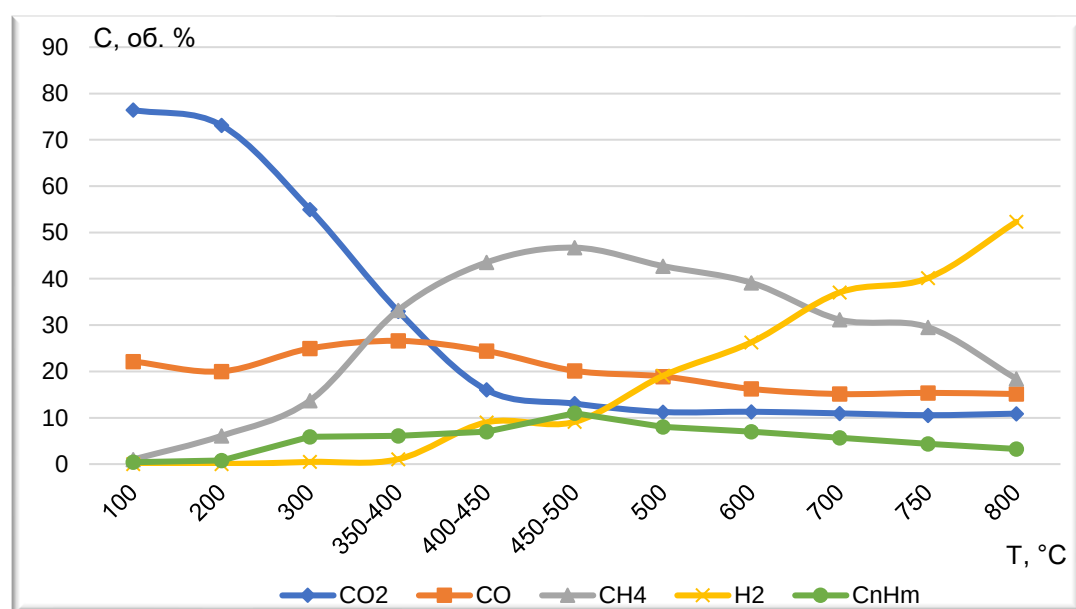


Рисунок 3.17 – Состав газа при пиролизе топливных гранул со связующим веществом – 30 %

¹³ Таблица и график построены автором на основе данных, полученных в ходе исследования

Таблица 3.12 – Состав газа при пиролизе топливных гранул со связующим веществом – 35 %¹⁴

T, °C	Содержание компонентов в газе					Q _{нижш} , МДж/м ³	Q _{вышш} , МДж/м ³	ρ _{газа} , кг/м ³	Q в пересчёте на 1 кг газа, МДж/кг	Выход газа, дм ³
	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	C _n H _m					
100	77,46	20,31	1,54	–	0,69	3,56	3,67±0,01	1,79	2,05	21,50
200	73,79	18,31	7,01	–	0,89	5,40	5,73±0,01	1,73	3,31	32,80
300	59,21	21,01	12,04	0,85	6,89	11,46	12,40±0,02	1,57	7,89	41,60
350–400	34,73	24,87	31,15	2,13	7,12	19,09	20,83±0,04	1,28	16,26	49,50
400–450	20,01	26,18	38,30	7,65	7,86	22,89	25,06±0,05	1,07	23,39	59,80
450–500	15,03	22,49	43,24	7,89	11,35	26,44	29,05±0,06	1,00	29,19	67,60
500	14,42	20,31	39,12	17,03	9,12	24,26	26,73±0,05	0,91	29,23	80,30
600	13,65	18,54	36,10	24,02	7,69	22,79	25,19±0,05	0,85	29,67	92,30
700	13,25	17,65	29,85	33,12	6,13	20,43	22,65±0,05	0,78	29,07	108,90
750	12,99	17,85	26,21	37,69	5,26	19,09	21,20±0,04	0,75	28,38	113,70
800	12,86	16,20	15,61	51,21	4,12	15,82	17,69±0,04	0,65	27,23	118,50
850	12,95	16,94	15,21	50,80	4,10	15,71	17,56±0,04	0,66	26,71	121,50

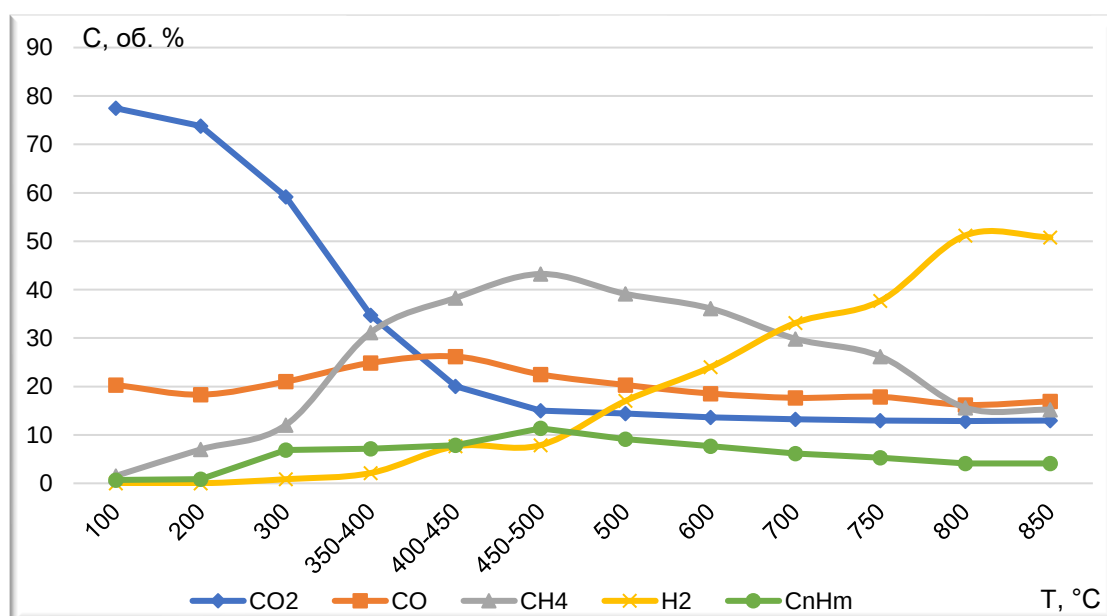


Рисунок 3.18 – Состав газа при пиролизе топливных гранул со связующим веществом – 35 %

¹⁴ Таблица и график построены автором на основе данных, полученных в ходе исследования

Таблица 3.13 – Состав газа при пиролизе топливных гранул со связующим веществом – 40 %¹⁵

T, °C	Содержание компонентов в газе					Q _{низш} , МДж/м ³	Q _{вышш} , МДж/м ³	ρ _{газ} , кг/м ³	Q в пересчёте на 1 кг газа, МДж/кг	Выход газа, дм ³
	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	C _n H _m					
100	79,21	17,80	2,10	–	0,89	3,57	3,71±0,01	1,80	2,06	22,70
200	74,55	16,45	7,85	–	1,15	5,63	6,01±0,01	1,73	3,47	33,90
300	61,82	18,26	11,25	1,65	7,02	11,00	11,93±0,02	1,59	7,53	42,90
350–400	37,81	21,59	29,15	3,89	7,56	18,43	20,15±0,04	1,29	15,60	51,20
400–450	22,54	27,81	35,41	6,23	8,01	22,00	24,04±0,05	1,12	21,45	59,80
450–500	21,45	19,21	40,21	7,14	11,99	25,27	27,78±0,06	1,06	26,13	68,50
500	17,54	18,31	37,62	16,52	10,01	23,98	26,44±0,05	0,95	27,91	82,50
600	17,39	17,25	34,21	23,12	8,03	22,07	24,40±0,05	0,89	27,26	94,10
700	17,36	16,85	26,69	32,12	6,98	19,63	21,76±0,04	0,83	26,09	110,10
750	16,85	16,86	24,26	36,12	5,91	18,51	20,55±0,04	0,80	25,67	114,80
800	15,56	15,30	14,21	50,37	4,56	15,39	17,22±0,03	0,68	25,16	119,70
850	15,91	15,92	13,74	50,01	4,42	15,17	16,97±0,03	0,69	24,44	124,30

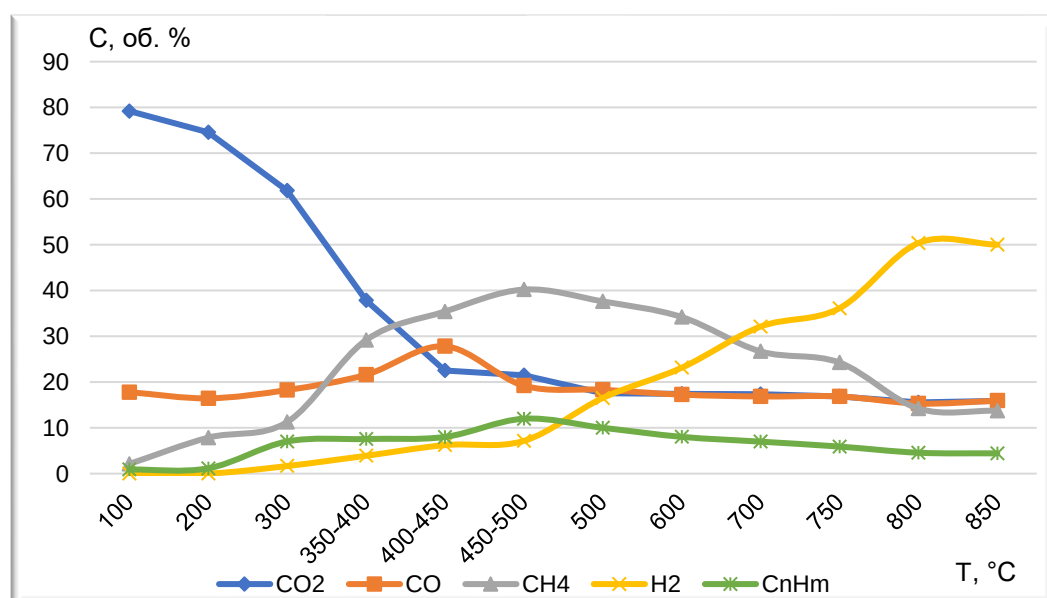


Рисунок 3.19 – Состав газа при пиролизе топливных гранул со связующим веществом – 40 %

¹⁵ Таблица и график построены автором на основе данных, полученных в ходе исследования

При проведении процесса пиролиза до 300 °С преимущественно выделяется CO_2 и CO т. к. макромолекулы угля и ОИАИ расщепляются с образованием коротко живущих свободных радикалов, претерпевающих рекомбинацию и переходящих в стабильные системы.

При температуре (450–500) °С начинается интенсивное выделение CH_4 .

Наибольшая концентрация CH_4 находится в температурном диапазоне от (450–600) °С. Постепенное увеличение водорода наблюдалось во всем температурном диапазоне, т.к. в области низких температур водород преимущественно выделялся из ОИАИ, а в области высоких температур из угольной пыли. С повышением температуры происходили реакции дегидрирования тяжёлых углеводородов, что приводило к увеличению количества водорода

По полученным данным, представленным в таблицах 3.8–3.12 важно отметить, что при более высоких температурах происходит термический крекинг смолы, что приводит к более высокому выходу газа.

Таким образом, по результатам полученных экспериментов, было определено, что граничные условия находятся в диапазоне (400–600) °С, так как при данном температурном диапазоне наблюдается наибольшая калорийность выделяемого газа.

Типичный вид хроматограммы пиролизного газа, полученного при пиролизе топливных гранул с содержанием ОИАИ 20 %, при температуре (400–450) °С представлен на рисунке 3.20.

По результатам исследований было установлено (таблица 3.14), что при увеличении количества ОИАИ, уменьшается концентрация CH_4 и H_2 . Связано это с тем, что содержание CH_4 и H_2 в угольных отходах выше, чем в ОИАИ.

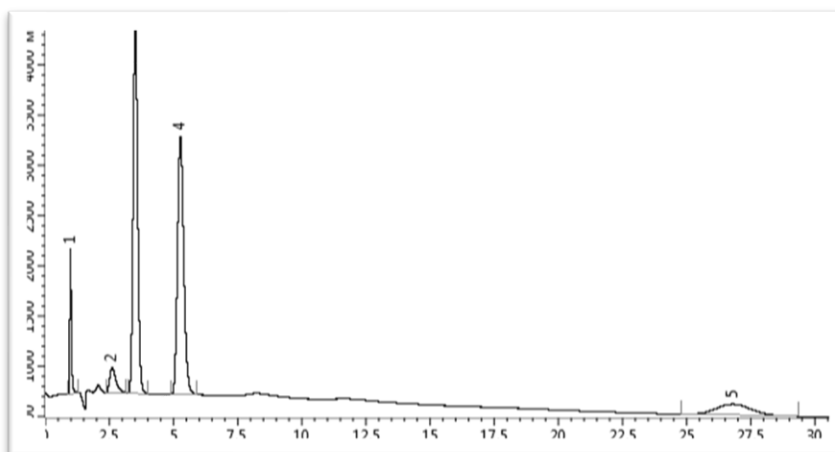


Рисунок 3.20 – Типичный вид хроматограммы пиролизного газа, полученного при пиролизе топливных гранул (связующее ОИАИ 20% масс.), $t = (400\text{--}450)^\circ\text{C}$: 1 – CO_2 ; 2 – C_nH_m ; 3 – CH_4 ; 4 – CO ; 5 – H_2

Таблица 3.14 – Изменение содержания CH_4 и H_2 в пиролизном газе в зависимости от содержания связующего вещества (ОИАИ)¹⁶

№	W, мас.%	Температура, $^\circ\text{C}$											
		100	200	300	350–400	400–450	450–500	500	600	700	750	800	850
		Содержание метана, об.%											
1	20	0,74	5,82	16,66	37,74	47,89	54,02	48,02	43,18	36,12	34,43	22,01	21,36
2	25	0,82	6,01	14,05	35,16	45,7	50,2	46,12	41,29	33,03	30,85	20,01	19,75
3	30	1,01	6,11	13,72	33,21	43,53	46,72	42,74	39,13	31,18	29,54	18,42	18,01
4	35	1,54	7,01	12,04	31,15	38,30	43,24	39,12	36,10	29,85	26,21	15,61	15,21
5	40	2,10	7,85	11,25	29,15	35,41	40,21	37,62	34,21	26,69	24,26	14,21	13,74
Содержание водорода, об.%													
1	20	–	–	0,36	0,82	11,21	13,45	24,01	31,32	41,13	45,12	58,29	57,56
2	25	–	–	0,42	0,95	10,25	12,01	20,12	28,77	39,12	42,79	56,57	55,99
3	30	–	–	0,48	1,06	9,02	9,12	19,08	26,31	37,05	40,16	52,31	51,98
4	35	–	–	0,85	2,13	7,65	7,89	17,03	24,02	33,12	37,69	51,21	50,80
5	40	–	–	1,65	3,89	6,23	7,14	16,52	23,12	32,12	36,12	50,37	50,01

¹⁶ Таблица составлена автором по результатам проведённых исследований

Графическая зависимость влияния T , °C на содержание CH_4 и H_2 в газе, полученном в процессе пиролиза в зависимости от содержания ОИАИ (рисунок 3.21) [116].

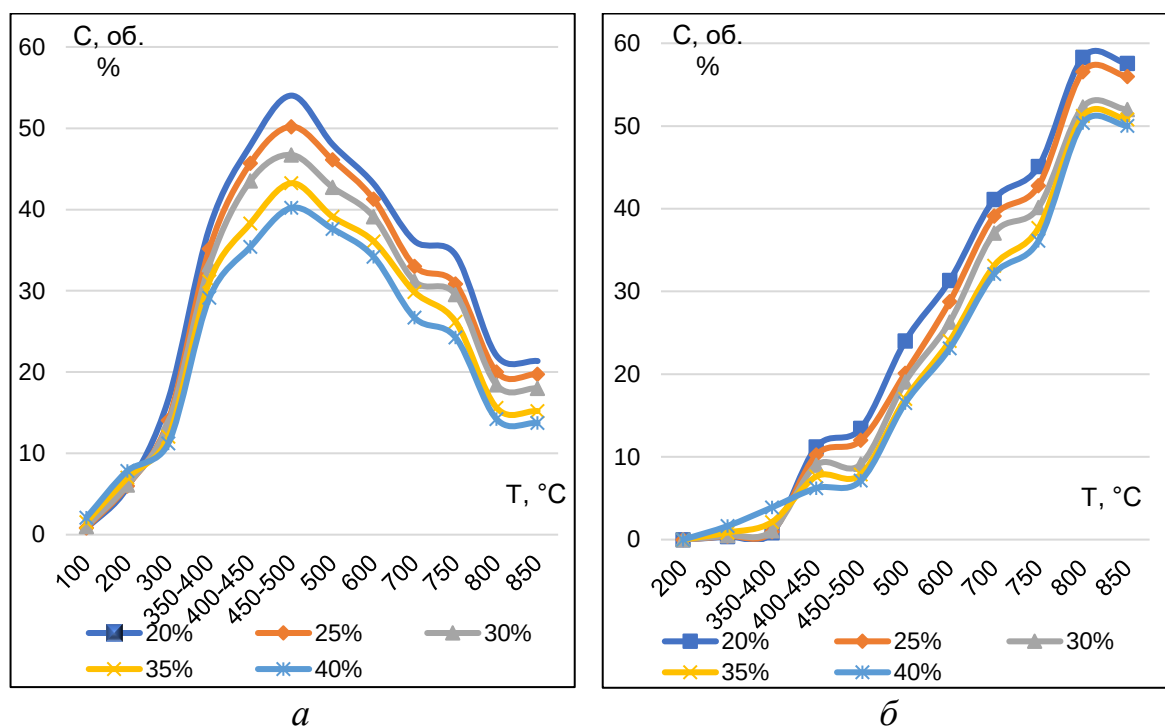


Рисунок 3.21 – Влияние температуры на содержание CH_4 и H_2 :¹⁷

а – содержание CH_4 в газе в зависимости от содержания ОИАИ;

б – содержание H_2 в газе в зависимости от содержания ОИАИ

Сводная таблица суммарного содержания CH_4 и H_2 об.% полученных в процессе пиролиза топливных гранул при разной температуре и разном количестве связующего вещества приведена в таблице 3.15 [116].

Таблица 3.15 – Сводная таблица суммарного содержания CH_4 и H_2 об.%¹⁸

T, °C	Количество связующего вещества, %				
	20	25	30	35	40
100	0,74	0,82	1,01	1,54	2,10
200	5,82	6,01	6,11	7,01	7,85
300	17,02	14,47	14,20	12,89	12,90
350–400	38,56	36,11	34,27	33,28	33,04
400–450	59,10	55,95	52,55	45,95	41,64
450–500	67,47	62,21	55,84	51,13	47,35

¹⁷ Графики построены автором на основе полученных результатов исследований

¹⁸ Таблица составлена автором на основе полученных результатов исследований

Продолжение таблицы 3.15

500	72,03	66,24	61,82	56,15	54,14
600	74,50	70,06	65,44	60,12	57,33
700	77,25	72,15	68,23	62,97	58,81
750	79,55	73,64	69,70	63,90	60,38
800	80,30	76,58	70,73	66,82	64,58
850	78,92	75,74	69,99	66,01	63,75

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что изменение суммарного содержания (об.%) компонентов $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ в составе пиролизного газа является аддитивной величиной.

Помимо температуры на выход газа, а также других продуктов, образующихся в процессе пиролиза топливных гранул с разным содержанием ОИАИ, оказывает влияние и скорость нагрева. Выход продуктов при разной скорости нагрева приведены в таблице 3.16, отмечена скорость нагрева смеси в пиролизной печи, при которой проводились экспериментальные исследования и получаемый выход продуктов в зависимости от агрегатного состояния.

Таблица 3.16 – Влияние скорости нагрева на выход продуктов¹⁹

Содержание ОИАИ, %	Скорость нагрева, °С/мин	Выход, %		
		Газообразные вещества	Твердый продукт	Жидкий продукт
20 %	3	11,50	73,27	15,23
	16	39,41	53,46	7,13
	100	31,12	60,12	8,76
25 %	3	15,67	71,12	13,21
	16	43,67	50,21	6,12
	100	37,12	54,97	7,91
30 %	3	18,21	69,66	12,13
	16	45,74	50,75	5,01
	100	39,13	53,75	7,12
35 %	3	20,31	67,44	12,25
	16	47,12	47,67	5,21
	100	41,24	50,64	8,12
40 %	3	21,01	67,74	11,25
	16	50,01	43,91	6,08
	100	43,28	48,77	7,95

¹⁹ Таблица составлена автором на основе результатов проведённых исследований

3.6 Теплотехнические характеристики сырья

В соответствии с таблицами 3.9–3.13 на калорийность газа, образующегося в процесс пиролиза топливных гранул, наибольшее влияние оказывает CH_4 и H_2 . На рисунке 3.22 приведены хроматограммы изменения CH_4 в зависимости от температуры с содержанием связующего вещества в пределах 20 %:

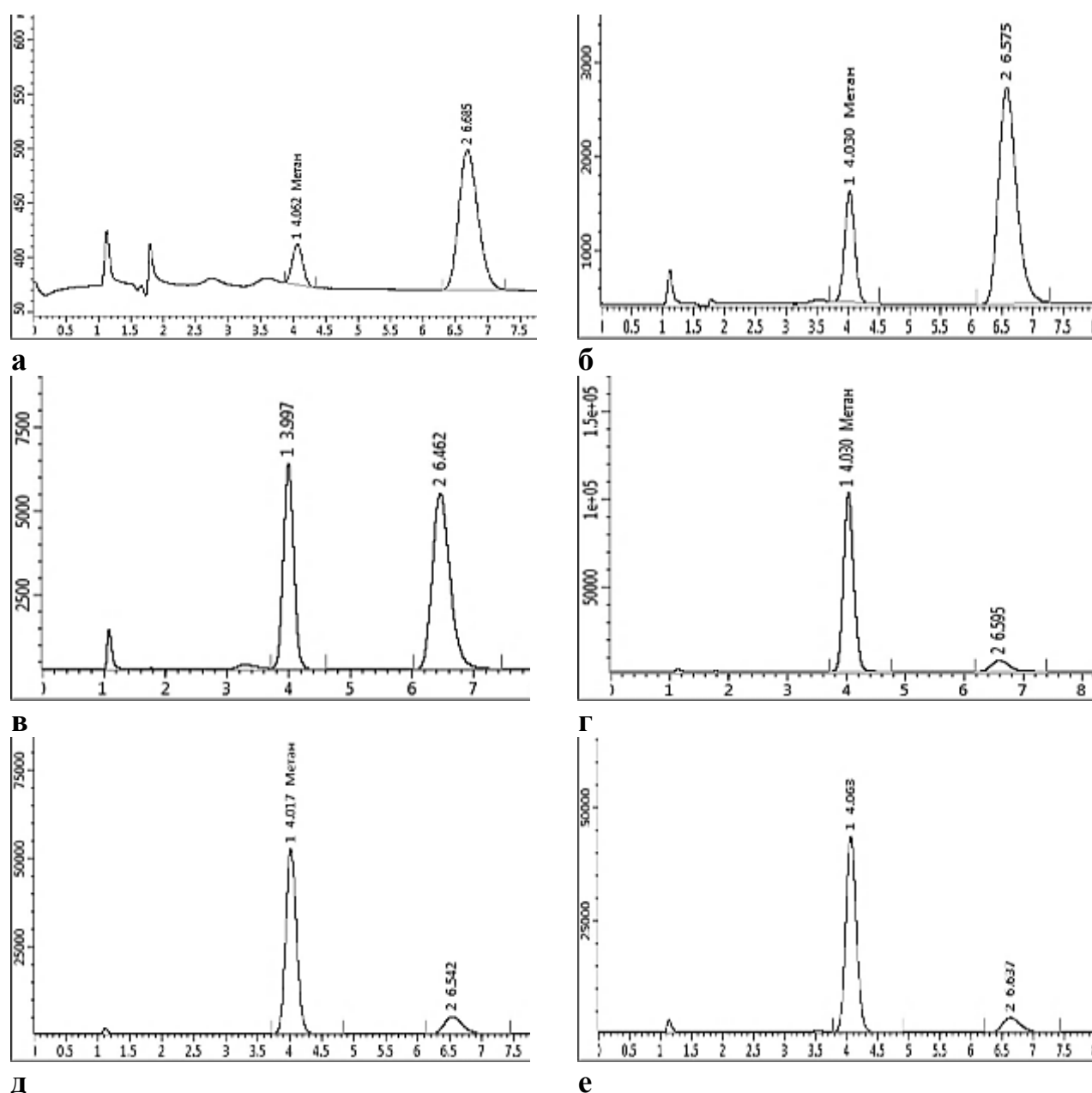


Рисунок 3.22 – Типичный вид хроматограмм пиролизного газа (образец с содержанием ОИАИ 20мас.%) в зависимости от температуры процесса: а – 200 °C; б – 300 °C; в – (400–450) °C; г – 450–500 °C; д – 500 °C; е – 600 °C

По данным хроматограмм представленных на рисунках 3.20, при содержании связующего вещества – 20 %, пик с максимальной концентрацией CH_4 представлен на рисунке 3.20 «г» при температуре 500 °С. С увеличением температуры более 600 °С (рисунок 3.20 «е») концентрация CH_4 уменьшалась.

3.7 Материальный баланс процесса пиролиза топливных гранул

В процессе пиролиза топливных гранул помимо газообразных продуктов, также был получен твердый остаток и жидкий продукт. Сводные данные материального баланса приведены в таблице 3.17. Расчёт проведён для гранул, содержащих ОИАИ (20 мас.%) в качестве связующего вещества при температуре процесса пиролиза до 600 С.

Таблица 3.17 – Материальный баланс процесса пиролиза топливных гранул²⁰

Приход, г			Расход, г		
вещество	г	мас.%	вещество	г	мас.%
Сырье			Продукты		
Топливные гранулы:	1000	100,00	Твердый продукт:	534,6	53,46
– угольная пыль	800	80,00	–углеродный остаток		38,08
– ОИАИ	200	20,00	– зольный остаток		15,38
			Жидкий продукт	71,3	7,13
			Пиролизный газ	394,1	39,41
			– CO_2		7,54
			– CO		11,99
			– CH_4		43,18
			– H_2		31,32
			– C_nH_m		5,97
Итого	1000	100	Итого	1000	100

3.8 Углеродный остаток, смола

Одним из основных продуктов, полученных в процессе пиролиза, является твердый остаток. Полученный твердый остаток является хрупким и пористым (рисунок 3.23) и позволяет его использовать в качестве сорбентов и

²⁰ Таблица составлена автором на основании результатов исследований

активированных углей — за счёт применения технологии вывода зольного остатка из получаемого высокоуглеродистого материала и его дальнейшей активации.



Рисунок 3.23 – Углеродный остаток после пиролиза различного исходного сырья:
а – ОИАИ; б – некондиционные угольные материалы (угольная пыль)

Технический анализ полученного углеродного остатка представлен в таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Технический анализ углеродного остатка²¹

Кол-во ОИАИ, %	Влажность, мас. %	Зольность, мас. %	Доля летучих, мас. %	Элементный состав, мас. %				
	W_t^r	A^d	V^{daf}	С	Н	N	S	O
20	0,240±0,002	33,10±0,71	8,12±0,22	90,36±0,90	2,02±0,02	0,24±0,01	0,11±0,01	7,27±0,07
25	0,300±0,004	35,17±0,74	8,21±0,22	89,12±0,89	2,14±0,02	0,31±0,02	0,13±0,01	8,30±0,08
30	0,320±0,004	37,62±0,78	8,38±0,22	87,13±0,87	2,16±0,02	0,37±0,02	0,14±0,01	10,20±0,10
35	0,300±0,004	40,01±0,84	8,57±0,22	85,21±0,85	2,23±0,02	0,41±0,02	0,16±0,01	11,99±0,12
40	0,330±0,004	43,12±0,92	8,79±0,22	84,02±0,84	2,28±0,02	0,43±0,02	0,18±0,01	13,09±0,13

Проведенные термогравиметрические исследования углеродного остатка (рисунок 3.24), полученного после пиролиза топливных гранул со связующим веществом (20 мас.%) показали, что процесс пиролиза был проведен полностью, поскольку изменение массы при нагревании до (800–850) °С не превышало 5 мас.%, а при дальнейшем нагревании до 1000 °С – не более 3 мас. %.

²¹ Таблица составлена автором на основе результатов проведённых исследований

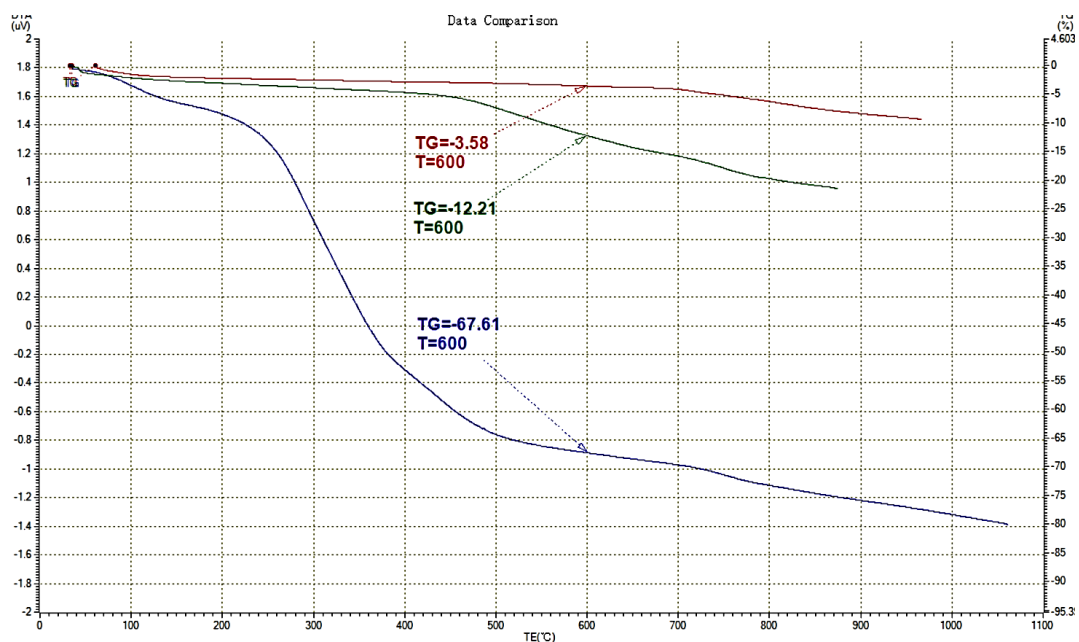


Рисунок 3.24 – Типичные кривые ТГА углеродного остатка, полученного после пиролиза топливных гранул со связующим веществом (20 мас.%): красный – гранулы после процесса пиролиза; зелёный – исходные некондиционные угольные материалы; синий – исходный ОИАИ

Сорбционные характеристики углеродистого остатка представлены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Сорбционные характеристики углеродистого остатка²²

Наименование	Насыпная плотность, г/см ³	Предельная ёмкость к парам C ₆ H ₆ , мг/г	Предельная ёмкость к парам C ₇ H ₈ , мг/г	Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г	Адсорбционная активность по йоду, %
ОИАИ	0,59	21,31	9,27	39,21	17,89
топливные гранулы с содержанием ОИАИ– 20%	0,68	17,21	4,01	25,61	11,21
топливные гранулы с содержанием ОИАИ– 30%	0,66	18,01	4,21	26,18	11,89
топливные гранулы с содержанием ОИАИ– 40%	0,63	18,99	4,5	27,31	12,01
Шихта (образец № 3)	0,76	13,01	1,85	18,31	10,01
БАУ–А* [127]	0,22	290	–	34	–

Примечание: * – активированный уголь марки БАУ–А (для сравнения)

Несмотря на невысокие показатели сорбционных характеристик углеродистого остатка, его возможно использовать в качестве сорбента. В работе

²² Таблица составлена автором на основе полученных результатов исследований для сравнения

авторов Тверского технологического университета [127] проведены исследования по активации антрацита. В результате исследований, после активации антрацита уменьшается насыпная плотность, а получаемые сорбенты обладают высокими значениями удельной поверхности, их характеристики превосходят аналогичные для древесного угля БАУ–А.

Проведены экспериментальные исследования влияния условий пиролиза на выход тяжёлых металлов из состава исходного сырья, подвергнутого термическому воздействию.

Для возможности использования углеродистого остатка в качестве сорбента, были определены металлы, содержащиеся в углеродном сорбенте с разным количеством связующего вещества, данные представлены в таблице 3.20.

Таблица 3.20 – Содержание металлов в углеродистом остатке после пиролиза²³

Металл	Химическая формула	мг/кг						
		ОИАИ	Шихта (образец №3)	ОИАИ–20 %	ОИАИ–30 %	ОИАИ–40 %	ПДК	ОДК
Цинк	Zn	201,13	11,10	44,21	59,21	86,21	–	220
Медь	Cu	101,13	4,47	8,91	12,40	40,10	–	132
Никель	Ni	16,25	0,961	2,99	5,12	7,12	4,0	80
Марганец	Mn	980,23	43,10	131,12	258,17	401,25	1500	–
Свинец	Pb	9,41	1,48	2,21	2,65	3,41	6,0	130
Кадмий	Cd	0,350	0,053	0,060	0,098	0,151	–	2
Хром	Cr	13,250	0,362	2,110	3,450	5,520	6,0	–
Кобальт	Co	1,310	0,156	0,279	0,348	0,362	5,0	–
Мышьяк	As	0,299	0,377	0,254	0,221	0,191	–	10

Примеры, полученных графиков измерений тяжёлых металлов, например, для кобальта представлены на рисунке 3.25.

²³ Таблица составлена автором для сравнения полученных результатов исследований с ПДК

**а****б****в****г****д**

Рисунок 3.25 – Результаты измерений содержания кобальта в:

- а** – в углеродистом остатке ОИАИ; **б** – в углеродистом остатке шихты; **в** – в углеродистом остатке с содержанием ОИАИ–20 %; **г** – в углеродистом остатке с содержанием ОИАИ–30 %; **д** – углеродистом остатке с содержанием ОИАИ–40 %

Результаты исследования свидетельствуют о том, что при термическом разложении исходного материала происходит эмиссия тяжелых металлов. Остаток, получаемый в результате пиролиза, при захоронении представляет собой значительно меньшую угрозу для окружающей среды, чем начальный ОИАИ. Этот вывод был сделан на основании сравнительного анализа концентраций тяжелых металлов в исходном сырье и в остатке после пиролиза.

В результате пиролиза топливных гранул, также было получено незначительное количество жидкого продукта. Жидкий продукт (смола) составил – 7,13 мас.%. от общей массы (рисунок 3.26).



Рисунок 3.26 – Жидкий продукт, полученный при пиролизе топливных гранул при $T = (400-600) ^\circ\text{C}$

Жидкий продукт даёт возможность получать различные товарные топливные продукты, такие как печное топливо, солярное масло, судовое топливо и т.д.

3.9 Построение математической модели

Для более точной постановки граничных условий, а также определения закономерностей и разработке технологических режимов применялся математический метод планирования эксперимента.

Для всестороннего объекта исследования была разработана модель влияния основных действующих факторов процесса пиролиза на содержание $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ (рисунок 3.27).

В качестве входных факторов, определяющих выход газа в процессе пиролиза, были выбраны [116]:

ω – количество связующего вещества;

T – температура;

t – продолжительность процесса



Рисунок 3.27 – Влияние основных действующих факторов процесса пиролиза на выход газа

Для анализа данных, полученных в ходе экспериментов, применялся метод полного факторного эксперимента. Учитывая, что предварительные исследования указывают на нелинейный характер функции отклика, факторы варьировались на трех уровнях (таблица 3.21).

Таблица 3.21 – Уровни факторов

Показатели	Факторы		
	Количество связей вещества, %	T , °C	t , мин
Условное обозначение	X_1	X_2	X_3
Нижний уровень ($X_i = -1$)	20	300	50
Основной уровень (X_{i0})	30	500	60
Интервал варьирования (ΔX_i)	10	200	10
Верхний уровень ($X_i = +1$)	40	700	70

Точкой отсчёта для определения уровней факторов являлся нижний уровень – это точка пресечения, найденная по методу наименьших квадратов. От нее верхний уровень определяли по неизменяющейся концентрации $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ [116].

Для нахождения коэффициентов полинома использовали полный факторный эксперимент. Столбцы (таблица 3.22) введены для расчёта коэффициентов

регрессии, соответствующая геометрическая интерпретация полного факторного эксперимента представлена на рисунке 3.28 [116].

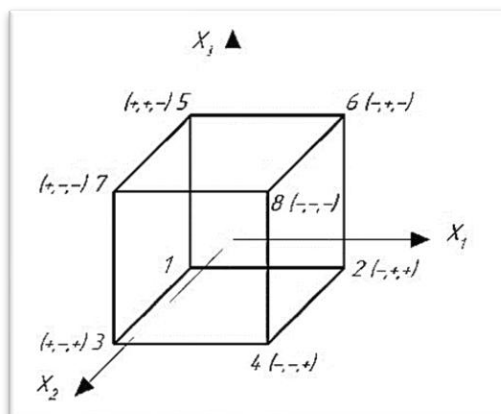


Рисунок 3.28 – Геометрическая интерпретация ПФЭ

В таблице 3.22 приняты следующие обозначения [116]:

X_0 – основной уровень фактора; X_1 – количество связующего вещества; X_2 – температура пиролиза; X_3 – продолжительность процесса; $\bar{Y}$ – выход $\text{CH}_4 + \text{H}_2$, %.

Ортогональность центрально–композиционного плана обеспечивается соответствующим подбором звёздного плеча α (для трех факторов $\alpha = 2,154$) и специальным преобразованием квадратичных переменных x_i^2 по выражению [60]:

$$x'_i = x_i^2 - d \quad (3.1)$$

где $-d$ правка, зависящая от числа факторов, для трех факторов $d = 0,7303$.

Таблица 3.22 – Матрица ортогонального центрально–композиционного плана второго порядка и результаты экспериментов

№	W	T	t	W	T	t	WT	Wt	Tt	WTt	$x_1' = x_1^2 - b$	$x_2' = x_2^2 - b$	$x_3' = x_3^2 - b$	y
	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	$x_1 * x_2$	$x_1 * x_3$	$x_2 * x_3$	$x_1 * x_2 * x_3$				
1	40	700	70	1	1	1	1	1	1	1	0,2697	0,2697	0,2697	54,77
2	20	700	70	-1	1	1	-1	-1	1	-1	0,2697	0,2697	0,2697	75,37
3	40	300	70	1	-1	1	-1	1	-1	-1	0,2697	0,2697	0,2697	8,90
4	20	300	70	-1	-1	1	1	-1	-1	1	0,2697	0,2697	0,2697	18,50
5	40	700	50	1	1	-1	1	-1	-1	-1	0,2697	0,2697	0,2697	52,10
6	20	700	50	-1	1	-1	-1	1	-1	1	0,2697	0,2697	0,2697	60,90
7	40	300	50	1	-1	-1	-1	-1	1	1	0,2697	0,2697	0,2697	6,03
8	20	300	50	-1	-1	-1	1	1	1	-1	0,2697	0,2697	0,2697	15,80
9	48,616	500	60	1,2154	0	0	0	0	0	0	0,7469	-0,7303	-0,7303	26,70
10	15,692	300	60	-1,2154	0	0	0	0	0	0	0,7469	-0,7303	-0,7303	77,53
11	30	850	60	0	1,2154	0	0	0	0	0	-0,7303	0,7469	-0,7303	69,99
12	30	235	60	0	-1,2154	0	0	0	0	0	-0,7303	0,7469	-0,7303	7,90
13	30	500	85,078	0	0	1,2154	0	0	0	0	-0,7303	-0,7303	0,7469	49,30
14	30	500	39,23	0	0	-1,2154	0	0	0	0	-0,7303	-0,7303	0,7469	42,50
15	30	500	60	0	0	0	0	0	0	0	-0,7303	-0,7303	-0,7303	61,82

Далее по формуле 7 была определена дисперсия воспроизводимости. Полученные значения представлены в таблице 3.23.

Таблица 3.23 – Значения дисперсий воспроизводимости для проведённых экспериментов

№ опыта	Построчные дисперсии	Дисперсия воспроизводимости
	Sy^2	Sy^2
1	176,97	152,24
2	131,62	
3	12,73	
4	217,56	
5	119,64	
6	481,48	
7	1,80	
8	33,13	
9	406,17	
10	129,66	
11	109,94	
12	7,75	
13	144,97	
14	277,99	
15	32,22	
Сумма S^2	2283,64	

Далее, по критерию Кохрена по формуле (2.7) была определена гипотеза об однородности [125]: так как $G_{\text{расч}} < G_{\text{табл}}$, а именно $0,2108 < 0,3346$ является воспроизводимым, следовательно, полученные результаты можно использовать для оценки коэффициентов регрессионного уравнения.

Для построения математической модели были определены коэффициенты регрессии [125]:

– для свободного члена по формуле 2.13

$$b_0 = \frac{\sum_{j=1}^{15} \bar{y}_j}{15} = \frac{51,9 + 76,4 + 6,9 + 22,7 + 54,4 + 62,1 + 5,9 + 16,0 + 30,0 + 77,5 + 48,4 + 5,17 + 49,3 + 41,6 + 61,5}{15} = 40,7$$

– для линейных слагаемых по формуле 2.14

$$b_1 = \frac{\sum_{j=1}^{15} x_{1j} \bar{y}_j}{\sum_{j=1}^{15} x_{1j}^2} =$$

$$= \frac{51,9 - 76,4 + 6,9 - 22,7 + 54,4 - 62,1 + 5,9 - 16 + (30 * 1,2154) + (77,5 * (-1,2154)) + 0 + 0 + 0 + 0 + 0}{1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1,215,2 + 1,215,2 + 0,2 + 0,2 + 0,2 + 0,2 + 0,2} = -10,6$$

$$b_2 = 22,5; b_3 = 2,6;$$

– для парных взаимодействий по формуле 2.15

$$b_{12} = \frac{\sum_{j=1}^{15} x_{1j} x_{2j} \bar{y}_j}{\sum_{j=1}^{15} (x_{1j} x_{2j})^2} =$$

$$= \frac{51,9 - 76,4 - 6,9 + 22,7 + 54,4 - 62,1 - 5,9 + 16 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0}{1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 0,2 + 0,2 + 0,2 + 0,2 + 0,2 + 0,2 + 0,2} = -0,8$$

$$b_{13} = -2,8; b_{23} = 0,5; b_{123} = -1,4;$$

– для центрированных квадратичных переменных по формуле 2.16

$$b_{11} = \frac{\sum_{j=1}^{15} x_{1j}^2 \bar{y}_j}{\sum_{j=1}^{15} (x_{1j}^*)^2} =$$

$$\frac{(51,9 * 0,27) + (76,4 * 0,27) + (6,9 * 0,27) + (22,7 * 0,27) + (54,4 * 0,27) + (62,1 * 0,27) + (5,9 * 0,27) + (16,0 * 0,27) + (30,0 * 0,75) + (77,5 * 0,75) + (48,4 * (-0,73)) + (5,2 * 0,73) + (49,3 * (-0,73)) + (41,6 * (-0,73)) + (61,5 * (-0,73))}{0,27^2 + 0,27^2 + 0,27^2 + 0,27^2 + 0,27^2 + 0,27^2 + 0,27^2 + 0,27^2 + 0,75^2 + 0,75^2 + 0,73^2 + 0,73^2 + 0,73^2 + 0,73^2 + 0,73^2} = 2,3$$

$$b_{22} = -16,0; b_{33} = -3,4.$$

Коэффициенты регрессионной модели представлены в таблице 3.24

Таблица 3.24 – Коэффициенты регрессионной модели²⁴

	W	T	t	WT	Wt	Tt	WTt	W₂	T₂	t₂
b₀	b₁	b₂	b₃	b₁₂	b₁₃	b₂₃	b₁₂₃	b₁₁	b₂₂	b₃₃
54,77	54,77	54,77	54,77	54,77	54,77	54,77	54,77	14,77	14,77	14,77
75,37	-75,37	75,37	75,37	-75,37	-75,37	75,37	-75,37	20,33	20,33	20,33
8,90	8,90	-8,90	8,90	-8,90	8,90	-8,90	-8,90	2,40	2,40	2,40
18,50	-18,50	-18,50	18,50	18,50	-18,50	-18,50	18,50	4,99	4,99	4,99
52,10	52,10	52,10	-52,10	52,10	-52,10	-52,10	-52,10	14,05	14,05	14,05
60,90	-60,90	60,90	-60,90	-60,90	60,900	-60,9	60,90	16,43	16,43	16,43
6,03	6,03	-6,03	-6,03	-6,03	-6,03	6,03	6,03	1,63	1,63	1,63

²⁴ Таблица составлена автором на основе проведённых расчётов

Продолжение таблицы 3.24

15,80	-15,80	-15,80	-15,80	15,80	15,80	15,80	-15,80	4,26	4,26	4,26
26,70	32,45	0	0	0	0	0	0	19,94	-19,50	-19,50
77,53	-94,23	0	0	0	0	0	0	57,91	-56,62	-56,62
69,99	0	85,07	0	0	0	0	0	-51,11	52,28	-51,11
7,90	0	-9,60	0	0	0	0	0	-5,77	5,90	-5,77
49,30	0	0	59,92	0	0	0	0	-36,00	-36,00	36,82
42,50	0	0	-51,65	0	0	0	0	-31,04	-31,04	31,74
61,82	0	0	0	0	0	0	0	-45,1471	-45,1471	-45,1471
628,11	-110,55	269,36	30,96	-10,03	-11,63	11,57	-11,97	-12,37	-51,28	-30,74
40,70	-10,09	24,59	2,83	-1,25	-1,45	1,45	-1,50	-2,83	-11,75	-7,04

Для проверки значимости коэффициентов регрессии была определена оценка дисперсии согласно формулам (2.14):

$$s_{\{b_0\}}^2 = \frac{s_{\{y\}}^2}{k \cdot N} = \frac{152,2}{3 \cdot 15} = 3,38; \quad s_{\{b_0\}} = \sqrt{3,38} = 1,84$$

$$s_{\{b_1\}}^2 = \frac{s_{\{y\}}^2}{k \cdot \sum_{j=1}^{15} x_{1j}^2} = \frac{152,2}{3 \cdot 10,95} = 4,63; \quad s_{\{b_1\}} = \sqrt{4,63} = 2,15$$

$$s_{\{b_2\}}^2 = \frac{152,2}{3 \cdot 10,95} = 4,63; \quad s_{\{b_2\}} = \sqrt{4,63} = 2,15$$

$$s_{\{b_3\}}^2 = \frac{152,2}{3 \cdot 10,95} = 4,63; \quad s_{\{b_3\}} = \sqrt{4,63} = 2,15$$

$$s_{\{b_{12}\}}^2 = \frac{s_{\{y\}}^2}{k \sum_{j=1}^{15} (x_{1j} x_{2j})^2} = \frac{152,2}{3 \cdot 8} = 6,34; \quad s_{\{b_{12}\}} = \sqrt{6,34} = 2,52$$

$$s_{\{b_{13}\}}^2 = \frac{152,2}{3 \cdot 8} = 6,34; \quad s_{\{b_{13}\}} = \sqrt{6,34} = 2,52$$

$$s_{\{b_{23}\}}^2 = \frac{152,2}{3 \cdot 8} = 6,34; \quad s_{\{b_{23}\}} = \sqrt{6,34} = 2,52$$

$$s_{\{b_{123}\}}^2 = \frac{152,2}{3 \cdot 8} = 6,34; \quad s_{\{b_{123}\}} = \sqrt{6,34} = 2,52$$

$$s_{\{b_{11}\}}^2 = \frac{s_{\{y\}}^2}{k \cdot \sum_{j=1}^{15} (x_{1j}^*)^2} = \frac{152,2}{3 \cdot 4,36} = 11,63 \quad s_{\{b_{11}\}} = \sqrt{11,63} = 3,41$$

$$s_{\{22\}}^2 = \frac{152,2}{3 \cdot 4,36} = 11,63; \quad s_{\{b_{22}\}} = \sqrt{11,63} = 3,41$$

$$s_{\{33\}}^2 = \frac{152,2}{3 \cdot 4,36} = 11,63; \quad s_{\{b_{33}\}} = \sqrt{11,63} = 3,41$$

Далее вычисляли расчётное значение критерия Стьюдента в соответствии с формулой 2.15:

$$t_P = \frac{|b_0|}{s_{\{b_0\}}} = \frac{41,87}{1,84} = 22,77$$

$$t_P = \frac{|b_1|}{s_{\{b_1\}}} = \frac{10,09}{2,15} = 4,69$$

$$t_P = \frac{|b_2|}{s_{\{b_2\}}} = \frac{24,59}{2,15} = 11,42$$

$$t_P = \frac{|b_3|}{s_{\{b_3\}}} = \frac{2,83}{2,15} = 1,31$$

$$t_P = \frac{|b_{12}|}{s_{\{b_{12}\}}} = \frac{1,25}{2,52} = 0,50$$

$$t_P = \frac{|b_{13}|}{s_{\{b_{13}\}}} = \frac{1,45}{2,52} = 0,58$$

$$t_P = \frac{|b_{23}|}{s_{\{b_{23}\}}} = \frac{1,45}{2,52} = 0,58$$

$$t_P = \frac{|b_{123}|}{s_{\{b_{123}\}}} = \frac{1,50}{2,52} = 0,60$$

$$t_P = \frac{|b_{11}|}{s_{\{b_{11}\}}} = \frac{2,83}{3,41} = 0,83$$

$$t_P = \frac{|b_{22}|}{s_{\{b_{22}\}}} = \frac{11,75}{3,41} = 3,45$$

$$t_P = \frac{|b_{33}|}{s_{\{b_{33}\}}} = \frac{7,04}{3,41} = 2,07$$

С целью выявления существенных регрессионных коэффициентов было определено критическое значение критерия Стьюдента, полученное по таблице для уровня значимости $\alpha = 0,05$ и числа степеней свободы $f_y = 30$, $t_T = 2,04$.

Сравнительная оценка значимости коэффициентов регрессии представлена в таблице 3.25.

Таблица 3.25 – Оценка статистической значимости коэффициентов регрессии

Коэффициент	Численное значение коэффициента регрессии	Дисперсия	Ошибка коэффициента регрессии	Проверка значимости	Табл. значение коэффициента регрессии	Значимость
	b_i	$S^2(b_i)$	$S(b_i)$	$t(b_i)$		
b_0	41,87	3,38	1,84	22,77	2,04	значимо
b_1	-10,09	4,63	2,15	-4,69	2,04	значимо
b_2	24,59	4,63	2,15	11,42	2,04	значимо
b_3	2,83	4,63	2,15	1,31	2,04	незначимо
b_{12}	-1,25	6,34	2,52	-0,50	2,04	незначимо
b_{13}	-1,45	6,34	2,52	-0,58	2,04	незначимо
b_{23}	1,45	6,34	2,52	0,57	2,04	незначимо
b_{123}	-1,50	6,34	2,52	-0,59	2,04	незначимо
b_{11}	-2,83	11,63	3,41	-0,83	2,04	незначимо
b_{22}	-11,75	11,63	3,41	-3,45	2,04	значимо
b_{33}	-7,04	11,63	3,41	-2,07	2,04	значимо

На основании полученных данных, коэффициенты b_0 , b_1 , b_2 , b_{22} , b_{33} являются значимыми так как выполняется условие $|t_p| > t_T$. Следовательно, уравнение регрессии будет выглядеть следующим образом:

$$\hat{y} = 41,87 - 10,09x_1 + 24,59x_2 - 11,75x_2^2 - 7,04x_3^2 \quad (3.2)$$

Для проверки адекватности полученного уравнения по критерию Фишера была определена сумма квадратов, характеризующая адекватность модели $S_{ад}$ согласно формуле 2.18.

Полученные расчёты представлены в таблице 3.26.

Для перехода к уравнению регрессии в обычной форме была найдена величина b_0^* – скорректированного коэффициента регрессии по формуле 2.9 [60]:

$$b_0^* = 41,87 + \frac{11,75}{15} \cdot 10,95 + \frac{7,04}{15} \cdot 10,95 = 55,60$$

Таблица 3.26 – Сумма квадратов, характеризующая адекватность модели $S_{ад}$

№ опыта	$\bar{y}$	$\hat{y}$	$(\bar{y} - \hat{y})$	$(\bar{y} - \hat{y})^2$
1	54,77	51,30	3,46	11,99
2	75,37	71,49	3,88	15,05
3	8,90	2,12	6,78	45,91
4	18,50	22,31	–3,81	14,50
5	52,10	51,30	0,80	0,63
6	60,90	71,49	–10,59	112,08
7	6,03	2,12	3,91	15,28
8	15,80	22,31	–6,51	42,35
9	26,70	43,33	–16,63	276,66
10	77,53	67,86	9,67	93,49
11	69,99	68,13	1,86	3,47
12	7,90	8,35	–0,45	0,21
13	49,30	45,20	4,10	16,85
14	42,50	45,20	–2,70	7,27
15	61,82	55,60	6,22	38,71
				694,46

Уравнение регрессии с учётом скорректированного коэффициента будет выглядеть следующим образом:

$$\hat{y} = 55,60 - 10,09x_1 + 24,59x_2 - 11,75x_2^2 - 7,04x_3^2 \quad (3.3)$$

Также была вычислена сумма квадратов, характеризующая адекватность модели $S_{ад}$ с учетом скорректированного коэффициента регрессии b_0^* . Полученные данные представлены в таблице 3.27.

Расчётные значения критерия Фишера составили $F_{расч}=0,41$, $F_{теор}=2,12$.

Таким образом $F_{расч} < F_{табл}$, значит, полученные уравнения регрессии адекватно описывают весь процесс, в пределах исследуемой области [60].

Также математическая модель была проверена на адекватность с учётом коэффициента b_0^* , где $F_{расч}=2,10$, $F_{теор}=2,12$, что также соответствует

$$F_{расч} < F_{табл}$$

Таблица 3.27 – Сумма квадратов, характеризующая адекватность модели $S_{ад}$ с учетом b_0^*

№ опыта	$\bar{y}$	$\hat{y}$	$(\bar{y} - \hat{y})$	$(\bar{y} - \hat{y})^2$
1	54,77	65,03	–10,26	105,29
2	75,37	85,21	–9,84	96,92
3	8,90	15,85	–6,95	48,28
4	18,50	36,03	–17,53	307,38
5	52,10	65,03	–12,93	167,13
6	60,90	85,21	–24,31	591,04
7	6,03	15,85	–9,82	96,34
8	15,80	36,03	–20,23	409,34
9	26,70	57,06	–30,36	921,57
10	77,53	81,59	–4,06	16,44
11	69,99	81,85	–11,86	140,69
12	7,90	22,08	–14,18	201,04
13	49,30	58,92	–9,62	92,54
14	42,50	58,92	–16,42	269,61
15	61,82	69,32	–7,50	56,29
				3519,87

Далее, пользуясь формулами перехода от нормализованных к натуральным значениям, выразили уравнение регрессии непосредственно через натуральные переменные, что позволило провести интерпретацию коэффициентов в исходных единицах измерения. В соответствии с формулой 2.21, были получены следующие выражения:

$$x_1 = \frac{w - 30}{10}; \quad x_2 = \frac{T - 500}{200}; \quad x_3 = \frac{t - 60}{20}$$

После подстановки и последующих преобразований получено регрессионное уравнение:

$$P = -1,009w + 0,417T - 0,000294T^2 + 2,11t - 0,0176t^2 - 112,403$$

Данное уравнение регрессии позволяет непосредственно предсказать значение выходной величины P для любых значений факторов w , T и t , находящихся внутри области их варьирования.

Кроме того, построение поверхностей отклика (на рисунках 3.29–3.31) необходимо для изучения влияния двух факторов на P при фиксированном значении третьего, что даёт возможность визуальной интерпретации зависимости результатов моделирования или эксперимента от изменений входных параметров.

$$P_w = 0,417T - 0,000294T^2 + 2,11t - 0,0176t^2 - 142,673$$

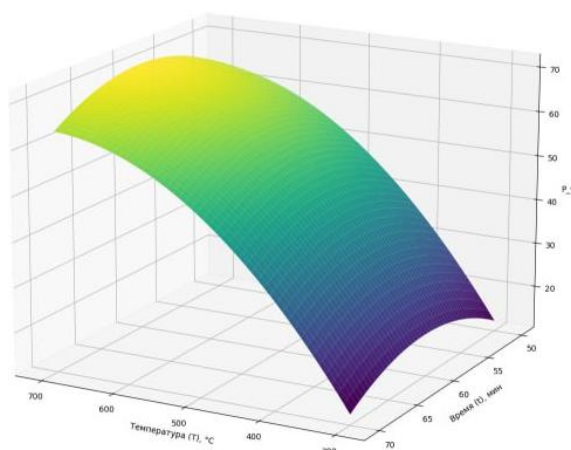


Рисунок 3.29 – Поверхность отклика содержания CH_4+H_2 в зависимости от температуры и времени (при зафиксированном на нулевом уровне количестве связующего вещества $W=30\%$)

$$P_T = -1,009w + 2,11t - 0,0176t^2 + 22,597 \quad (3.5)$$

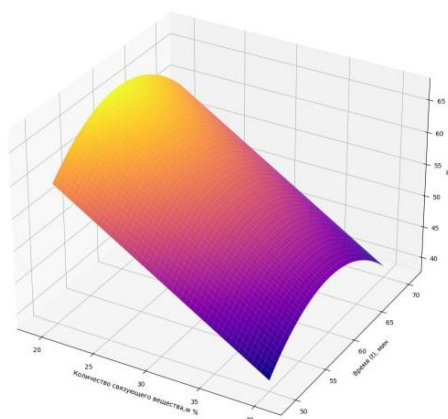


Рисунок 3.30 – Поверхность отклика содержания CH_4+H_2 в зависимости от количества связующего вещества и времени (при зафиксированном на нулевом уровне температуры $T=500\text{ }^\circ\text{C}$)

$$P_t = -1,009w + 0,417T - 0,000294T^2 - 49,163 \quad (3.6)$$

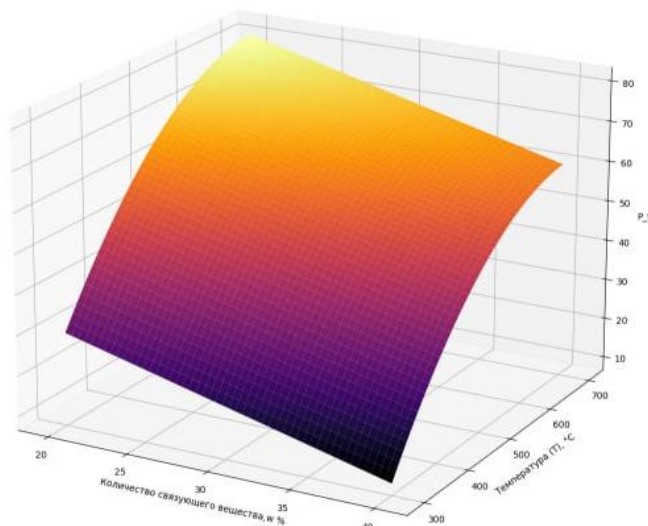


Рисунок 3.31 – Поверхность отклика содержания $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ в зависимости от температуры и связующего вещества (при зафиксированном на нулевом уровне времени: $t=60$ мин.)

3.10 Автоматизация полученной математической модели

С целью автоматизации технологического процесса и повышения качества процесса пиролиза, а также сокращения времени для получения конечного результата проведена работа по созданию компьютерной программы для расчёта ОЦКП.

В настоящее время достаточно много различных языков программирования. Один из наиболее популярных – Python. Он позволяет создавать легко читаемый, гибкий и лаконичный код. Таким образом, на базе Python была разработана программа для управления процессом пиролиза с целью получения CH_4 (свидетельство о регистрации компьютерной программы RU 2023615118 от 10.03.2023 г., Приложение А) [125].

Ниже представлено краткое описание интерфейса программы и инструкции по использованию.

После запуска программы в открывшемся окне необходимо внести факторы, влияющие на выход CH_4 в процессе пиролиза (рисунок 3.32).

ОЦКП

Факторы:

фактор1	фактор2	фактор3
обозначение:		
W	T	t
верхний уровень +1:		
40	700	70
нижний уровень -1:		
20	300	50

Рисунок 3.32 – Интерфейс программы. Окно ввода факторов

Далее, в таблицу на рисунке 3.33 вносятся полученные экспериментальные данные. Программа рассчитана на проведение 3-х параллельных экспериментальных исследований при одинаковых условиях.

Таблица 1

№	у ₁	у ₂	у ₃
1	67.9	41.3	55.1
2	84.2	62.4	79.5
3	13	7.2	6.5
4	3.1	32.5	19.9
5	61.9	54.1	40.3
6	36.7	79.5	66.5
7	6.6	4.5	7.0
8	10.2	15.5	21.7
9	45	5.1	30.0
10	90.1	67.9	74.6
11	80.47	59.5	70
12	10.9	7.4	5.4
13	35.7	58.6	53.6
14	58.2	25	44.3
15	67.9	60.9	56.66

Пересчитать Сохранить

Рисунок 3.33 – Интерфейс программы. Окно внесения экспериментальных данных

После внесённых данных нажимаем «пересчитать». В появившемся окне отображается полный расчёт ортогонального центрально–композиционного плана. Расчёт ОЦКП начинается с таблицы с кодированными значениями (рисунок 3.34).

Факторы			
Факторы	фактор1	фактор2	фактор3
Принятое обозначение	W	T	t
Обозначение в МФЭ	x_1	x_2	x_3
Верхний предел (1)	40	700	70
Основной уровень (0)	30.0	500.0	60.0
Нижний предел (-1)	20	300	50

Рисунок 3.34 – Интерфейс программы. Таблица с кодированными значениями

Под таблицей с кодированными значениями расположена матрица ОЦКП для трёхфакторного эксперимента с различной комбинацией проведения эксперимента, представленная на рисунке 3.35.

Ортогональный центрально-композиционный план 2-го порядка для 3-х факторного процесса																	
№	W	T	t	W	T	t	WT	Wt	Tt	WTt	$x_1' = x_1^2 - b$	$x_2' = x_2^2 - b$	$x_3' = x_3^2 - b$	y_1	y_2	y_3	y
	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$							
1	40	700	70	1	1	1	1	1	1	1	0.2697	0.2697	0.2697	67.9	41.3	55.1	54.7667
2	20	700	70	-1	1	1	-1	-1	1	-1	0.2697	0.2697	0.2697	84.2	62.4	79.5	75.3667
3	40	300	70	1	-1	1	-1	1	-1	-1	0.2697	0.2697	0.2697	13	7.2	6.5	8.9
4	20	300	70	-1	-1	1	1	-1	-1	1	0.2697	0.2697	0.2697	3.1	32.5	19.9	18.5
5	40	700	50	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	0.2697	0.2697	0.2697	61.9	54.1	40.3	52.1
6	20	700	50	-1	1	-1	-1	1	-1	1	0.2697	0.2697	0.2697	36.7	79.5	66.5	60.9
7	40	300	50	1	-1	-1	-1	-1	1	1	0.2697	0.2697	0.2697	6.6	4.5	7	6.0333
8	20	300	50	-1	-1	-1	1	1	1	-1	0.2697	0.2697	0.2697	10.2	15.5	21.7	15.8
9	48.616	500	60	1.2154	0	0	0	0	0	0	0.7469	-0.7303	-0.7303	45	5.1	30	26.7
10	15.692	300	60	-1.2154	0	0	0	0	0	0	0.7469	-0.7303	-0.7303	90.1	67.9	74.6	77.5333
11	30	850.78	60	0	1.2154	0	0	0	0	0	-0.7303	0.7469	-0.7303	80.47	59.5	70	69.99
12	30	235.38	60	0	-1.2154	0	0	0	0	0	-0.7303	0.7469	-0.7303	10.9	7.4	5.4	7.9
13	30	500	85.078	0	0	1.2154	0	0	0	0	-0.7303	-0.7303	0.7469	35.7	58.6	53.6	49.3
14	30	500	39.23	0	0	-1.2154	0	0	0	0	-0.7303	-0.7303	0.7469	58.2	25	44.3	42.5
15	30	500	60	0	0	0	0	0	0	0	-0.7303	-0.7303	-0.7303	67.9	60.9	56.66	61.82

Рисунок 3.35 – Интерфейс программы. Матрица ОЦКП

Также рассчитаны коэффициенты регрессии и определена их значимость по критерию Стьюдента рисунке 3.36

Оценка статистической значимости коэффициентов регрессии II						
Коэффициент	Числ. зн-е коэффициента рег-сии	Дисперсия	Ошибка коэф-та рег-сии	Проверка значимости	Табл. зн-е коэф-та рег-сии	Значимость
	b_i	$S^2(b_i)$	$S(b_i)$	$t(b_i)$		
b_0	41.874	3.3832	1.8393	22.7658	2.04	зн
b_1	-10.0918	4.6326	2.1524	-4.6887	2.04	зн
b_2	24.5896	4.6326	2.1524	11.4245	2.04	зн
b_3	2.8267	4.6326	2.1524	1.3133	2.04	нз
b_{12}	-1.2542	6.3434	2.5186	-0.498	2.04	нз
b_{13}	-1.4542	6.3434	2.5186	-0.5774	2.04	нз
b_{23}	1.4458	6.3434	2.5186	0.5741	2.04	нз
b_{123}	-1.4958	6.3434	2.5186	-0.5939	2.04	нз
b_{11}	-2.8341	11.6279	3.41	-0.8311	2.04	нз
b_{22}	-11.7506	11.6279	3.41	-3.446	2.04	зн
b_{33}	-7.0424	11.6279	3.41	-2.0653	2.04	зн

Рисунок 3.36 – Интерфейс программы. Оценка статистической значимости коэффициентов регрессии

Также выведена математическая модель с учётом скорректированного коэффициента (рисунок 3.37).

$$\begin{aligned}
 b_0^* &= b_0 - \frac{b_{22}}{N} \sum_{j=1}^N x_{2j}^2 - \frac{b_{33}}{N} \sum_{j=1}^N x_{3j}^2 = \\
 &= 41.87 - \frac{-11.75}{15} * 10.95 - \frac{-7.04}{15} * 10.95 = 55.60
 \end{aligned}$$

Рисунок 3.37 – Математическая модель процесса пиролиза угольной пыли

Полученное уравнение проверено на адекватность по критерию Фишера. Далее, кодированное уравнение было переведено в натуральные переменные.

После завершения расчёта ОЦКП документ можно сохранить в Word.

По полученным уравнениям были построены поверхности отклика для каждого фактора (рисунок 3.38).

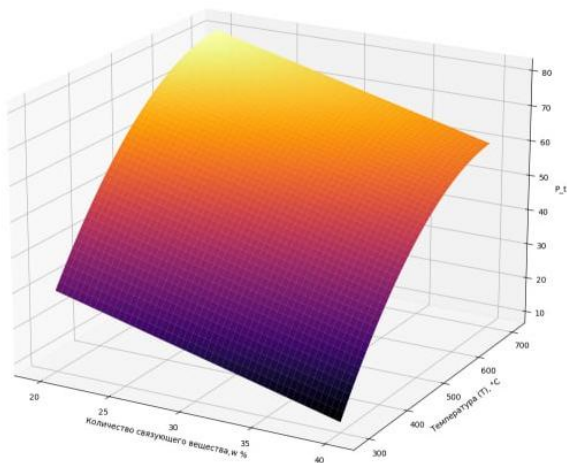


Рисунок 3.38 – Интерфейс программы. Пример построения поверхности отклика. (Поверхность отклика содержания $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ об.% связующего вещества от времени)

Таким образом, разработанная программа позволяет проводить автоматизированную обработку результатов ортогонального центрально-композиционного плана второго порядка для трёхфакторного эксперимента, а также построение поверхностей отклика путём фиксации значения одного из трех факторов [125].

Часть кода написанной программы представлена на рисунке 3.39 и в Приложении Б.

```

of formula_text.y_name, y_name, formula_text.dict) >= 0:
    substitute
    {
        'key': ['x_name', 'u2022', 'value': ** 2],
        'key': ['y_name', 'u2022', 'value': ** 2],
        'key': ['x_name', 'value': 'y']
    }
}

row = 0
for key in formula_text.keys():
    set = key
    row = formula_text[key]
    if is comp(0):
        for i in range(1, len(set)):
            set = set.replace(substitute[i]['key'], '')
            row = row + substitute[i]['value']
    row = row + const

return row

def antstopbound(maximum, minimum):
    row = int(maximum - minimum)
    row = 1
    if row > 0:
        row = 0
    return int(row / 2) + 1, row

def create_stopset(formula_text, dict, i_min, i_max, i_max, i_max,
                    row_min, row_max = antstopbound(i_max, i_min)
                    stopset, row_min = antstopbound(i_max, i_min)

    x_min = round(i_min / row_min, 0) * row_min
    x_max = round(i_max / row_min, 0) * row_min
    x_min = x_min - row_min
    y_min = round(i_min / row_min, 0) * row_min
    y_max = round(i_max / row_min, 0) * row_min
    y_min = y_min - row_min

```

Рисунок 3.39 – Отрывок код разработанной программы на языке программирования Python

3.11 Обсуждение результатов экспериментальных исследований

1. Установлено, что при проведении термохимического процесса пиролиза с увеличением температуры и снижением количества связующего вещества увеличивается содержание $\text{CH}_4 + \text{H}_2$, об.% в газе. Экспериментально доказано, что использование связующего вещества в пределах 20–30 % является достаточным количеством для получения пиролизного газа.

2. Установлена и формализована зависимость выхода $\text{CH}_4 + \text{H}_2$, об.% от температуры. Определено, что наибольшая калорийность выделяемого газа находится в температурном интервале (450–600) °С, что объясняется повышенным содержанием компонентов $\text{CH}_4 + \text{H}_2$, об.%.

3. Построена математическая модель процесса пиролиза путем анализа влияния основных факторов на процесс пиролиза, а именно W , %; T , °С; t , мин, которая показала, что влияние влажности практически не значимо на фоне выхода летучих веществ.

ГЛАВА 4. ПРОМЫШЛЕННО–ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА

4.1 Описание технологической схемы совместной термической переработки некондиционных угольных материалов и обезвоженного избыточного активного ила

Практическое применение проведённых результатов экспериментальных исследований и их математического описания реализовано в виде принципиальной технологической схемы опытно–промышленной установки по термической переработке угольной пыли со связующим веществом.

Схема получения пиролизного газа из топливных гранул представлена на рисунке 4.1.

В бункер 1 поступают некондиционные углеродные материалы (угольная пыль, мелкодисперсная фракция угольной шихты), откуда конвейером 2 перемещаются в ёмкость–дозатор 5. ОИАИ поступая в бункер 3 героторным насосом дозируется в смесительное устройство 4, где смешивается с некондиционными угольными материалами, поступающими в необходимом количестве из ёмкости–дозатора 5.

После смешения в течение заданного времени (в зависимости состава и свойств исходного сырья) получаемая смесь подаётся шнековым транспортёром 6 в барабанный гранулятор 7. Здесь происходит процесс окатывания смеси с образованием топливных гранул, диаметр которых зависит от длительности процесса и влажности смеси.

После завершения окатывания сформованные гранулы подвергают удалению влаги в сушильном агрегате 8, отапливаемом дымовыми газами от сжигания части газообразного топлива (получаемый пиролизный газ).

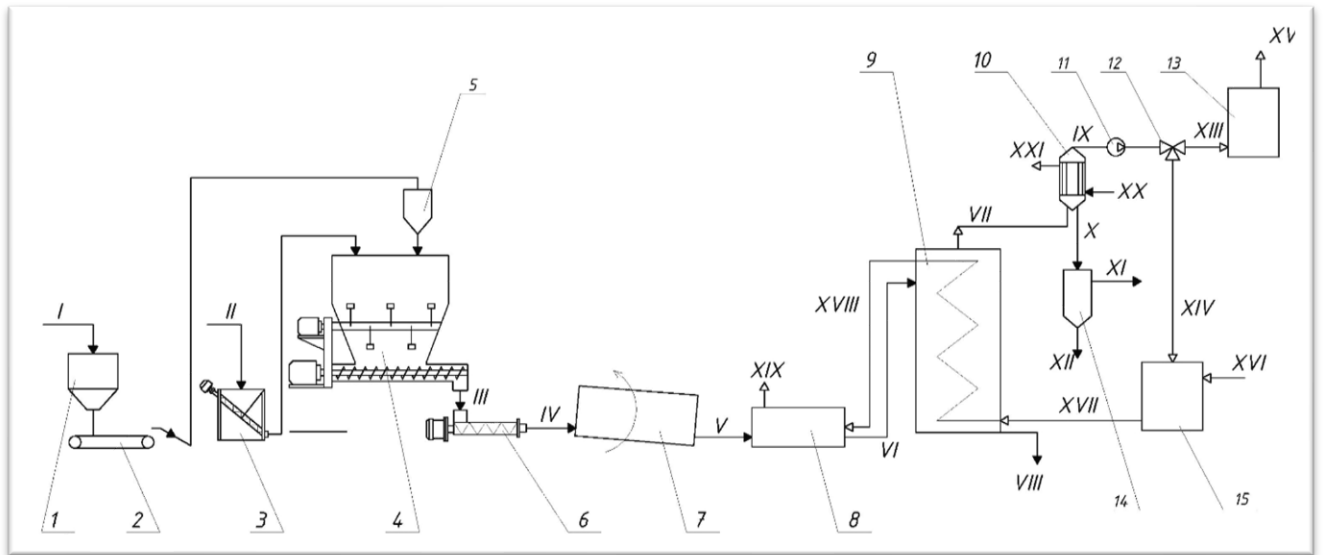


Рисунок 4.1 – Установка комплексной термической переработки угольной пыли со связующим веществом:

1 – бункер углеродсодержащих некондиционных материалов; 2 – конвейер; 3 – бункер для ОИАИ с героторным насосом; 4 – смесительное устройство; 5 – ёмкость-дозатор; 6 – транспортёр шнековый; 7 – барабанный гранулятор; 8 – сушильный агрегат; 9 – пиролизная печь; 10 – кожухотрубный холодильник; 11 – насосный агрегат для газа; 12 – трехходовой клапан; 13 – конденсационная электростанция; 14 – сепаратор; 15 – топочное устройство.

Потоки: I – углеродсодержащие некондиционные материалы; II – ОИАИ; III – смесь углеродсодержащих некондиционных материалов с содержанием ОИАИ 20–25%мас.; IV – смесь на гранулирование; V – сформованные гранулы на сушку; VI – высушенные гранулы на термообработку; VII – пиролизный газ со смолистыми веществами; VIII – углеродистый остаток; IX – пиролизный газ; X – пиролизная смола на обезвоживание; XI – надсмольная вода; XII – смола; XIII – газ на выработку электроэнергии; XIV – газ на сжигание; XV – дымовые газы; XVI – воздух; XVII – дымовые газы для нагрева пиролизной печи; XVIII – дымовые газы в сушильный агрегат; XIX – отработанные дымовые газы; XX – вода на охлаждение; XXI – пар

Высушенные, при температуре 105 °С, в течение (1,5–2) ч до достижения постоянной массы, гранулы из агрегата 8 отправляются на термообработку в пиролизную печь 9, обогреваемую дымовыми газами от сжигания части газообразного топлива (получаемый пиролизный газ). В нижней части печи выгружается обуглероженный остаток, после прохождения процесса термической

переработки гранул, а получаемый высококалорийный газ отводится в верхней части печи.

Полученный пиролизный газ с температурой (800–850) °С поступает на охлаждение в холодильник 10, где происходит конденсация легколетучих фракций газа (пиролизная смола), выводимых из аппарата в сепаратор 14 для отделения воды и отправки на дальнейшую переработку.

Очищенный и охлаждённый пиролизный газ поступает потребителю насосным агрегатом 11 подаётся в трехходовой клапан 12, где разделяется на 2 потока: 1 – направляется в конденсационную электростанцию (КЭС), где происходит генерация электро– и теплотенергии (в зависимости от требований потребителя), а отработанные дымовые газы отправляют на очистку и утилизацию; 2 – направляется в топочное устройство 15, для выработки дымовых газов достаточной температуры для создания необходимой температуры в пиролизной печи и далее в сушильном агрегате.

Таким образом, предлагаемая технология совместной термической переработки некондиционных угольных материалов и обезвоженного избыточного активного ила является технически реализуемой и позволяет достичь энергоэффективного использования исходного сырья и автономной работы агрегатов.

4.2 Тепловой расчёт технологической линии переработки топливных гранул

Для оценки количества выделяемого тепла в рамках практической реализации вышеобозначенных технологических решений необходимо произвести тепловой расчёт технологической линии термической переработки топливных гранул. Для расчёта используется методика расчёта горения [128] для твёрдого композитного топлива из низкосортного органического сырья [82].

В качестве исходных данных для расчёта приняты показатели из таблицы 3.9 при содержании ОИАИ–20%, температуре пиролиза – 600 °С.

4.2.1 Расчет тепловых затрат установки термической переработки углей

1). Производительность технологической установки переработки углей

$$D = 3,46 \text{ т/сутки} = 0,04 \text{ кг/с}$$

2). Массовый выход углеродистого остатка из топливных гранул с содержанием ОИАИ – 20 % (таблица 3.16)

$$W_{y.o.} = 0,535$$

3). Необходимый расход сухих топливных гранул:

$$G_{т.г.}^{сух} = \frac{D}{W_{y.o.}} = \frac{0,04}{0,535} = 0,07 \text{ кг/с}$$

4). Теплота, выделяемая в процессе разложения 1 кг топливных гранул:

$$Q_{разл}^{уд} = 3 \text{ МДж/кг}$$

5). Теплота при разложении топливных гранул:

$$Q_{разл} = Q_{разл}^{уд} \cdot G_{т.г.}^{сух} = 3 \cdot 10^3 \cdot 0,07 = 210 \text{ кВт}$$

6). Теплота парообразования воды:

$$r = 2256 \text{ кДж/кг}$$

7). Среднее значение изобарной теплоёмкости топливных гранул [82]

$$C_p^m = 1,425 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$$

8). Среднее значение изобарной теплоёмкости углеродистого остатка [82]

$$C_p^m = 0,713 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$$

9). Количество теплоты необходимое для нагрева сухих топливных гранул до 105 °С [82]:

$$Q_{сырья}^{физ2} = C_p^m \cdot G_{т.г.}^{сух} \cdot (105 - t'_{y.mn}) = 1,425 \cdot 0,07 \cdot (105 - 20) = 8,48 \text{ кВт},$$

где t'_{yml} – температура на входе в устройство термической переработки, принимается 20 °С.

10). Количество теплоты, необходимое для топливных гранул в газ при температуре 600 °С [82]:

$$\begin{aligned} Q_{газа}^{физ} &= C_p^{y.o.} \cdot \left(\frac{G_{m.г.}^{сух} + D}{2} \right) \cdot (600 - 105) = \\ &= 0,713 \cdot \left(\frac{0,07 + 0,04}{2} \right) \cdot (495) = 19,41 \text{ кВт} \end{aligned}$$

11). Количество теплоты с уходящими парами смолы и газом:

$$\begin{aligned} Q_{газа и паров}^{физ} &= C_p^{газа и паров} \cdot (1 - W_{y.o.}) \cdot G_T^{сух} \cdot (600 - t^{н.в.г.}) = \\ &= 6,28 \cdot (1 - 0,535) \cdot 0,07 \cdot (600 - 100) = 102,21 \text{ кВт}, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} C_p^{г и п} &= 0,01 \cdot \left(C_p^{H_2} \cdot H_2 + C_p^{CO} \cdot CO + C_p^{CH_4} \cdot CH_4 + C_p^{C_mH_n} \cdot C_mH_n + C_p^{(CO_2+N_2)} \cdot (CO_2 + N_2) \right) = \\ &= 6,28 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \end{aligned}$$

здесь $H_2, CO, CH_4, C_mH_n, CO_2, N_2$ – содержание соответствующих компонентов в парах смолы и газа при пиролизе (таблица 3.9), %. Соответственно

$C_p^{H_2}, C_p^{CO}, C_p^{CH_4}, C_p^{C_mH_n}, C_p^{(CO_2+N_2)}$ – теплоёмкости компонентов в парах смолы и газа.

12). Максимальное содержание влаги, при котором может осуществляться пиролиз за счёт энергии, выделяемой при разложении топливных гранул:

$$\begin{aligned} G_{воды} &= \frac{Q_{разл} - (Q_{сырья}^{физ2} + Q_{уо}^{физ2} + Q) Q_{газа и паров}^{физ}}{r} = \\ &= \frac{210 - (8,48 + 19,41 + 102,21)}{2256} = 0,04 \text{ кг/с} \end{aligned}$$

13). Максимальное содержание влажности, при котором может осуществляться пиролиз за счёт энергии, выделяемой при разложении топливных гранул:

$$W^{\text{крит}} = \frac{G_{\text{воды}}}{G_{\text{воды}} + G_{\text{т}}^{\text{сух}}} \cdot 100 \% = \frac{0,04}{0,04 + 0,07} \cdot 100 \% = 36,4\%$$

14). Расход топливных гранул при максимальном значении влажности $W^{\text{крит}}$:

$$G^{\text{крит}} = \frac{100 \cdot G_{\text{т.г.}}^{\text{сух}}}{(100 - W^{\text{крит}})} = \frac{100 \cdot 0,07}{(100 - 36,4)} = 0,11 \text{ кг/с}$$

где $W^{\text{крит}} = 0,1$.

4.2.2 Анализ энергозатрат в процессе формования и сушки топливных гранул

1). Требуемое количество связующего из ОИАИ равно:

$$G_{\text{связ}} = \frac{D \cdot 3}{2} = \frac{0,04 \cdot 3}{2} = 0,06 \text{ кг/с}$$

2). Рабочая влажность топливных гранул:

$$W_t^r = 24,71 \%$$

3). Значение влажности, до которого необходимо высушить топливные гранулы.

Так как рабочая влажность топливных гранул ниже предельного уровня, необходимого для инициирования пиролиза за счёт выделяемого при их разложении тепла, энергию, требуемую для снижения влажности до значения $W^{\text{крит}}$ можно не учитывать.

При этом, при длительном хранении топливных гранул на воздухе, а также при транспортировке W_t^r уменьшается. Таким образом, за $W^{\text{крит}}$ принято усреднённое значение W_t^r шихты (образец №3, таблица №1)

$$W^{\text{крит}} = 7,52 \%$$

4). Расход топливных гранул при значении влажности

$$G^{\text{крит}} = \frac{100 \cdot G_{\text{т.г.}}^{\text{сух}}}{(100 - W^{\text{крит}})} = \frac{100 \cdot 0,07}{(100 - 7,52)} = 0,08 \text{ кг/с}$$

5). Расход топливных гранул при рабочей влажности:

$$G^0 = \frac{100 \cdot G_{\text{т.г.}}^{\text{сух}}}{100 - W_t^r} = \frac{100 \cdot 0,07}{100 - 24,71} = 0,09 \text{ кг/с}$$

6). Количество тепла, необходимое для подсушивания топливных гранул до значения $W^{\text{крит}}$:

$$Q_{\text{сырья}}^{\text{исп}} = (G^0 - G^{\text{крит}}) \cdot r = (0,09 - 0,08) \cdot 2256 = 22,56 \text{ кВт}$$

7). Физическое тепло сырья после сушки:

$$Q_{\text{сырья}}^{\text{физ1}} = C_p^{\text{сырья}} \cdot G^{\text{крит}} (t_{\text{с.с.}}'' - t_{\text{о.с.}}) = 1,425 \cdot 0,08 \cdot (105 - 20) = 9,69 \text{ кВт}$$

где $t_{\text{с.с.}}''$ – температура топливных гранул на выходе из сушилки;

$t_{\text{о.с.}}$ – температура топливных гранул (принимается равной 20 °С);

$C_p^{\text{т.г.}} \approx C_p^{\text{т.г.}} = 1,425 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ – теплоемкость топливных гранул при содержании

ОИАИ – 20%

8). Принимаем потери в окружающую среду $q_5 = 1\%$

4.2.3 Потери тепла с дымовыми газами

1). Теоретический объем воздуха, необходимый для полного сгорания газа [82]:

$$\begin{aligned} V_0^{\text{н}} &= 0,0476 \cdot (0,5 \cdot CO + 0,5 H_2 + 1,5 H_2S + \sum \left(m + \frac{n}{4}\right) \cdot C_m n_n - O_2 = \\ &= 0,0476 \\ &\cdot \left[0,5 \cdot 11,99 + 0,5 \cdot 31,32 + 1,5 \cdot 0 + \left(1 + \frac{4}{4}\right) \cdot 43,18 + \left(2 + \frac{4}{4}\right) \cdot 5,97 - 0\right] = \\ &= 5,142 \text{ м}^3/\text{м}^3 \end{aligned}$$

где $H_2, CO, H_2S, C_mH_n, O_2$ – содержание соответствующих компонентов в парах смолы и газа при термопереработке, %

2). Теоретический объем азота:

$$V_{O.N_2}^H = 0,79V_0^H + \frac{N_2}{100} = 0,79 \cdot 5,142 + \frac{0}{100} = 4,062 \text{ м}^3/\text{м}^3$$

3). Объем трёхатомных газов:

$$\begin{aligned} V_{RO_2}^H &= \frac{CO_2 + CO + H_2S + \sum mC_mH_n}{100} = \\ &= \frac{7,54 + 11,99 + 0 + (43,18 + 2 \cdot 5,97)}{100} = 0,747 \text{ м}^3/\text{м}^3 \end{aligned}$$

4). Теоретический объем водяных паров:

$$\begin{aligned} V_{0.H_2O}^H &= 0,01 \cdot \left(H_2S + H_2 + \sum \frac{n}{2} C_mH_n + 0,124 \cdot d_{г.тл} \right) + 0,0161 \cdot V_0^H = \\ &= 0,01 \cdot \left(0 + 31,32 + \left(\frac{4}{2} \cdot 43,18 + \frac{4}{2} \cdot 5,97 \right) \right) + 0,0161 \cdot 5,142 = 1,297 \text{ м}^3/\text{м}^3, \end{aligned}$$

где

где $d_{г.тл}$ – влагосодержание газообразного топлива, отнесенное к 1 м³ сухого газа (принимается 10 г/м³) [82].

5). Принимаем коэффициент избытка воздуха $\alpha=1,05$

6). Объем паров в дымовых газах при избытке воздуха [82]:

$$\begin{aligned} V_{H_2O}^H &= V_{0.H_2O}^H + 0,0161 \cdot (\alpha - 1) \cdot V_0^H = \\ &= 1,297 + 0,0161 \cdot (1,05 - 1) \cdot 5,142 = 1,301 \text{ м}^3/\text{м}^3 \end{aligned}$$

7). Объем газов, образующихся при избытке воздуха [82]:

$$\begin{aligned} V_{г}^H &= V_{RO_2}^H + V_{O.N_2}^H + V_{H_2O}^H + (\alpha - 1) \cdot V_0^H = \\ &= 0,747 + 4,062 + 1,301 + (1,05 - 1) \cdot 5,142 = 6,367 \text{ м}^3/\text{м}^3 \end{aligned}$$

8). Температура уходящих газов (принимается из условий недопущения коррозии:

$$t_{yx} = 135 \%$$

9). Энтальпия уходящих газов:

$$I_{yx} = I_{0.г} + (a - 1) \cdot I_{0.в} = 1156,84 + (1,05 - 1) \cdot 205,2 = 1167,1 \text{ кДж/м}^3,$$

где $I_{0.г}$ – энтальпия теоретического объёма дымовых газов [82];

$$\begin{aligned} I_{0.г} &= V_{RO_2}^H \cdot (c\vartheta)_{CO_2} + V_{O.N_2}^H \cdot (c\vartheta)_{N_2} + V_{O.H_2O}^H \cdot (c\vartheta)_{H_2O} = \\ &= 0,747 \cdot 237,6 + 4,062 \cdot 175,9 + 1,297 \cdot 204,2 = 1156,84 \text{ кДж/м}^3 \end{aligned}$$

где $(c\vartheta)_{CO_2}$, $(c\vartheta)_{N_2}$, $(c\vartheta)_{H_2O}$ – удельные энтальпии соответствующих компонентов, кДж/м³;

$I_{0.в}$ – энтальпия теоретически необходимого воздуха (температура воздуха 30 °С);

$$I = V_0^H \cdot (c\vartheta)_в = 5,142 \cdot 38,8 = 199,51 \text{ кДж/м}^3$$

где $(c\vartheta)_в$ – удельная энтальпия воздуха.

10). Теплота сгорания 1 м³ газа из топливных гранул

$$Q_i^d = 26,90 \text{ МДж/м}^3$$

11). Потери тепла от химической и механической неполноты сгорания:

$$q_3 + q_4 = 0,07 \%$$

12). Потеря с уходящими газами:

$$q_2 = \frac{I_{yx}}{Q_i^d} \cdot (100 - (q_3 - q_4)) = \frac{1167,1}{26,90 \cdot 10^3} \cdot (100 - 0,07) = 4,00\%$$

4.2.4 Оценка выделения энергии пиролизного газа

1). Массовый выход газа из сухих топливных гранул (таблица 3.14) [82]:

$$W_{\text{газа}} = 0,394$$

2). Массовый расход газа [82]:

$$G_{\text{газа}} = G_{\text{т.г.}}^{\text{сух}} \cdot W_{\text{газа}} = 0,07 \cdot 0,394 = 0,03 \text{ кг/с}$$

3). Теплота сгорания 1 кг газа из топливных гранул [82]:

$$Q_i^d(\text{масс.}) = 39,04 \text{ МДж/кг}$$

4). Суммарное тепловыделение от сжигания газа [82]:

$$Q_{\text{газа}} = G_{\text{газа}} \cdot Q_i^d(\text{масс.}) = 0,03 \cdot 39,04 \cdot 10^3 = 1171,2 \text{ МВт}$$

5). Суммарная оценка возможности покрытия тепловых затрат переработки топливных гранул за счёт тепла сжигания газа [82]:

$$Q_{\text{газа}} - \sum_{i=1}^4 Q_2^{ci} - \sum_{i=1}^4 Q_5^{ci} - Q_{\text{сырья}}^{\text{физ2}} - Q_{\text{у.о.}}^{\text{физ}} - Q_{\text{газа и паров}}^{\text{физ}} - Q_{\text{сырья}}^{\text{исп}} - Q_{\text{сырья}}^{\text{физ1}} =$$

$$1171,20 - 46,85 - 11,71 - 8,48 - 19,41 - 102,21 - 22,56 - 9,69 = 950,29 \text{ кВт},$$

где

$$\sum_{i=1}^4 Q_2^{ci} = \frac{Q_{\text{газа}} \cdot q_2}{100} = \frac{1171,2 \cdot 4,00}{100} = 46,85 \text{ кВт}$$

$$\sum_{i=1}^4 Q_5^{ci} = \frac{Q_{\text{газа}} \cdot q_5}{100} = \frac{1171,2 \cdot 1,00}{100} = 11,71 \text{ кВт}$$

4.3 Выводы по главе 4

Исходя из результатов проведённых расчётов, можно заключить, что тепло, выделяемое при сгорании газа, достаточно для обеспечения тепловых затрат технологического производства. При этом после покрытия потребностей технологической установки газ будет направлен сторонним потребителям.

За основу производительности технологической линии принята производительность пиролизных установок «Фортан» и «Фортан-М», производитель ООО «ТТ ГРУПП» г. Краснодар. Производительность установок «Фортан» 5,2 м³/сут. вводные данные по тепловому расчёту производительностью до 4 т/сут. приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Сводные данные по тепловому расчёту технологической линии с содержанием ОИАИ – 20 %, температура пиролиза – 600 °С, производительность до 4 т/сутки

№ п/п	Наименование параметра [24]	Значение
1	Производительность теплотехнологической установки	0,04 кг/с
2	Необходимый расход сухих топливных гранул	0,07 кг/с
3	Количество теплоты, выделившейся при разложении топливных гранул	210 кВт
4	Тепло, необходимое для нагрева сухих топливных гранул до 105 °С	8,48 кВт
5	Количество теплоты, необходимое для термической переработки топливных гранул в углеродистый остаток ($t_{\text{пиролиза}} = 600\text{ °С}$) [24]	19,41 кВт
6	Количество теплоты с уходящими парами смолы и газом	102,21 кВт
7	Необходимое количество связующего из ОИАИ	0,06 кг/с
8	Количество тепла, необходимое для подсушивания топливных гранул до значения $W^{\text{крит}}$	22,56 кВт
9	Физическое тепло сырья после сушки	9,69 кВт
10	$V_{\text{теор.}}$ воздуха, необходимый для полного сгорания газа	5,142 м ³ /м ³
11	Теплота сгорания 1 м ³ газа из топливных гранул	26,90 МДж/м ³
12	Теплота сгорания 1 кг газа из топливных гранул	39,04 МДж/кг
13	Суммарное тепловыделение от сжигания газа [24]	1171,20 кВт
14	Комплексная оценка потенциала компенсации тепловых издержек технологической переработки топливных гранул путем использования теплоты, выделяемой при сжигании газа.	950,29 кВт

Пиролизные установки «Фортан–М» рассчитаны на 72 м³, до 50 т/сут. по сырью на входе, полученные данные приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Сводные данные по тепловому расчёту технологической линии с содержанием ОИАИ – 20 %, температура пиролиза – 600 °С, производительность до 50 т/сутки

№ п/п	Наименование параметра	Значение
1	Производительность теплотехнологической установки	0,58 кг/с
2	Необходимый расход сухих топливных гранул	1,08 кг/с
3	Тепло, выделившееся при разложении топливных гранул	3240 кВт
4	Тепло, необходимое для нагрева сухих топливных гранул до 105 °С	130,82 кВт
5	Количество теплоты, необходимое для термической переработки топливных гранул в углеродистый остаток ($t_{\text{пиролиза}} = 600\text{ °С}$) [24]	292,94 кВт
6	Количество теплоты с уходящими парами смолы и газом	1576,91 кВт
7	Необходимое количество связующего из ОИАИ	0,87 кг/с

Продолжение таблицы 4.2

8	Количество тепла, необходимое для подсушивания топливных гранул до значения $W^{\text{крит}}$	586,56 кВт
9	Физическое тепло сырья после сушки	141,72 кВт
10	$V_{\text{теор.}}$ воздуха, необходимый для полного сгорания газа	5,142 м ³ /м ³
11	Теплота сгорания 1 м ³ газа из топливных гранул	26,90 МДж/м ³
12	Теплота сгорания 1 кг газа из топливных гранул	39,04 МДж/кг
13	Суммарное тепловыделение от сжигания газа [24]	16631,04 кВт
14	Комплексная оценка потенциала компенсации тепловых издержек технологической переработки топливных гранул путем использования теплоты, выделяемой при сжигании газа.	14647,41 кВт

ГЛАВА 5. ОСНОВНЫЕ ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Ниже представлены сводные таблицы с расчетами затрат на базовое оборудование (см. таблицу 5.1), в которых отражены позиции, указанные на схеме (см. рисунок 4.1). Все вычисления выполнены для реализации технологии на опытно–промышленной установке с годовой производительностью переработки исходного сырья в 1263 тонны.

Таблица 5.1 – Стоимость основного оборудования и прочих затрат

№	Наименование	Количество	Стоимость, руб.		Амортизационные отчисления	
			единицы	общая	норма, %	сумма, руб.
1	Бункер углеродсодержащих некондиционных материалов (поз. 1)	2	180 000	360 000	20	72 000
2	Конвейер (поз. 2)	2	350 000	700 000	10	70 000
3	Бункер для ОИАИ с героторным насосом (поз. 3)	2	280 000	560 000	20	112 000
4	Смесительное устройство (поз. 4)	1	400 000	400 000	10	40 000
5	Ёмкость–дозатор (поз. 5)	1	90 000	90 000	10	9 000
6	Транспортёр шнековый (поз. 6)	2	150 000	300 000	10	30 000
7	Барабанный гранулятор (поз. 7)	1	900 000	900 000	10	90 000
8	Сушильный агрегат (поз. 8)	2	500 000	1 000 000	10	100 000
9	Пиролизная печь (поз. 9)	1	1 800 000	1 800 000	10	180 000
10	Кожухотрубный холодильник (поз. 10)	3	330 000	990 000	10	99 000
11	Насосный агрегат для газа (поз. 11)	3	180 000	540 000	10	54 000
12	Трехходовой клапан (поз. 12)	2	85 000	170 000	20	34 000
13	Конденсационная электростанция (поз. 13)	1	5 000 000	5 000 000	50	2 500 000
14	Сепаратор (поз. 14)	2	480 000	960 000	10	96 000
15	Топочное устройство (поз. 15)	2	750 000	1 500 000	10	150 000
Итого				15 270 000		3 636 000
16	Прочие расходы (1 5%)			2 290 500		
ВСЕГО				17 560 500		3 636 600

Расчёт себестоимости продукции – таблица 5.2.

Таблица 5.2 – Себестоимость продукции

Наименование	Ед. изм.	Расход в натуральном выражении		Цена за единицу руб.	Затраты	
		На единицу продукции	На годовой выпуск, 1263 т/год		На единицу прод., руб.	На годовой выпуск, руб.
1	2	3	4	5	6	7
1. Сырье, основные материалы, полуфабрикаты:						
некондиционные угольные материалы	т	0,8	1010,4	500	400	505 200
органическое связующее (ОИАИ)	т	0,2	252,6	300	60	75 780
Итого по статье 1:	т	1,0	1263	800	460	580 980
2. Топливо и энергия на технологические цели:						
электроэнергия	кВт·ч	60	75780	3	180	227 340
вода техн.	м³	0,5	631,5	5	2,50	3 157,5
Итого по статье 2:	–	–	–	–	182,5	230 497,5
3. Основная и дополнительная зарплата производственных рабочих	–	–	–	–	3 114,69	3 933 853,47
4. Отчисления на соц. нужды	–	–	–	–	934,405	1 180 153,515
5. расходы на содержание и эксплуатацию оборудования	–	–	–	–	699,13	883 001,19
Цеховая себестоимость	–	–	–	–	5 390,725	6 808 485,68

Выводы по главе 5:

В таблице 5.3 приведены итоговые экономические показатели опытной установки.

Таблица 5.3 – Итоговые экономические показатели опытной установки

Оптовая цена пиролизного газа	20	р/м³
Валовая продукция пиролизного газа (Вп)	497 748,3	м³
Валовая продукция пиролизного газа (Вд)	9 954 966,0	р
Прибыль (руб)	3 146 480,32	млн
Фондоотдача (Фо)	0,567	р./р.
Фондоёмкость (Фе)	1,764	р./р.
Срок окупаемости капиталовложений (Ток)	5,6	лет
Коэффициент эффективности капиталовложений (Е)	0,179	

Проведённые расчёты экономической эффективности опытной установки по переработке некондиционных угольных материалов и ОИАИ в пиролизный газ демонстрируют положительную экономическую эффективность.

Общий объём капитальных вложений в оборудование и монтаж составил 17 560 500 руб (с учётом дополнительных затрат).

При оптовой цене пиролизного газа 20 руб./м³ годовой объём производства составляет 497 748,3 м³, что обеспечивает валовую продукцию в размере 9 954 966 руб. в год.

Чистая прибыль проекта достигает 3 146 480,32 руб. в год.

Основные экономические показатели подтверждают эффективность инвестиций (таблица 5.3)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что реализация опытной установки позволяет не только эффективно решать экологические задачи по утилизации отходов, но и получать стабильную прибыль при относительно коротком сроке окупаемости.

Таким образом, проект является экономически целесообразным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании выполненных исследований в диссертации решена задача разработки технологии совместной термической переработки некондиционных угольных материалов и ОИАИ.

Работа соответствует приоритетным направлениям развития науки, технологии и техники в Российской Федерации, утвержденным Указом Президента Российской Федерации от 7 июля 2011 г. №899, п. «Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика».

Основные научные результаты, выводы заключаются в следующем:

1. Установлено, что при проведении термического процесса пиролиза с увеличением температуры и снижением количества связующего вещества увеличивается содержание $\text{CH}_4 + \text{H}_2$, об.% в газе. Экспериментально доказано, что использование связующего вещества в пределах (20–30) мас.% от общей массы приводит к достаточно высокому выходу пиролизного газа без разрушения топливных гранул.

2. Установлена и формализована зависимость выхода $\text{CH}_4 + \text{H}_2$, об.% от температуры. Определено, что наибольшая калорийность выделяемого газа наблюдается при пиролизе гранул в температурном интервале (450–600) °С за счет повышенного содержания компонентов $\text{CH}_4 + \text{H}_2$, об.%.

3. Построена математическая модель процесса пиролиза путем анализа влияния основных факторов на процесс пиролиза, а именно влажности материала W , мас.%; температуры процесса T , °С; продолжительности реакции t , мин.

4. Разработана технологическая схема производства $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ из топливных гранул мощностью 1263 тонн/год, с тепловым расчетом технологической линии.

Перспектива разработки совместной термической переработки некондиционных угольных материалов и обезвоженного избыточного активного ила обусловлена необходимостью повышения эффективности утилизации промышленных и органических отходов при одновременном снижении экологической нагрузки.

Реализация предложенных методов позволит создавать новые источники высокоэнергетического топлива, оптимизировать процесс пиролиза и внедрять энергоресурсосберегающие технологии на промышленных предприятиях.

Дальнейшие исследования могут быть направлены на изучение закономерностей формирования продуктов переработки и разработку масштабируемых технологических решений для промышленного применения.

ПЕРЕЧЕНЬ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

ИАИ – избыточный активный ил

ОИАИ – обезвоженный избыточный активный ил

ОСВ – осадок сточных вод

ОЦКП – ортогональный центрально–композиционный план

РосНИИВХ – российский научно–исследовательский институт водного хозяйства

ТГИ – твёрдые горючие ископаемые

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИСТОЧНИКОВ

1. Федеральная служба государственной статистики [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – Режим доступа: <https://rosstat.gov.ru> (дата обращения: 30.03.2024).
2. Мешков, Г. Б. Итоги работы угольной промышленности России за I полугодие 2023 года [Электронный ресурс] / Г. Б. Мешков, И. Е. Петренко, Д. А. Губанов // Информация и аналитика. – 2023. – Сент. (Разд. «Уголь»). – С. 5–13. – URL: <https://ugolinfo.ru/artpdf/RU2309005.pdf> (дата обращения: 01.04.2024).
3. Об утверждении Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года : распоряжение Правительства Рос. Федерации от 09.06.2020 № 1523–р [Текст] // Собр. законодательства Рос. Федерации. – 2020. – № 24. – 93 с.
4. Головин, Г. С. Переработка углей – стратегическое направление повышения качества и расширения сфер их использования [Текст] / Г. С. Головин, С. С. Крапчин // Уголь. – 2006. – № 6 (962). – С. 64–67.
5. Рожнёва, А. А. Эффективность переработки промышленных отходов путём брикетирования угольной пыли [Электронный ресурс] / А. А. Рожнёва, М. А. Гурьева // Бизнес и окружающая среда: баланс интересов : материалы Всерос. науч.–практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, посвящ. Году Охраны окружающей среды (Тюмень, 17 мая 2013 г.). – Тюмень : Изд–во Тюм. индустр. ун–та, 2013. – С. 19–24. – Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21454057> (дата обращения: 30.03.2024).
6. Koptev, V. Yu. Improving Pit Vehicle Ecology Safety [Электронный ресурс] / V. Yu. Koptev, A. V. Kopteva // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1015, iss. 5. – Art. no. 052014. – DOI: 10.1088/1742–6596/1015/5/052014. – Режим доступа: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742–6596/1015/5/052014/pdf> (дата обращения: 30.03.2024).
7. Бажин, В. Ю. Проблемы использования не востребуемых угольных и других углеродсодержащих материалов в качестве энергетических брикетов

[Текст] / В. Ю. Бажин, В. Б. Кусков, Я. В. Кускова // Уголь. – 2019. – № 4. – С. 50–54.

8. ИТС 37–2017. Добыча и обогащение угля : информ.–техн. справ. по наилучшим доступным технологиям : утв. Приказом Росстандарта от 15.12.2017 № 28541 [Текст] / Федер. агентство по техн. регулированию и метрологии. – М. : НТД, 2017. – 294 с.

9. Брагина, П. М. Самовозгорание угольных отвалов в Кемеровской области [Текст] / П. М. Брагина // Вестн. Кузбас. гос. пед. акад. – 2013. – № 4 (29). – С. 57–64.

10. Ozga, M. The Use of Granulation to Reduce Dusting and Manage of Fine Coal [Текст] / M. Ozga, G. Borowski // Journal of Ecological Engineering. – 2024. – Vol. 19, iss. 3. – P. 218–224.

11. Agusta, H. Granulation of coal fly ash by using different types of granule agents [Электронный ресурс] / H. Agusta, F. N. Nisya, R. N. Iman, D. B. C. Bilad // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2017. – Vol. 65, iss. 1. – Art. no. 012023. – DOI: 10.1088/1755–1315/65/1/012023. – Режим доступа: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755–1315/65/1/012023/pdf> (дата обращения: 30.03.2024).

12. Feliks, J. Laboratory testing of coal sludge granulation [Текст] / J. Feliks // Chemik. – 2012. – Vol. 66, iss. 5. – P. 388–395.

13. Pietsch, W. B. Agglomeration Processes: Phenomena, Technologies, Equipment [Текст] / W. B. Pietsch. – New York : John Wiley & Sons, 2008. – 622 p.

14. Robak, J. Granulated fuels from wastes (in Polish) [Текст] / J. Robak, K. Matuszek // Chemik. – 2008. – Vol. 61, iss. 9. – P. 418–424.

15. Аринова, С. К. Исследование технологии получения угольных брикетов с заданными физико–механическими характеристиками в лабораторных условиях [Электронный ресурс] / С. К. Аринова, Б. Б. Саркенов, Ж. А. Акшеев // Соврем.

науч. исслед. и инновации. – 2015. – № 1–5. – С. 127–133. – Режим доступа: <https://web.snauka.ru/issues/2015/05/53379> (дата обращения: 30.03.2024).

16. Александрова, Т. Н. Исследование зависимости качества угольных топливных брикетов от технологических параметров их производства [Текст] / Т. Н. Александрова, А. В. Рассказова // Зап. Горн. ин-та. – 2016. – Т. 220. – С. 573–577. – DOI: 10.18454/PMI.2016.4.573.

17. Научные и технологические основы производства топливных брикетов из угольных отходов [Электронный ресурс] / Т. В. Шевченко, Ю. В. Устинова, А. М. Попов [и др.] // Экология и пром-сть России. – 2020. – Т. 24, № 9. – С. 22–26. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43880840> (дата обращения: 30.03.2024).

18. Кравцов, В. П. Актуальность технологии брикетирования коксовой пыли [Электронный ресурс] / В. П. Кравцов, А. В. Папин // Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та. – 2012. – № 4. – С. 112–113. – Режим доступа: <https://masters.donntu.ru/2017/feht/panov/library/1aktualnost-tehnologii-briketirovaniya-koksovoy-pyli.pdf> (дата обращения: 30.03.2024).

19. Буравчук, Н. И. Получение топливных брикетов из мелких фракций антрацитов [Текст] / Н. И. Буравчук, О. В. Гурьянова // Химия тверд. топлива. – 2014. – № 4. – С. 47–51.

20. Буравчук, Н. И. Технология совместного брикетирования отходов углеобогащения и древесных опилок [Текст] / Н. И. Буравчук, О. В. Гурьянова // Химия тверд. топлива. – 2018. – № 5. – С. 33–37.

21. Швед, В. С. Коксовая пыль как компонент угольной шихты [Текст] / В. С. Швед, А. В. Березин // Кокс и химия. – 2009. – № 5. – С. 19–21.

22. Ушаков, А. Г. Твёрдое композиционное топливо на основе отходов угольных предприятий и избыточного активного ила [Электронный ресурс] / А. Г. Ушаков, Е. С. Ушакова, Г. В. Ушаков // Науч.-техн. ведомости С.-Петерб. гос. политехн. ун-та. – 2014. – № 3 (202). – Режим доступа: <https://elib.spbstu.ru/dl/2/4866.pdf/download/4866.pdf> (дата обращения: 30.03.2024).

23. Lieberwirth, H. Technical and economic aspects of granulation of coal / H. Lieberwirth, J. Lampke // XVIII International Coal Preparation Congress (28 June–01 July 2016, Saint-Petersburg, Russia) [Электронный ресурс] / ed. V. Litvinenko. – Saint-Petersburg : Springer, 2016. – P. 383–389. – DOI: 10.1007/978-3-319-40943-6_57. – Режим доступа: <https://web.archive.org/web/20220319150728/http://ir.nmu.org.ua/bitstream/handle/123456789/147099/Congress%20book.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (дата обращения: 30.03.2024).

24. Ушаков, А. Г. Разработка безопасной технологии переработки техногенных угольных образований [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.26.03 : защищена 10.02.12 / Ушаков Андрей Геннадьевич. – Кемерово, 2011. – 135 с.

25. Соловьёв, Т. М. Связующие композиции для брикетирования производственных отходов угольной промышленности [Электронный ресурс] / Т. М. Соловьёв // XX Юбилейная Всерос. науч.–практ. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов (Нерюнгри, 28–30 марта 2019 г.) / Техн. ин-т (фил.) Федер. гос. авт. образоват. учреждения «Северо–Вост. федер. ун-т им. М. К. Амосова». – Нерюнгри, 2019. – С. 226–229. – Режим доступа: <https://doicode.ru/doifile/regdoi/2015-2020/s-2019-78.pdf> (дата обращения: 25.03.2024).

26. Елишевич, А. Т. Брикетирование полезных ископаемых : учебник для вузов [Текст] / А. Т. Елишевич. – М. : Недра, 1989. – 300 с.

27. Морозов, В. В. Производство гранулированного бытового топлива из углей Подмосковского бассейна [Электронный ресурс] / В. В. Морозов, И. В. Пестряк // Горн. информ.–аналит. бюл. – 2001. – № 7. – С. 234–236. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=mvcisd> (дата обращения: 30.03.2024).

28. Сысков, К. И. Гранулирование и коксование бурых углей [Текст] / К. И. Сысков, В. А. Царёв. – М. : Metallurgia, 1968. – 162 с.

29. Studies on development of fuel briquettes for household and industrial purpose [Текст] / C. A. I. Raju, M. Nunela, D. Prabhakar [et al.] // International Journal of Research in Engineering and Technology. – 2014. – Vol. 3, iss. 2. – P. 54–63.

30. Yuryevich, B. V. Production of fuel briquettes from carbon containing materials [Электронный ресурс] / B. V. Yuryevich, K. V. Borisovich // XVIII International Coal Preparation Congress (28 June–1 July 2016, Saint–Petersburg) / ed. V. Litvinenko. – Saint–Petersburg : Springer, 2016. – P. 701–705. – DOI: 10.1007/978–3–319–40943–6_109. – Режим доступа: <https://web.archive.org/web/20220319150728/http://ir.nmu.org.ua/bitstream/handle/123456789/147099/Congress%20book.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (дата обращения: 30.03.2024).

31. Бажин, В. Ю. Использование различных видов углеродсодержащего сырья для получения тепловой энергии [Текст] / В. Ю. Бажин, В. Б. Кусков // Зап. Горн. ин–та. – 2016. – Т. 220. – С. 582–586.

32. Путырская, Е. А. Анализ методов утилизации при очистке сточных вод [Электронный ресурс] / Е. А. Путырская. – Минск : БНТУ, 2010. – С. 69–72. – Режим доступа: https://rep.bntu.by/bitstream/handle/data/27183/Analiz_metodov_utilizacii_aktivnogo_ila_pri_ochistke_stochnyh_vod.pdf?sequence=1 (дата обращения: 04.04.2024).

33. Насыров, И. А. Проблемы утилизации иловых осадков очистных сооружений [Текст] / И. А. Насыров, Г. В. Маврин, И. Г. Шайхиев // Вестн. технол. ун–та. – 2015. – Т. 18, № 19. – С. 257–259.

34. Могукало, А. В. Комплексная обработка избыточного активного ила от патогенной обсеменённости [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 2.1.4 : защищена 21.12.23 / Могукало Анастасия Вадимовна. – Макеевка, 2023. – 125 с.

35. Кириллов, М. В. Совершенствование технологии детоксикации активного ила с целью его безопасной утилизации в агросистемах [Текст] : дис. ... канд. техн.

наук : 25.00.36 : защищена 23.04.10 / Кириллов Максим Владимирович. – Екатеринбург, 2010. – 127 с.

36. Валиев, В. С. Способы утилизации осадков городских сточных вод (обзор) [Текст] / В. С. Валиев, Д. В. Иванов, Р. Р. Шагидуллин // Рос. журн. прикл. экологии. – 2020. – № 4 (24). – С. 52–63.

37. Тихонова, И. О. Утилизация иловых осадков в экономике замкнутого цикла: опыт Германии [Текст] / И. О. Тихонова // Экология пр–ва. – 2020. – № 6. – С. 74–77.

38. Васильев, В. С. Анализ мирового опыта утилизации осадка городских сточных вод [Текст] / В. С. Васильев, Д. В. Иванов, Р. Р. Шагидуллин // Рос. журн. прикл. экологии. – 2020. – № 4. – С. 43–51.

39. Биотехнология и микробиология анаэробной переработки органических коммунальных отходов : монография [Текст] / сост. А. Н. Кожевникова [и др.] ; под общ. ред. А. Н. Кожевниковой. – М. : Унив. кн., 2016. – 320 с.

40. Опыт развития объектов водоотведения ГУП «Водоканал Санкт–Петербурга»: опыт перехода к наилучшим доступным технологиям [Текст] / С. Н. Волков, О. Н. Рублевская, И. О. Тихонова [и др.] // Вод. хоз–во России: проблемы, технологии, управление. – 2020. – № 6. – С. 104–120.

41. Янин, Е. П. Сжигание осадков городских сточных вод (проблемы и способы) [Текст] / Е. П. Янин // Ресурсосберегающие технологии: экспресс–информация: межотрасл. вып. / ВИНТИ РАН. – 2006. – № 24. – С. 3–30.

42. Ларина, О. М. Экспериментальные исследования особенностей пиролизической переработки органических отходов жизнедеятельности в синтез–газ [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.14.01 : защищена 18.12.17 / Ларина Ольга Михайловна. – Москва, 2017. – 156 с.

43. Брюханова, Е. С. Процессы получения нефтесорбента пиролизом гранул на основе древесных отходов и органического связующего в слоевых аппаратах

[Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08 :защищена 11.06.13 / Брюханова Елена Сергеевна. – Томск, 2013. – 19 с.

44. Никишанин, М. С. Брикетирование местных топлив и отходов для систем энергообеспечения в сельской местности [Электронный ресурс] / М. С. Никишанин, Р. Ш. Загрутдинов, П. К. Сеначин // Энерго– и ресурсоэффективность малоэтажных жилых зданий : сб. докл. III Всерос. науч. конф. с междунар. участием (Новосибирск, 21–23 марта 2017 г.) / Ин–т теплофизики им. С. С. Кутателадзе Сиб. отд–ния Рос. акад. наук. – Новосибирск, 2017. – С. 276–281. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=30084071> (дата обращения: 29.03.2024).

45. Михайлов, В. Г. Некоторые аспекты переработки отходов в Кузбассе [Текст] / В. Г. Михайлов, Т. В. Киселёва // Изв. Самар. науч. центра Рос. акад. наук. – 2010. – Т. 12, № 4–3. – С. 576–579.

46. Техничко–экономическое обоснование технологии утилизации органических и неорганических углеродсодержащих отходов методом пиролиза [Электронный ресурс] / О. А. Мишустин, С. Б. Хантиминова, Н. В. Грачева, В. Ф. Желтобрюхов // Инж. вестн. Дона. – 2019. – № 1 (152). – С. 154–156. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38499178> (дата обращения: 29.03.2024).

47. Филоненко, Ю. Я. Теоретические основы технологии коксования каменных углей [Текст] / Ю. Я. Филоненко, А. А. Кауфман, В. Ю. Филоненко. – Липецк : Липец. гос. техн. ун–т, 2015. – 189 с.

48. Грязнов, Н. С. Пиролиз углей в процессе коксования [Текст] / Н. С. Грязнов. – М. : Metallurgia, 1983. – 184 с.

49. Химия и переработка угля [Текст] / В. Г. Липович, Г. А. Калабин, И. В. Калечиц [и др.] ; под ред. В. Г. Липовича. – М. : Химия, 1988. – 336 с.

50. Макарова, Г. Н. Химическая технология твердых горючих ископаемых : учеб. для вузов [Текст] / Г. Н. Макарова, Г. Д. Харлампович, Ю. Г. Королев. – М. : Химия, 1986. – 492 с.

51. Investigation on Characterization and Pyrolysis of Some Coals from Mongolia [Электронный ресурс] / P. Barnasan, B. Damdin, B. Sanjaa [et al.] // Proceedings of the 5th International Conference on Chemical Investigation and Utilization of Natural Resource (ICCIUNR–2021). – Ulaanbaatar : Atlantis Press International B.V., 2021. – P. 118–127. – DOI: 10.2991/ahcps.k.211004.017. – Режим доступа: <https://www.atlantispress.com/proceedings/icciunr-21/125961378> (дата обращения: 30.03.2024).

52. Cramer, B. Methane generation from coal during open system pyrolysis investigated by isotope specific, Gaussian distributed reaction kinetics [Текст] / B. Cramer // Organic Geochemistry. – 2004. – Vol. 35, iss. 4. – P. 379–392. – DOI: 10.1016/j.orggeochem.2004.01.004.

53. Synergistic effect on co-pyrolysis mechanism and kinetics of waste coal blended with high-rank coal and biomass [Текст] / K. K. Dwivedi, A. K. Pramanick, M. Karmakar, P. K. Chatterjee // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2021. – Vol. 147, iss. 1. – P. 1–21. – DOI: 10.1007/s10973-021-11123-4.

54. Pyrolysis characteristics and kinetics of Indian low rank coal using thermogravimetric analysis [Текст] / K. K. Dwivedi, P. K. Chatterjee, M. Karmakar, A. K. Pramanick // International Journal of Coal Science & Technology. – 2019. – Vol. 6, iss. 1. – P. 1–11.

55. Gas composition during thermochemical conversion of dry solid fuels and waste-derived slurries [Текст] / G. Nyashina, V. Dorokhov, D. Romanov, P. A. Strizhak // Environmental Science and Pollution Research. – 2022. – Vol. 30, iss. 26. – P. 1–20. – DOI: 10.1007/s11356-022-23824-w.

56. Журавлева, Н. В. Обоснование, разработка и развитие методов оценки влияния добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое состояние природной среды [Текст] : дис. ... д-ра техн. наук : 25.00.36 : защищена 01.06.17 / Журавлева Наталья Викторовна. – М., 2017. – 343 с.

57. Reddy, B. R. Feedstock Characterization for Pyrolysis and Gasification [Текст] / B. R. Reddy, R. Vinu // Coal and Biomass Gasification : Recent Advances and Future

Challenges / eds S. De [et al.]. – Singapore : Springer, 2018. – P. 3–36. – DOI: 10.1007/978-981-10-7335-9_1.

58. Thermal analysis of the pyrolysis and oxidation behavior of 1/3 coking coal [Текст] / J. Deng, J. Zhao, J. Xiao [et al.] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – Vol. 129, iss. 3. – P. 1779–1786. – DOI: 10.1007/s10973-017-6331-3.

59. Deep learning-based modelling of pyrolysis [Текст] / A. Özcan, A. Kaşif, I. V. Sezgin [et al.] // Cluster Computing. – 2023. – Vol. 27, iss. 1. – P. 1–20. – DOI: 10.1007/s10586-023-04096-6.

60. Каменев, Б. Б. Методические указания к курсовой работе по дисциплине «Основы научных исследований» для студентов специальности 260203 [Текст] / Б. Б. Каменев, В. Ф. Антонов. – СПб. : СПбГЛТА, 2004. – 67 с.

61. Fast co-pyrolysis of coal and biomass in a fluidized-bed reactor [Текст] / J. Wang, Q. Yan, J. Zhao [et al.] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2014. – Vol. 118, iss. 3. – P. 1663–1673. – DOI: 10.1007/s10973-014-4043-5.

62. Comparison of the Slow Pyrolysis Behavior and Kinetics of Coal, Wood and Algae at High Heating Rates [Текст] / B. Nyoni, S. Duma, S. V. Shabangu, P. Hlangothi // Natural Resources Research. – 2020. – Vol. 29, iss. 6. – P. 3943–3955. – DOI: 10.1007/s11053-020-09687-3.

63. Analysis of the Physical and Chemical Properties of Fat Coal at Different Pyrolysis Temperatures in UCG Environment [Текст] / X. Fu, K. Li, L. Xin [et al.] // Solid Fuel Chemistry. – 2022. – Vol. 56, iss. 5. – P. 387–409. – DOI: 10.3103/S0361521922050032.

64. Thermogravimetric pyrolysis for neem char using novel agricultural waste: a study of process optimization and statistical modeling [Текст] / M. T. H. Siddiqui, N. Sabzoi, H. A. Baloch [et al.] // Biomass Conversion and Biorefinery. – 2018. – Vol. 8, iss. 4. – P. 857–871. – DOI: 10.1007/s13399-018-0336-4.

65. Pyrolysis of Compositions of Mixtures of Combustible Shales and Brown Coals Deposited in Belarus [Текст] / I. I. Lishtvan, V. M. Dudarchik, V. M. Kraiko, Yu. V. Belova // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2013. – Vol. 86, iss. 6. – P. 1419–1425. – DOI: 10.1007/s10891–013–0968–y.

66. Переработка углей в синтетические жидкие топлива : учеб. пособие [Электронный ресурс] / С. Н. Козлов, А. В. Фоминых, И. Н. Филимонова. – Бийск : Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2011. – 48 с. – Режим доступа: <https://textarchive.ru/c–2066206–pall.html> (дата обращения: 29.03.2024).

67. Общая химическая технология : консп. лекций [Электронный ресурс]. – Сумы : Изд-во Сум. гос. ун-та, 2007. – 283 с. – Режим доступа: <https://core.ac.uk/download/pdf/324251541.pdf> (дата обращения: 29.03.2024).

68. Preliminary Experimental Studies of Waste Coal Gasification [Текст] / S. Su, Y. G. Jin, X. X. Yu, R. Worrall // International Symposium on Coal Combustion : 7th International Symposium on Coal Combustion. – New York : Springer, 2012. – P. 719–723. – DOI: 10.1007/978–3–642–30445–3_99.

69. Gasification of High–Ash Indian Coal and Agro–Industry Biomass Waste in Oxy–Blown Bubbling Pressurized Fluidized Bed Gasifier [Текст] / R. K. Singh, N. D. Dhaigude, A. Sahu [et al.] // Proceedings of the 10th Asian Mining Congress (AMC 2023). – Cham : Springer, 2023. – P. 295–306. – (Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences). – DOI: 10.1007/978–3–031–46966–4_23.

70. Gasification technology [Текст] / L. J. Shadle, N. Indrawan, R. W. Breault, J. Bennett // Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation. – New York : Springer, 2022. – P. 653–741.

71. Filippov, S. P. Coal Gasification: At the Crossroads. Technological Factors [Текст] / S. P. Filippov, A. V. Keiko // Thermal Engineering. – 2021. – Vol. 68, iss. 3. – P. 209–220.

72. Lapidus, A. L. Gasification of Coal and Biomass Mixtures [Текст] / A. L. Lapidus, A. V. Shumovskii, E. V. Gorlov // Solid Fuel Chemistry. – 2023. – Vol. 57, iss. 6. – P. 373–380. – DOI: 10.3103/S0361521923060046.

73. Gąsior, R. Use of coals and wastes in a co-gasification process aimed at producing hydrogen rich gas [Текст] / R. Gąsior, A. Smoliński // International Journal of Coal Science & Technology. – 2022. – Vol. 9, iss. 82. – DOI: 10.1007/s40789-022-00548-3.

74. Coal and Biomass Gasification Synergistic Effects in Gasification of Coal [Текст] / D. Mallick, P. Mahanta, V. S. Moholkar // Coal and Biomass Gasification : Recent Advances and Future Challenges / eds S. De [et al.]. – Singapore : Springer, 2018. – P. 473–497. – DOI: 10.1007/978-981-10-7335-9_19.

75. Van Heek, K. H. General Aspects and Engineering Principles for Technical Application of Coal Gasification [Текст] / K. H. Van Heek // Carbon and Coal Gasification / eds J. L. Figueiredo, J. A. Moulijn. – Dordrecht : Springer, 1986. – P. 383–401. – (NATO ASI Series ; vol. 105). – DOI: 10.1007/978-94-009-4382-7_13.

76. Pavlov, A. I. Coal gasification as an alternative to natural gas [Текст] / A. I. Pavlov // Steel in Translation. – 2009. – Vol. 39, iss. 6. – P. 475–478.

77. Капелович, Д. Б. Технология газификации угля в комбинированном слоевом газогенераторе для теплоэнергетики [Текст] / Д. Б. Капелович, А. К. Караманян // Энергетик. – 2012. – № 5. – С. 21–25.

78. Шиллинг, Г.–Д. Газификация угля. Горное дело – сырье – энергия [Текст] / Г.–Д. Шиллинг, Б. Бонн, У. Краус ; пер. с нем. С. Р. Исламова. – М. : Недра, 1986. – 174 с.

79. Коллеров, Л. К. Газификация твердых топлив: Теория подобия и ее применение при исследовании газогенераторных установок [Текст] / Л. К. Коллеров ; под ред. В. В. Никифорова. – М. ; Л. : Машгиз, [Ленингр. отд-ние], 1952. – 72 с.

80. Существующие методы газификации твёрдого топлива [Электронный ресурс] // Энергетика. ТЭС и АЭС : сайт. – Режим доступа: <http://tesiaes.ru/?p=8101> (дата обращения: 29.03.2024).

81. Федосеев, С. Д. Полукоксование и газификация твердого топлива : учеб. для химико–технол. вузов [Текст] / С. Д. Федосеев, А. Б. Чернышев. – М. : Гостоптехиздат, 1960. – 326 с.

82. Табакаев, Р. Б. Теплотехнология получения твёрдого композитного топлива из низкосортного органического сырья [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.14.04 : защищена 23.09.15 / Табакаев Роман Борисович. – Томск, 2015. – 144 с.

83. Равич, М. Б. Топливо и эффективность его использования [Текст] / М. Б. Равич. – М. : Наука, 1971. – 358 с.

84. Богданов, Н. Н. Полукоксование и газификация торфа [Текст] / Н. Н. Богданов. – М. ; Л. : Госэнергоиздат, 1947. – 268 с.

85. Аронов, С. Г. Химия твердых горючих ископаемых : учеб. Пособие [Текст] / С. Г. Аронов, Л. Л. Нестеренко ; под ред. А. С. Брука. – Харьков : Изд–во Харьк. ун–та, 1960. – 371 с.

86. Общая химическая технология : учеб. для вузов [Текст] / под ред. С. В. Кафтanova. – М. : Госхимиздат, 1947. – 770 с.

87. Крафт, Я. В. Продукты низкотемпературного пиролиза углей Кузбасса: компонентный состав [Текст] / Я.В. Крафт, О. М. Гаврилюк, З. Р. Исмагилов // Кокс и химия. – 2023. – № 1. – С. 21–26.

88. Романова, Т.А. Низкотемпературный пиролиз углей [Текст] / Т. А. Романова, Е. С. Михайлова, З. Р. Исмагилов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – Т. 25, № 6. – С. 599–606.

89. Кравцов, В. В. Теплотехника термической переработки твердых топлив : учеб. Пособие [Текст] / В. В. Кравцов, А. Б. Бирюков, И. П. Дробышевская. – Донецк : Ноулидж, 2011. – 170 с.

90. Бирюков, А. Б. Сжигание и термическая переработка органических топлив. Твердое топливо : учеб. пособие [Текст] / А. Б. Бирюков, И. П. Дробышевская, Ю. Е. Рубан. – Донецк : ГВУЗ «ДонНТУ», 2014. – 232 с.

91. Глущенко, И. М. Теоретические основы технологии твёрдых горючих ископаемых : учеб. пособие [Текст] / И. М. Глущенко. – Киев : Вища шк., 1980. – 255 с.

92. Ушаков, А. Г. Влияние изменения состава исходной сырьевой на свойства получаемого гранулированного твердого топлива [Текст] / А. Г. Ушаков, Е. С. Ушакова, И. В. Боголюбова // Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та. – 2021. – № 4. – С. 21–28.

93. Агроскин, А. А. Химия и технология угля [Текст] / А. А. Агроскин. – М. : Недра, 1969. – 240 с.

94. Химические вещества из угля [Текст] / Ф. Шнур, Г. Коллинг, Е. Аланд [и др.] ; под общ. ред. Ю. Фальбе ; пер. с нем. А. Б. Воль–Эпштейна ; ред. пер. И. В. Калечица. – М. : Химия, 1980. – 614 с.

95. Менковский, М. А. Металлургия, технология угля и неметаллических полезных ископаемых : учеб. для вузов [Текст] / М. А. Менковский, И. Ю. Кожевников, Б. М. Равич. – М. : Недра, 1971. – 400 с.

96. Рихе, А. Основы технологии органических веществ [Текст] / А. Рихе ; пер. с нем. Э. М. Левиной, Д. Д. Зыкова. – М. : Госхимиздат, 1959. – 532 с.

97. Русьянова, Н. Д. Углекислотная химия [Текст] / Н. Д. Русьянова ; Рос. акад. наук. Урал. отд-ние, Ин-т орган. синтеза. – М. : Наука, 2003. – 315 с.

98. Кузнецов, Б. Н. Новые подходы в химической переработке ископаемых углей [Текст] / Б. Н. Кузнецов // Сорос. образоват. журн. – 1996. – № 6. – С. 50–57. – URL: <http://www.priroda.ru/upload/iblock/b2c/file.pdf> (дата обращения: 29.03.2024).

99. Некрич, М. И. Общая химическая технология [Текст] / М. И. Некрич, М. П. Ковалёв, Ю. И. Черняева. – Харьков : Изд-во Харьк. ун-та, 1969. – 336 с.

100. Осокина, И. В. Исследование состава попутных продуктов процесса пиролитического разложения каменных углей [Текст] / И. В. Осокина, Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокина // Кокс и химия. – 2017. – № 12. – С. 37–45.

101. Влияние марочной структуры угля на выход и характеристику продуктов полукоксования [Электронный ресурс] / А. Н. Смирнов, С. А. Крылова, В. И. Сысоев [и др.] // Актуал. проблемы соврем. науки, техники и образования. – 2020. – Т. 11, № 1. – С. 37–41. – Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=numher> (дата обращения: 29.03.2024).

102. ГОСТ 3168–93. Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода продуктов полукоксования [Текст]. – Введ. 1995–01–01. – Минск : Изд-во стандартов, 1995. – 17 с.

103. Карпов, К. А. Технологическое прогнозирование развития производств : учеб. для студентов [Текст] / К. А. Карпов. – СПб. : С.–Петерб. гос. экон. ун-т, 2013. – 469 с.

104. Маковецкий, П. С. Бурые угли и продукты их термического разложения [Текст] / П. С. Маковецкий. – Киев : Наук. думка, 1964. – 180 с.

105. Гинзбург, Д. Б. Газификация топлива и газогенераторные установки : учеб. для студентов втузов [Текст] / Д. Б. Гинзбург ; под ред. Б. С. Швецова. – 2-е изд., перераб. и доп. – Ч. 1. – М. ; Л. : Гизлегпром, 1938. – 604 с.

106. Головина, Е. С. Высокотемпературное горение и газификация углерода [Текст] / Е. С. Головина. – М. : Энергоатомиздат, 1983. – 173 с.

107. Общая химическая технология органических веществ [Текст] / Д. Д. Зыков, В. А. Деревницкая, Е. Б. Простянская и др. – М. : Химия, 1966. – 608 с.

108. Гаврилов, Ю. В. Переработка твердых природных энергоносителей : учеб. пособие [Текст] / Ю. В. Гаврилов, Н. В. Королева, С. А. Синицин. – М. : РХТУ, 2001. – 157 с.

109. ГОСТ Р 59248–2020. Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний [Текст]. – Введ. 2021–04–01. – М. : Стандартиформ, 2021. – 23 с.

110. ГОСТ Р 52911–2020. Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги [Текст]. – Введ. 2021–04–01. – М. : Стандартиформ, 2020. – 12 с.

111. ГОСТ Р 55661–2013. Топливо твердое минеральное. Определение зольности [Текст]. – Введ. 2013–10–28. – М. : Стандартиформ, 2013. – 12 с.

112. ГОСТ Р 55660–2013. Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ [Текст]. – Введ. 2015–01–01. – М. : Стандартиформ, 2013. – 16 с.

113. ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.27–02. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений содержания влаги в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях гравиметрическим методом [Текст]. – Введ. 2002–08–06. – М. : Минприроды России, 2002. – 12 с. (Дата актуализации: 01.01.2021).

114. ФР 1.31.2008.04399. Методика выполнения измерений зольности сырого осадка, активного ила [Текст] / разработ. ООО «АКВАРОС». – М. : «АКВАРОС», 2008. – 35 с.

115. ГОСТ 21289–2018. Брикеты угольные. Методы определения механической прочности [Текст]. – Введ. 2021–03–01. – М. : Стандартиформ, 2020. – 8 с.

116. Боголюбова, И. В. Статистическая оценка коэффициентов регрессии высокотемпературного процесса пиролиза угольных отходов со связующим [Текст] / И. В. Боголюбова, А. Г. Ушаков, Е. С. Ушакова // Кокс и химия. – 2022. – № 10. – С. 33–37.

117. ГОСТ 14920–79. Газ сухой. Метод определения компонентного состава [Текст]. – Введ. 1980–07–01. – М. : Изд-во стандартов, 1979. – 8 с.

118. ПНД Ф 13.1:2:3.27–99. Количественный химический анализ атмосферного воздуха и выбросов в атмосферу. Методика выполнения измерений массовых концентраций оксида углерода и метана в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом реакционной газовой хроматографии [Текст]. – Введ. 1999–03–27. – М. : Минприроды России, 1999. – 20 с. (Свидетельство об аттестации № 224.02.11.045/2005 от 12.04.2005).

119. ГОСТ 27193–86. Газы горючие природные. Метод определения теплоты сгорания водяным калориметром [Текст]. – Введ. 1988–01–01. – М. : Изд–во стандартов, 1988. – 9 с. (Дата актуализации: 06.04.2015).

120. ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3.63–09. Методы измерения массовой доли ванадия, кадмия, кобальта, марганца, меди, мышьяка, никеля, ртути, свинца, хрома и цинка в образцах почвы, грунта, донных отложений, осадков сточных вод по атомно–абсорбционным методом с электротермической атомизацией с использованием атомно–абсорбционных спектрометров модификаций МГА–915, МГА–915М, МГА–915МД (М 03–07–2014) [Текст] / разраб. ООО «Люмекс–маркетинг». – М. : «Люмекс–маркетинг», 2009.

121. ГОСТ 6217–74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия [Текст]. – Введ. 1976–01–01. – М. : Изд–во стандартов, 1974. – 8 с.

122. ГОСТ 4453–74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия [Текст]. – Введ. 1977–07–01. – М. : Изд–во стандартов, 1976. – 23 с.

123. ГОСТ 5955–75. Реактивы. Бензол. Технические условия [Текст]. – Введ. 1975–03–01. – М. : Изд–во стандартов, 1975. – 14 с.

124. Пронин, А. И. Применение ортогонального центрального композиционного планирования экспериментов для оптимизации точения закаленной стали 40Х режущей керамикой [Текст] / А. И. Пронин, В. В. Мыльников, Е. Б. Щелкунов, С. В. Виноградов// Вестник машиностроения. – 2016. – № 8. – С. 43–48.

125. Боголюбова, И. В. Разработка программно–алгоритмического средства для обработки данных трехфакторного эксперимента и расчета математической модели процесса пиролиза углеродсодержащих веществ [Текст] / И. В. Боголюбова, А. Г. Ушаков, Е. С. Ушакова // Кокс и химия. – 2022. – № 11. – С. 51–56.

126. Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685–21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и(или) безвредности для человека факторов среды обитания» [Текст] : постановление Гл. гос. сан. врача Рос. Федерации от 28.01.2021 № 2 (с изм. от 30.12.2022).

127. Углеродные сорбенты из антрацита Донецкого региона [Текст] / В. В. Кравченко, Н. В. Алемасова, М. В. Савоськин, В. В. Бурховецкий, И. К. Носолев // Вестн. Твер. гос. ун–та. Сер.: Химия. – 2022. – № 3. – С. 106–119. – ISSN 1995–0152.

128. Практикум по расчёту горения топлива : учеб. пособие [Текст] / Б. М. Гришко, П. А. Трубаев. – Белгород : Изд–во БГТУ, 2020. – 70 с.

Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 202365118

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации программы для ЭВМ
№ 2023615118

Программа обработки данных трехфакторного эксперимента и расчета математической модели процесса пиролиза углеродсодержащих веществ

Правообладатель: **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» (КузГТУ) (RU)**

Авторы: **Ушаков Андрей Геннадьевич (RU), Ушакова Елена Сергеевна (RU), Боголюбова Ирина Владимировна (RU)**

Заявка № **2023613116**
Дата поступления **17 февраля 2023 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ **10 марта 2023 г.**



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности



Ю.С. Зубов

**Фрагмент исходного кода программы обработки данных трёхфакторного
эксперимента и расчёта математической модели процесса пиролиза
углеродсодержащих веществ**

```
# -*- coding: utf-8 -*-

from dataclasses import replace
from socketserver import DatagramRequestHandler
import numpy as np
from formula_svg import make_formula_svg
from graph3D import create_3dgraph

kof1 = 1.2154
kof2 = 0.2154
kof3 = 0.7303
kof4 = 2.04    #коэффициент Стьюдента

def str_to_float(string:str)->float:
    try:
        return float(string)
    except ValueError:
        return 0

def int_to_str(num:int)->str:
    try:
        return str(num)
    except ValueError:
        return str

def float_to_str(num:float)->str:
    try:
        return str(num)
    except ValueError:
        return str

def number_to_str(num:float, dec:int=4)->str:
    num = round(num, dec)
    if num==int(num):
        return int_to_str(int(num))
    else:
        return float_to_str(num)

def single_line_to_double_line(tex:str)->str:
    if len(tex) > 90:
        for i in range(int(len(tex)/2), len(tex)):
            if tex[i] == '+' or tex[i] == '-':
```

```

        tex = f'{tex[:i+1]]$\\n${tex[i:]}'
        break
    return tex

```

```

def substitution(unknown_members, prominent_members, factor, factor_value):

```

```

    res = {}
    #res[""] = prominent_members

    for key in (unknown_members.keys()):
        i_float = unknown_members[key]
        i_string = key
        if factor in key:
            i_float = i_float* factor_value
            i_string = key.replace(factor, "")
            if factor == key:
                prominent_members = prominent_members + factor_value * i_float
                i_float = 0
                i_string = ""
            if f'{factor}\\u00b2' in key:
                prominent_members = prominent_members + factor_value ** 2 * i_float
                i_float = 0
                i_string = ""

```

```

        if not i_string in res.keys():
            res[i_string] = 0
            res[i_string]+=i_float
    tex = ""
    for i in res.keys():
        st = f'{res[i]:.5f}'
        if res[i]>1:
            st = f'{res[i]:.2f}'
        st = f'{st}{i}'
        if st[0] != '-':
            st=f'+{st}'
        if round(res[i],5)==0:
            st=""
        tex = f'{tex}{st}'
    st = f'{prominent_members:.2f}'
    if round(prominent_members,5)==0:
        st=""
    tex = f'P_{factor}={st}{tex}'
    res[""] = prominent_members
    return tex, res

```

```

def calc_tables(DATAS):

```

```

    dat1 = DATAS['factor1']
    dat2 = DATAS['factor2']
    dat3 = DATAS['factor3']

    f1_up = str_to_float(dat1['up'].get())
    f2_up = str_to_float(dat2['up'].get())
    f3_up = str_to_float(dat3['up'].get())

```

```

f1_down = str_to_float(dat1['down'].get())
f2_down = str_to_float(dat2['down'].get())
f3_down = str_to_float(dat3['down'].get())
f1_normal = (f1_up + f1_down) / 2
f2_normal = (f2_up + f2_down) / 2
f3_normal = (f3_up + f3_down) / 2
f1_name = dat1['designation'].get()
f2_name = dat2['designation'].get()
f3_name = dat3['designation'].get()

```

#TABLE A

```

table_A = np.array([
    ['Факторы', dat1['caption'].get(), dat2['caption'].get(), dat3['caption'].get()],
    ['Принятое обозначение', dat1['designation'].get(), dat2['designation'].get(),
    dat3['designation'].get()],
    ['Обозначение в МФЭ', 'x\u2081', 'x\u2082', 'x\u2083'],
    ['Верхний предел (1)', dat1['up'].get(), dat2['up'].get(), dat3['up'].get()],
    ['Основной уровень (0)', f1_normal, f2_normal, f3_normal],
    ['Нижний предел (-1)', dat1['down'].get(), dat2['down'].get(), dat3['down'].get()],
])

```

#TABLE B

```
table_calc_B = np.zeros((16,18)) #16 – сумма
```

```
for i in range(15):
```

```
    #col 0
```

```
    table_calc_B[i,0] = str(i+1)
```

```
    #col 1, 4
```

```
    c1:float = 0
```

```
    c4:float = 0
```

```
    match i:
```

```
        case 0 | 2 | 4 | 6:
```

```
            c1 = f1_up
```

```
            c4 = 1
```

```
        case 1 | 3 | 5 | 7:
```

```
            c1 = f1_down
```

```
            c4 = -1
```

```
        case 8:
```

```
            c1 = f1_up * kof1
```

```
            c4 = kof1
```

```
        case 9:
```

```
            c1 = f1_down - f1_down * kof2
```

```
            c4 = -kof1
```

```
        case 10 | 11 | 12 | 13 | 14:
```

```
            c1 = f1_normal
```

```
            c4 = 0
```

```
    table_calc_B[i,1] = c1
```

```
    table_calc_B[i,4] = c4
```

```
    #col 2, 5
```

```
    c2:float = 0
```

```
    c5:float = 0
```



```

match i:
  case 0 | 1 | 4 | 5:
    c2 = f2_up
    c5 = 1
  case 2 | 3 | 6 | 7:
    c2 = f2_down
    c5 = -1
  case 8:
    c2 = f2_normal
    c5 = 0
  case 9:
    c2 = f2_down
    c5 = 0
  case 10:
    c2 = f2_up * kof1
    c5 = kof1
  case 11:
    c2 = f2_down - f2_down * kof2
    c5 = -kof1
  case 12 | 13 | 14:
    c2 = f2_normal
    c5 = 0
table_calc_B[i,2] = c2
table_calc_B[i,5] = c5

```

```

#col 3, 6
c3:float = 0
c6:float = 0
match i:
  case 0 | 1 | 2 | 3:
    c3 = f3_up
    c6 = 1
  case 4 | 5 | 6 | 7:
    c3 = f3_down
    c6 = -1
  case 8 | 9 | 10 | 11:
    c3 = f3_normal
    c6 = 0
  case 12:
    c3 = f3_up * kof1
    c6 = kof1
  case 13:
    c3 = f3_down - f3_down * kof2
    c6 = -kof1
  case 14:
    c3 = f3_normal
    c6 = 0
table_calc_B[i,3] = c3
table_calc_B[i,6] = c6

```

...

Определение погрешности измерений

Таблица 1В – Оценка погрешности измерений технических характеристик исследуемых топлив

Вид топлива	Среднее значение величины	Единицы измерения величины	Предел воспроизводимости при P=0,95, R	Стандартное отклонение воспроизводимости, σ_R	Характеристика погрешности при P=0,95, $\pm \Delta$
влажность на рабочую массу, W_t^r					
Образец №1	8,81	%	1,16	0,42	0,82
Образец № 2	10,13		1,54	0,56	1,10
Образец № 3	7,52		0,85	0,31	0,61
Образец № 4	8,91		1,19	0,43	0,84
Образец № 5	8,94		1,20	0,43	0,84
Уголь ш. Краноскаменская	8,54		1,09	0,39	0,76
Уголь уч. Коксовый	9,82		1,45	0,52	1,02
Уголь ш. Северная	9,63		1,39	0,50	0,98
Уголь ш. Абашевская	8,50		1,08	0,39	0,76
зольность на сухую массу, A^d					
Образец №1	8,42	%	0,3	0,11	0,22
Образец № 2	9,72				
Образец №3	8,91				
Образец №4	7,90				
Образец №5	7,94				
Уголь ш. Краснокаменская	8,51				
Уголь уч. Коксовый	8,95				
Уголь ш. Северная	8,46				
Уголь ш. Абашевская	8,51				
Выход летучих веществ, V^{daf}					
Образец № 1	27,80	%	1,11	0,40	0,78
Образец № 2	29,40		1,18	0,43	0,84
Образец № 3	30,21		1,21	0,44	0,86
Образец № 4	28,28		1,13	0,41	0,80
Образец №5	29,27		1,17	0,42	0,82
Уголь ш. Краснокаменская	24,60		0,98	0,35	0,69
Уголь уч. Коксовый	20,70		0,83	0,30	0,59
Уголь ш. Северная	20,90		0,84	0,30	0,59
Уголь ш. Абашевская	35,90		1,44	0,52	1,02

Таблица 2В – Оценка погрешности измерений технических характеристик
топливных гранул

№ образца, наименование (таблица 1)	Количество угольной пыли	Количество ОИАИ	Среднее значение величины	Единицы измерения величины	Предел воспроизводимости при P=0,95, R	Стандартное отклонение воспроизводимости, σ_R	Характеристика погрешности при P=0,95, $\pm \Delta$
Влажность на рабочую массу, W_r^r							
Угольная пыль от переработки шихты. Образец № 1	80	20	26,10	%	0,39	0,14	0,27
	75	25	27,56		0,41	0,15	0,29
	70	30	31,15		0,47	0,17	0,33
	65	35	35,54		0,53	0,19	0,37
	60	40	38,51		0,58	0,21	0,41
	55	45	41,89		0,63	0,23	0,45
	50	50	48,16		0,72	0,26	0,51
Угольная пыль от переработки шихты. Образец № 3	80	20	24,71	%	0,37	0,13	0,25
	75	25	25,94		0,39	0,14	0,27
	70	30	29,81		0,45	0,16	0,31
	65	35	34,17		0,51	0,18	0,35
	60	40	37,12		0,56	0,20	0,39
	55	45	40,21		0,60	0,22	0,43
	50	50	46,17		0,69	0,25	0,49
Угольная пыль от переработки угля, ш. Абашевская	80	20	27,13	%	0,41	0,15	0,29
	75	25	28,67		0,43	0,16	0,31
	70	30	32,12		0,48	0,17	0,33
	65	35	36,17		0,54	0,19	0,37
	60	40	39,24		0,59	0,21	0,41
	55	45	45,67		0,69	0,25	0,49
	50	50	49,87		0,75	0,27	0,53
Угольная пыль от переработки угля, уч. Коксовый	80	20	22,31	%	0,33	0,12	0,24
	75	25	27,21		0,41	0,15	0,29
	70	30	30,24		0,45	0,16	0,31
	65	35	33,54		0,50	0,18	0,35
	60	40	36,89		0,55	0,20	0,39
	55	45	39,81		0,60	0,22	0,43
	50	50	44,51		0,67	0,24	0,47
Зольность на сухую массу, A^d							
Угольная пыль от переработки шихты. Образец № 1	80	20	13,95	%	0,42	0,15	0,29
	75	25	14,56		0,44	0,16	0,31
	70	30	14,67		0,44	0,16	0,31
	65	35	15,89		0,48	0,17	0,33
	60	40	16,89		0,51	0,18	0,35
	55	45	18,10		0,54	0,20	0,39
	50	50	19,36		0,58	0,21	0,41
Угольная пыль от переработки шихты. Образец № 3	80	20	14,01	%	0,42	0,15	0,29
	75	25	14,98		0,45	0,16	0,31
	70	30	15,87		0,48	0,17	0,33
	65	35	17,31		0,52	0,19	0,33
	60	40	18,67		0,56	0,20	0,39
	55	45	20,14		0,60	0,22	0,43
	50	50	21,14		0,63	0,23	0,45
Угольная пыль от переработки угля, ш. Абашевская	80	20	12,11	%	0,36	0,13	0,25
	75	25	12,98		0,39	0,14	0,27
	70	30	13,57		0,41	0,15	0,29
	65	35	15,01		0,45	0,16	0,31
	60	40	16,52		0,50	0,18	0,35
	55	45	17,01		0,51	0,18	0,35
	50	50	18,25		0,55	0,20	0,39
Угольная пыль от переработки угля, уч. Коксовый	80	20	14,52	%	0,44	0,16	0,31
	75	25	15,27		0,46	0,17	0,33
	70	30	16,89		0,51	0,18	0,35
	65	35	18,25		0,55	0,20	0,39
	60	40	19,64		0,59	0,21	0,41
	55	45	21,36		0,64	0,23	0,45
	50	50	22,37		0,67	0,24	0,47

Продолжение таблицы 2В

Выход летучих веществ, V^{daf}							
Угольная пыль от переработки шихты. Образец № 1	80	20	33,91	%	1,36	0,49	0,96
	75	25	36,51		1,46	0,53	1,04
	70	30	38,65		1,55	0,56	1,10
	65	35	41,12		1,64	0,59	1,16
	60	40	44,32		1,77	0,64	1,25
	55	45	46,12		1,84	0,67	1,31
	50	50	48,96		1,96	0,71	1,39
Угольная пыль от переработки шихты. Образец № 3	80	20	35,08	%	1,40	0,51	1,00
	75	25	37,01		1,48	0,53	1,04
	70	30	39,13		1,57	0,57	1,12
	65	35	43,17		1,73	0,62	1,22
	60	40	45,24		1,81	0,65	1,27
	55	45	48,14		1,93	0,70	1,37
	50	50	52,31		2,09	0,76	1,49
Угольная пыль от переработки угля, ш. Абашевская	80	20	41,95	%	1,68	0,61	1,20
	75	25	44,18		1,77	0,64	1,25
	70	30	45,89		1,84	0,66	1,29
	65	35	48,01		1,92	0,69	1,35
	60	40	49,67		1,99	0,72	1,41
	55	45	50,10		2,00	0,72	1,41
	50	50	51,87		2,07	0,75	1,47
Угольная пыль от переработки угля, уч. Коксовый	80	20	30,25	%	1,21	0,44	0,86
	75	25	33,51		1,34	0,48	0,94
	70	30	35,86		1,43	0,52	1,02
	65	35	38,91		1,56	0,56	1,10
	60	40	40,56		1,62	0,69	1,16
	55	45	43,85		1,75	0,63	1,23
	50	50	46,85		1,87	0,68	1,33

Таблица 3В – Оценка погрешности измерений технических характеристик исследуемого ОИАИ

Вид топлива	Среднее значение величины	Единицы измерения величины	Предел воспроизводимости при $P=0,95$, R	Стандартное отклонение воспроизводимости, σ_R	Характеристика погрешности при $P=0,95$, $\pm \Delta$
влажность на рабочую массу					
ОИАИ	75,21	%	0,25	0,09	0,18
зольность на сухую массу					
ОИАИ	32,32	%	13,85	5,00	9,80
Выход летучих веществ					
ОИАИ	67,71	%	3,00	1,08	2,12

Таблица 4В – Характеристики топливных гранул состава угольной пыли и ОИАИ

Результат параллельного измерения X , %	Среднее арифметическое результатов параллельных измерений $\bar{X}$, %	Среднее квадратическое отклонение результатов измерений $S(\bar{X})$ при $P=0,95$, %	Доверительные границы случайной погрешности результатов измерений $\pm \Delta$ при $P=0,95$, %
Угольная пыль от переработки шихты, образец №1			
Количество ОИАИ – 20 %			
82,60	82,60	0,07	0,20
82,70			
82,60			
82,60			
82,50			
Количество ОИАИ – 25 %			
85,90	85,90	0,07	0,20
85,80			
86,00			
85,90			
85,90			
Количество ОИАИ – 30 %			
89,30	89,20	0,07	0,20
89,10			
89,20			
89,20			
89,20			
Количество ОИАИ – 35 %			
79,60	79,60	0,12	0,34
79,80			
79,50			
79,50			
79,60			
Количество ОИАИ – 40 %			
75,80	75,40	0,32	0,88
75,00			
75,60			
75,20			
75,40			
Угольная пыль от переработки шихты, образец № 3			
Количество ОИАИ – 20 %			
81,10	81,10	0,10	0,28
81,00			
81,20			
81,00			
81,20			

Продолжение таблицы 4В

Количество ОИАИ – 25 %			
85,20	85,20	0,07	0,20
85,30			
85,20			
85,10			
85,20			
Количество ОИАИ – 30 %			
89,60	89,30	0,22	0,62
89,00			
89,40			
89,20			
89,30			
Количество ОИАИ – 35 %			
80,20	80,40	0,16	0,44
80,40			
80,30			
80,50			
80,60			
Количество ОИАИ – 40 %			
75,20	75,10	0,07	0,20
75,00			
75,10			
75,10			
75,10			
Угольная пыль от переработки угля, ш Абашевская			
Количество ОИАИ – 20 %			
84,20	84,20	0,16	0,44
84,10			
84,30			
84,40			
84,00			
Количество ОИАИ – 25 %			
87,10	87,10	0,10	0,28
87,20			
87,00			
87,00			
87,20			
Количество ОИАИ – 30 %			
91,10	91,10	0,21	0,59
90,80			
91,30			
91,00			
91,30			

Продолжение таблицы 4В

Количество ОИАИ – 35 %			
80,10	80,10	0,19	0,52
80,40			
79,90			
80,00			
80,10			
Количество ОИАИ – 40 %			
77,20	77,20	0,27	0,76
77,30			
77,00			
77,60			
76,90			
Угольная пыль от переработки угля, уч. Коксовый			
Количество ОИАИ – 20 %			
83,20	83,20	0,14	0,39
83,20			
83,20			
83,40			
83,00			
Количество ОИАИ – 25 %			
86,10	86,10	0,14	0,39
85,90			
86,30			
86,10			
86,10			
Количество ОИАИ – 30 %			
90,40	90,30	0,10	0,28
90,20			
90,20			
90,40			
90,30			
Количество ОИАИ – 35 %			
79,50	79,50	0,25	0,71
79,40			
79,50			
79,90			
79,20			
Количество ОИАИ – 40 %			
76,20	76,20	0,36	1,00
76,70			
75,70			
76,30			
76,10			

Таблица 5В – Состав газа при пиролизе шихты, об. %

Вид топлива	Среднее значение величины об. %.	Среднее значение величины мас. %	Единицы измерения величины	Предел воспроизводимости при P=0.95, R	Стандартное отклонение воспроизводимости, σ_R	Характеристика погрешности при P=0.95, $\pm \Delta$
Температура отбора газа –100 °C						
CO ₂	72.12	80,25	%	2,40	0,87	1,71
CO	27.88	19,75		2,00	0,72	1,41
CH ₄	–	–		–	–	–
H ₂	–	–		–	–	–
C _n H _m	–	–		–	–	–
Температура отбора газа –200 °C						
CO ₂	66,69	77,14	%	2,40	0,87	1,71
CO	28,01	20,62		2,10	0,76	1,49
CH ₄	5,30	2,23		0,60	0,22	0,43
H ₂	–	–		–	–	–
C _n H _m	–	–		–	–	–
Температура отбора газа –300 °C						
CO ₂	52,33	66,68	%	2,40	0,87	1,71
CO	28,85	23,15		2,10	0,76	1,49
CH ₄	15,31	7,11		1,40	0,51	1,00
H ₂	–	–		–	–	–
C _n H _m	3,51	3,06		0,60	0,22	0,43
Температура отбора газа –350–400 °C						
CO ₂	25,59	41,31	%	2,50	0,90	1,76
CO	29,15	29,95		2,10	0,76	1,49
CH ₄	41,14	24,20		2,10	0,76	1,49
H ₂	–	–		–	–	–
C _n H _m	4,12	4,54		0,60	0,22	0,43
Температура отбора газа –400–450 °C						
CO ₂	10,15	22,02	%	2,10	0,76	1,49
CO	20,13	27,80		2,10	0,76	1,49
CH ₄	52,00	41,12		2,50	0,90	1,76
H ₂	12,01	0,60		0,30	0,11	0,22
C _n H _m	5,71	8,46		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа –450–500 °C						
CO ₂	6,26	15,03	%	2,00	0,72	1,41
CO	11,35	17,35		2,00	0,72	1,41
CH ₄	59,01	51,65		2,50	0,90	1,76
H ₂	14,12	0,78		0,30	0,11	0,22
C _n H _m	9,26	15,19		2,00	0,72	1,41
Температура отбора газа – 500 °C						
CO ₂	5,13	14,21	%	2,00	0,72	1,41
CO	9,50	16,75		2,00	0,72	1,41
CH ₄	53,01	53,53		2,50	0,90	1,76
H ₂	25,01	1,59		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	7,35	13,91		2,00	0,72	1,41
Температура отбора газа – 600 °C						
CO ₂	5,01	15,46	%	2,00	0,72	1,41
CO	9,02	17,71		2,00	0,72	1,41
CH ₄	45,84	51,54		2,50	0,90	1,76
H ₂	34,02	2,41		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	6,11	12,88		2,00	0,72	1,41

Продолжение таблицы 5В

Температура отбора газа – 700 °С						
CO ₂	4,23	15,07	%	2,00	0,72	1,41
CO	9,15	20,75		2,10	0,76	1,49
CH ₄	37,72	48,98		2,50	0,90	1,76
H ₂	44,14	3,61		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	4,76	11,59		2,00	0,72	1,41
Температура отбора газа – 750 °С						
CO ₂	3,56	14,24	%	2,00	0,72	1,41
CO	8,99	22,88		2,10	0,76	1,49
CH ₄	34,65	50,51		2,50	0,90	1,76
H ₂	49,95	4,58		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	2,85	7,79		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа – 800 °С						
CO ₂	2,98	14,90	%	2,00	0,72	1,41
CO	7,41	23,58		2,10	0,76	1,49
CH ₄	25,05	45,65		2,50	0,90	1,76
H ₂	62,00	7,12		1,40	0,51	1,00
C _n H _m	2,56	8,75		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа – 850 °С						
CO ₂	2,95	14,75	%	2,00	0,72	1,41
CO	7,76	24,69		2,10	0,76	1,49
CH ₄	25,00	45,56		2,50	0,90	1,76
H ₂	61,98	7,89		1,40	0,51	1,00
C _n H _m	2,31	7,11		1,40	0,51	1,00

Таблица 6В– Состав газа при пиролизе ОИАИ, об. %.

Вид топлива	Среднее значение величины об. %.	Среднее значение величины мас. %	Единицы измерения величины	Предел воспроизводимости при P=0.95, R	Стандартное отклонение воспроизводимости, σ_R	Характеристика погрешности при P=0.95, $\pm \Delta$
Температура отбора газа –100 °C						
CO ₂	87,04	92,18	%	0,80	0,29	0,57
CO	9,55	6,44		1,40	0,51	1,00
CH ₄	3,20	1,24		0,60	0,22	0,43
H ₂	–	–		–	–	–
C _n H _m	0,21	0,15		0,09	0,03	0,06
Температура отбора газа –200 °C						
CO ₂	79,11	87,73	%	0,80	0,29	0,57
CO	12,02	8,48		1,40	0,51	1,00
CH ₄	8,30	3,35		0,60	0,22	0,43
H ₂	–	–		–	–	–
C _n H _m	0,57	0,43		0,09	0,03	0,06
Температура отбора газа –300 °C						
CO ₂	60,92	75,34	%	2,40	0,87	1,71
CO	17,36	13,66		2,00	0,72	1,41
CH ₄	14,90	6,72		1,40	0,51	1,00
H ₂	1,81	0,05		0,09	0,03	0,06
C _n H _m	5,01	4,23		0,60	0,22	0,43
Температура отбора газа –350–400 °C						
CO ₂	37,03	54,13	%	2,50	0,90	1,76
CO	26,18	24,36		2,10	0,76	1,49
CH ₄	25,19	13,42		2,00	0,72	1,41
H ₂	3,62	0,12		0,09	0,03	0,06
C _n H _m	7,98	7,97		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа – 400–450 °C						
CO ₂	22,17	36,96	%	2,50	0,90	1,76
CO	32,12	34,08		2,50	0,90	1,76
CH ₄	29,31	17,81		2,00	0,72	1,41
H ₂	6,83	10,90		2,00	0,72	1,41
C _n H _m	9,57	0,26		0,09	0,03	0,06
Температура отбора газа –450–500 °C						
CO ₂	21,79	37,62	%	2,50	0,90	1,76
CO	27,13	29,81		2,10	0,76	1,49
CH ₄	31,01	19,51		2,00	0,72	1,41
H ₂	9,31	0,37		0,09	0,03	0,06
C _n H _m	10,76	12,69		2,00	0,72	1,41
Температура отбора газа – 500 °C						
CO ₂	19,98	37,56	%	2,50	0,90	1,76
CO	25,14	30,08		2,50	0,90	1,76
CH ₄	32,12	22,00		2,10	0,76	1,49
H ₂	15,20	0,66		0,30	0,11	0,22
C _n H _m	7,56	9,71		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа – 600 °C						
CO ₂	19,91	39,33	%	2,50	0,90	1,76
CO	25,01	31,44		2,50	0,90	1,76
CH ₄	29,14	20,98		2,10	0,76	1,49
H ₂	20,51	0,93		0,30	0,11	0,22
C _n H _m	5,43	7,33		1,40	0,51	1,00

Продолжение таблицы 6В

Температура отбора газа – 700 °C						
CO ₂	19,01	39,43	%	2,50	0,90	1,76
CO	25,61	33,81		2,50	0,90	1,76
CH ₄	27,65	20,90		2,10	0,76	1,49
H ₂	24,41	1,16		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	3,32	4,70		0,60	0,22	0,43
Температура отбора газа – 750 °C						
CO ₂	18,41	41,32	%	2,50	0,90	1,76
CO	24,21	34,58		2,50	0,90	1,76
CH ₄	21,77	17,81		2,00	0,72	1,41
H ₂	32,60	1,68		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	3,01	4,62		0,60	0,22	0,43
Температура отбора газа – 800 °C						
CO ₂	18,01	43,77	%	2,50	0,90	1,76
CO	22,91	35,44		2,50	0,90	1,76
CH ₄	17,02	15,08		2,00	0,72	1,41
H ₂	39,96	2,23		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	2,10	3,49		0,60	0,22	0,43
Температура отбора газа – 850 °C						
CO ₂	18,64	44,93	%	2,50	0,90	1,76
CO	22,85	35,05		2,50	0,90	1,76
CH ₄	16,71	14,68		2,00	0,72	1,41
H ₂	39,90	2,21		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	1,90	3,13		0,60	0,22	0,43

Таблица 7В – Состав газа при пиролизе топливных гранул с содержанием ОИАИ 20 об.%.

Вид топлива	Среднее значение величин ы об.%,	Среднее значение величин ы мас. %	Единицы измерения величины	Предел воспроизводимости и при P=0.95, R	Стандартное отклонение воспроизводимости , σ_R	Характеристики а погрешности при P=0.95, $\pm \Delta$
Температура отбора газа –100 °C						
CO ₂	74,89	82,59	%	2,40	0,87	1,71
CO	24,32	17,07		2,00	0,72	1,41
CH ₄	0,74	0,30		0,09	0,03	0,06
H ₂	–	–		–	–	–
C _n H _m	0,05	0,04		0,09	0,03	0,06
Температура отбора газа –200 °C						
CO ₂	69,18	79,32	%	2,40	0,87	1,71
CO	24,91	18,18		2,00	0,72	1,41
CH ₄	5,82	2,43		0,60	0,22	0,43
H ₂	–	–		–	–	–
C _n H _m	0,09	0,07		0,09	0,03	0,06
Температура отбора газа –300 °C						
CO ₂	51,05	65,72	%	2,40	0,87	1,71
CO	27,12	22,22		2,10	0,76	1,49
CH ₄	16,66	7,82		1,40	0,51	1,00
H ₂	0,36	0,01		0,09	0,03	0,06
C _n H _m	4,81	4,23		0,60	0,22	0,43

Продолжение таблицы 7В

Температура отбора газа – 350–400 °C						
CO ₂	27,31	43,32	%	2,50	0,90	1,76
CO	29,12	29,40		2,10	0,76	1,49
CH ₄	37,74	21,82		2,10	0,76	1,49
H ₂	0,82	0,03		0,09	0,03	0,06
C _n H _m	5,01	5,43		0,60	0,22	0,43
Температура отбора газа – 400–450 °C						
CO ₂	13,41	27,41	%	2,10	0,76	1,49
CO	21,13	27,49		2,10	0,76	1,49
CH ₄	47,89	35,68		2,50	0,90	1,76
H ₂	11,21	0,53		0,30	0,11	0,22
C _n H _m	6,36	8,88		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа – 450–500 °C						
CO ₂	9,01	20,29	%	2,10	0,76	1,49
CO	14,12	20,23		2,10	0,76	1,49
CH ₄	54,02	44,33		2,50	0,90	1,76
H ₂	13,45	0,69		0,30	0,11	0,22
C _n H _m	9,40	14,46		2,00	0,72	1,41
Температура отбора газа – 500 °C						
CO ₂	8,25	21,05	%	2,10	0,76	1,49
CO	12,32	20,00		2,10	0,76	1,49
CH ₄	48,02	44,65		2,50	0,90	1,76
H ₂	24,01	1,41		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	7,40	12,90		2,00	0,72	1,41
Температура отбора газа – 600 °C						
CO ₂	7,54	21,12	%	2,10	0,76	1,49
CO	11,99	21,37		2,10	0,76	1,49
CH ₄	43,18	44,07		2,50	0,90	1,76
H ₂	31,32	2,01		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	5,97	11,42		2,00	0,72	1,41
Температура отбора газа – 700 °C						
CO ₂	7,01	22,37	%	2,10	0,76	1,49
CO	11,33	23,01		2,10	0,76	1,49
CH ₄	36,12	42,00		2,50	0,90	1,76
H ₂	41,13	3,01		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	4,41	9,61		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа – 750 °C						
CO ₂	6,42	22,08	%	2,10	0,76	1,49
CO	11,02	24,12		2,10	0,76	1,49
CH ₄	34,43	43,16		2,50	0,90	1,76
H ₂	45,12	3,56		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	3,01	7,07		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа – 800 °C						
CO ₂	6,12	25,25	%	2,10	0,76	1,49
CO	11,02	28,93		2,10	0,76	1,49
CH ₄	22,01	33,09		2,50	0,90	1,76
H ₂	58,29	5,52		1,40	0,51	1,00
C _n H _m	2,56	7,22		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа – 850 °C						
CO ₂	6,85	27,27	%	2,10	0,76	1,49
CO	11,89	30,12		2,50	0,76	1,49
CH ₄	21,36	30,99		2,50	0,90	1,76
H ₂	57,56	6,36		1,40	0,51	1,00
C _n H _m	2,34	5,26		1,40	0,51	1,00

Вид топлива	Среднее значение величин ы об.%.
----------------	--

Продолжение таблицы 8В

Температура отбора газа – 600 °С						
CO ₂	9,01	23,50	%	2,10	0,76	1,49
CO	14,68	24,37		2,10	0,76	1,49
CH ₄	41,29	39,26		2,50	0,90	1,76
H ₂	28,77	11,14		2,00	0,72	1,41
C _n H _m	6,25	1,72		0,60	0,22	0,43
Температура отбора газа – 700 °С						
CO ₂	8,99	26,32	%	2,10	0,76	1,49
CO	13,95	25,99		2,10	0,76	1,49
CH ₄	33,03	35,24		2,50	0,90	1,76
H ₂	39,12	2,63		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	4,91	9,82		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа – 750 °С						
CO ₂	8,75	27,04	%	2,10	0,76	1,49
CO	13,92	27,38		2,10	0,76	1,49
CH ₄	30,85	34,75		2,50	0,90	1,76
H ₂	42,79	3,03		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	3,69	7,79		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа – 800 °С						
CO ₂	7,69	29,10	%	2,10	0,76	1,49
CO	12,84	30,92		2,50	0,90	1,76
CH ₄	20,01	27,60		2,10	0,76	1,49
H ₂	56,57	4,91		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	2,89	7,47		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа – 850 °С						
CO ₂	8,61	31,68	%	2,50	0,90	1,76
CO	12,98	30,40		2,50	0,90	1,76
CH ₄	19,75	26,48		2,10	0,76	1,49
H ₂	55,99	4,73		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	2,67	6,71		1,40	0,51	1,00

Таблица 9В – Состав газа при пиролизе топливных гранул с содержанием ОИАИ 30 %

Вид топлива	Среднее значение величины об.%,	Среднее значение величины мас. %	Единицы измерения величины	Предел воспроизводимости и при P=0.95, R	Стандартное отклонение воспроизводимости, σ_R	Характеристика погрешности при P=0.95, $\pm \Delta$
Температура отбора газа –100 °С						
CO ₂	76,44	83,83	%	2,40	0,87	1,76
CO	22,14	15,45		2,00	0,72	1,41
CH ₄	1,01	0,40		0,09	0,03	0,06
H ₂	–	–		–	–	–
C _n H _m	0,41	0,31		0,09	0,03	0,06
Температура отбора газа –200 °С						
CO ₂	73,12	82,53	%	2,40	0,87	1,71
CO	20,02	14,38		2,00	0,72	1,41
CH ₄	6,11	2,51		0,60	0,22	0,43
H ₂	–	–		–	–	–
C _n H _m	0,75	0,58		0,30	0,11	0,22

Продолжение таблицы 9В

Температура отбора газа –300 °С						
CO ₂	54,96	68,81	%	2,40	0,87	1,71
CO	24,95	19,88		2,00	0,72	1,41
CH ₄	13,72	6,26		1,40	0,51	1,00
H ₂	0,48	0,01		–	–	–
C _n H _m	5,89	5,04		0,60	0,22	0,43
Температура отбора газа –350–400 °С						
CO ₂	33,01	49,83	%	2,50	0,90	1,76
CO	26,60	25,55		2,10	0,76	1,49
CH ₄	33,21	18,27		2,00	0,72	1,41
H ₂	1,06	0,04		–	–	–
C _n H _m	6,12	6,31		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа – 400–450 °С						
CO ₂	16,02	30,56	%	2,50	0,90	1,76
CO	24,42	29,65		2,10	0,76	1,49
CH ₄	43,53	30,26		2,50	0,90	1,76
H ₂	9,02	0,39		0,09	0,03	0,06
C _n H _m	7,01	9,14		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа – 450–500 °С						
CO ₂	13,05	25,79	%	2,10	0,76	1,49
CO	20,13	25,32		2,10	0,76	1,49
CH ₄	46,72	33,65		2,50	0,90	1,76
H ₂	9,12	0,41		0,09	0,03	0,06
C _n H _m	10,98	14,83		2,00	0,72	1,41
Температура отбора газа – 500 °С						
CO ₂	11,25	25,12	%	2,10	0,76	1,49
CO	18,91	26,88		2,10	0,76	1,49
CH ₄	42,74	34,79		2,50	0,90	1,76
H ₂	19,08	0,98		0,30	0,11	0,22
C _n H _m	8,02	12,24		2,00	0,72	1,41
Температура отбора газа – 600 °С						
CO ₂	11,31	27,38	%	2,10	0,76	1,49
CO	16,23	25,01		2,10	0,76	1,49
CH ₄	39,13	34,53		2,50	0,90	1,76
H ₂	26,31	1,46		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	7,02	11,61		2,00	0,72	1,41
Температура отбора газа – 700 °С						
CO ₂	10,95	29,85	%	2,10	0,76	1,49
CO	15,13	26,25		2,10	0,76	1,49
CH ₄	31,18	30,98		2,50	0,90	1,76
H ₂	37,05	2,32		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	5,69	10,60		2,00	0,72	1,41
Температура отбора газа – 750 °С						
CO ₂	10,56	30,16	%	2,50	0,90	1,76
CO	15,38	27,95		2,10	0,76	1,49
CH ₄	29,54	30,75		2,50	0,90	1,76
H ₂	40,16	2,63		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	4,36	8,51		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа – 800 °С						
CO ₂	10,89	35,53	%	2,50	0,90	1,76
CO	15,13	31,41		2,50	0,90	1,76
CH ₄	18,42	21,90		2,10	0,76	1,49
H ₂	52,31	3,92		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	3,25	7,24		1,40	0,51	1,00

Продолжение таблицы 9В

Температура отбора газа – 850 °С						
CO ₂	10,95	35,34	%	2,50	0,90	1,76
CO	15,95	32,76		2,50	0,90	1,76
CH ₄	18,01	21,19		2,10	0,76	1,49
H ₂	51,98	3,85		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	3,11	6,86		1,40	0,51	1,00

Таблица 10В – Состав газа при пиролизе топливных гранул с содержанием ОИАИ 35 %

Вид топлива	Среднее значение величины об. %	Среднее значение величины мас. %	Единицы измерения величины	Предел воспроизводимости при P=0.95, R	Стандартное отклонение воспроизводимости, σ_R	Характеристика погрешности при P=0.95, $\pm \Delta$
Температура отбора газа –100 °C						
CO ₂	77,46	84,73	%	2,40	0,87	1,71
CO	20,31	14,14		2,00	0,76	1,49
CH ₄	1,54	0,61		0,30	0,11	0,22
H ₂	–	–		–	–	–
C _n H _m	0,69	0,52		0,30	0,11	0,22
Температура отбора газа –200 °C						
CO ₂	73,79	83,28	%	2,40	0,87	1,71
CO	18,31	13,15		2,00	0,72	1,41
CH ₄	7,01	2,88		0,60	0,22	0,43
H ₂	–	–		–	–	–
C _n H _m	0,89	0,69		0,30	0,11	0,22
Температура отбора газа –300 °C						
CO ₂	59,21	72,48	%	2,40	0,87	1,71
CO	21,01	16,37		2,00	0,72	1,41
CH ₄	12,04	5,37		1,40	0,51	1,00
H ₂	0,85	0,02		–	–	–
C _n H _m	6,89	5,76		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа –350–400 °C						
CO ₂	34,73	51,97	%	2,50	0,90	1,76
CO	24,87	23,69		2,10	0,76	1,49
CH ₄	31,15	16,99		2,00	0,72	1,41
H ₂	2,13	0,07		–	–	–
C _n H _m	7,12	7,28		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа – 400–450 °C						
CO ₂	20,01	35,62	%	2,50	0,90	1,76
CO	26,18	29,66		2,10	0,76	1,49
CH ₄	38,30	24,85		2,10	0,76	1,49
H ₂	7,65	0,31		0,09	0,03	0,06
C _n H _m	7,86	9,56		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа – 450–500 °C						
CO ₂	15,03	28,34	%	2,10	0,76	1,49
CO	22,49	26,99		2,10	0,76	1,49
CH ₄	43,24	29,71		2,10	0,76	1,49
H ₂	7,89	0,34		0,09	0,03	0,06
C _n H _m	11,35	14,62		2,00	0,72	1,41

Продолжение таблицы 10В

Температура отбора газа – 500 °С						
CO ₂	14,42	29,90	%	2,10	0,76	1,49
CO	20,31	26,80		2,10	0,76	1,49
CH ₄	39,12	29,56		2,10	0,76	1,49
H ₂	17,03	0,81		0,30	0,11	0,22
C _n H _m	9,12	12,92		2,00	0,72	1,41
Температура отбора газа – 600 °С						
CO ₂	13,65	30,73	%	2,50	0,90	1,76
CO	18,54	26,57		2,10	0,76	1,49
CH ₄	36,10	29,62		2,10	0,76	1,49
H ₂	24,02	1,24		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	7,69	11,83		2,00	0,72	1,41
Температура отбора газа – 700 °С						
CO ₂	13,25	32,87	%	2,50	0,90	1,76
CO	17,65	27,87		2,10	0,76	1,49
CH ₄	29,85	26,99		2,10	0,76	1,49
H ₂	33,12	1,89		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	6,13	10,39		2,00	0,72	1,41
Температура отбора газа – 750 °С						
CO ₂	12,99	33,86	%	2,50	0,90	1,76
CO	17,85	29,61		2,10	0,76	1,49
CH ₄	26,21	24,90		2,10	0,76	1,49
H ₂	37,69	2,25		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	5,26	9,37		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа – 800 °С						
CO ₂	12,86	39,15	%	2,50	0,90	1,76
CO	16,20	31,39		2,50	0,90	1,76
CH ₄	15,61	17,32		2,00	0,72	1,41
H ₂	51,21	3,58		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	4,12	8,57		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа – 850 °С						
CO ₂	12,95	38,96	%	2,50	0,90	1,76
CO	16,94	32,43		2,50	0,90	1,76
CH ₄	15,21	16,68		2,00	0,72	1,41
H ₂	50,80	3,51		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	4,10	8,43		1,40	0,51	1,00

Таблица 11В – Состав газа при пиролизе топливных гранул с содержанием ОИАИ 40 %

Вид топлива	Среднее значение величины об.%,	Среднее значение величины мас. %	Единицы измерения величины	Предел воспроизводимости и при P=0.95, R	Стандартное отклонение воспроизводимости, σ_R	Характеристика погрешности при P=0.95, $\pm \Delta$
Температура отбора газа – 100 °С						
CO ₂	79,21	86,18	%	0,80	0,29	0,57
CO	17,80	12,33		2,00	0,72	1,41
CH ₄	2,10	0,83		0,30	0,11	0,22
H ₂	–	–		–	–	–
C _n H _m	0,89	0,66		0,30	0,11	0,22

Продолжение таблицы 11В

Температура отбора газа –200 °С						
CO ₂	74,55	84,08	%	2,40	0,87	1,71
CO	16,45	11,81		2,00	0,72	1,41
CH ₄	7,85	3,23		0,60	0,22	0,43
H ₂	–	–		–	–	–
C _n H _m	1,15	0,89		0,30	0,11	0,22
Температура отбора газа –300 °С						
CO ₂	61,82	75,05	%	2,40	0,87	1,71
CO	18,26	14,11		2,00	0,72	1,41
CH ₄	11,25	4,98		0,60	0,22	0,43
H ₂	1,65	0,05		–	–	–
C _n H _m	7,02	5,82		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа –350–400 °С						
CO ₂	37,81	56,07	%	2,50	0,90	1,76
CO	21,59	20,38		2,10	0,76	1,49
CH ₄	29,15	15,76		2,00	0,72	1,41
H ₂	3,89	0,13		0,09	0,03	0,06
C _n H _m	7,56	7,66		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа – 400–450 °С						
CO ₂	22,54	38,36	%	2,50	0,90	1,76
CO	27,81	30,12		2,50	0,90	1,76
CH ₄	35,41	21,96		2,10	0,76	1,49
H ₂	6,23	0,24		0,09	0,03	0,06
C _n H _m	8,01	9,31		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа – 450–500 °С						
CO ₂	21,45	37,84	%	2,50	0,90	1,76
CO	19,21	21,57		2,10	0,76	1,49
CH ₄	40,21	25,85		2,10	0,76	1,49
H ₂	7,14	0,29		0,09	0,03	0,06
C _n H _m	11,99	14,45		2,00	0,72	1,41
Температура отбора газа – 500 °С						
CO ₂	17,54	34,99	%	2,50	0,90	1,76
CO	18,31	23,25		2,10	0,76	1,49
CH ₄	37,62	27,35		2,10	0,76	1,49
H ₂	16,52	0,76		0,30	0,11	0,22
C _n H _m	10,01	13,65		2,00	0,72	1,41
Температура отбора газа – 600 °С						
CO ₂	17,39	37,12	%	2,50	0,90	1,76
CO	17,25	23,43		2,10	0,76	1,49
CH ₄	34,21	26,61		2,10	0,76	1,49
H ₂	23,12	1,13		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	8,03	11,71		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа – 700 °С						
CO ₂	17,36	40,08	%	2,50	0,90	1,76
CO	16,85	24,76		2,10	0,76	1,49
CH ₄	26,69	22,46		2,10	0,76	1,49
H ₂	32,12	1,70		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	6,98	11,01		2,00	0,72	1,41
Температура отбора газа – 750 °С						
CO ₂	16,85	40,81	%	2,50	0,90	1,76
CO	16,86	25,99		2,10	0,76	1,49
CH ₄	24,26	21,41		2,10	0,76	1,49
H ₂	36,12	2,01		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	5,91	9,78		1,40	0,51	1,00

Продолжение таблицы 11В

Температура отбора газа – 800 °С						
CO ₂	15,56	44,78	%	2,50	0,90	1,76
CO	15,30	28,02		2,10	0,76	1,49
CH ₄	14,21	14,90		2,00	0,72	1,41
H ₂	50,37	3,33		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	4,56	8,97		1,40	0,51	1,00
Температура отбора газа – 850 °С						
CO ₂	15,91	45,18	%	2,50	0,90	1,76
CO	15,92	28,77		2,10	0,76	1,49
CH ₄	13,74	14,22		2,00	0,72	1,41
H ₂	50,01	3,26		0,60	0,22	0,43
C _n H _m	4,42	8,58		1,40	0,51	1,00

Таблица 12В – Технический анализ углеродного остатка

Количество ОИАИ, %	Среднее значение величины	Единицы измерения величины	Предел воспроизводимости при P=0,95, R	Стандартное отклонение воспроизводимости, σ_R	Характеристика погрешности при P=0,95, $\pm \Delta$
влажность на рабочую массу, W_t^r					
20	0,240	%	0,004	0,001	0,002
25	0,300		0,005	0,002	0,004
30	0,320		0,005	0,002	0,004
35	0,300		0,005	0,002	0,004
40	0,330		0,005	0,002	0,004
зольность на сухую массу, A^d					
20	33,10	%	0,99	0,36	0,71
25	35,17		1,06	0,38	0,74
30	37,62		1,12	0,40	0,78
35	40,01		1,20	0,43	0,84
40	43,12		1,29	0,47	0,92
выход летучих веществ, V^{daf}					
20	8,12	%	0,30	0,11	0,22
25	8,21				
30	8,38				
35	8,57				
40	8,79				