

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

На правах рукописи

Солодов Вячеслав Сергеевич

**Процесс получения твердого формованного топлива из отходов химических
производств**

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
д.х.н., профессор
Черкасова Татьяна Григорьевна

Москва - 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Анализ научной литературы вопроса утилизации коксовой пыли. 11	11
1.1 Исторический аспект технологии грануляции и брикетирования коксовой пыли и мелочи	12
1.2 Брикетирование как перспективный метод окускования на современном этапе развития промышленности	16
1.3 Технологии брикетирования.....	18
1.4 Брикетирование углеродсодержащих веществ	19
1.4.1 Составляющие компоненты шихты для брикетирования	20
1.4.2 Связующее вещество. Требования, предъявляемые к связующему веществу	22
1.4.2.1 Связующее вещество органического происхождения	24
1.4.2.2 Прочие связующие углепереработки.....	28
1.4.2.3 Неорганические связующие	31
1.4.2.4 Комбинированные связующие	35
1.5 Прессы, применяемые для брикетирования	37
1.6 Гипотезы брикетирования шихт	38
Глава 2. Методология работы и методы исследования процесса утилизации коксовой пыли.....	42
2.1 Методика обогащения коксовой пыли методом масляной агломерации.....	42
2.2 Методика брикетирования коксовой пыли со связующим.....	45
Глава 3. Оценка качества исходного сырья и альтернативные методы использования коксовой пыли	50
3.1 Характеристика исходного отхода коксохимического производства - коксовой пыли	50
3.2 Оценка коксомасляного концентрата в качестве добавки к угольной шихте для коксования	53
Глава 4. Разработка технологического процесса брикетирования коксовой пыли со связующим и анализ физико-химических характеристик брикетов из коксовой пыли.....	57
4.1. Разработка технологии обогащения методом масляной агломерации...	57
4.2 Разработка технологии брикетирования коксовой пыли.....	62
4.3 Математическое моделирование влияния основных технологических параметров процесса производства топливных брикетов со связующим карбамид на механическую прочность топливных брикетов	76
4.4 Опытно-промышленные испытания по получению и использованию коксовых брикетов.....	104

4.4.1 Производство опытной партии брикетов	104
4.4.2 Испытание коксовых брикетов в вагранке РМЦ	106
4.4.3 Экономическая оценка замены кокса брикетами	107
Глава 5. Экологические аспекты использования топливных брикетов из коксо- вой пыли со связующим – карбамидом в топливно-энергетических комплексах	109
5.1 Расчет выбросов вредных веществ от ТОМСШ (тощий орех, мелкий, се- мечка, штыб)	109
5.2 Расчет выбросов вредных веществ от кокса металлургического.	112
5.3 Расчет выбросов вредных веществ от кокса металлургического с добавле- нием карбамида, осуществление СНКВ оксидов азота при помощи карбамида	114
5.4 Испытания топливных брикетов в сравнении с другими видами твердого топлива на степень экологического влияния на окружающую среду	115
Заключение	118
Основные выводы	120
Список литературы	122
Приложение 1	138
Приложение 2	139

Введение

Актуальность работы. В топливно-энергетическом балансе России, как и в ряде других стран, заметная доля топлива приходится на каменный уголь и продукты из него.

В программе «Энергетическая стратегия России» в части угольной промышленности и углей как энергетического топлива стратегия состоит в том, что поставка угольного топлива на потребительский рынок должна осуществляться не в виде природного «горючего камня», а в виде угольной продукции, обогащенной до необходимой концентрации по золе, влаге, сере, и гранулометрическому составу [1].

Значительная часть угля идет на производство кокса – ценного энергоносителя и восстановителя металлов. В процессе технологических операций, связанных с получением кокса (сортировки валового кокса, сухого тушения кокса, перегрузках кокса и т. д.), образуется коксовая пыль. Размер частиц коксовой пыли составляет 0-5 мм. Применения коксовая пыль практически не находит из-за сложности с погрузкой и транспортировкой. Обычно коксовая пыль возвращается в шихту коксования в количестве 1% к массе шихты (что уменьшает объем полезной загрузки угольной шихты) или может быть переработана «на месте», путем применения разных методов уплотнения и фасовки (но это очень редко, из-за отсутствия проработки технологии, т. е. изначально не предусмотрено проектом завода). Также возможно упаковка коксовой пыли в тару (мешки), но из-за тонкодисперсного состояния и высокой зольности, коксовая пыль не пригодна к прямому использованию в доменном производстве и энергетике.

Объемы образования коксовой пыли достаточно велики и в среднем на одном коксохимическом предприятии могут достигать 18000-20000 т/год.

Проблема утилизации коксовой пыли для коксохимиков является весьма актуальной.

Традиционные методы брикетирования, разработанные для всего

спектра каменных углей, малопригодны, а в большинстве не пригодны для коксовой пыли. Коксовая пыль, в силу своего состава, характеризуемого низким содержанием гуминовых кислот, смол и битуминозных веществ, брикетируется только при добавлении дорогостоящих связующих - битумов, каменноугольной смолы и т. п., значительно увеличивающих стоимость получаемых брикетов.

В настоящее время единого научно обоснованного подхода к выбору эффективного связующего и технологического регламента производства брикетов из коксовой пыли в России нет. На данный момент на заводе ООО «Техно-Пром Брикет» производят брикеты из коксовой мелочи с добавлением в виде связующего побочного продукта сахарного производства (меласса). Данные брикеты реализуются на предприятия, производящие теплоизоляционные материалы, как добавка к основному топливу (коксу) в вагранках в количестве 7 – 10%, для получения волокон минеральной ваты, но при этом существенно снижают производительность процесса, в связи с низкой горячей прочностью брикетов. В связи с этим исследования процесса брикетирования коксовой пыли является актуальной научно-практической задачей.

Создание технологии, обеспечивающей получение топливных брикетов, пригодных для использования в энергетике или для коксования, является актуальной научной задачей повышения эффективности утилизации коксовой пыли, являющейся промышленным отходом, и создания энергоносителя, имеющего характеристики, удовлетворяющие требованиям потребителей, и обеспечивающего снижение вредных выбросов, загрязняющих атмосферный воздух.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева и в рамках базовой части и проектной части государственного задания №10.782.2014К, исследования также поддержаны федеральной программой «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Степень разработанности темы. Ранее проводились многочисленные

исследования по брикетированию угольной пыли и древесных отходов с органическими (меласса, каменноугольный пек, фусы и т. д.) и неорганическими (жидкое стекло, цемент и т. д.) связующими, нашедшие широкое применение в хозяйственно – бытовых целях для отопления жилых помещений посредством твердотопливных котлов и печей. Такие брикеты обладают низкой механической прочностью, в случае с угольной пылью значительными выбросами в атмосферы при их сжигании и высокой зольностью. В случае с древесными отходами, низкой теплотворной способностью. Все эти факторы ограничивают использование данных брикетов, пригодных лишь для бытового сектора энергетики.

Цель работы – разработка эффективного способа получения твердого формованного топлива из отходов химических производств – коксовой пыли со связующим.

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

- разработка эффективного способа обогащения коксовой пыли;
- выбор связующего для получения твердого формованного топлива на основе коксовой пыли;
- выявление закономерностей изменения свойств получаемых топливных брикетов от условий их формования;
- изготовление опытной партии и испытание топливных брикетов на основе коксовой пыли со связующим в производственных условиях предприятия реального сектора экономики;
- оценка количества выбросов оксидов углерода, серы, азота при сжигании топливных брикетов на основе коксовой пыли со связующим.

Научная новизна:

1. Впервые показано, что использование метода масляной агломерации позволяет снизить зольность коксовой пыли в три раза.
2. Впервые показана возможность утилизации промышленных отходов – коксовой пыли и некондиционного карбамида, с получением топливных брикетов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

3. Впервые разработана математическая модель, позволяющая прогнозировать влияние технологических параметров процесса брикетирования коксовой пыли со связующим – некондиционным карбамидом, на прочность получаемых брикетов.

4. Впервые показано, что при сжигании топливных брикетов, полученных из коксовой пыли и некондиционного карбамида как связующего, происходит значительное (на 70-100%) снижение выбросов в атмосферу твердых веществ, NO_2 , SO_2 .

Теоретическая значимость. Теоретическая значимость работы состоит в том, что разработан способ обогащения коксовой пыли методом масляной агломерации, позволяющей существенно (в три раза) снизить зольность за счет избирательной смачиваемости частиц пыли.

Предложена математическая модель, устанавливающая влияние технологических параметров процесса брикетирования коксовой пыли со связующим – некондиционным карбамидом на прочность получаемых брикетов.

Представлено обоснование влияния карбамида в составе топливных брикетов при их сжигании на существенное (до 50%) снижение эмиссии твердых веществ, NO_x и SO_2 по сравнению с эмиссией этих веществ, образующихся в результате сжигания энергетического угля или кокса.

Практическая значимость. Опыт обогащения коксовой пыли методом масляной агломерации (Патент РФ №2468071) может быть использован на предприятиях реального сектора экономики для получения концентрата с низкой зольностью.

Проведенные промышленные испытания показали, что предложенные подходы к производству брикетов могут служить основой для их практического использования на коксохимических производствах и топливно-энергетических комплексах, что будет способствовать решению проблемы утилизации коксовой пыли.

Методы исследования. Исследования выполнены с помощью

комплекса физико-химических методов: потенциометрия; метод масляной агломерации; гравиметрический метод; а также технический анализ кокса, пластометрия, методы исследований качественных характеристик брикетов и гранул. Определение технологических параметров ведения процесса проводили на разработанной экспериментальной установке по переработке отходов коксохимического производства в новые товарные продукты. Обработка экспериментальных данных осуществлялась с помощью методов математической статистики.

Реализация результатов исследования

1. Основные научные положения и выводы используются в учебном процессе при чтении дисциплин «Экология», «Экологическая безопасность» «Процессы и аппараты защиты окружающей среды» для студентов и магистрантов, обучающихся по специальности «Техносферная безопасность» и «Химическая технология твердого топлива»

2. Опытно-промышленная партия топливных брикетов, полученных из коксовой пыли со связующим, испытана при плавке чугуна в ваграночном производстве ПАО «Кокс».

Положения, выносимые на защиту:

- применение процесса обогащения коксовой пыли методом масляной агломерации позволяет уменьшить содержание золы (A^d) в концентрате с 16,6 % масс. до 5 % масс.;
- использование некондиционного карбамида по сравнению с другими промышленными отходами (вторполимеры, парафины, битум) позволяет получать из коксовой пыли топливные брикеты высокого качества;
- математическая модель, учитывающая зависимость прочности получаемых брикетов от технологических параметров процесса брикетирования коксовой пыли со связующим – некондиционным карбамидом, адекватно отражает реальные условия получения топливных брикетов;

- замещение литейного кокса топливными брикетами, полученными из коксовой пыли со связующим, не приводит к отклонению от стандартного режима плавки и позволяет при этом снизить затраты на сырье на 6,4 %;
- сжигание топливных брикетов, полученных из коксовой пыли и некондиционного карбамида как связующего, приводит к значительному (на 70-100%) снижению выбросов в атмосферу твердых веществ, NO_2 , SO_2 .

Личный вклад автора состоит в поиске и анализе литературных данных по теме диссертации, участии в постановке цели и задач исследования, в разработке экспериментальных установок и проведении на них экспериментов, в обработке экспериментальных данных, в обобщении результатов и разработке аппаратурно-технологической схемы, формулировании положений и выводов диссертационной работы.

Результаты исследований являются оригинальными и получены лично автором или при его непосредственном участии.

Достоверность полученных результатов, представленных в диссертационной работе, подтверждается использованием широкого комплекса современных физико-химических методов исследований с применением аттестованных приборов и апробированных методик измерения, обсуждением основных положений работы на научных конференциях и их публикации в рецензируемых научных журналах, правильности проведения эксперимента и хорошей сходимости опытных и расчетных данных, на отсутствии противоречий полученных результатов существующим представлениям и теориям протекающих процессов.

Апробация работы. Основные результаты работы и отдельные ее положения были представлены на следующих международных и российских конференциях: VI, VII Всероссийских конференциях студентов и молодых ученых «Энергия молодых – экономике России». – Томск, 2005, 2006; X Международном симпозиуме студентов и молодых ученых имени академика М. А. Усова. – Томск, 2006.; 52 научно – практической конференции КузГТУ. – Кемерово, 2007.; XV международной научно-практической конференции Энергетическая

безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности. Кемерово, 2013; Международном экологическом форуме «Природные ресурсы Сибири и Дальнего Востока – взгляд в будущее». – Кемерово, 2013 г.; Всероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии». – Томск, 2013.; XI Международной научно-практической конференции «Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности». – Кемерово, 2013.; II Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы производства кокса и переработки продуктов коксования». – Кемерово, 2014; X всероссийской научно-практической конференции молодых ученых с международным участием «Россия молодая» – Кемерово, 2018; IV Всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» – Кемерово, 2018; XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии – Санкт-Петербург 2019; II Международном научно-техническом и инвестиционном форуме по химическим технологиям и нефтегазопереработке – Минск, Республика Беларусь 2019; The First Interregional Conference “Sustainable Development of Eurasian Mining Regions (SDEMR-2019)” – Kemerovo 2019; IVth International Innovative Mining Symposium – Kemerovo 2019.

Публикации. Результаты исследований отражены в 32 публикациях: в 11 статьях в научных журналах, входящих в перечень Web of Science, Scopus и ВАК, 16 докладах и тезисах докладов научно-практических конференций, получены 5 патентов РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, 5 глав, выводов, списка литературы, содержащего 167 наименований отечественных и зарубежных авторов и приложения. Объем диссертации составляет 137 стр., включая 20 рисунков и 23 таблицы.

Глава 1. АНАЛИЗ НАУЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ВОПРОСА УТИЛИЗАЦИИ КОКСОВОЙ ПЫЛИ

В России сосредоточено значительное количество отходов, которые расположены на значительных территориях и загрязняют воздушный бассейн, водные объекты, землю и тем самым ухудшают качество среды обитания человека и окружающего мира, например, в угольных регионах накоплены миллионы тонн угольных шламов, угольной и коксовой пыли. Эти отходы занимают огромные территории, выделяют в воздух вредные ингредиенты, с дождевыми и внешними водами из хранилищ отходов они попадают в реки, озера, пруды. В это же время эти «энергосодержащие» отходы могут служить сырьем для производства топливной продукции. В настоящее время в России все более сильно ощущается дефицит дешевого сортового топлива для коммунально-бытовых нужд. В странах Евросоюза активно занимаются брикетированием отходов. Стоит заметить, что иностранные брикетные производства, даже использующие не отходы, а полноценное сырье, высоко рентабельны. Инвестируются значительные средства в научные и технологические разработки, в строительство новых и модернизацию существующих брикетных производств, особенно использующих отходы или низкосортное сырье. В Англии, Франции, Германии, Чехии, Польше, Турции, США, Австралии, России и других странах по различным технологиям производят брикеты на базе угольной мелочи в больших объемах. Это обусловлено тем, что при сжигании угольных брикетов, по сравнению с сжиганием рядового угля, повышается на 25-35% КПД топочных устройств, снижаются на 15-20% выбросы сернистого газа, более чем вдвое снижаются выбросы твердых веществ с дымовыми газами, а также на 15-20% снижается недожег горючих компонентов [2].

Таким образом, используя отходы в процессе брикетирования, можно существенно экономить энергетические и сырьевые ресурсы, снижать загрязнение

окружающей среды, а также создавать новые, эффективные рабочие места, и за счет рентабельной работы брикетных производств пополнять местные и федеральный бюджеты. Отсюда очевидно, что брикетирование отходов полностью отвечает целям реструктуризации промышленности России, в частности, при реструктуризации угольной отрасли имеет смысл создавать брикетные производства для переработки отходов в угольных регионах.

Брикетирование углей представляет собой процесс механической переработки угольной мелочи в кусковое топливо – брикеты, имеющие определенные характеристики: форму, размеры и массу. [2-6]

1.1. Мировой опыт использования технологии грануляции и брикетирования коксовой пыли и мелочи

В 1858 г. в Германии запущена первая брикетная фабрика (буроугольная), а в 1860 г. — каменноугольная с вальцевыми прессами. Окускование рудной мелочи брикетированием широко применялось во 2-й половине XIX в. В России способ брикетирования предложен в 30-х гг. XIX в. русским изобретателем А.П. Вешняковым, который разработал способ получения прочных брикетов из отходов древесного и каменного угля, назвав этот вид топлива карболеином. Однако, процесс окускования коксовой мелочи методом брикетирования в России не получил развития в широких производственных масштабах [7].

В Советском Союзе широкую известность получила Донецкая брикетная фабрика, где впервые в качестве связующего вещества применялся нефтяной битум. До этого долгое время использовался каменноугольный пек. В связи с тем, что пек — это дефицитное и канцерогенное связующее, со временем его вытеснил нефтяной битум.

Переработка топлива с помощью различных технологий брикетирования в наши дни широко осуществляется в большинстве стран Европы, также в Австралии, Великобритании и других развивающихся странах. Например, во Франции ежегодно производится до 1,5 млн тонн угольных брикетов, в Бельгии, Англии — до 1 млн. тонн, в целом же во всей Европе — 4,5 млн тонн угольных брикетов.

Сегодня в России накоплено значительное количество твердых горючих отходов, занимающих большие площади и при этом представляющих существенную опасность для окружающей среды. В одном только Кузнецком бассейне неиспользованной угольной мелочи насчитывается около 30 млн. т.

Места складирования подобных отходов можно называть техногенными месторождениями. В то время как годовая потребность в окускованном топливе в наши дни составляет 75-78 млн. т., например на период 2005-2015 гг. эта потребность составила 55-60 млн. т. в год, в том числе для населения - около 40 млн. т. [8 – 10].

Например, в Японии широкое промышленное применение получил процесс частичного брикетирования угольной шихты. Этот процесс внедрен на пяти коксохимических фабриках этой страны. В таблице 1.1.1. приведена мощность установок: [11].

Таблица 1.1.1 – Мощность известных в Японии брикетных фабрик

Название фабрики	Город	Мощность, т/сут
Син Ниппон сэйтэц	Тобата	2400
Ниппон кокан	Мидауэ	1000
Ниппон кокан	Фукуяма	3000
Сумитокиндзоукоге	Вакаяма	1700
Сумитокоге	Касима	4700

В качестве связующего вещества при брикетировании используют каменно-угольный пек, а на некоторых установках – высокотемпературный нефтяной пек, получаемый термическим крекингом кубовых остатков вакуумной дистилляции нефти. Промышленная установка пропускной способностью 1 млн т/год сырья введена в действие фирмой «Sumitokindsoucoge» в феврале 1976 г. в Содеггауре. Установка вырабатывает 300 тыс. т/год высокотемпературного нефтяного пека и 650 млн т/год малосернистого жидкого топлива для металлургических заводов. Характеристика использовавшегося пека приведена в таблице 1.1.2:

Таблица 1.1.2 – Характеристика пека

	Пек	
	Нефтяной	Каменноугольный
Температура размягчения, °С	150-200	60-80
Технический анализ, % мас.		
Зольность	<0,3	<0,3
Выход летучих	34-35	63-68
Содержание связанного углерода	55-68	32-38

В 1981 г. на металлургическом заводе Вакаяма фирмы «Sumitomo» [11] введена в эксплуатацию крупнейшая в мире установка частичного брикетирования шихты мощным прессом Сумикол. Установка представляла собой модернизированный вариант первоначальной установки завода и оснащена высокопроизводительным оборудованием для улавливания вредных выбросов. Установка полностью автоматизирована, режимы работы устанавливаются в зависимости от качества и количества поступления связующего. Применяются прессы производительностью 90-120 т/ч, которые позволяют варьировать в широком диапазоне производительность установки.

В Румынии разработан метод получения металлургического кокса из неспекающихся углей путем предварительной термообработки шихты, ее брикетирования со связующими и последующего коксования брикетов. Полупромышленные испытания позволили рекомендовать следующий состав шихты: 50 % неспекающегося угля, 20 % газового угля, 18 % полукокса и 12 % каменноугольного пека. При этом угли должны быть измельчены до класса 0,2 мм, а полукокс до класса менее 1 мм. Шихта прессуется под давлением 250-260 кПа. Полученные брикеты обладают характеристиками, приведенными в таблице 1.1.3: [12].

Таблица 1.1.3 – Технические характеристики брикетов

Характеристика	% мас.
Влажность	2 - 12
Зольность	14 - 15,2
Выход летучих веществ	5 – 13,0
Сернистость	2 – 2,75
Пористость	39 – 45

В настоящее время исследуется возможность замены каменноугольного пека нефтебитумом или коксовым пеком.

В работах [13,14] предложены ряд новых технологий - частичное брикетирование, термоподготовка и тромбование шихты, обеспечивающих увеличение прочности кокса одновременно с введением в шихту до 20 % недефицитных слабоспекающихся углей. Утверждается, что наиболее осуществимой на действующих коксохимических предприятиях является технология частичного брикетирования, которая заключается в брикетировании части шихты (около 30 %) со связующими веществами. Брикетируются либо доля шихты, либо только слабоспекающаяся часть. Полученные брикеты добавляются к основной массе шихты и смесь измельченного угля и брикетов коксуется в камерных печах слоевого коксования. Брикетированием части шихты со связующим обеспечивается увеличение начальной плотности загрузки и высокая плотность контактов между зернами, что позволяет обеспечить хорошее спекание угольных шихт с участием 20-25 % слабоспекающихся недефицитных углей. Хорошее спекание гарантирует высокое качество кокса. В работе рассматривается способ брикетирования коксовой мелочи с нефтесвязующими веществами с последующим измельчением коксобрикетов совместно с угольной шихтой и коксованием в камерных печах на коксохимических предприятиях. Основные преимущества частичного брикетирования шихты,

по сравнению с другими методами подготовки отощенных шихт к коксованию, состоят в том, что данный способ легко вписывается в технологическую схему коксохимических предприятий, предполагает использовать существующий печной фонд и надежность в эксплуатации.

Интерес представляет технология производства брикетов [15], предложенная польскими учеными, состоящая из ряда основных стадий:

а) измельчение среднетемпературного кокса до класса <3 мм и смешение его со связующим;

б) брикетирование шихты в вальцевых прессах под давлением 250-280 кПа термическая обработка брикетов.

Преимущества технологии заключались в том, что в качестве сырья использовался любой уголь, независимо от его коксуемости; технологическая схема была довольно проста; технологический цикл осуществлялся за несколько часов; получался большой выход коксобрикетов постоянного качества с высокой механической прочностью. В качестве связующего компонента можно выбрать нефтебитумы любого происхождения. Рациональное время термообработки 2-4 часа при температурном режиме около 250 °С.

1.2. Брикетирование как перспективный метод окускования на современном этапе развития промышленности

Брикетирование в черной металлургии — это наиболее ранний способ окускования, который широко применялся для этой цели во второй половине 19 столетия. В начале 20 столетия брикетирование в металлургии было вытеснено агломерацией по причинам:

- неэкономичность брикетирования при помощи маломощных прессов с низкой производительностью, в то время как в агломерации были созданы агломашины с производительностью 2000 т и более агломерата в сутки;
- возможность при агломерации удалять вредные примеси (S, As, Zn, и др);
- получать агломерат в офлюсованном виде.

В настоящее время производство брикетов для металлургических целей в России фактически не получило развития в производственных масштабах по тем же причинам, хотя с точки зрения технологии и экономики производства оно имеет ряд преимуществ:

- брикеты имеют одинаковую правильную форму и массу, в объеме содержат больше металла, обладают более высокой прочностью и транспортабельностью;
- обладают высокой насыпной плотностью;
- количество оборотного продукта на агломерационной фабрике составляет около 20-30 %, а иногда и выше от общего потока шихты, в то время как на брикетной фабрике - не более 2 %;
- весь кислород, находящийся в руде, в брикете остается активным, в агломерате он находится в связанном состоянии (в виде силикатов), что менее предпочтительно для доменного производства;
- экологическая безопасность брикетов (безотходность, отсутствие высоких температур при изготовлении, бездымность);
- возможность применения в брикете в различном соотношении углеродосодержащего вещества для активизации процессов в металлургической печи (карбюризатор, восстановитель, энергоноситель);
- возможность использования всех видов тонкодисперсных железифлюсолигирууглеродосодержащих отходов металлургического производства.

Работы по брикетированию в металлургии для подготовки неметаллической шихты проводятся и сегодня. Особенно полно брикетирование как метод окускования отвечает требованиям утилизации мелких отходов металлургических заводов (сравнительно небольшое воспроизводство, непостоянство физико-химических свойств и пр.). Предприятиями Франции ежегодно перерабатывается в брикеты до 5 млн. т. железосодержащих шламов и пыли. В черной металлургии США и стран Западной Европы наряду с железосодержащими материалами брикетируются другие мелкие отходы: известковая пыль, отходы ферросплавного

производства, некондиционная мелочь плавикового шпата и прочие материалы. На их основе готовят шихтовые брикеты и флюсы для металлургии.

К основным причинам редкого использования брикетирования в отечественной практике следует отнести сегодня следующие:

- неправильный выбор места и объема утилизации отходов;
- упрощенный (не комплексный) подход к решению проблемы;
- отсутствие эффективных технологий брикетирования.

Понятны пути решения этих трех проблем:

- максимальное приближение установок изготовления брикетов к техногенным месторождениям и, соответственно, предприятиям и потребителям;
- создание принципиально новой композиционной шихты;
- использование резерва имеющегося прессовального оборудования для производства строительных изделий и создание упрощенных вибропрессовальных линий для производства металлургического брикета.

1.3. Технологии брикетирования

Известны три способа окускования пыли:

Агломерация - образование спеканием относительно крупных пористых кусков из мелкой руды или пылевидных материалов. При агломерации легкоплавкая часть материала, затвердевая, скрепляет между собой твердые частицы.

Грануляция — это процесс переработки материала в куски геометрически правильной, единообразной формы и одинаковой массы, в так называемые гранулы.

Брикетирование – процесс получения кусков (брикетов) с добавкой и без добавки связующих веществ с последующим прессованием смеси в брикеты нужного размера и формы [16,17].

Согласно анализу литературного обзора, оптимальным для утилизации коксовой пыли является технология брикетирования [18-20].

Основные аспекты и тенденции процесса окускования коксовой пыли следует рассматривать со следующих точек зрения:

- а) сокращение выбросов вредных веществ при сжигании брикетов из коксовой пыли;
- б) снижение экологической нагрузки на окружающую среду;
- в) технологии производства.

Особо следует отметить получение брикетов из твердых отходов получения кокса [21,22], т. е. технологии и производства, связанные с утилизацией отходов. Перспективность сырья для производства полноценного бытового топлива методом брикетирования оценивается, прежде всего, по показателям качества (теплота сгорания, зольность, гранулометрический состав и др.) и минеральному составу. Не менее важной является экологическая оценка качества сырья и продуктов его сжигания. Только всестороннее качественное изучение составляющих брикета (шихты, связующего) позволит выявить эффективность их переработки в том или ином направлении [23].

1.4. Брикетирование углеродсодержащих веществ

Брикетирование углей является одним из способов переработки угольной мелочи, угольных шламов в кусковое топливо, эффективно используемое как бытовое топливо и для энергетических целей. В результате брикетирования повышаются качественные и теплотехнические показатели топлива, увеличиваются его калорийность и полнота сгорания, уменьшаются потери топлива и затраты на его транспортировку.

Брикетирование дает возможность использовать местные виды топлива. Брикетирование углей основано на свойствах рыхлых сыпучих материалов уплотняться и упрочняться под действием давления. Возникающие при этом силы сцепления между сближаемыми частицами обуславливают образование прочного куска – брикета.

Также к процессу брикетирования следует отнести процесс термобрикетирования. Термобрикетирование включает в себя: производство брикетов, полученных горячим прессованием при температуре термической деструкции углей с высоким выходом летучих веществ; производство брикетов со связующим из мелких

фракций угля с низким выходом летучих веществ, антрацитов, полукокса и кокса; производство брикетов со связующим из углей с высоким выходом летучих веществ с дальнейшей их термической обработкой с целью снижения дымности и повышения теплоты сгорания топлива.

1.4.1. Составляющие компоненты шихты для брикетирования

В качестве компонентов брикетируемой шихты могут выступать: уголь, кокс, отходы угледобывающих предприятий, углеобогачительных фабрик, коксохимических производств, а также горючие сланцы, древесные опилки, торф и другие материалы.

Угольная мелочь (пыль). Данный продукт является предметом особого внимания природоохранных и экологических служб России. Образуясь в процессе добычи, угольная мелочь стала составляющей товарного угля, расширившего свои фракционные границы от 50 мм до 0 мм. Отгрузка подобного продукта с добывающих и обогащающих предприятий не составляет особого труда, а вот переработка его на перевалочных пунктах (в речных и морских портах, прирельсовых складах, площадках региональных топливных складов и пр.) изымает фракцию 0-3 мм из топливного оборота и превращает ее в продукт ветрового и техногенного переноса, формируя современные поверхностные угольные залежи, интенсивно подвергающиеся комплексному окислению и вдобавок разрушают механизмы дорогостоящих машин. Наиболее рациональным решением проблемы является отсечение угольной мелочи фракции 0-3 мм от угольного потока на стадии перегрузки железнодорожного транспорта на портово-терминальные поля. На этой стадии можно утилизировать и самую тонкую летучую фракцию, создающую взрывоопасные смеси с воздухом.

Существуют два способа брикетирования углей: без связующих веществ при повышенном давлении прессования (свыше 800 кПа) и с добавкой связующего вещества при малых давлениях прессования (150-250 кПа). По первому способу

брикетируются мягкие бурые угли и торф, по второму способу – мелочь каменных и твердых бурых углей, антрацитовый штыб и коксовая мелочь [4].

Технологическая схема производства брикетов со связующими веществами значительно отличается от технологической схемы брикетирования бурых углей и зависит от типа применяемой связующей добавки.

Наибольшее распространение получило производство брикетов из молодых (землистых) бурых углей и торфа. Такие виды топлива, как правило, залегают мощными пластами близко к поверхности и добываются дешевым открытым способом с применением высокопроизводительных многоковшовых и роторных экскаваторов. При невысокой стоимости добычи таких полезных ископаемых переработка их в брикеты является выгодным производством.

Угольные брикеты должны иметь необходимую прочность и выдерживать механические нагрузки. Брикеты, которые применяются как энергетическое топливо после изготовления транспортируются или продолжительное время хранятся на топливных складах, кроме механической прочности, должны обладать ещё определенной влагоустойчивостью и не изменять свои качественные характеристики под влиянием атмосферных условий. На влагоустойчивость брикетов влияют минеральные включения. Так, плохая влагоустойчивость присуща брикетам из углей, содержащих глину и гуматы кальция, которые набухают при соприкосновении с водой. Кроме механической прочности и влагоустойчивости, угольные брикеты должны обладать термической устойчивостью, т. е. сохранять необходимую прочность и кусковую форму в топке при горении. Брикеты, изготавливаемые со связующим веществом, не должны слипаться в вагоне и при длительном хранении в штабеле под открытым небом [24].

Технологическая схема производства брикетов складывается из ряда последовательных операций: прием угля на фабрике, подготовка его к сушке, сушка, приготовление шихты, прессование, охлаждение и погрузка брикетов.

При брикетировании мягких бурых углей принимаются крупность угля 0-5 мм, влажность 18-19 % масс., температура около 40 °С и частота вращения штемпельных прессов 80-100 об/мин.

При брикетировании твердых бурых углей крупность угля уменьшается до 3 мм, влажность до 9 % масс. и прессование производится без охлаждения при температуре 70-80 °С при частоте вращения штемпельного пресса 65-75 об/мин [3-8,11-16].

При производстве брикетов для получения металлургического кокса уголь подсушивается до влажности 12 % масс.. На прессование направляется уголь крупностью 0-1 мм влажностью менее 12 % масс.

Коксовая пыль (мелочь) – на коксохимических предприятиях образуется практически на всех стадиях производства кокса (сортировке, сухого тушения кокса, перегрузках кокса и пр.). Коксовая пыль не находит применения в связи со сложностью транспортировки. Как правило её добавляют в шихту коксования в количестве 1 % масс. В свою очередь это уменьшает объем полезной загрузки угольной шихты. Также коксовая пыль перерабатывается путем применения различных методов уплотнения, либо фасуется, но данная технология обычно не предусмотрена заводом изначально. Коксовая пыль мало пригодна к прямому использованию из-за высокой зольности и тонкодисперсного состояния. Проблема утилизации коксовой пыли очень актуальна и требует разработки новых технологических решений.

1.4.2. Связующее вещество. Требования, предъявляемые к связующему веществу

Выбор вида связующего для брикетирования определяется, прежде всего, его доступностью, экономической целесообразностью, отсутствием возможного отрицательного влияния на технологический процесс и наличием вредных примесей, способность ухудшить качество конечного продукта. Связующие вещества могут быть органического и неорганического происхождения.

Образование брикета со связующим происходит в результате сцепления частиц топлива связующим веществом. Процесс брикетирования состоит из трех стадий:

1. Адсорбция связующего вещества брикетируемым материалом и образования на поверхности частиц тонкой пленки связующего.
2. Прессование шихты.
3. Затвердевание брикета при охлаждении.

Прочность брикета [25] зависит от силы сцепления пленки связующего вещества после затвердевания с поверхностью материала (силы адгезии или прилипания) и прочности самой пленки (силы когезии).

Прочность сцепления частиц зависит от свойств связующего и брикетируемого материала, его крупности, ситового состава, влажности, давления прессования, количества связующего и равномерности распределения его в массе шихты. С уменьшением крупности частиц прочность сцепления их в брикете возрастает.

При избытке в угле влаги затрудняется прилипание связующего вещества к поверхности частиц и прочность брикетов снижается. При очень сухом угле смачиваемость поверхности частиц ухудшается и его расход увеличивается. Оптимальная влажность, соответствующая наименьшему расходу связующего, определяется опытным путем. Для каменноугольной мелочи она равна 2-4 % и значительно повышается для бурых углей (до 20 %) в зависимости от их пористости.

Связующее вещество для брикетирования углей должно удовлетворять следующим требованиям [26-33]:

1. Обладать хорошей связующей способностью и придавать брикетам достаточную прочность при его небольшом расходе.
2. Иметь хорошие спекающие свойства и придавать брикетам необходимую термическую устойчивость при горении.
3. Быть устойчивым по отношению к влаге.
4. Быстро затвердевать и придавать брикетам устойчивость в летнее время года.

5. Быть безвредным как при производстве брикетов, так и при их употреблении.
6. Быть недорогим и не усложнять процесс брикетирования.
7. Не увеличивать содержание балласта в топливе и не понижать его теплоту сгорания, быть недефицитным и находиться в достаточном количестве.
8. Не разрушать структуру субстрата в готовом брикете.
9. Обладать высокой прочностью, но быть не жестче склеиваемого материала. В противном случае внешняя нагрузка может привести к разрушению соединения из-за неравномерной концентрации напряжений.
10. Не допускать возникновения в отвердевшем связующем высоких внутренних напряжений, способных к разрушению клеевого соединения.
11. Обеспечивать полную теплоустойчивость брикетов при повышенных летних и низких зимних температурах.
12. Обладать низкой температурой воспламенения.
13. Отличаться стойкостью при хранении, хорошо транспортироваться.

1.4.2.1. Связующее вещество органического происхождения

Распространенными связующими органического происхождения являются высокомолекулярные соединения, полученные при химической переработке нефти, угля, сланцев, и других природных полимеров с молекулярной массой тысяча и более. В химическом отношении связующие вещества представляют собой гетероорганические высокомолекулярные соединения. Они имеют сложный состав и структуру, образованные из углеводородов и их неметаллических производных [34-57]. В зависимости от температуры и механических воздействий они могут находиться в трех агрегатных состояниях: стеклообразном, высокоэластичном и текучем.

Стеклообразное состояние характеризуется способностью к значительным деформациям. Оно проявляется в макромолекулах, у которых преобладают подвижные звенья цепи. Основные константы стеклообразного состояния – температура размягчения, пенетрация и растяжимость.

Высокоэластичное состояние связующего играет важную роль в формировании целостной структуры брикетов и гранул. В этом состоянии связующие вещества обладают способностью к значительным обратным деформациям.

Текучее состояние характеризуется необратимыми деформациями, приводящими к истинному течению. Связующее вещество в этом состоянии – жидкость. Оценку текучего состояния делают по температуре предельно разрушенной структуры и текучести.

Ниже представлены характеристики связующих веществ, по которым осуществляется оценка их свойств.

Температура размягчения – это минимальный интервал, при котором связующие вещество ещё остаются агрегативно твердыми, но в фазовом состоянии появляется определенная аморфность. По этому параметру устанавливают режим прессования.

Пенетрация – это величина, характеризующая твердость связующих веществ. Она определяется при заданной температуре (как правило, 25 °С) по степени проникновения в связующее стандартной иглы. Единица пенетрации равна 0,1 мм.

Растяжимость – это способность связующих вытягиваться в нити при определенных температурах (как правило, 25 °С). Единица растяжимости – см. Растяжимость косвенно характеризует клеящую способность связующих веществ.

Температура плавления – это температура каплевыделения у связующих веществ в стандартных условиях. Она характеризует максимальный уровень высокоэластичного состояния.

Температура вспышки – это температура, при которой происходит вспышка выделяющихся газов и паров в смеси с воздухом при поднесении пламени определенной длины. При этом связующее вещество не должно воспламеняться и гореть.

Текучесть – способность связующих веществ течь под действием собственной массы при температуре, превышающей температуру плавления.

Температура предельно разрушенной структуры – это температура, при которой связующие вещества переходят в истинно текучее состояние, т.е. становятся

ньютоновскими жидкостями. При этой температуре достигается наиболее эффективное распыление связующих веществ и последующее их растекание по твердой поверхности. Длительное пребывание связующих веществ при такой температуре ухудшает их клеящую способность [58, 59].

Каменноугольный пек [60-62] – это твердый, хрупкий продукт черного цвета с раковистым изломом. Он относится к тяжелым остаткам перегонки каменноугольной смолы коксования, полученным при температуре 360-380 °С. В химическом отношении это сложная структурированная гетерогенная система. Она состоит из находящихся во взаимосвязи высококонденсированных и гетероциклических соединений и продуктов их уплотнения. Наиболее важной составляющей пека является бета-фракция. К ней относятся химические соединения, характеризующиеся наличием ароматического углерода, упорядоченного в слои. Асфальтены пека состоят из смеси ненасыщенных полициклических соединений, содержащих наряду с углеродом и водородом – кислород. Асфальтены являются носителем основной массы полярных соединений. Структура каменноугольного пека во многом определяется присутствием в нем обособленных высоко конденсированных углеводородистых соединений типа карбенов и карбоидов. Пронизывая всю дисперсную среду, эти компоненты выступают в качестве активных зародышеобразователей. Вокруг них концентрируется наиболее высокомолекулярная часть макромолекул – коагуляционный процесс.

Каменноугольный пек обладает высокой спекаемостью. Брикеты, приготовленные на пеке, отличаются высокой термоустойчивостью. Процесс коксообразования у этого связующего близок к механизму спекания нефтесвязующих [63].

Токсичность каменноугольного пека ограничивает его область применения. Снижение вредного действия пека достигается термической обработкой брикетов.

Масла – это высокомолекулярные углеводороды различных классов молекулярным весом 450-600. Они придают битумам подвижность, текучесть и понижают их твердость. При окислении битумов часть масел переходит в смолы, и твердость

битума возрастает. В битумах, применяемых для брикетирования углей, содержание масел должно быть более 40% [64].

Смолы – полужидкие и текучие высокомолекулярные вещества молекулярной массы выше 500, хорошо растворимые во всех нефтяных углеводородах, нефтяных маслах и бензине. Они образуют с ними истинные растворы. Смолы придают битуму пластичность и растяжимость, являются носителем эластичных свойств. При окислении смолы переходят в асфальтены. Смолы полимеризуются в асфальтены при нагревании в отсутствии воздуха [65].

Асфальтены – это наиболее сложная и тяжелая часть битума. В чистом виде представляют собой неплавкий порошок черно-бурого или черного цвета плотностью более 1 г/см^3 с молекулярным весом от 1600 до 6000. Асфальтены нерастворимы в петролейном эфире, но легко растворимы в бензоле и его гомологах, сероуглероде и хлороформе. Содержание асфальтенов в битуме зависит от качества нефти [65].

Кроме вышеперечисленных компонентов в органических связующих веществах в том или ином количестве могут присутствовать соединения карбонов и карбоидов, а также свободные кислоты. Карбоны и карбоиды нарушают у связующих веществ однородность, но повышают спекаемость. Кислоты способствуют усилению поверхностной активности адгезивов.

В структурно-химическом отношении органические высокомолекулярные соединения занимают среднее положение между аморфными и аморфно-кристаллическими соединениями. Степень аморфности структуры связующих определяется отношением асфальтенов к мальтенам, ароматичностью системы и наличием карбонов и карбоидов. Незначительное содержание асфальтенов предполагает высокую аморфность. Наличие большого количества карбоидов придает связующим кристалличность.

Коагуляционная структура связующих веществ рассматривается как структурно-пространственная сетка, образованная твердыми асфальтенами, соприкасающимися лишь в отдельных точках через прослойки мальтеновой среды.

Для направленного регулирования технологических свойств связующих используют структурно-химическую модификацию. Она способствует улучшению адгезионной активности, механической и термической устойчивости адгезивов. Модификация связующих веществ осуществляется добавкой в них различных поверхностно-активных веществ и наполнителей. Эти вещества изменяют основные физико-химические и структурно-реологические свойства связующих веществ в заранее заданном направлении [65].

1.4.2.2. Прочие связующие углепереработки.

Гуматы – соли гуминовых кислот, являются продуктом извлечения из низкометаморфизованных и окисленных углей и торфа. Как связующие хорошо зарекомендовали себя гуматы натрия и аммония.

Гуминовые кислоты по своей структуре относятся к коллоидным веществам с большим содержанием функциональных групп. Одна из наиболее значительных составляющих – фенольные структуры (50-60%). В этих кислотах велика доля углерода, сосредоточенного в основном в ароматических фрагментах (20-26%), а также бензолполикарбоновых кислот (до 30%). Молекулярная масса гуминовых кислот колеблется от десятков до сотен тысяч, подтверждая их высокомолекулярную основу.

Брикеты, полученные на гуматах, отличаются хорошей влагостойкостью и термоустойчивостью, имеют высокую механическую прочность [66, 67].

Сланцевые битумы – это остаточный продукт комплексной переработки смолы, получаемой при газификации горючих сланцев. Сланцевая смола, пройдя вакуумную отгонку, образует различные продукты фракционирования. При температуре свыше 325 °С образуются сланцевые мазуты и тяжелый остаток – битумы. Полученные битумы обладают свойствами, близкими к нефтяным битумам и каменноугольным пекам. Эти связующие отличаются высокой клеящей способностью, твердостью и гидрофобностью. Плотность сланцевых битумов составляет 1090-1200 кг/м³, пенетрация при 25 °С равна 1-2 мм, температура размягчения 70-75 °С, теплота сгорания 36700 кДж/кг. Брикеты, полученные на сланцевых

битумах, отличаются повышенной прочностью, водо- и термоустойчивостью. Хорошими связующими свойствами обладают сланцевые пиробитумы. Они являются тяжелым продуктом термической переработки при температуре 340-380 °С обогащенных горючих сланцев [68]. Имеются свидетельства [69-71] об использовании битума в качестве связующего при производстве брикетов для получения металлического кремния. В основном битум как связующее получил распространение при брикетировании топливных и руднотопливных шихт [72, 73].

Смола полукоксования (первичная смола, деготь) является основным продуктом термического разложения угля без доступа воздуха при температурах, не превышающих 550 °С. В химическом отношении она представляет собой сложную смесь органических высокомолекулярных соединений.

Основные группы, входящие в состав смол, следующие. Вещества кислого характера – карбоновые кислоты и фенолы. Вещества основного характера – органические основания. Нейтральные вещества разделяются на масла, смолы и асфальтены. Последние представлены различными ароматическими полициклическими соединениями, содержащими кислород, азот и серу [74].

Смолы полукоксования нашли применение как связующие вещества при брикетировании коксовой шихты. Полученные брикеты смешиваются с основной массой коксовой шихты (примерно 70-75%) и направляются для коксования. Для изготовления угольных и рудных брикетов, идущих для сжигания и плавки, смола полукоксования малоэффективна. В этом случае ее рекомендуется подвергнуть термической переработке, используя в качестве связующего вещества тяжелую фракцию. Это связующее имеет плотность 1070-1100 кг/м³, температуру размягчения 50-55 °С. В нем содержатся карбоны и карбоиды (до 8%), асфальтены (до 17%) и мальтены (до 75%). Для повышения термоустойчивости тяжелую фракцию обрабатывают соляной кислотой.

Фусы полукоксования – это отходы углехимического производства при полукоксовании. Они представлены на 50% смолами тяжелых фракций и твердых углеродистых включений. Образуются фусы при конденсации парогазовых

продуктов в предварительных холодильниках полукоксования углей. Их химический состав определяется смесью смол и углеродистых продуктов. Это соотношение зависит от температуры парогазовой смеси на выходе из предварительных холодильников печей полукоксования. Фусы отличаются низкой температурой размягчения. Легко окисляются, этому способствует наличие у них большого количества полукоксовой пыли с развитой пористой поверхностью [75].

Для повышения адгезионной способности фусы дополнительно термически перерабатывают или окисляют кислородом воздуха. Снижается содержание легких фракций. Повышается доля непредельных углеводородов и асфальтенов. Выделяются твердые остатки. Фусы приобретают повышенную вязкость и температуру размягчения. Наилучшие результаты окисления фусов достигнуты при температуре 225-240 °С, времени и скорости продувки воздуха соответственно 2 ч и 1,5 л/мин.

Каменноугольные фусы – представляют собой очень густую вязкую массу черного цвета. В них содержится большое количество мельчайших угольных зерен, вынесенных газом из коксовых камер. Температура размягчения по КиШ 60-65 °С. Температура плавления 90-95 °С. Содержание свободного углерода и летучих веществ – 35 и 63%. Зольность фусов не превышает 3%. В целом каменноугольные фусы обладают более низкой связующей способностью, чем фусы полукоксования. Их расход при брикетировании составляет около 15% (фусы полукоксования – 11%, каменноугольный пек – 7-9%) [76].

Смеси различных органических веществ обладают хорошими связующими свойствами [77]. Такое связующие, к тому же еще и бездымное можно получить из смеси нефте- и углехимических отходов с отходами полистирола. Смесь обрабатывается от 3 до 4 часов при температуре 300-400 °С и давлении 0,5-1,5 МПа. Из полученной массы отгоняют фракцию с температурой кипения менее 420 °С и разбавляют масляной фракцией. Получается компаунд – связующее с температурой размягчения 70-80 °С. Смешением дорожного битума с эпоксидной смолой и

небольшим количеством полиаминов можно получить качественное связующее с высокой прочностью на разрыв и хорошими водоотталкивающими свойствами.

Переработка битума при температуре 160 °С в течение нескольких часов с отходами производства каучука и тяжелыми фракциями ароматических углеводородов нефти позволяет получить высококачественное брикетное связующее. Иногда вместо ароматических углеводородов добавляют в смесь аминоксодержащих соединений. В качестве компаундсмеси применяют различные фракции каменноугольной смолы в композиции с дивинилстиролом, синтетическим латексом, твердыми остатками нефтепереработки, отходами резино - технического производства.

Широкую известность получили связующие на основе нитрохлопка и ацетата целлюлозы, смеси сульфитного щелока и крахмала, тяжелого остатка переработки масел, смеси поливиниловой смолы с полиуретаном, продукта взаимодействия галогенгидрида с полиамидамином.

1.4.2.3. Неорганические связующие.

Связующее неорганического происхождения, вступают с брикетируемым полезным ископаемым в химическую реакцию. Интенсивность образования прочного брикета зависит от скорости и полноты химических реакций, а также давления прессования. В качестве минеральных (неорганических) связующих наибольшее распространение получили известь, жидкое стекло, цементы, чугунная стружка, глины, гипс и др. [78-90].

Известь. Является одним из наиболее распространенных минеральных связующих. Главным достоинством использования извести в качестве связующего, отмечаемым во многих исследованиях [91-94], является увеличение стойкости брикетов к воздействию осадков и влажного атмосферного воздуха. Она состоит преимущественно из оксида кальция и магния, что позволяет одновременно использовать ее в качестве флюса при металлургической переработке брикетов [60].

Растворимое стекло представляет собой стекловидный прозрачный сплав с цветовыми оттенками от голубого до желтого, состоящий из смеси щелочных силикатов переменного состава. Водные растворы стекла известны под названием

жидкое стекло. Для брикетирования нашло применение натриевое растворимое стекло $\text{Na}_2\text{O} \times n\text{SiO}_2$, получаемое обжигом смеси кварцевого песка с содой или сульфатом натрия при температуре 1300-1400 °С. Растворимое стекло применяется для брикетирования угольной и колошниковой пыли, хромовых [95-98], сурмянистых [99], флюоритовых [13,15], марганцевых [100] концентратов; железорудных материалов [101-104]; кварцитов [105-108]. Расход этого связующего колеблется от 5 до 10% [109].

Цементы. Для брикетирования руд применяют в качестве связующих различные цементы: гипсовый, бокситовый, рудный и др.

Бокситовый цемент – связующее, которое получают из известняков боксита при содержании кремнезема около 8%. Этот цемент содержит в своем составе глинозем. Последний, выступая как флюсы в металлургическом переделе, позволяет использовать шлаки в цементной промышленности. Бокситовый цемент отличается высокой стоимостью. Брикеты, полученные на бокситном цементе, наиболее полно удовлетворяют металлургическому производству [16], [110-113].

Рудный цемент содержит оксид железа. Его получают с участием железной руды или глинистых колчеданных огарков. В рудном цементе содержатся, в % мас.: чистое железо и его оксид 35-50, оксид кальция 40-45, кремнезем 5-10. Продукция на основе этого связующего вещества отличается высокой механической прочностью, водоустойчивостью и кислотоупорностью.

Шлакопортландцемент – связующее, которое получают при совместном измельчении портландцементного клинкера и гранулированных шлаков. В шихте содержание шлаков не должно превышать 60%. Обычно в измельчаемую смесь добавляют от 5 до 50% мас. веществ, повышающих адгезионную способность связующего (гипс, известь, сульфаты, гидроксиды щелочных металлов). По своим техническим характеристикам шлакопортландцементы близки к портландцементу. Им присуща высокая термостойкость. Плотность связующего находится в пределах 2800-3000 кг/м³.

Расход цементных связующих для брикетирования колеблется от 3 до 20% масс. Наименьшие расходы связующих требуются при брикетировании на портландцементе и бокситовом цементе. Железистый цемент расходуется в количествах до 20% мас. Цементы в качестве связующих могут использоваться для брикетирования угольной мелочи с расходом 5% масс. Угольные брикеты на цементной связке отличаются высокой механической прочностью, термической устойчивостью и хорошей бездымностью [109-115].

Каустический магнезит и доломит. Каустический магнезит MgO представляет собой продукт обжига при температурах 650-850 °С природного магнезита $MgCO_3$, содержащего его более 43% мас.

Цементирующие свойства усиливаются с увеличением толщины измельчения обожженного продукта. Химический состав каустического магнезита, % мас.: MgO не менее 83; CaO 2,5-4,5; $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ до 2,5. Это связующее химически нейтральное. Свойствами близкими к каустическому магнезиту обладает пылевая фракция металлургического магнезита, который получается в результате обжига $MgCO_3$ при температурах 1500-1700 °С.

Каустический магнезит может быть использован в качестве связующего при брикетировании руд черных и цветных металлов. Его расход колеблется в зависимости от вида сырья и усилий прессования и составляет 2-5% мас. Брикеты, полученные с их применением, отличаются высокой механической прочностью и водостойкостью.

Каустический доломит – продукт, получаемый обжигом доломита при температуре 700 °С. Плотность каустического доломита, составляет 2800-2850 кг/м³. Вяжущая способность у этого материала ниже, чем у каустического магнезита. Цементация идет медленнее. Это вызывает повышенные расходы связующего при брикетировании. Каустический доломит гигроскопичен. Его следует хранить в закрытых емкостях [109-115].

Гипсовые связующие. Гипс в сыром виде и обожженный (алебастр) применяется в основном для брикетирования в цветной металлургии. Для окускования

железных руд гипсовые связующие непригодны, так как повышают содержание серы в металле. Расход гипсовых связующих не превышает 10%. [110-115].

Глины. Наибольшее распространение из глин в качестве связующего получил бетонит [116-120]. По своим коллоидным свойствам это связующее способно к значительному расширению кристаллической решетки и изменению молекулярной структуры. Набухаемость бетонита велика, он способен при увлажнении увеличиваться в объеме до 30 раз. Для приготовления бетонитового связующего глину сушат до влажности 5-8% и измельчают до крупности менее 0,1 мм.

Для улучшения свойств бетонита связующего его модифицируют различными добавками (натриевые соли, соли алюминия) Расход бетонита при брикетировании железорудных концентратов не выше 1%, никелевых – до 10%. В брикетную смесь с бетонитом добавляют до 7-12% воды [109-115].

Мочевина (карбамид) — химическое соединение, диамид угольной кислоты. Белые кристаллы, растворимые в полярных растворителях (воде, этаноле, жидком аммиаке). Мочевина открыта Руэлем в 1773 г. и идентифицирована Праутом в 1818 г. Особое значение мочеvine в истории органической химии придал факт её синтеза из неорганических веществ Вёлером в 1828 г. Это превращение является первым синтезом органического соединения из неорганического. Бесцветные кристаллы без запаха, кристаллическая решетка тетрагональная ($a = 0,566$ нм, $b = 0,4712$ нм, $c = 2$); претерпевает полиморфные превращения. Плотность: $1,335$ г/см³ Температура плавления: $131-135^{\circ}\text{C}$. Мочевина хорошо растворима в полярных растворителях (вода, жидкие аммиак и сернистый ангидрид), при снижении полярности растворителя растворимость падает, нерастворима в неполярных растворителях (алканы, хлороформ). Реакционная способность мочевины типична для амидов: оба атома азота являются нуклеофилами, то есть мочевина образует соли с сильными кислотами, нитруется с образованием N-нитромочевины, галогенируется с образованием N-галогенпроизводных.

Мочевина образует комплексы включения (клатраты) со многими соединениями, например с перекисью водорода $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, используемое как удобная

и безопасная форма «сухой» перекиси водорода (гидроперит). Способность мочевины образовывать комплексы включения с алканами используется для депарафинизации нефти. Причём мочевины образует комплексы только с н-алканами, ибо разветвлённые углеводородные цепи не могут пройти в цилиндрические каналы кристаллов мочевины. Эти свойства привлекают мочевины как связующего реагента.

Ежегодное производство мочевины в мире составляет примерно 100 миллионов тонн. В промышленности мочевины синтезируется по реакции Базарова из аммиака и углекислого газа:



По этой причине производства мочевины совмещают с аммиачными производствами. Мочевина является крупнотоннажным продуктом, используемым, в основном, как азотное удобрение (содержание азота 46 %) и выпускается, в этом качестве, в устойчивом к слёживанию гранулированном виде [121].

Благодаря физико-химическим свойствам мочевины, целесообразно использование ее в качестве связующего компонента для производства топливных брикетов. Особый интерес представляет некондиционный продукт, образующийся при производстве мочевины, который является отходом производства.

Ранее мочевины в качестве связующего вещества в технологии получения брикетов не использовалась. В данной диссертационной работе впервые предлагается использования мочевины в качестве связующего компонента для брикетирования коксовой пыли.

1.4.2.4. Комбинированные связующие

Комбинированные связующие – это соединения, свойства которых целенаправленно изменены. Комбинированные связующие вещества позволяют использовать материалы, обладающие ограниченными клеящими возможностями. Объединение таких веществ в определенных пропорциях позволяет получить связующие вещество со строго заданными свойствами. Некоторые компоненты комбинированных связующих должны иметь несовпадающие температурные интервалы

размягчения и плавления; легко перемешиваться друг с другом, обладать хорошей сыпучестью или текучестью для обеспечения точного дозирования, соответствовать оптимальным значениям специфического свойства, недостающего остальным компонентам, обеспечивать в совокупности высокие механические и термические свойства брикетов, не вносить вредных примесей в состав брикетной шихты.

Для брикетирования угля могут использоваться комбинированные связующие на основе органических соединений [122], а также с добавками цементирующих неорганических связующих. При смешении каменноугольного пека или нефтяного битума с сульфит-спиртовой бардой или сульфатным щелоком в соотношении 1:5 получают качественные угольные и рудные брикеты. Эти органические связующие можно смешивать с кальцинированной содой, каустическим магнезитом, растворимым стеклом, мергелем и др.

Другой разновидностью комбинированных связующих являются эмульсии и пасты. Эмульсии представляют собой механическую смесь органических связующих в воде, стабилизированную эмульгатором (ПАВ). Использование связующих в эмульгированном состоянии позволяет значительно снизить расход основного (более дорогого) связующего, улучшить его растекание по поверхности брикетируемого материала. Эмульсия значительно эффективней, чем неэмульгированное связующее при брикетировании тонкозернистых веществ. Эмульсия хорошо распыляется, не вызывает сложности в дозировке, хранении и транспортировке. Слоеое распределение эмульсионной пленки позволяет значительно увеличить механическую прочность брикетов.

Наибольшее распространение в технологии брикетирования получили прямые битумные эмульсии. В них дисперсионной средой является вода, а дисперсная среда – связующее. Они отличаются высокой стабильностью и возможностью длительного хранения. Высококачественные прямые битумные эмульсии получают по специальной технологии. В качестве эмульгатора служит сульфит-спиртовая барда, предварительно растворенная в строго определенном объеме воды. В подготовленный реактор-эмульгатор постепенно небольшими порциями добавляют 80-

90 массовых частей жидкого битумного связующего. Температура смеси находится в пределах от 60 до 80 °С. В течение 5-10 минут перемешивания происходит тонкое диспергирование битума и образуется однородная концентрированная стабильная прямая эмульсия. Готовая эмульсия весьма подвижна. Использование битумной эмульсии в качестве связующего вещества позволяет исключить из процесса дорогостоящую сушку и нагрев брикетируемых материалов. Брикеты обладают высокой механической прочностью и термоустойчивостью.

Одно из главных условий получения устойчивой эмульсии связующего – выбор эмульгатора. В качестве эмульгаторов обычно используют катион- или анионоактивные ПАВ соединений типа полимераминов, алкилфенолов или других синтетических материалов [123].

Пасты – это механическая смесь органических связующих нефтяного и угольного происхождения с тонкодисперсными твердыми материалами. Последние в большинстве случаев обладают вяжущими свойствами. Так, например, битумно-глинистые пасты приготавливают путем смешения нагретого до 100 °С бетонита, нефтесвязующего, находящегося при температуре 160-180 °С и кипящей воды. Состав пасты: нефтебитум – 25%, бетонит – 25%, вода – 50%. Аналогично изготавливаются битумно-известковые пасты. Для этого известь смешивают с водой до получения тестообразной массы. Битум, имеющий температуру 160-180 °С, вводят в известь в момент наиболее активного гашения. Смесь перемешивается до получения устойчивой однородной массы – пасты. Состав пасты: битум 25-45%, известь 10-25%, вода. Брикеты, полученные с применением паст-связующих, отличаются высокими технологическими свойствами. Пасту можно применять для брикетирования любых полезных ископаемых [124].

1.5. Прессы, применяемые для брикетирования

В зависимости от шихты, связующего и способа брикетирования, применяются различные виды и конструкции прессов. Области применения различных прессов приведены в таблице 1.5.1. [125-127].

Основными техническими характеристиками прессов брикетирования являются: производительность, удельное давление, потребляемая мощность, вес и параметры готового продукта. Брикетные прессы классифицируют по величине удельного давления прессования, таблице 1.5.2.:

Таблица 1.5.1 – Области применения брикетных прессов

Брикетный пресс	Использование
Вальцовый, Столовый, Ротационный	Брикетирование каменных углей, руд и рудничных концентратов, отходов производства.
Штемпельный	Брикетирование каменных и молодых углей, торфа
Кольцевой	Брикетирование зрелых бурых углей.
Матричный, Гидравлический	Брикетирование каменноугольной мелочи, бурых углей, древесных отходов
Гусеничный	Брикетирование каменных и бурых углей
Экструдерный	Брикетирование каменных углей, древесных отходов, торфа

Таблица 1.5.2 – Классификация прессов брикетирования

Давление прессования	Брикетный пресс
Низкого давления (менее 20 МПа)	Экструдерный
Среднего давления (20-100 МПа)	Вальцовый, столовый, ротационный, гусеничный
Высокого давления (100-150 МПа)	Штемпельный
Сверхвысокого давления (200-500 МПа)	Гидравлический

В своих работах [128-131] Johanson J.R. предложил методику для расчета технических параметров брикет-прессов. Практический интерес представляют работы [132-134], выполненные сотрудниками ИЧМ им. З.И. Некрасова, на основе которых созданы методики расчета валковых брикетных прессов и разработан системный подход к проектированию машин данного типа.

1.6. Гипотезы брикетирования шихт.

Основу структурообразования брикетов составляют самопроизвольные процессы взаимного расположения и взаимосвязи отдельных контактирующих элементов многофазной системы. Агрегирование определяют прилипание и склеивание. Прилипание как начальная ступень процесса склеивания связана с образованием упорядоченной клеевой пленки на поверхности твердого тела – субстрата. Для прилипания характерно жидкое состояние связующего. Затем клей структурируется и приобретает свою максимальную прочность. Результатом такого склеивания непосредственно является брикет. При этом интенсивно протекают процессы межфазного взаимодействия. В научной литературе [3, 4, 135, 136] обсуждается несколько гипотез брикетирования.

Битумная гипотеза. Она объясняет образование брикета склеивающим действием битумов, содержащихся в угле. Битумы представляют собой смесь продуктов превращения смолистой части растений: смол, восков, жирных кислот. Выход битумов у углей низкой стадии метаморфизма может достигать 20%. Угли высокой стадии метаморфизма способны дать выход битума не более 3%. Бурые угли обеспечивают выход битума 6% и, как правило, хорошо брикетируются. При температуре 70-90 °С битумы размягчаются, плавятся, превращаясь в пластическую массу, выполняя при этом роль связующего вещества. Согласно этой гипотезе, содержащаяся в угле вода уменьшает трение между частицами твердой фазы, облегчая их сближение, а помимо этого предохраняет битумы от перегрева и деструкции. Несостоятельность данной гипотезы была доказана экспериментально.

Гуминово-кислотная гипотеза. Объясняет сцепление частиц при брикетировании наличием в угле свободных гуминовых кислот, представляющих собой коллоиды и имеющие сильно выраженный полярный характер. Наибольший выход гуминовых кислот у бурых углей и торфов. С увеличением степени углефикации выход уменьшается. Уголь брикетируется тем лучше, чем больше выход гуминовых кислот. Согласно этой гипотезе молекулы гуминовых кислот способствуют проявлению молекулярных сил сцепления между частицами при их сильном сближении. Серии опытов показали, что гуминовые кислоты не влияют на брикетируемость

углей, поскольку после извлечения гуминовых кислот, брикетируемость углей могла, как улучшиться, так и ухудшиться. Опытным путем подтверждено, что гуминовые кислоты не являются связующим веществом при брикетировании угля и торфа.

Капиллярная гипотеза рассматривает уголь как затвердевшее коллоидное вещество, пронизанное многочисленными капиллярами, заполненными водой. В буром угле количество и размер капилляров больше и содержание влаги соответственно выше, чем у каменных углей. При сушке углей из капилляров вода частично испаряется, вследствие этого происходит усадка и сжатие углей. Часть капилляров при прессовании разрушается, часть сжимается. При сжатии капилляров часть воды из первичных капилляров выжимается и обволакивает угольные частицы тонкой пленкой, заполняя вторичные капилляры в точках контакта частиц друг с другом. Выжатая из капилляров вода выполняет роль смазки, обеспечивает более тесное соприкосновение частиц и проявление между ними молекулярных сил. После снятия давления с брикета вследствие действия упругих сил сжатых капилляров масса угля несколько расширяется, одна часть выжатой воды втягивается обратно в капилляры, другая остается в точках контакта частиц. Частицы прочно связываются друг с другом под действием капиллярных сил.

Коллоидная гипотеза рассматривает факт получения брикета вследствие молекулярных сил сцепления, или сил Ван-дер-Ваальса. Коллоидная гипотеза рассматривает уголь, как вещество, состоящее из твердой и жидкой фаз. Сближаясь, мельчайшие гуминовые частицы образуют силы молекулярного сцепления, которые обусловлены биполярными группами гумусовых веществ. Эти силы имеют электрическую природу (силы побочных валентностей). Силы побочных валентностей различных углей неодинаковы и зависят от особенностей его природы и степени углефикации. Сближение коллоидных частиц под влиянием давления прессования обуславливает прочность брикетов. Чем меньше тело, тем больше отношение его поверхности к массе и тем больше величина сил поверхностного сцепления. Коллоидная гипотеза отрицает влияние на процесс схватывания частиц сил

поверхностного натяжения водяных пленок. Вода играет вспомогательную роль и является лишь смазкой, упрощая движения частиц. При недостатке влаги затрудняется сближение частиц, что сказывается на прочности брикета. При избытке влаги прочность брикетов уменьшается, поскольку расстояние между частицами увеличивается и уменьшается проявление сил взаимодействия между ними. Образование брикетов по коллоидной гипотезе обусловлено коллоидным строением угля, но присутствуют материалы не коллоидного строения, которые хорошо прессуются.

Гипотеза молекулярного прилипания разработана ученым Наумовичем В. М. Причиной соединения частиц считается явление молекулярного прилипания при их тесном соприкосновении под влиянием давления прессования. Силы молекулярного прилипания зависят от природы частиц и размера соприкасающихся поверхностей. На действие этих сил не оказывает влияния находящаяся на поверхности частиц влага. Наиболее прочное соединение частиц в брикете получается в том случае, когда в спрессованном материале отсутствует капиллярная влага. Неактуальность данной гипотезы так же подтверждена опытным путем.

В отличие от механизмов брикетирования угольной пыли, механизм брикетирования коксовой пыли мало изучен. Между двумя этими процессами существуют определенные различия, которые объясняются разными физико-химическими свойствами. Механизм брикетирования коксовой пыли требует научного обоснования, существенной доработки, новых технических и технологических решений.

Выводы по главе:

1. Коксовая пыль является ценным топливным ресурсом, не находящим прямое применение из-за низких исходных характеристик технологических качеств.
2. Не изученным является вопрос получения брикетов из коксовой пыли.

3. Из известных связующих веществ при брикетировании коксовой пыли представляется перспективным использование мочевины из-за низкой стоимости и распространенности.

5. Не изучен механизм образования структуры брикетов из коксовой пыли с применением связующих компонентов.

ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССА УТИЛИЗАЦИИ КОКСОВОЙ ПЫЛИ

Коксовая пыль, как и многие другие виды твердого топлива имеет в своем составе минеральную часть. В случае применения коксовой пыли в качестве топлива или как компонента в составе шихты для коксования, минеральная часть является нежелательной примесью, ухудшающей качественные показатели топлива. В угледобывающей и углеперерабатывающей промышленности существует стадия обогащения угля, которая позволяет извлекать основную часть минеральной составляющей из рядового угля, приводя уголь к кондиционным нормативам по содержанию золы. Полученный продукт на обогатительных фабриках именуется как угольный концентрат. В рамках данной работы подобрана оптимальная методика обогащения коксовой пыли для извлечения зольной части и получения концентрата коксовой пыли.

2.1. Методика обогащения коксовой пыли методом масляной агломерации.

Механизм образования в воде агрегатов из мелких гидрофобных частиц в присутствии диспергированных капелек углеводородного масла может быть следующим. Углеводородные масла закрепляются на поверхности гидрофобных частиц коксовой пыли за счет избирательной смачиваемости с образованием краевого угла больше 90° . В этом случае на частицу кокса, закрепившуюся на границе, вода-масло, согласно уравнению равновесия поверхностных сил, действующих на трехфазной границе, будут действовать силы, направленные внутрь масляной фазы

(рисунок 2.1.1.).



Рисунок 2.1.1 – Схема действия сил на трехфазной границе
масло - угольные частицы - вода

Поэтому мелкие частицы кокса при столкновении с крупными капельками масла затягиваются внутрь капли масла с образованием коксомасляных агрегатов. Следовательно, крупные капли масла являются центрами гранулообразования для мелких частиц. В свою очередь мелкие капли масла налипают на относительно более крупные частицы и при контакте последних через слой масла образуют агрегаты частиц. При этом масляная пленка между частицами способствует быстрому и прочному их слипанию за счет дополнительных сил, возникающих при вогнутом мениске масла и обусловленных дефектом давления в масляной пленке.

Как уже отмечалось, для осуществления процесса масляной агломерации коксовой пыли необходимо интенсивное перемешивание пульпы, чтобы мелкие коксовые частицы могли многократно сталкиваться с каплями масла и между собой, образуя в результате этих столкновений коксомасляные комплексы, которые, постепенно уплотняясь, преобразуются в гранулы. При недостаточной интенсивности перемешивания пульпы скорость движения твердых частиц и капель масла низкая, поэтому запаса кинетической энергии мельчайших частиц не хватает для разрушения гидратной прослойки, препятствующей образованию агрегатов. Частицы и капли при встречном движении обтекают друг друга, что приводит к резкому сокращению количества результативных столкновений.

В зависимости от концентрации углеводородного связующего, образование агрегатов может происходить либо слипанием омасленных коксовых частиц через тонкую пленку связующего, либо избирательным наполнением капелек масла гидрофобными коксовыми частицами [137-138].

Коксомасляные концентраты можно увеличивать до крупных размеров (гранулы сферической формы диаметром 5 и более сантиметров) дополнительно агломерируя их при «сушке» на вибрационном сите и (или) в грануляторе (рисунок 2.1.2.). Данный способ весьма эффективен с целью получения агломератов заданной крупности. Для получения глубоко обогащенных коксовых концентратов коксовая пыль была обогащена на экспериментальной установке, основанной на методе масляной агломерации.

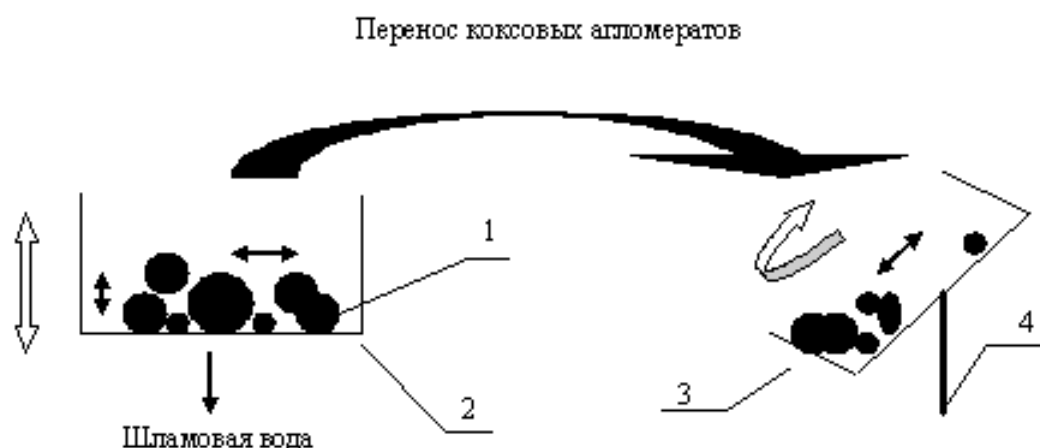


Рисунок 2.1.2 – Способ увеличения размеров коксомасляных гранул:
1 – коксомасляный концентрат; 2 – вибросито; 3 – гранулятор; 4 – вал электродвигателя

Принципиальная схема установки обогащения коксовой пыли методом масляной агломерации представлена на рисунке 2.1.3.

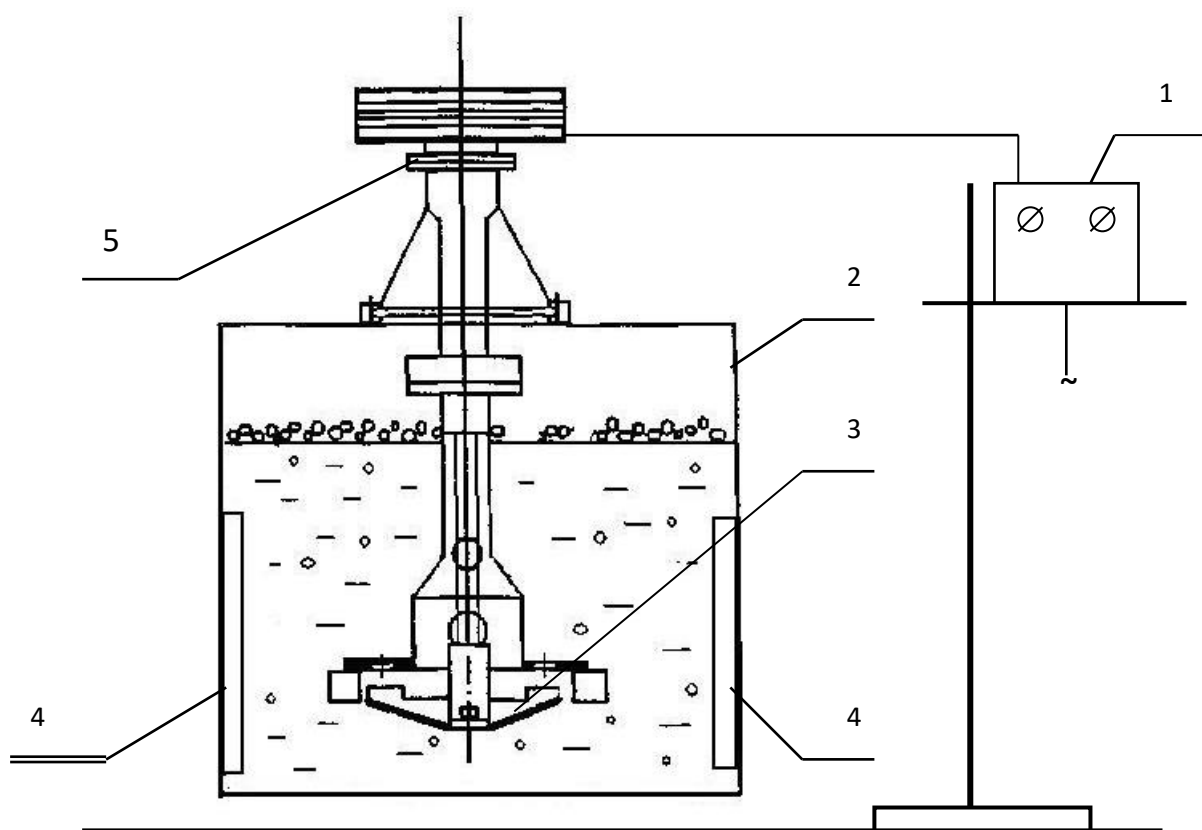


Рисунок 2.1.3 – Принципиальная схема установки обогащения методом масляной агломерации

1 – пульт управления; 2 – емкость; 3 – мешалка; 4 – преграды для разрушения воронок; 5 – двигатель

Принципиальная схема установки обогащения коксовой пыли методом масляной агломерации представляла собой ёмкость квадратного сечения 2, в которую наливалась вода объемом 850 мл, загружалась коксовая пыль массой 200 г. В течение 1–2 мин. происходило интенсивное смешивание коксовой пыли и воды при помощи стандартной мешалки турбинного типа 3, соединенной с двигателем 4. Во избежание образования «воронок», снижающей интенсивность перемешивания, в ёмкости были установлены специальные преграды 5. Затем добавляли отработанное машинное масло в количестве 30 мл и перемешивали еще в течение 5–8 мин. Регулирование интенсивности процесса перемешивания осуществлялось при помощи пульта управления 1.

2.2. Методика брикетирования коксовой пыли со связующим.

Полученный после обогащения концентрат коксовой пыли подвергался сушке горячим воздухом с температурой 200 °С в смесительном устройстве 2

(рисунок 2.2.4). После сушки концентрат передавался в приемный бункер 3, куда также дозировалось разогретое связующее. В качестве связующего использовались: карбамид, вторичные полимеры, битум, парафин. Карбамид, вторполимеры, битум и парафин перед введением в концентрат разогревались: до 130 °С – карбамид, битум и парафин, более 200 °С - вторполимеры. Связующие добавлялись в количестве 2-15% от массы концентрата.

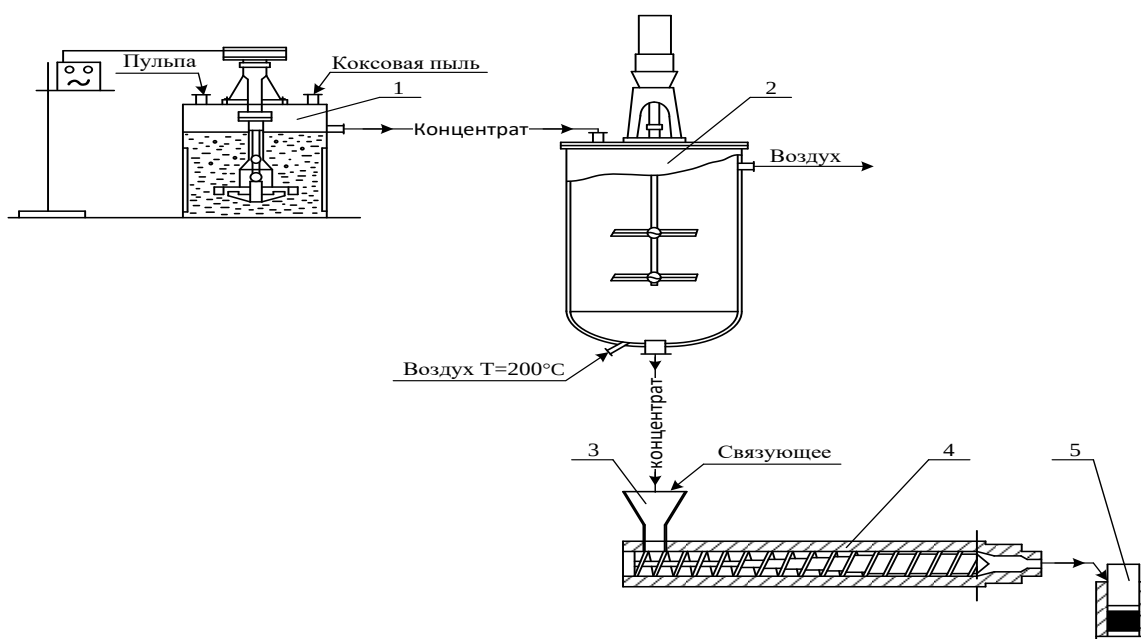


Рисунок 2.2.4 – Лабораторная установка для получения топливных брикетов

1 – установка обогащения; 2 – сушильный аппарат;

3 – приемный бункер; 4 – смесительная машина экструдерного типа; 5 – пресс-форма

Из бункера 3 смесь коксовой пыли и разогретого связующего подавалась в смесительную машину-экструдерного типа 4, где происходила гомогенизация шихты. Готовая шихта подавалась на прессование в специальную пресс-форму 5. Давление прессования составляло 10-15 атм. Брикетирование осуществлялось как чистого концентрата (уже содержит машинное масло – связующее, в количестве приемлемом для брикетирования – не более 5 % масс.), так и концентрата с добавлением связующего. Благодаря процессу обогащения, гранулы концентрата обмаслены, что приводит к их скольжению по поверхности друг друга при начале процесса прессования. Частицы занимают более удобное положение и плотно упаковываются под действием нагрузки, пустоты между поверхностями занимает связующие. Далее, с увеличением нагрузки происходит проникновение частиц друг

друга при этом масло и связующие также проникают вовнутрь разлома частиц, происходит склеивание внутри. Динамическая нагрузка позволяет равномерно распределить компоненты шихты и структурировать брикет. В лаборатории была смонтирована установка-аппарат смесительной машины экструдерного типа, представленная на рисунке 2.2.5.



Рисунок 2.2.5 – Внешний вид установки смесительной машины экструдерного типа

Согласно ГОСТ 18132 – 72 и ГОСТ Р 5511 – 2012 топливные брикеты должны обладать следующими технологическими характеристиками:

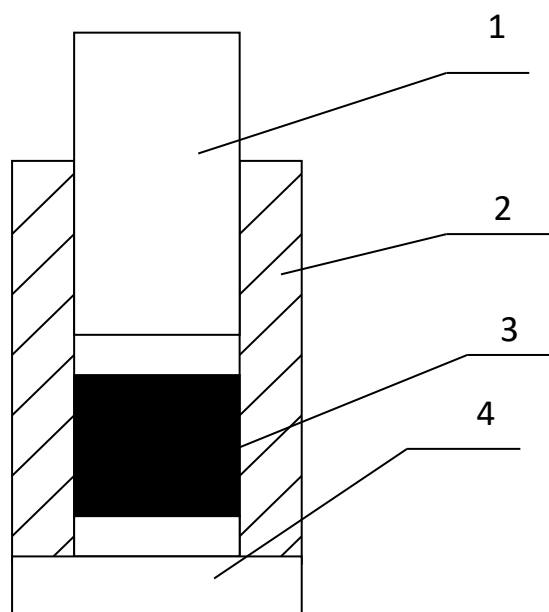
- испытание сжатием, 3-5 кг/см (нагрузка на брикет в нижнем слое в доменной печи);
- испытание на истирание (содержание кусков >25 мм должно быть более 80% масс.);

-испытание сбрасыванием (содержание кусков >25 мм должно быть более 80% масс.);

Более того, брикеты должны иметь низкую зольность до 10% масс., и высокую теплоту сгорания в среднем 7000 ккал/кг, обладать атмосфероустойчивостью (при хранении на воздухе не подвергаться атмосферному влиянию, не разрушаться от сырости, тепла и холода), обладать плотностью и большим удельным весом.

Достижение таких технологических параметров брикетов обусловлено существующими технологиями переработки брикетов с учетом особенностей технических конструкций промышленных агрегатов.

Прессование концентратов осуществлялось в штемпельном прессе в специально изготовленной пресс-форме, представленной на рисунке 2.2.6. и 2.2.7. (а, б, в, г).



Давление прессования составляло от 10-15 атм. Брикетирование осуществлялось как чистого концентрата (уже содержит машинное масло – связующее, в количестве приемлемом для брикетирования – более 5 % масс.), так и с добавлением связующих веществ в количестве 6 – 8 % к массе исходного концентрата. В качестве связующего использовались: карбамид, вторичные полимеры, битум, парафин. Выбор данных

Рисунок 2.2.6 – Пресс-форма для брикетирования концентрата из коксовой пыли: 1 – штемпель; 2 – корпус; 3 – навеска угля; 4 – съемная крышка
реагентов обусловлен их доступностью и невысокой стоимостью.

Карбамид легкодоступен вследствие больших его производств и низкой стоимости.

Вторичные полимеры (пластиковая тара и др.) являются бытовыми отходами, скапливающимися на мусороперерабатывающих предприятиях (в Кузбассе 2 крупных предприятия большой мощности (полигон в г. Новокузнецке и перерабатывающий завод в г. Кемерово), более 100 тыс.т/год производительностью.



а



б



в



г

Рисунок 2.2.7 – Пресс-форма и штемпельный пресс:

а– разобранная пресс-форма; б – пресс-форма в собранном виде; в – пресс-форма в прессе; г – общий вид пресс-формы со штемпельным прессом.

Битумы и парафины, также легкодоступны, но имеют более высокую стоимость чем карбамид. Опыт применения битумов и парафинов в брикетировании уже известен, и в наших экспериментах эти связующие применялись как эталонные.

Выводы по главе:

1. Разработанный метод обогащения масляной агломерации с использованием в качестве реагента отработанного машинного масла с эксгаустеров машинного зала коксохимических производств является оптимальным для обогащения тонкодисперсного (<1 мм) углеродсодержащего сырья;
2. Предложена аппаратурно-технологическая схема процесса брикетирования концентрата коксовой пыли со связующим некондиционным карбамидом, включающая: установку обогащения масляной агломерации, смесительную машину экструдерного типа, штемпельный пресс для прессования и прессформу;
3. Применение процесса масляной агломерации позволяет получить композитное топливо в виде коксового концентрата со связующим – карбамидом, характеризующимся низким содержанием зольности ($A^d = 5,5$ масс. %) и сернистости ($S_t^d = 0,22$ масс. %), что приемлемо для технологии коксования и сжигания.

ГЛАВА 3. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ИСХОДНОГО СЫРЬЯ И АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕТОДЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОКСОВОЙ ПЫЛИ.

3.1 Характеристика исходного отхода коксохимического производства - коксовой пыли

В зависимости от зольности коксовая пыль разделяется на марки ПК-1, ПК-2 и ПК-3 (таблица 3.1.1).

Таблица 3.1.1 – Характеристика коксовой пыли

Наименование показателей	Нормы для марок			Методы испытаний
	ПК-1	ПК-2	ПК-3	
Зольность (A^d , % масс., не более)	13	17	23	ГОСТ 11022
Массовая доля общей влаги в рабочем состоянии топлива (W^r , % масс.)	1-10	1-10	1-10	ГОСТ 27588

Марка ПК-1 встречается довольно редко, в основном, на предприятиях коксовая пыль соответствует маркам ПК-2, а еще чаще ПК-3.

Для исследования процесса утилизации коксовой пыли экономически целесообразным было выбрать пыль средней зольности (предоставлена ПАО «Кокс», г. Кемерово). Запасы этого отхода весьма велики. На установках сухого тушения кокса и установках безпылевой выдачи кокса сосредоточено большое количество тонкодисперсной коксовой пыли, применение которых в качестве отошающей добавки в шихту для коксования позволит получить ощутимый экономический и экологический эффекты.

В таблица 3.1.2 приведена характеристика исходной коксовой пыли.

Из результатов технического анализа следует, что исследуемая коксовая пыль соответствует марке ПК-2.

Определены относительные ошибки экспериментальных данных.

Таблица 3.1.2 – Технический анализ исходной коксовой пыли

	Влага аналитическая W_a , % масс.	Зольность A^d , % масс.	Выход летучих веществ V^{daf} , % масс.	Содержание общей серы S_t^d , % масс.	Теплота сгорания Q_b , ккал/кг
Коксовая ПЫЛЬ	4,8	16,62	0,85	0,4	7000

Пример определения относительной ошибки (на примере данных по зольности исходной коксовой пыли):

$$X = \begin{pmatrix} 16,61 \\ 16,62 \\ 16,61 \\ 16,63 \\ 16,62 \end{pmatrix} \quad n := 5 \quad i := 1 \dots n$$

Среднее значение X

$$X_{cp} := 1/n \cdot \sum_{i=1}^n (x_i) \quad X_{cp} = 16,618$$

Среднеквадратичное отклонение значений X

$$S_x := \sqrt{1/n - 1 \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - X_{cp})^2}$$

$$S_x = 0,00837$$

Дисперсия значений X

$$S_x^2 = 0,00007$$

Уровень значимости:

$$\alpha := 0,05$$

Число степеней свободы:

$$f = n - 1 = 4$$

Квантиль распределения Стьюдента:

$$t := qt(1 - \alpha / 2, n - 1) \quad t = 2,1318$$

Верхняя граница доверительного интервала для X_{cp} :

$$X_{\text{ср}} + t^* S_x = 16,635$$

Нижняя граница доверительного интервала для $X_{\text{ср}}$:

$$X_{\text{ср}} - t^* S_x = 16,600$$

Величина доверительного интервала для $X_{\text{ср}}$:

$$\Delta X := 2 \cdot t \cdot S_x \quad \Delta x = 0,035$$

Относительная ошибка определения $X_{\text{ср}}$, %

$$\Delta X \div X_{\text{ср}} \cdot 100 = 0,21$$

Из данных расчета видно, что относительные ошибки определения зольности не превышают 5 %.

Относительные ошибки при определении последующих экспериментальных данных рассчитывались подобным образом. Они так же не превышали 5 %.

Исходная коксовая пыль имеют высокую зольность и для прямого использования в коксохимии и энергетике не пригодна. В связи с этим необходимо было определить гранулометрический состав исходной коксовой пыли с выявлением закономерности распределения зольности по классам. Ситовой анализ проводился согласно ГОСТ 5954.2-91 [139].

Гранулометрический состав и распределение зольности по классам исходной коксовой пыли приведен в таблицах 3.1.3, 3.1.4.

Таблица 3.1.3 – Гранулометрический состав исходной коксовой пыли

Класс крупности	Масса, г	% масс.
>1,0	0.2553	0.25
0,8-1,0	0.2257	0.22
0,315-0,8	10.2391	9.94
0,190-0,8	48.2220	46.82
0,09-0,190	9.4955	9.22
≤0,09	34.5625	33.56
итого	103	100

Основными классами крупности частиц являются: 0,190-0,8 и класс менее 0,09 мм. Эти данные показывают, что коксовая пыль весьма тонкодисперсная.

Зольность коксовой пыли определяли согласно ГОСТ 53357-2009. По количеству зольности коксовая пыль относится к средnezольным угольным отходам, что препятствует ее возвращению в шихту коксования и прямому сжиганию.

Таблица 3.1.4 – Распределение зольности по классам коксовой пыли

Класс крупности, мм	W ^a , масс. %	A ^d , масс. %
> 1,0	4,6	16.00
0,8 – 1,0	6,2	16.10
0,315 – 0,8	6,8	16.60
0,190 – 0,315	7,8	16.70
0,09 – 0,190	4,5	16.75
<0,09	4,8	17.00

Поэтому, первоначальным этапом ее подготовки является обогащение.

Зависимость зольности и сернистости исходной коксовой пыли от размера частиц по фракциям представлены в таблице 3.1.5.

Таблица 3.1.5 – Зависимость зольности и сернистости исходной коксовой пыли от размера частиц по фракциям

Средний диаметр частиц по фракциям, мм	Зольность (A ^d), масс. %	Содержание серы (S _{общ.}), масс. %
> 1,0	16.75	0,42
0,8 – 1,0	16.45	0,41
0,315 – 0,8	16.25	0,40
0,190 – 0,315	16.40	0,42
0,09 – 0,190	16.75	0,45
< 0,09	17.00	0,5

Данные анализа указывают, что промежуточные фракции в коксовой пыли обладают наименьшей зольностью и сернистостью.

3.2. Оценка коксомасляного концентрата в качестве добавки к угольной шихте для коксования.

Полученный концентрат из коксовой пыли, необходимо исследовать на возможность применения его в технологии коксования.

Наиболее точную информацию о пригодности коксомасляного концентрата в технологии коксования можно получить, проведя лабораторное коксование с получением кокса, в состав шихты которого, входил бы полученный коксомаслянный концентрат.

Для оценки качества кокса с участием коксомасляного концентрата в шихте коксования для его получения составлено несколько вариантов шихт и проведены лабораторные коксования. Предварительно определено качество шихты составленных вариантов. Варианты шихт проанализированы по показателям: общей

влаги, W^r [141], зольность на сухое состояние, A^d [142], выход летучих веществ, V^d/V^{daf} [143], индекс вспучивания, Ив [144], толщина пластического слоя, $У$ [145].

Коксования проводили в лабораторной печи по ГОСТ 9521-74 [146]. Во всех опытах масса воздушно-сухой коксуемой загрузки «засыпью» составляла 2 кг (требование ГОСТ). Качество полученного кокса проанализировано на показатели: зольность на сухое состояние, A^d [142], выход летучих веществ на сухое беззольное состояние, V^{daf} [143], реакционная способность кокса, CRI и прочность кокса после реакции, CSR [147]. Качество и состав шихт, а также качество полученного кокса представлено в таблице 3.2.1.

В качестве исходной шихты использовалась технологическая шихта коксовой батареи № 3 ПАО «Кокс» (г. Кемерово).

Таблиц 3.2.1 – Характеристика и состав шихт, характеристика коксов

Вариант шихты	Состав шихты, %						Характеристика шихт						Характеристика коксов				
	Карагайлинская Ж	Уч Коксовый К	Березовская КО+КС	Абашевская ГЖ	Прокопьевская К	Кокс. маслян. конц	W^r	A^d	V^d/V^{daf}	$\frac{Ив}{у}$	Помол	Насыпная плотность	Выход кокса	A^d	V^{daf}	CRI	CSR
							%	%	%	мм	%	г/см ³	%	%	%	%	%
Пром. шихта КБ №3	15	5	25	21	34	-	9,2	9,0	25,5/28,0	68/15	77,0	0,84*	77**	11,8	0,45	37,4	53,3
1 вариант (базовый)	15	5	25	21	34	-	9,2	9,0	26,0/28,6	65/15	77,0	0,65	75	11,8	0,52	38,8	50,2
2 вариант	14	5	24	20	32	5	9,2	9,2	25,6/28,3	47/14	82,0	0,60	77,7	12,2	0,51	45,1	38,7
3 вариант	13	4	21	31	28	3	9,3	9,1	26,9/29,8	64/15	80,0	0,61	76,6	12,0	0,33	42,5	42,3

* - насыпная плотность, исходя из количества загружаемой шихты в камеру коксования КБ №3 (в среднем 36 т на камеру объемом 42,9 м³);

** - выход кокса, исходя из суточного производства кокса 28.03.15 (2270 т) и потребления шихты (2948т).

Оценивая представленные данные, следует отметить:

1. Коксовая пыль соответствует марке ПК-2 и является средnezольным ($A^d = 16,6\%$ масс.) отходом коксохимического производства. Зависимости технических свойств брикетов от соотношения количества коксовой пыли и связующего показывают, что при соотношении коксовая пыль: карбамид (94:6, 92:8, 90:10 % масс.) технические свойства брикетов соответствуют требованиям ГОСТ.

Полученный из коксовой пыли коксовый концентрат, приемлем для коксования и энергетики, обладает минимальной зольностью ($A^d = 4,8$ % масс.) и низким содержанием серы ($S_t^d = 0,25$ % масс.). Снижение общей зольности и содержания общей серы в коксовой пыли (с $A^d = 16,62$ масс% до 5,5 масс% и $S_t^d = 0,4$ масс% до 0,22 масс%), происходит в связи с удалением из минеральной части коксовой пыли серосодержащих соединений;

2. Существует зависимость перехода зольности коксовой пыли в более мелкие классы, при этом промежуточные фракции обладают наименьшей зольностью и сернистостью;

3. Кокс, полученный из шихты коксовой батареи № 3 на печи Николаева, по сравнению с производственным коксом характеризуется худшим качеством (по CRI на 1,4%; по CSR на 3,1%) и меньшим выходом кокса (на 2%) по причине меньшей насыпной плотности;

2) добавление к базовой шихте 5% коксомасляного концентрата привело к отощению шихты: понижению спекаемости (по у с 15 мм до 14 мм, по $I_{всп}$ с 65 до 47 мм), влаги (с 9,2% до 9,4%) и помола (с 77 до 82%). В совокупности это привело к уменьшению насыпной плотности (с 0,65 г/см³ до 0,60 г/см³) и ухудшению качества кокса (по CRI на 6,3%; по CSR на 11,5%).

3) увеличение в шихте с коксомасляным концентратом спекающего компонента (концентрата ОФ «Абашевская» ГЖ) для приведения спекаемости к уровню базовой шихты не восстановило качество кокса до базового уровня по причине меньшей насыпной плотности по сравнению с базовым вариантом.

Таким образом, добавление к шихте 5% коксомасляного концентрата приводит к ухудшению качества кокса по причине отощения шихты. Для восстановления качества необходимо введение в шихту угля с более высокой спекаемостью (марки Ж).

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА БРИКЕТИРОВАНИЯ КОКСОВОЙ ПЫЛИ СО СВЯЗУЮЩИМ И АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БРИКЕТОВ ИЗ КОКСОВОЙ ПЫЛИ

Наиболее эффективным и практически единственным методом обогащения мелкодисперсных шламов является метод флотации. По принципу действия различают: масляную, пленочную и пенную флотацию. Масляная и пленочная флотация при обогащении углей не получили распространения из-за недостаточной эффективности и малой производительности оборудования [148].

В рамках данной работы для обогащения коксовой пыли был применен метод масляной агломерации.

4.1. Разработка технологии обогащения методом масляной агломерации

Важнейшим вопросом является выбор связующего реагента, во многом определяющего себестоимость процесса обогащения коксовой пыли. В качестве связующего возможно использование топочного мазута, термогазойля, химических продуктов улавливания коксохимического производства (поглотительное и антраценовое масла, полимеры бензольного отделения, кислая смолка), дизельное топливо, машинные масла и т. д.

С целью определения наиболее эффективного реагента были проведены предварительные эксперименты обогащения угольных шламов отработанным эксгаустерным маслом, топочным мазутом, газойлем. Экспериментальные данные представлены в таблице 4.1.1.

Таблица 4.1.1 – Обогащение коксовой пыли различными реагентами

Название реагента	A^d , % масс.	W^a , % масс.	V^{daf} , % масс.	Q_s^r , ккал/кг
Отработанное эксгаустерное масло	5,5-6,0	8,5-10,5	1,25-2,0	7250-7300
Топочный мазут	6,0-7,5	10,7-14,5	1,5-2,4	7000-7100
Газойль	7,5-8,5	12,2-16,0	1,6-2,8	6900-7050

Из данных таблицы видно, что наиболее приемлемым реагентом из использованных (по показаниям содержания зольности и теплоты сгорания) является отработанное машинное масло с эксгаустеров коксохимических производств. Повышение показателей теплоты сгорания объясняется тем, что реагент, присутствующий в угольном концентрате, способствует повышению значений его теплоты сгорания [138].

Отработанное машинное масло с эксгаустеров машинного зала коксохимических производств относится к группе «Нефтепродукты отработанные» – ГОСТ-2104686 МИО (отработанные индустриальные масла, рабочие жидкости для гидросистем, газотурбинные, приборные, трансформаторные, турбинные масла).

В газодувных машинах коксохимических производств применяются турбинные масла марок ТП-30 и ТП-22С (ГОСТ-997274).

В таблице 4.1.2. приведена сравнительная характеристика технических нормативов отработанных индустриальных масел и отработанных машинных масел с эксгаустеров машинного зала коксохимических производств.

Таблица 4.1.2 – Сравнительная характеристика технических нормативов отработанных индустриальных масел и отработанного машинного масла с эксгаустеров машинного зала коксохимических производств

№ п/п	Наименование показателя	Единицы измерения	Технические нормативы	ОММ газодувных машин
1	Кинематическая вязкость при 50°C	мм ² /с	5-35	20-35
2	Массовая доля механических примесей	%	не более 1	0,008
3	Массовая доля воды	%	не более 2	отсутствие
4	Содержание загрязнений	—	отсутствие	отсутствие
5	Массовая доля фракций, выкипающих до 340°C	%	не более 10	отсутствие
6	Температура застывания фракций, выкипающих выше 340°C	°C	не выше -10	-10 ÷ -15
7	Плотность при 20°C	кг/м ³	не норм.	889-895

Из данных таблицы видно, что отработанные машинные масла газодувных машин соответствуют техническим нормативам, предъявляемым к отработанным индустриальным маслам для дальнейшей их переработки.

Данные экспериментов обогащения коксовой пыли разных марок методом масляной агломерации приведены в таблице 4.1.3.

Таблица 4.1.3 – Данные экспериментов обогащения коксовой пыли разных марок методом масляной агломерации

Наименование показателей	Марки коксовой пыли		
	ПК-1	ПК-2	ПК-3
Зольность (A^d , % масс., не более)	4,8-5,0	5,5-6,0	6,1-8,5
Массовая доля общей влаги в рабочем состоянии топлива (W^a , %масс.)	9,0-10,0	8,5-10,5	9,5-12
Выход летучих (V^{daf} , % масс.)	1,25-1,25	1,18-1,20	1,25-2,8
Теплота сгорания (Q_s^r , ккал/кг)	7255-7440	7250-7300	7050-7150

Для коксования и энергетики зольность (A^d) исходного энергоносителя согласно технологическим регламентам не должна превышать 10 масс.%. Увеличение зольности приводит к получению некачественного кокса, сбоям работы котлоагрегатов и отрицательно влияет на технологию в целом.

Из данных, приведенных в табл.4.1.3., видно: зольность полученных концентратов не превышает 10 масс.%, что говорит о приемлемости полученных концентратов для технологии коксования и энергетики; высокий выход продукта и более низкая зольность концентратов обусловлены полнотой разделения органической и минеральной частей коксовой пыли в процессе обогащения масляной агломерацией.

Весьма важным было проследить зависимости распределения зольности от среднего размера частиц исходной коксовой пыли в концентрате и перераспределения общей серы через зольность в исходной коксовой пыли и концентратах, т. к. она является нежелательной примесью при сжигании.

При обогащении коксовой пыли и ее крупности (-0-1,0 мм) при расходе связующего реагента (отработанного машинного масла) 10% от массы исходной коксовой пыли в процессе масляной агломерации были получены низкозольные коксомасляные концентраты с выходом 82 – 84 % масс.

Зависимость зольности и сернистости концентрата от среднего размера частиц по фракциям представлены в таблице 4.1.4.

Таблица 4.1.4 – Зависимость зольности и сернистости концентратов от среднего размера частиц по фракциям

Средний диаметр частиц по фракциям, мм	Зольность (A^d), масс. %	Содержание серы ($S_{\text{общ.}}$), масс. %
0,16	6,0	0,35
0,40	5,0	0,30
1,00	5,5	0,32

Результаты анализа показали, что промежуточные фракции в коксовой пыли обладают наименьшей зольностью и сернистостью. Указанная зависимость сохраняется и в концентратах после обогащения. Данная закономерность распределения минеральной части коксовой пыли по фракциям обусловлена тем, что при применении процесса масляной агломерации происходит более полное разделение между органической и минеральной составляющими коксовой пыли. Так как размер минеральных частиц очень мал, происходит отделение породных частиц от крупных и средних фракций, переходящих в тонкие [149].

Снижение зольности концентрата после обогащения коксовой пыли объясняется более глубоким разделением органической части коксовой пыли от минеральной (благодаря разным их взаимодействиям с маслом), в связи с этим уменьшается содержание высокозольных частиц.

Снижение общего содержания серы объясняется тем, что с отделением минеральной части уходит минеральная сера.

Расход связующего был определен потребностью формирования агломерированного концентрата с минимально возможной зольностью и зависел от зольности исходной коксовой пыли.

Согласно математической зависимости 4.1.1., рассчитанной профессором А.Т. Елишевичем, вовлечение более 10 масс. % связующего реагента в систему является не оправданным (рисунок 4.1.1.) [17].

$$q = (0,15 - 0,2 > (100 - A^d_{\text{исх}}) \quad (4.1.1.)$$

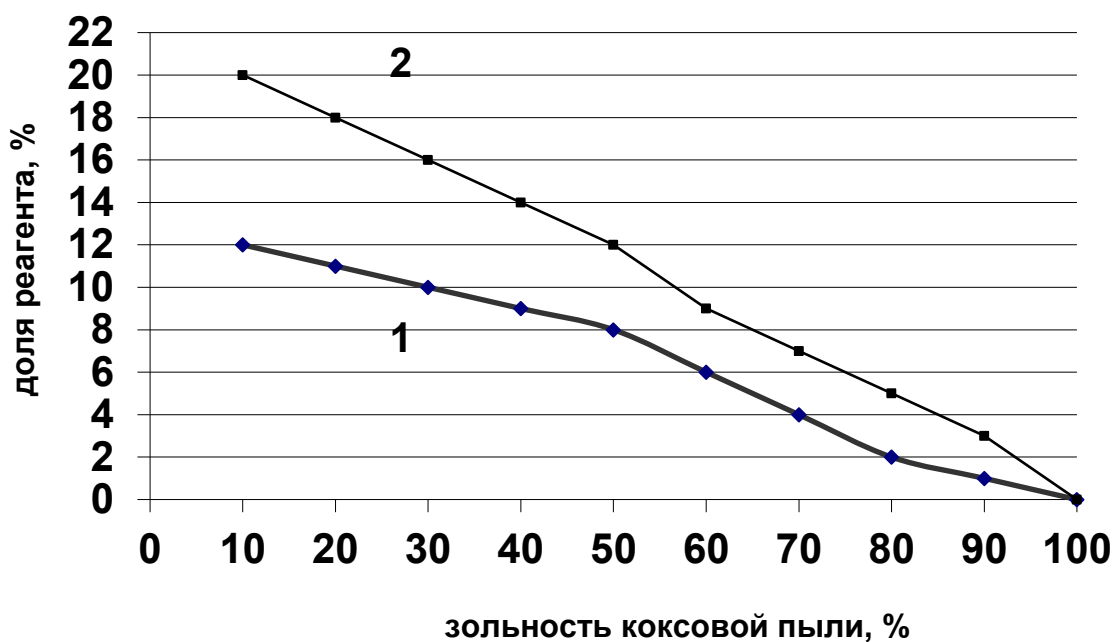


Рисунок 4.1.1 – Зависимость изменения доли связующего вещества для масляной агломерации от зольности исходной коксовой пыли:

1- коксовая пыль марки ПК-2; 2- коксовая пыль марки ПК-3

Вовлечение более 10 масс. % связующего реагента приводит к перерасходу реагента, что является экономически нецелесообразным. Поэтому количество введенного реагента не превышало 10 % от массы коксовой пыли.

Актуальным было проследить возможность получения концентрата с заданными свойствами с использованием меньшего количества связующего вещества, что приведет к экономии связующего реагента, соответственно, повысит рентабельность технологии. Поэтому были проделаны эксперименты с использованием изначальной активации реагента, путем его интенсивного перемешивания с «разрывом воронки» в течение 10 мин. Далее машинное масло подавалось на проведение процесса. По окончании эксперимента был получен коксомасляный концентрат с заданными свойствами при использовании уже 10 масс. % масла к массе исходной коксовой пыли, что является экономически оправданным. В процессе эксперимента была установлена зависимость снижения времени проведения процесса агломерирования, так при опытах без активации реагента оно составляло около 25

мин., после активации 15-18 мин., что указывает на сохранение в системе механической энергии при изначальной активации масла [149].

4.2. Разработка технологии брикетирования коксовой пыли

Одна из важных характеристик качества топливных брикетов (и в целом технологического процесса брикетирования) - показатель их механической прочности.

В процессе производства и дальнейшей транспортировки до потребителя, брикеты подвергаются множеству технологических операций связанных с перегрузкой и кантовкой. В связи с этим необходимо брать во внимание прочностные характеристики полученных топливных брикетов. Как известно из литературных источников [16], существуют основные факторы, влияющие на механическую прочность брикетов со связующим:

- Давление прессования. В момент приложения давления прессования соприкасающиеся поверхности, покрытые связующим, начинают внедряться друг в друга выступающими неровностями. Сближаются контактирующие частицы и одновременно вытесняется объемный слой связующих во впадины и пустоты каркаса. Степень сближения с повышением внешних усилий возрастает.

- Наличие связующего. Процессы адгезионного взаимодействия твердых частиц со связующим приводят к интенсивному их прилипанию.

- Температура связующего. Температура связующих также влияет на процесс структурообразования. Прежде всего она сказывается на дисперсности, смачиваемости, пластичности смеси и механической прочности брикетов.

Образование брикета со связующим происходит в результате сцепления частиц угля со связующим веществом. Процесс брикетирования состоит из трех стадий:

- адсорбции связующего вещества брикетируемым материалом и образования на поверхности частиц тонкой пленки связующего;
- прессования шихты;
- затвердевания брикета при охлаждении.

При добавлении связующего прочностные характеристики брикетов заметно улучшаются, но в зависимости от вида и свойств связующего эти характеристики могут изменяться. Под влиянием процессов, протекающих на границе контакта связующего с поверхностью адсорбента, происходит формирование структурирующих слоев вокруг зернистого углесодержащего компонента, определяющих прочностные и другие технические характеристики топливных брикетов. При формировании структуры и прочности брикета важную роль играет толщина адсорбционного слоя и когезия связующего в тонких слоях [3]. При оптимальной толщине пленочного слоя имеют место максимальное проявление капиллярных сил и усиление адгезионного взаимодействия между частицами и связующим. Механизм образования прочных брикетов основывается на теоретических положениях физико-химической механики дисперсных систем [150]. В связи с выявленными, в ходе литературного обзора [151], факторами, влияющими на механическую прочность брикетов, в рамках данной работы принято решение провести лабораторные испытания брикетов на данные параметры.

По результатам экспериментов, необходимо выявить оптимальное связующее, а также выдать необходимые рекомендации по ведению технологического режима производства топливных брикетов из коксовой пыли. Испытания проводились с полученным после обогащения методом масляной агломерации концентратом коксовой пыли с добавлением связующих компонентов. В виде связующих компонентов использовались пластиковые отходы (вторполимеры), отходы нефтепереработки (парафины и битум), а также отход химического производства (некондиционный карбамид). Все эксперименты проводились не менее трех раз, для получения достоверного результата. Для проведения ряда предстоящих экспериментов, на первом этапе необходимо определиться с оптимальным количеством долевого участия связующего агента, в связи с этим была проведена серия экспериментов с различными концентрациями четырех связующих агентов и оценена прочность полученных брикетов. На рисунке 4.2.1. представлены зависимости прочностных характеристик от вида и концентрации связующего.

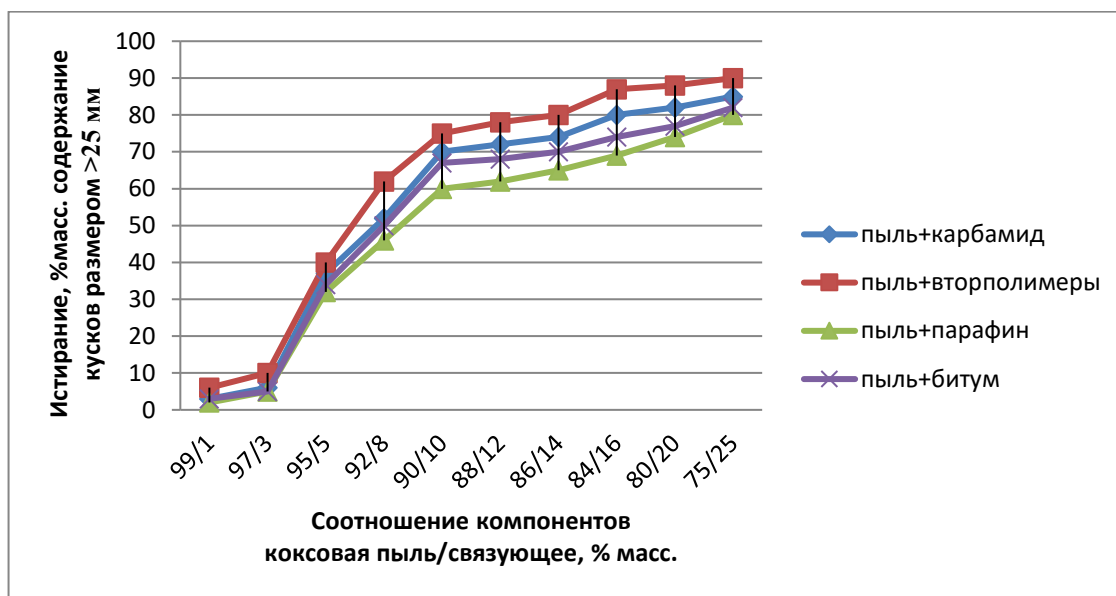


Рисунок 4.2.1 – Зависимость истираемости брикетов от концентрации связующего

Исходя из анализа зависимости истираемости брикетов от концентрации связующего, можно сделать вывод, что наиболее низкие показатели истираемости у брикета, полученного с добавлением связующего в виде вторполимеров. Однако, после превышения концентрации вторполимеров более 10 % показания истираемости фактически не изменились. Хорошие показатели истираемости проявил брикет с добавлением в виде связующего карбамида. Динамичное снижение показателя истираемости наблюдается в промежутке между 3% и 10% содержания карбамида в брикете, далее с ростом концентрации связующего уменьшается показатель истираемости, однако уже в пределах от 10% до 25% показатель истираемости почти не изменяется.

Показатели истираемости брикетов с добавлением в виде связующего битума, были близки к показателям брикетов со связующим карбамидом. Брикет с карбамидом дал более качественные показатели на истираемость, чем с применением битума. Однако, динамика увеличения истираемости близка между этими двумя видами брикетов. На рисунке 4.2.2. представлена зависимость прочности брикета со связующим (карбамидом) при сжатии.

Проанализировав зависимость прочности брикетов от концентрации связующего можно, сделать вывод, что наблюдается более плавная динамика роста

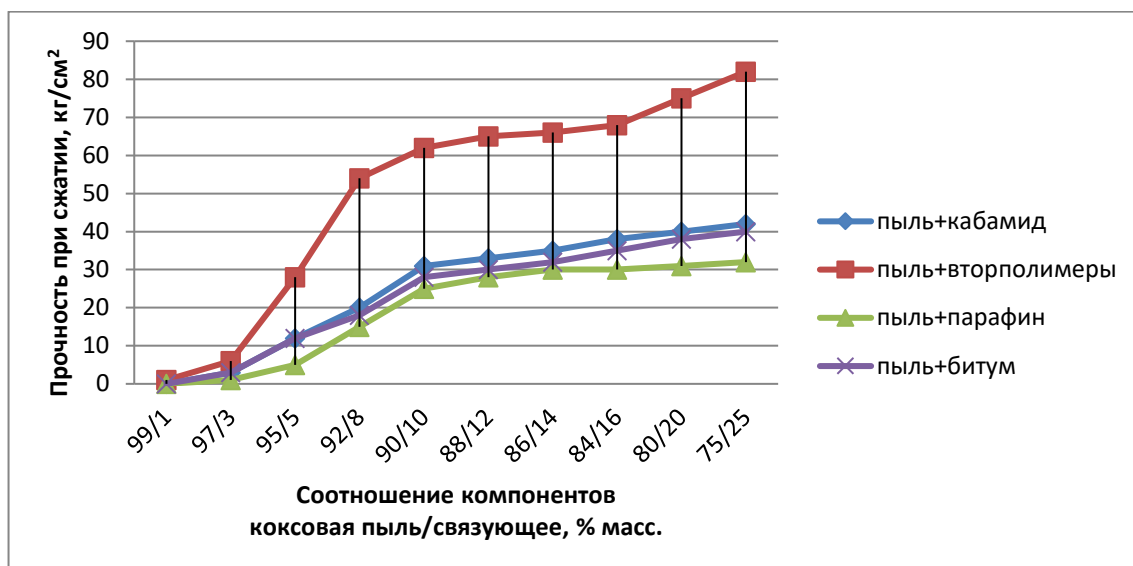


Рисунок 4.2.2 – Зависимость прочности брикетов при сжатии от концентрации связующего

показателя прочности при увеличении связующего чем в случае с анализом на истираемость.

Наибольший рост показателя прочности приходится на предел концентраций от 3 масс. % до 10 масс. %, далее показатель остается неизменным. В случае с применением в виде связующего вторполимеров, и после 16% концентрации связующего, прочность продолжает заметно увеличиваться.

В результате анализа зависимостей показателей истираемости и прочности брикетов от концентрации связующего можно сделать вывод, что оптимальным значением долевого участия связующего, является 10% масс. Наиболее эффективным по прочностным характеристикам являются брикеты с применением связующего из отходов полимеров и некондиционного карбамида. Брикеты соответствуют требованиям ГОСТ 18132 – 72 [152]. Полученные результаты зависимости прочностных характеристик брикетов от содержания связующего сопоставимы с работами многих исследователей работающих в этом направлении [153].

Для определения оптимального давления прессования параметра, проведена следующая серия испытаний на штемпельном прессе шихты из концентрата коксовой пыли с четырьмя видами связующего с постепенным наращивание давления прессования. По результатам проведенного ранее эксперимента на определение

зависимости прочности брикетов от концентрации связующего, в данном эксперименте связующие агенты дозировались в количестве 10% масс. для каждого вида связующего. Результаты испытаний представлены в виде графика зависимости прочности брикетов от давления прессования на рисунке 4.2.3.

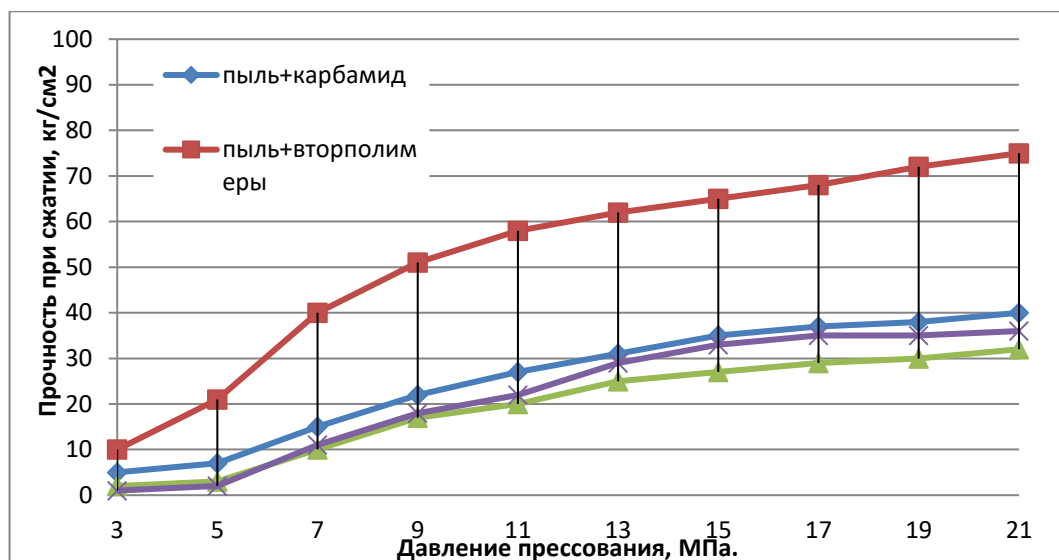


Рисунок 4.2.3 – Зависимость прочности брикетов при сжатии от давления прессования

По результатам проведенной серии экспериментов можно сделать вывод, что величина давления прессования значительно влияет на прочность полученных брикетов. Значительный рост показателя прочности приходится на предел прилагаемого давления прессования от 5 МПа до 15 МПа, далее динамика увеличения прочности снижается. Полученные результаты зависимости прочности брикетов от давления прессования соответствуют результатам полученным ранее другими исследователями [154-155].

В практике известны различные виды прессования. Так наиболее популярный и простой вид прессования это прессование с одноразовым контактированием - традиционный метод. Известно еще и, так называемое, импульсное прессование, с неоднократным контактированием.

Рассматривая прочностные характеристики брикетов, нельзя не учитывать способ брикетирования, так как данное условие значительно влияет на прочностные характеристики брикетов.

В следующей серии экспериментов были оценены прочностные характеристики брикетов при разных видах прессования: традиционном с единоразовым контактом штемпиля и шихты и импульсного при трехкратном контактировании штемпиля и шихты. При традиционном прессовании давление прессование составляло 15 МПа, а при импульсном 10 МПа. Результаты экспериментов представлены на диаграммах на рисунках 4.2.4., 4.2.5. и 4.2.6. где отражены графические зависимости прочностных характеристик от вида прессования.

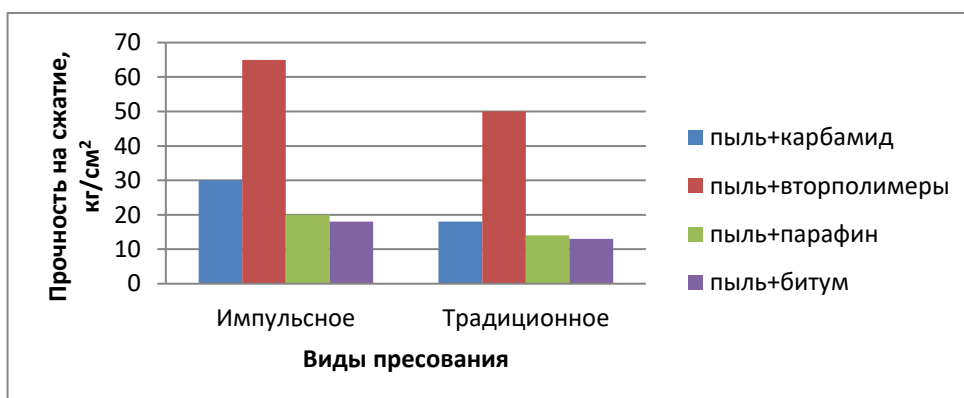


Рисунок 4.2.4 – Зависимость прочности брикетов на сжатие от вида прессования

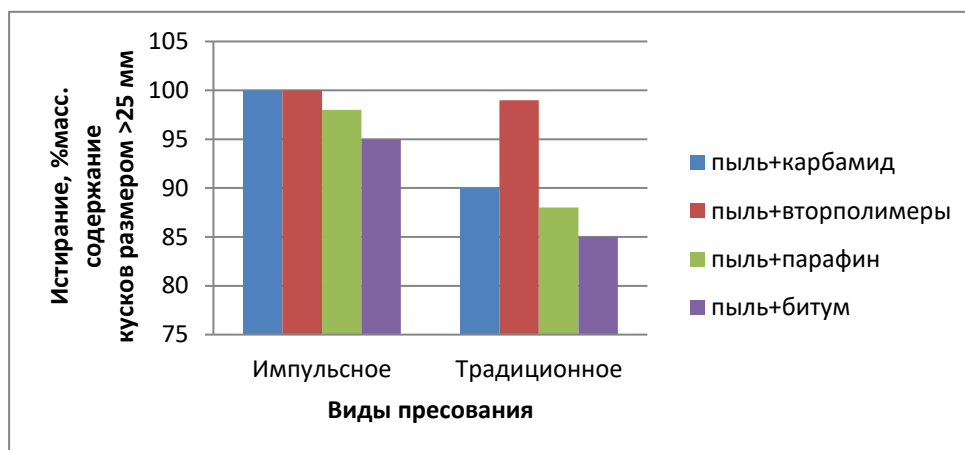


Рисунок 4.2.5 – Зависимость прочности брикетов на истирание от вида прессования

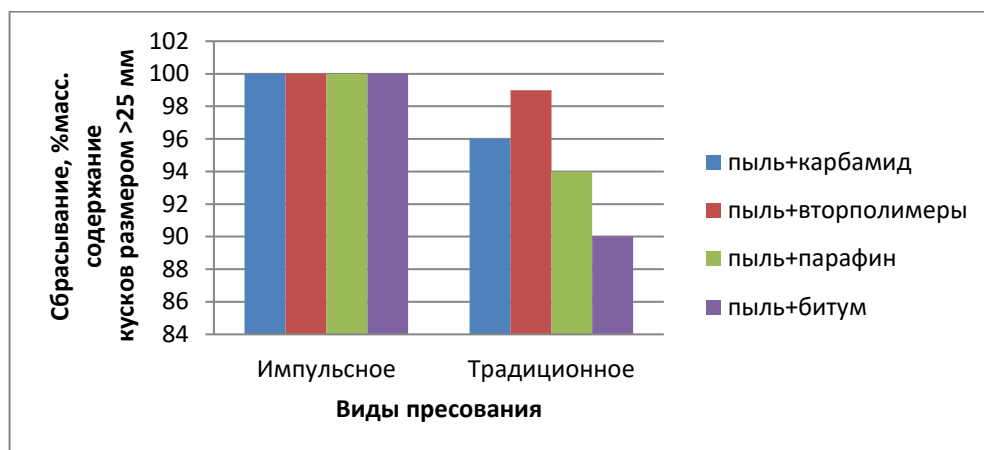


Рисунок 4.2.6 – Зависимость прочности брикетов на сбрасывание от вида прессования

Анализ полученных данных показывает, что дозированная неоднократная нагрузка на топливный брикет, позволяет получить более прочный брикет по сравнению с традиционным методом прессования.

В итоге, можно сделать вывод, что импульсное брикетирование – наиболее эффективный вид прессования для производства топливных брикетов.

Важнейшим параметром при производстве топливных брикетов является показатель теплоты сгорания брикета. Используя в технологии получения топливных брикетов связующее, нужно учитывать, тот факт, что оно может непосредственным образом повлиять на калорийность брикета. В связи с этим следующая серия анализов была направлена на определение зависимости теплоты сгорания от вида связующего агента. На рисунке 4.2.7. представлена зависимость теплоты сгорания топливных брикетов от вида связующего.

Теплоту сгорания брикетов определяли на калориметре фирмы LECO. Методика подготовки проб и определения показателей соответствовала ГОСТ 147-95.

Анализ зависимости теплоты сгорания от вида связующего показывает, что тип связующего влияет на калорийность топливных брикетов. Наилучшие показатели проявляются у топливных брикетов с добавлением в виде связующего карбамида и битума.

Процесс утилизации тонкодисперстных углеродсодержащих отходов направлен не только на получение нового товарного вида топлива и экономию природных ресурсов, но и на улучшение экологической обстановки, путем рационального использования вторичных материальных ресурсов.

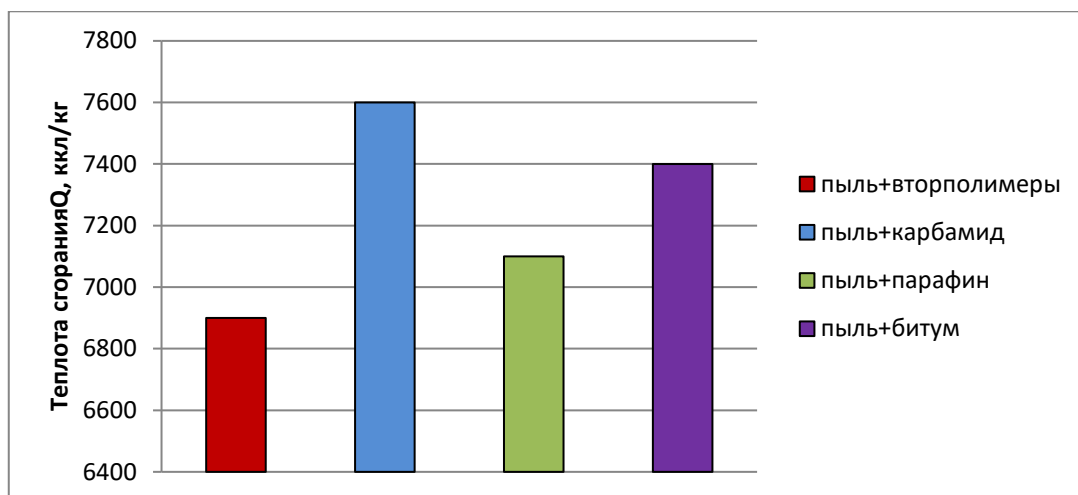


Рисунок 4.2.7 – Зависимость теплоты сгорания от вида связующего вещества

Следовательно при производстве топливных брикетов стоит уделить особое внимание экологической составляющей производства. Необходимо детально изучить те компоненты, которые выделяются из топливного брикета в процессе термической деструкции при сжигании. Для определения технологической ценности брикетов был проведен технический анализ брикетов, а также определение содержания сернистых компонентов для каждого вида брикетов. В таблице 4.2.1. Представлены данные технического анализа полученных брикетов.

Таблица 4.2.1 – Данные технического анализа топливных брикетов

Виды брикетов	A ^d , % масс.	S ^d , % масс.	V ^{daf} , % масс.	W ^a , % масс.	Q _в , ккал/кг
брикет+карбамид	5,4	0,4	1,25	2,8	7600
брикет+вторполимеры	6,4	0,6-0,7	1,48	2,5	6900
брикет+битум	6,2	1,0	1,65	2,2	7400
брикет+парафин	5,8	0,8	1,30	2,3	7100
Нормы технического регламента	Не более 15	Не более 0,5	-	-	Более 3000

Из анализа данных видно, что полученные коксобрикеты соответствуют требованиям технического регламента, предъявляемым к топливу для сжигания в

котельных [156]. А также стоит отметить, что у брикетов со связующим карбамид, наименьшее содержание летучих компонентов на сухую беззольную массу (V^{daf}), что указывает на их экологическую привлекательность в сравнении с другими представленными видами брикетов.

На протяжении всех серий экспериментов, проводились эксперименты с концентратом коксовой пыли без связующего. Данные по брикетам без связующего не были представлены в анализе полученных результатов, в связи с отсутствием интереса к полученным образцам ввиду их низкого качества по прочностным характеристикам.

Результаты проведенных серий экспериментов представлены в таблице 4.2.2.

Таблица 4.2.2 – Технические характеристики брикетов со связующим веществом карбамидом

Наименование брикета	Физические испытания			Топливные характеристики		
	сжатие, кг/см ²	истирание, %-ное содержание кусков размером >25 мм	сбрасывание, %-ное содержание кусков размером >25 мм	A ^d , % масс.	Q _B , ккал/кг	S ^d _t , % масс.
Прессованный концентрат	2-7	0	20	5,5	7100	0,4
Связующие карбамид	30-40	80	89	5,4	7600	0,4
Связующие вторполимеры	55-65	80	95	6,4	6900	0,6-0,7
Связующие битум	25-35	70	85	6,2	7400	1,0
Связующие парафин	20-30	60	80	5,8	7100	0,8

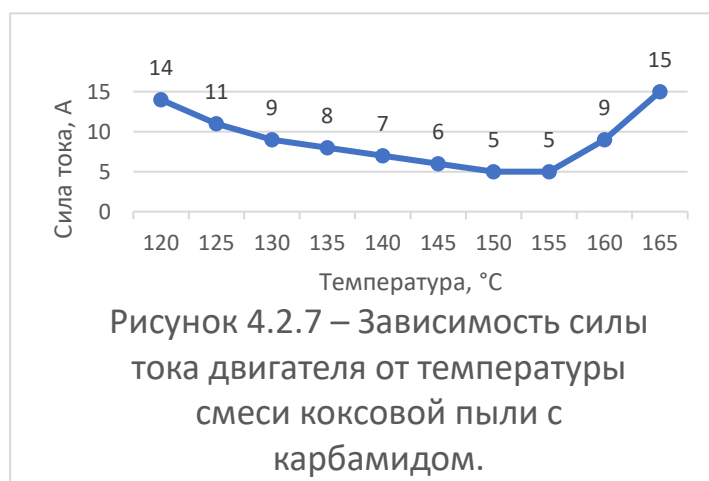
Из полученных данных видно, что брикеты из чистого концентрата по большинству характеристик имеют хорошие показатели, однако испытание на истирание показало их неустойчивость к этому воздействию, что ограничивает транспортировку на дальние расстояния. Брикеты, изготовленные с помощью вторполимеров, имели наибольшую прочность, однако наличие во вторполимерах серы,

значительно увеличило этот показатель в брикетах, что при их использовании может наносить вред экологии. Наилучшими техническими характеристиками обладают брикеты с использованием карбамида в качестве связующего и соответственно они применимы в технологии использования брикетов.

Дальнейшие эксперименты проводились с долевым участием 10% масс. связующего карбамид с давлением прессования 15 МПа.

Лабораторные испытания проводились на опытной установке со смесительным узлом экструдерного типа с подогревом. Смесь коксовой пыли с карбамидом подавалась с температурой 120 – 165 °С через питательный бункер. В ходе испытания было отмечено, что при колебаниях температуры подаваемой смеси изменяется нагрузка на двигатель. В связи с этим принято решение произвести замеры силы электрического тока, подаваемого на двигатель при разной температуре подаваемой смеси. Результаты замеров представлены на рисунке 4.2.7.

Установлено, что с увеличением температуры смеси сила тока двигателя снижается и при температуре 150 – 155 °С достигает минимального значения.



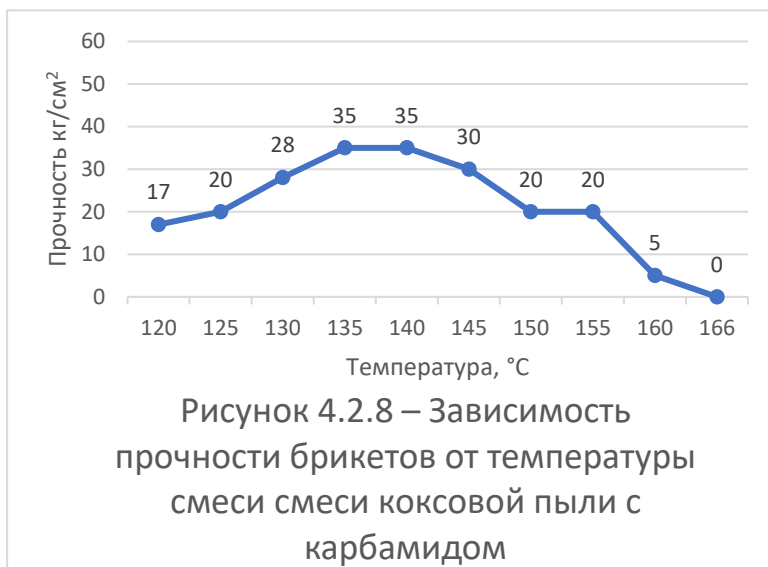
Учитывая, температуру плавления карбамида (133 °С), можно предположить, что при нагреве выше этой температуры карбамид переходит в жидкое состояние и начинает работать как смазка, уменьшая силу трения и, соответственно, силу тока на двигателе, что так же подтверждается

исследованиями других ученых [157-158].

Для выдачи рекомендаций по ведению технологического процесса, необходимо также оценить прочность топливных брикетов, полученных при разных температурах. Был проведен второй этап эксперимента, где оценивалась прочность

брикетов и температура смеси коксовой пыли с карбамидом. Зависимость прочности брикетов от температуры смеси показана на рисунке 4.2.8.

Максимальная прочность брикетов достигается при температуре 135 – 140 °С. Снижение температуры смеси при брикетировании приводит к ее загустеванию и неравномерному распределению связующего по брикету, что, в свою очередь, приводит к снижению прочности



брикета. Увеличение температуры смеси до 150 °С также приводит к снижению прочности брикета, что обуславливается высокой текучестью карбамида, в связи с чем происходит худшее перемешивание. Также отмечено, что при увеличении температуры выше 155 °С идет резкое снижение прочности брикетов и резкое увеличение силы тока двигателя, что объясняется достижением температуры разложения карбамида с переходом его составляющих в газообразное состояние и снижению жидкой фазы, что приводит к сокращению связующего и смазочного агента на шнеке экструдера.

Таким образом, для получения прочных топливных брикетов из коксовой пыли с добавлением связующего в виде некондиционного карбамида, процесс смешения необходимо вести при температуре 130°С.

На рисунке 4.2.9 представлены топливные брикеты из концентрата коксовой пыли со связующим некондиционным карбамидом в количестве 10% полученные при температуре смешения 130 °С, на штемпельном прессе при давлении прессования 15 МПа.

Полученные брикеты представлены на рисунке 4.2.9.



Рисунок 4.2.9 – Брикеты из коксовой пыли со связующим веществом (карбамидом)

На основе проведенных исследований можно составить технологическую блок-схему брикетирования коксовой пыли со связующим (рисунок 4.2.10).

и техническая вода из бака 3. После обогащения обводненный концентрат поступает на сита для отвода воды 6. Отходы обогащения направляются на дальнейшую переработку. Полученный коксомасляный концентрат смешивается с карбамидом в смесительной машине экструдерного типа 9, где происходит смешение компонентов шихты брикетирования, отделение избыточной влаги и уплотнение шихты. Приготовленная шихта поступает на прессование в пресс 10.

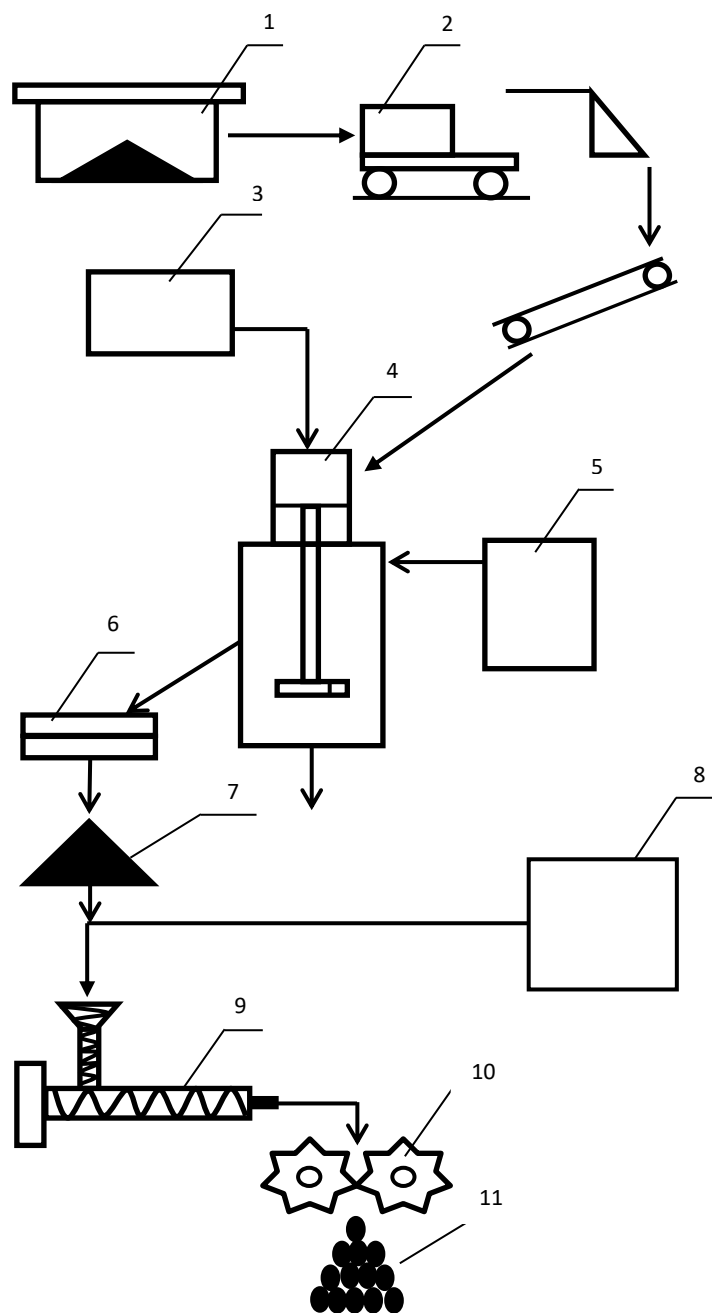


Рисунок 4.2.10 – Технологическая блок-схема брикетирования коксовой пыли со связующим:

1–склад коксовой пыли; 2 – погрузчик; 3 – бак с технической водой; 4 – установка обогащения масляной агломерацией; 5 – бак с реагентом; 6 – сита для отвода воды; 7- коксомасляный концентрат; 8 – склад карбамида; 9 – смесительная машина экструдерного типа; 10 – пресс брикетирования; 11 – коксобрикеты.

В итоге принципиальная технологическая схема брикетирования коксовой пыли со связующим представляется следующим образом (рисунок. 4.2.11).

Технологический процесс брикетирования коксовой пыли представляется следующим: исходная коксовая пыль через систему погрузки подается в установку обогащения 4. В установку обогащения подается связующий реагент из емкости 5. Технологический процесс брикетирования коксовой пыли со связующим включает в себя следующие последовательно протекающие технологические стадии: подготовки коксовой пыли (обогащение методом масляной агломерации), смешения коксомасляного концентрата со связующим веществом (образование шихты), брикетирование шихты (получение брикета).

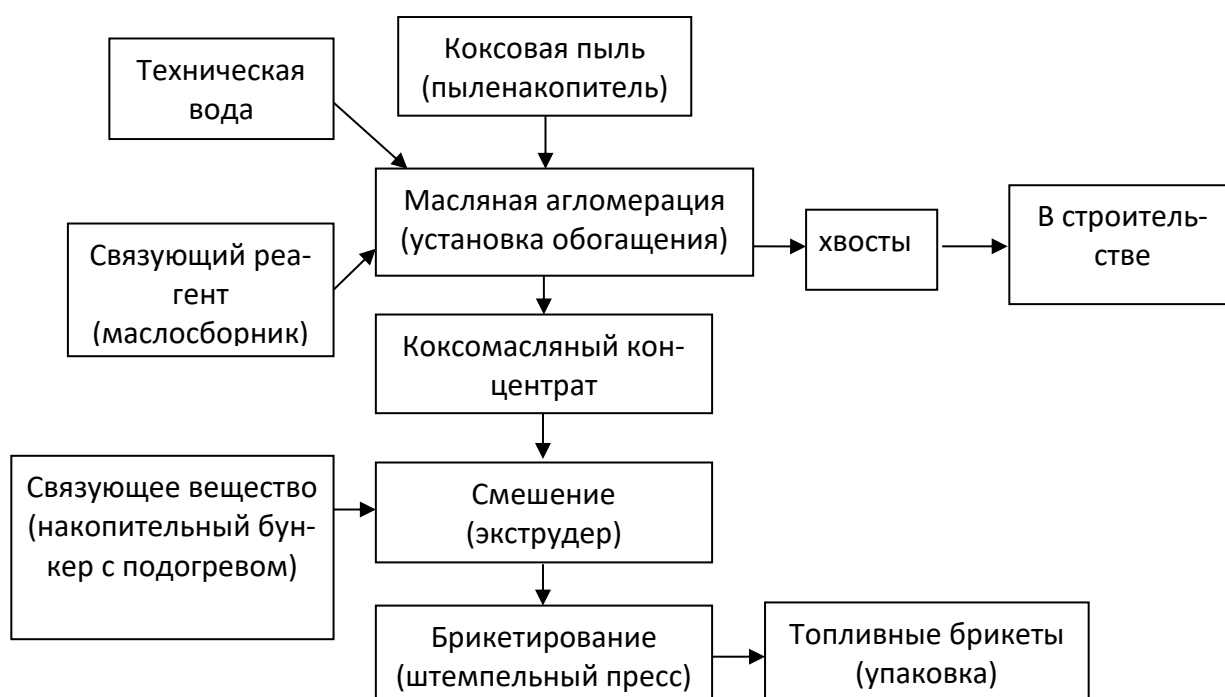


Рисунок 4.2.11 – Принципиальная аппаратурно-технологическая схема брикетирования коксовой пыли со связующим

Так как коксовая пыль тонкодисперсна (<1 мм), то оптимальный метод ее обогащения - масляная агломерация, поскольку все другие методы обогащения (флотация, гравитационное обогащение и др.) из-за невысокой селективности

процессов не позволяют получать коксовый концентрат при обогащении мелких классов.

Масляная агломерация – сложный многоэтапный процесс, который можно представить в виде двух автономных, последовательно протекающих стадий: селективной концентрации органической фракции масляной фазой и структурирования коксомасляных комплексов в прочные сферические агломераты. В зависимости от концентрации углеводородного связующего образование агрегатов может происходить либо слипанием омасленных коксовых частиц через тонкую пленку связующего, либо избирательным наполнением капелек масла гидрофобными коксовыми частицами.

Для проверки и оптимизации полученных результатов, а также для выдачи рекомендаций по ведению технологического процесса производства топливных брикетов принято решение построить математическую модель, описывающую взаимосвязь основных технологических параметров процесса производства топливных брикетов и механической прочности топливных брикетов.

4.3. Математическое моделирование влияния основных технологических параметров процесса производства топливных брикетов со связующим карбамид на механическую прочность топливных брикетов.

Для исследования влияния технологических факторов получения топливного брикета из коксовой пыли (давление прессования, концентрация карбамида, используемого в качестве связующего, и температура смешивания коксовой пыли и связующего) на прочность получаемого брикета были проведены эксперименты по плану полного факторного эксперимента с варьированием трех факторов на двух уровнях (ПФЭ 2³), причем каждый эксперимент повторялся по три раза. Значения прочности образцов брикета, полученных в трех сериях эксперимента на лабораторной установке, представлены в таблице 4.3.1.

Таблица 4.3.1 – Прочности образцов брикета

№ опыта	Р, МПа	С, %	Т, °С	Прочность брикета, кг/см ²		
				1	2	3
1	21	25	160	5	6	5
2	3	25	160	3	4	3
3	21	1	160	3	1	2
4	3	1	160	1	0	1
5	21	25	120	48	50	49
6	3	25	120	10	11	12
7	21	1	120	5	7	5
8	3	1	120	0	0	0

Обработка экспериментальных данных методом полного факторного эксперимента [159] позволила выявить наиболее значимые факторы, влияющих на прочность брикета.

Обработку экспериментальных данных проводили в 8 этапов.

На этапе 1 выполнено кодирование переменных. Для каждого фактора находится центр (z_i^0), интервал варьирования (λ_i) и зависимость кодированной переменной x_i от натуральной z_i по общей формуле:

$$x_i = \frac{z_i - z_i^0}{\lambda_i}.$$

Результаты кодирования переменных представлены в таблице 4.3.2.

Таблица 4.3.2 – Кодирование факторов

Факторы	Верхний уровень	Нижний уровень	Центр	Интервал варьирования	Зависимость кодированной переменной от натуральной
z_1	21	3	12	9	$x_1 = \frac{z_1 - 12}{9}$
z_2	25	1	13	12	$x_2 = \frac{z_2 - 13}{12}$
z_3	160	120	140	20	$x_3 = \frac{z_3 - 140}{20}$

На этапе 2 проведена достройка матрицы планирования в кодированных переменных с учетом парных взаимодействий и рассчитаны средние значения отклика.

По формуле

$$\bar{y}_j = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m y_{ji}, \quad j = \overline{1, n}.$$

рассчитываются средние значения отклика для каждого эксперимента, далее строится матрица планирования с учетом всех взаимодействий факторов – результаты сведены в таблице 4.3.3.

Таблица 4.3.3 – Матрица планирования для обработки результатов

№ опыт а	Факторы			Взаимодействия				Прочность брикета, кг/см ²			
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₁ x ₂	x ₁ x ₃	x ₂ x ₃	x ₁ x ₂ x ₃	y ₁	y ₂	y ₃	$\bar{y}_j$
1	+	+	+	+	+	+	+	5	6	5	5,3
2	–	+	+	–	–	+	–	3	4	3	3,3
3	+	–	+	–	+	–	–	3	1	2	2,0
4	–	–	+	+	–	–	+	1	0	1	0,7
5	+	+	–	+	–	–	–	48	50	49	49,0
6	–	+	–	–	+	–	+	10	11	12	11,0
7	+	–	–	–	–	+	+	5	7	5	5,7
8	–	–	–	+	+	+	–	0	0	0	0,0

На этапе 3 рассчитаны коэффициенты уравнения регрессии с использованием общих выражений:

по формулам

$$b_0 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \bar{y}_j,$$

$$b_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{ji} \bar{y}_j, \quad i = \overline{1, k},$$

$$b_{r,p} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{jr} x_{jp} \bar{y}_j, \quad r < p, r = \overline{1, k}, p = \overline{1, k},$$

Для наглядности все найденные коэффициенты уравнения регрессии сведены в таблице 4.3.4.

Таблица 4.3.4 – Коэффициенты уравнения регрессии

b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}
9,63	5,88	7,54	-6,79	4,13	-5,04	-6,04	-3,96

На этапе 4 выполнена проверка вычисленных коэффициентов на значимость, определена дисперсия воспроизводимости, получено уравнения регрессии в кодированных переменных.

Дисперсия воспроизводимости находится по формуле:

$$S_{\{y\}}^2 = \frac{1}{n \cdot (m-1)} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m (y_{ji} - \bar{y}_j)^2 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n S_j^2,$$

где S_j^2 – выборочные дисперсии результатов опытов для j -го эксперимента ($j=1, \dots, n$).

Для удобства восприятия и обработки данных расчеты оформлены в виде таблицы 4.3.5

Таблица 4.3.5 – Расчет выборочных дисперсий

j	y_1	y_2	y_3	$\bar{y}_j$	$(y_{j1}-y_{cp})^2$	$(y_{j2}-y_{cp})^2$	$(y_{j3}-y_{cp})^2$	S_j^2
1	5	6	5	5,3	0,1	0,4	0,1	0,3
2	3	4	3	3,3	0,1	0,4	0,1	0,3
3	3	1	2	2,0	1,0	1,0	0,0	1,0
4	1	0	1	0,7	0,1	0,4	0,1	0,3
5	48	50	49	49,0	1,0	1,0	0,0	1,0
6	10	11	12	11,0	1,0	0,0	1,0	1,0
7	5	7	5	5,7	0,4	1,8	0,4	1,3
8	0	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Суммируя элементы последнего столбца таблицы 4.3.5, получают

$$\sum_{j=1}^8 S_j^2 = 5,3,$$

тогда дисперсия воспроизводимости будет равна

$$S_{\{y\}}^2 = \frac{1}{8} \sum_{j=1}^8 S_j^2 = 0,7.$$

Среднее квадратическое отклонение коэффициентов определяется как

$$S_{\text{коэф}} = \sqrt{\frac{S_{\{y\}}^2}{n \cdot m}} = 0,17$$

Из таблиц распределения Стьюдента [160] по известным значениям числа степеней свободы $n \cdot (m-1) = 8 \cdot (3-1) = 16$ при уровне значимости $\alpha = 0,05$ находится значение критической точки $t_{\text{кр}} = 2,12$.

Следовательно, $t_{\text{кр}} \cdot S_{\text{коэф}} = 2,12 \cdot 0,17 = 0,35$.

Сравнивая полученное значение ($t_{\text{кр}} \cdot S_{\text{коэф}}$) с коэффициентами уравнения регрессии, представленными в таблице 4.3.4, видно, что коэффициенты $b_0, b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{13}, b_{23}, b_{123}$ больше по абсолютной величине 0,35. Следовательно, все коэффициенты $b_0, b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{13}, b_{23}, b_{123}$ являются значимыми, тогда уравнение регрессии в кодированных переменных будет иметь вид:

$$\tilde{y} = 9,63 + 5,88 \cdot x_1 + 7,54 \cdot x_2 - 6,79 \cdot x_3 + 4,13 \cdot x_1 \cdot x_2 - 5,04 \cdot x_1 \cdot x_3 - 6,04 \cdot x_2 \cdot x_3 - 3,96 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$$

На этапе 5 осуществлена проверка полученного уравнения на адекватность по критерию Фишера.

Предварительно находят остаточную дисперсию $S_{2\text{ост}}$ – для этого вычисляют (табл. 4.3.6) значения изучаемого параметра по полученному уравнению регрессии $\tilde{y}_j$ ($j=1, \dots, 8$), подставляя +1 или -1 вместо x_i в соответствии с номером j эксперимента из таблицы 4.3.3.

Таблица 4.3.6 – Значения изучаемого параметра по полученному уравнению регрессии

$\tilde{y}_1$	$\tilde{y}_2$	$\tilde{y}_3$	$\tilde{y}_4$	$\tilde{y}_5$	$\tilde{y}_6$	$\tilde{y}_7$	$\tilde{y}_8$
5,3	3,3	2,0	0,7	49,0	11,0	5,7	0

Остаточную дисперсию $S_{2\text{ост}}$ вычисляем по формуле

$$S_{\text{ост}}^2 = \frac{m}{n-r} \sum_{j=1}^n (\tilde{y}_j - \bar{y}_j)^2 = 0,$$

где $n=8$ – число экспериментов;

$m=3$ – число опытов в каждом эксперименте;

$r=7$ – число значимых коэффициентов в уравнении регрессии;

$\tilde{y}_j$ – значение изучаемого параметра, вычисленное по уравнению регрессии со значимыми коэффициентами для j -ого эксперимента;

$\bar{y}_j$ – среднее выборочное значение наблюдений для j -ого эксперимента.

Расчетное значение критерия Фишера $F_{расч}$ определяем по формуле

$$F_{расч} = \frac{S_{ост}^2}{S_{\{y\}}^2} = 0$$

Табличное значение критерия $F_{табл}$ находят из таблиц критических точек распределения Фишера при уровне значимости $\alpha=0,05$ по соответствующим степеням свободы $k_1 = n - r = 8 - 7 = 1$ и $k_2 = n \cdot (m - 1) = 8 \cdot (3 - 1) = 16$

$$F_{табл} = 4,49.$$

Так как $F_{расч} = 0 < F_{табл} = 4,49$, то уравнение регрессии адекватно.

На этапе 6 проведена интерпретация полученной модели

$$\tilde{y} = 9,63 + 5,88 \cdot x_1 + 7,54 \cdot x_2 - 6,79 \cdot x_3 + 4,13 \cdot x_1 \cdot x_2 - 5,04 \cdot x_1 \cdot x_3 - 6,04 \cdot x_2 \cdot x_3 - 3,96 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$$

Из анализа уравнения видно, что наиболее сильное влияние на отклик (прочность брикета) оказывает фактор x_2 – концентрация карбамида (С), так как он имеет наибольший по абсолютной величине коэффициент. Немного ниже по силе влияния на отклик оказывается фактор x_3 – температура смешения (Т), причем влияние этого фактора имеет обратную зависимость (с увеличением температуры прочность снижается), далее по силе влияния на прочность брикета идет фактор x_1 – давление прессования (Р),

Влияние всех парных взаимодействий x_1x_2 , x_1x_3 , x_2x_3 и $x_1x_2x_3$ сопоставимо или немного ниже, причем увеличение x_1x_3 , x_2x_3 и $x_1x_2x_3$ приводит к снижению прочности брикета.

7) Запись уравнения регрессии в натуральных переменных.

Записываем уравнение регрессии в натуральных переменных, подставляя вместо x_i их выражения z_i , которые берем из последнего столбца таблицы 4.3.2.

$$\begin{aligned} \tilde{y} = & 9,63 + 5,88 \cdot \frac{z_1 - 12}{9} + 7,54 \cdot \frac{z_2 - 13}{12} - 6,79 \cdot \frac{z_3 - 140}{20} + 4,13 \cdot \frac{z_1 - 12}{9} \cdot \frac{z_2 - 13}{12} - \\ & - 5,04 \cdot \frac{z_1 - 12}{9} \cdot \frac{z_3 - 140}{20} - 6,04 \cdot \frac{z_2 - 13}{12} \cdot \frac{z_3 - 140}{20} - 3,96 \cdot \frac{z_1 - 12}{9} \cdot \frac{z_2 - 13}{12} \cdot \frac{z_3 - 140}{20} \end{aligned}$$

Преобразовав это уравнение, окончательно получаем его вид в натуральных переменных:

$$\tilde{Y} = -5,69 + 0,74 \cdot z_1 + 0,61 \cdot z_2 + 0,04 \cdot z_3 + 0,30 \cdot z_1 \cdot z_2 - 0,004 \cdot z_1 \cdot z_3 - 0,003 \cdot z_2 \cdot z_3 - 0,002 \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot z_3$$

8) Сопоставление расчетного значения отклика с экспериментальными данными.

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений отклика (прочность брикета) представим в виде таблицы 4.3.7.

Таблица 4.3.7 – Экспериментальные и расчетные значения прочности брикета

№ опыта	Факторы			Прочность брикета, кг/см ²				
	Р, МПа	С, %	Т, °С	y_1	y_2	y_3	$\bar{y}$	$\tilde{Y}$
1	21	25	160	5	6	5	5,3	5,4
2	3	25	160	3	4	3	3,3	3,3
3	21	1	160	3	1	2	2,0	2,0
4	3	1	160	1	0	1	0,7	0,7
5	21	25	120	48	50	49	49,0	49,0
6	3	25	120	10	11	12	11,0	11,0
7	21	1	120	5	7	5	5,7	5,7
8	3	1	120	0	0	0	0,0	0,0

Качество модели оценивали с помощью коэффициента детерминации R^2 :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{j=1}^n (y_j - \tilde{Y}_j)^2}{\sum_{j=1}^n (y_j - \bar{y})^2}.$$

В зависимости от уровня R^2 модели подразделяют на три группы: 0,8-1 - модель хорошего качества; 0,5-0,8 – модель приемлемого качества; 0-0,5 – модель плохого качества. Используя данные из табл. 7 получаем значение коэффициента детерминации $R^2=1,0$, свидетельствующее о том, что полученное уравнение, устанавливающее зависимость прочности брикета от давления прессования, концентрации карбамида, используемого в качестве связующего, и температуры смешивания коксовой пыли и связующего в ходе изготовления брикетов, является моделью хорошего качества, и показывает, что 100% вариаций значений прочности брикета объясняются изменением параметров, входящих в уравнение модели.

Полученное уравнение регрессии удовлетворительно описывает зависимость прочности брикета от давления прессования, концентрации карбамида, используемого в качестве связующего, и температуры смешивания коксовой пыли и связующего в ходе изготовления брикетов. Показано, что самое сильное влияние на прочность брикета оказывает концентрация карбамида, который используется в качестве связующего.

Принимая во внимание, что зависимость прочности брикета от температуры смеси коксовой пыли с карбамидом не является унимодальной (рис. 4.2.8) и вследствие чего разработанная модель не учитывает экстремум при температуре 140°C, было решено провести еще один цикл математического моделирования, в котором математическая модель зависимости прочности топливного брикета от основных технологических параметров процесса производства топливных брикетов будет состоять из двух частей:

$$\tilde{Y}_1 = f(P, C, T) \text{ при } T \leq 140^\circ\text{C} \quad \text{и} \quad \tilde{Y}_2 = f(P, C, T) \text{ при } T \geq 140^\circ\text{C}.$$

Проведена дополнительная серия экспериментов при температуре смеси коксовой пыли с карбамидом равной 140°C и варьировании двух остальных технологических параметров на двух уровнях:

- давление прессования – 3, 21 МПа и
- концентрация связующего – 1, 25 % масс.

Значения прочности образцов брикета, полученных в первой части дополнительного эксперимента, представлены в таблице 4.3.8.

Таблица 4.3.1 – Прочности образцов брикета

№ опыта	Р, МПа	С, %	Т, °С	Прочность брикета, кг/см ²		
				1	2	3
1	21	25	140	71	72	71
2	3	25	140	28	29	30
3	21	1	140	25	24	24
4	3	1	140	10	11	10
5	21	25	120	48	50	49
6	3	25	120	10	11	12
7	21	1	120	5	7	5
8	3	1	120	0	0	0

Обработку экспериментальных данных проводили в 8 этапов.

На этапе 1 выполнено кодирование переменных. Для каждого фактора находится центр (z_i^0), интервал варьирования (λ_i) и зависимость кодированной переменной x_i от натуральной z_i по общей формуле:

$$x_i = \frac{z_i - z_i^0}{\lambda_i}.$$

Результаты кодирования переменных представлены в таблице 4.3.9.

Таблица 4.3.9 – Кодирование факторов

Факторы	Верхний уровень	Нижний уровень	Центр	Интервал варьирования	Зависимость кодированной переменной от натуральной
z_1	21	3	12	9	$x_1 = \frac{z_1 - 12}{9}$
z_2	25	1	13	12	$x_2 = \frac{z_2 - 13}{12}$
z_3	140	120	130	10	$x_3 = \frac{z_3 - 130}{10}$

На этапе 2 проведена достройка матрицы планирования в кодированных переменных с учетом парных взаимодействий и рассчитаны средние значения отклика.

По формуле

$$\bar{y}_j = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m y_{ji}, \quad j = \overline{1, n}.$$

рассчитываются средние значения отклика для каждого эксперимента, далее строится матрица планирования с учетом всех взаимодействий факторов – результаты сведены в таблице 4.3.10.

Таблица 4.3.10 – Матрица планирования для обработки результатов

№ опыт а	Факторы			Взаимодействия				Прочность брикета, кг/см ²			
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	y ₁	y ₂	y ₃	$\bar{y}_j$
1	+	+	+	+	+	+	+	71	72	71	71,3
2	–	+	+	–	–	+	–	28	29	30	29,0
3	+	–	+	–	+	–	–	25	24	24	24,3
4	–	–	+	+	–	–	+	10	11	10	10,3
5	+	+	–	+	–	–	–	48	50	49	49,0
6	–	+	–	–	+	–	+	10	11	12	11,0
7	+	–	–	–	–	+	+	5	7	5	5,7
8	–	–	–	+	+	+	–	0	0	0	0,0

На этапе 3 рассчитаны коэффициенты уравнения регрессии с использованием общих выражений:

по формулам

$$b_0 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \bar{y}_j,$$

$$b_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{ji} \bar{y}_j, \quad i = \overline{1, k},$$

$$b_{r,p} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{jr} x_{jp} \bar{y}_j, \quad r < p, r = \overline{1, k}, p = \overline{1, k},$$

Для наглядности все найденные коэффициенты уравнения регрессии сведены в таблице 4.3.11.

Таблица 4.3.11 – Коэффициенты уравнения регрессии

b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}
25,08	12,50	15,00	8,67	7,58	1,58	1,42	-0,50

На этапе 4 выполнена проверка вычисленных коэффициентов на значимость, определена дисперсия воспроизводимости, получено уравнения регрессии в кодированных переменных.

Дисперсия воспроизводимости находится по формуле:

$$S_{\{y\}}^2 = \frac{1}{n \cdot (m-1)} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m (y_{ji} - \bar{y}_j)^2 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n S_j^2,$$

где S_j^2 – выборочные дисперсии результатов опытов для j -го эксперимента ($j=1, \dots, n$).

Для удобства восприятия и обработки данных расчеты оформлены в виде таблицы 4.3.12.

Таблица 4.3.12. Расчет выборочных дисперсий

j	y_1	y_2	y_3	$\bar{y}_j$	$(y_{j1}-y_{cp})^2$	$(y_{j2}-y_{cp})^2$	$(y_{j3}-y_{cp})^2$	S_j^2
1	71	72	71	71,3	0,1	0,4	0,1	0,3
2	28	29	30	29,0	1,0	0,0	1,0	1,0
3	25	24	24	24,3	0,4	0,1	0,1	0,3
4	10	11	10	10,3	0,1	0,4	0,1	0,3
5	48	50	49	49,0	1,0	1,0	0,0	1,0
6	10	11	12	11,0	1,0	0,0	1,0	1,0
7	5	7	5	5,7	0,4	1,8	0,4	1,3
8	0	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Суммируя элементы последнего столбца таблицы 5, получают $\sum_{j=1}^8 S_j^2 = 5,3$,

тогда дисперсия воспроизводимости будет равна $S_{\{y\}}^2 = \frac{1}{8} \sum_{j=1}^8 S_j^2 = 0,7$.

Среднее квадратическое отклонение коэффициентов определяется как

$$S_{\text{коэф}} = \sqrt{\frac{S_{\{y\}}^2}{n \cdot m}} = 0,17$$

Из таблиц распределения Стьюдента [64] по известным значениям числа степеней свободы $n \cdot (m-1) = 8 \cdot (3-1) = 16$ при уровне значимости $\alpha = 0,05$ находится значение критической точки $t_{\text{кр}} = 2,12$.

Следовательно, $t_{\text{кр}} \cdot S_{\text{коэф}} = 2,12 \cdot 0,17 = 0,35$.

Сравнивая полученное значение ($t_{\text{кр}} \cdot S_{\text{коэф}}$) с коэффициентами уравнения регрессии, представленными в таблице 4, видно, что коэффициенты $b_0, b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{13}, b_{23}, b_{123}$ больше по абсолютной величине 0,35. Следовательно, все коэффициенты $b_0, b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{13}, b_{23}, b_{123}$ являются значимыми, тогда уравнение регрессии в кодированных переменных будет иметь вид:

$$\tilde{y} = 25,08 + 12,50 \cdot x_1 + 15 \cdot x_2 + 8,67 \cdot x_3 + 7,58 \cdot x_1 \cdot x_2 + 1,58 \cdot x_1 \cdot x_3 + 1,42 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0,5 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$$

На этапе 5 осуществлена проверка полученного уравнения на адекватность по критерию Фишера.

Предварительно находят остаточную дисперсию $S_{2\text{ост}}$ – для этого вычисляют (см. табл. 4.3.13) значения изучаемого параметра по полученному уравнению регрессии $\tilde{y}_j$ ($j=1, \dots, 8$), подставляя +1 или -1 вместо x_i в соответствии с номером j эксперимента из таблицы 4.3.10.

Таблица 4.3.13. Значения изучаемого параметра по полученному уравнению регрессии

$\tilde{y}_1$	$\tilde{y}_2$	$\tilde{y}_3$	$\tilde{y}_4$	$\tilde{y}_5$	$\tilde{y}_6$	$\tilde{y}_7$	$\tilde{y}_8$
71,3	29,0	24,3	10,3	49,0	11,0	5,7	0

Остаточную дисперсию $S_{2\text{ост}}$ вычисляем по формуле

$$S_{\text{ост}}^2 = \frac{m}{n-r} \sum_{j=1}^n (\tilde{y}_j - \bar{y}_j)^2 = 0,$$

где $n=8$ – число экспериментов;

$m=3$ – число опытов в каждом эксперименте;

$r=7$ – число значимых коэффициентов в уравнении регрессии;

$\tilde{y}_j$ – значение изучаемого параметра, вычисленное по уравнению регрессии со значимыми коэффициентами для j -ого эксперимента;

$\bar{y}_j$ – среднее выборочное значение наблюдений для j -ого эксперимента.

Расчетное значение критерия Фишера $F_{расч}$ определяем по формуле

$$F_{расч} = \frac{S_{ост}^2}{S_{\{y\}}^2} = 0$$

Табличное значение критерия $F_{табл}$ находят из таблиц критических точек распределения Фишера при уровне значимости $\alpha=0,05$ по соответствующим степеням свободы $k_1 = n - r = 8 - 7 = 1$ и $k_2 = n \cdot (m - 1) = 8 \cdot (3 - 1) = 16$

$$F_{табл} = 4,49.$$

Так как $F_{расч} = 0 < F_{табл} = 4,49$, то уравнение регрессии адекватно.

На этапе 6 проведена интерпретация полученной модели

$$\tilde{y} = 25,08 + 12,50 \cdot x_1 + 15 \cdot x_2 + 8,67 \cdot x_3 + 7,58 \cdot x_1 \cdot x_2 + 1,58 \cdot x_1 \cdot x_3 + 1,42 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0,5 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$$

Из анализа уравнения видно, что наиболее сильное влияние на отклик (прочность брикета) оказывает фактор x_2 – концентрация карбамида (С), так как он имеет наибольший по абсолютной величине коэффициент. Близко к нему по силе влияния на отклик идет фактор x_1 – давление прессования (Р), следующим по силе влияния на прочность брикета является фактор x_3 – температура смешения (Т), отметим, что влияние всех этих факторов имеет прямую зависимость (с увеличением значения фактора прочность брикета увеличивается).

Влияние парных взаимодействий x_1x_2 , x_1x_3 , x_2x_3 также имеет прямую зависимость, при том, что влияние x_1x_2 и здесь является самым сильным. Комплексное взаимодействие всех трех факторов $x_1x_2x_3$ является самым слабым и имеет обратную зависимость (увеличение фактора приводит к снижению прочности брикета).

7) Запись уравнения регрессии в натуральных переменных.

Записываем уравнение регрессии в натуральных переменных, подставляя вместо x_i их выражения z_i , которые берем из последнего столбца таблицы 2.

$$\begin{aligned} \tilde{y} = & 25,08 + 12,5 \cdot \frac{z_1 - 12}{9} + 15 \cdot \frac{z_2 - 13}{12} + 8,67 \cdot \frac{z_3 - 130}{10} + 7,58 \cdot \frac{z_1 - 12}{9} \cdot \frac{z_2 - 13}{12} + \\ & + 1,58 \cdot \frac{z_1 - 12}{9} \cdot \frac{z_3 - 130}{10} + 1,42 \cdot \frac{z_2 - 13}{12} \cdot \frac{z_3 - 130}{10} - 0,5 \cdot \frac{z_1 - 12}{9} \cdot \frac{z_2 - 13}{12} \cdot \frac{z_3 - 130}{10} \end{aligned}$$

Преобразовав это уравнение, окончательно получаем его вид в натуральных переменных:

$$\tilde{Y}_1 = -52,8 - 2,59 \cdot z_1 - 1,85 \cdot z_2 + 0,43 \cdot z_3 + 0,13 \cdot z_1 \cdot z_2 + 0,024 \cdot z_1 \cdot z_3 + 0,017 \cdot z_2 \cdot z_3 - 0,0005 \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot z_3$$

8) Сопоставление расчетного значения отклика с экспериментальными данными.

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений отклика (прочность брикета) представим в виде таблицы 4.3.14.

Таблица 4.3.14 – Экспериментальные и расчетные значения прочности брикета

№ опыта	Факторы			Прочность брикета, кг/см ²				
	P, МПа	C, %	T, °C	y_1	y_2	y_3	$\bar{y}$	$\tilde{Y}$
1	21	25	140	71	72	71	71,3	71,3
2	3	25	140	28	29	30	29,0	29,0
3	21	1	140	25	24	24	24,3	24,3
4	3	1	140	10	11	10	10,3	10,3
5	21	25	120	48	50	49	49,0	49,0
6	3	25	120	10	11	12	11,0	11,0
7	21	1	120	5	7	5	5,7	5,7
8	3	1	120	0	0	0	0,0	0,0

Качество модели оценивали с помощью коэффициента детерминации R^2 :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{j=1}^n (y_j - \tilde{Y}_j)^2}{\sum_{j=1}^n (y_j - \bar{y})^2}.$$

В зависимости от уровня R^2 модели подразделяют на три группы: 0,8-1 - модель хорошего качества; 0,5-0,8 – модель приемлемого качества; 0-0,5 – модель плохого качества. Используя данные из табл. 7 получаем значение коэффициента детерминации $R^2=1,0$, что свидетельствует о том, что полученное уравнение, устанавливающее зависимость прочности брикета от давления прессования, концентрации карбамида, используемого в качестве связующего, и температуры смешивания коксовой пыли и связующего в ходе изготовления брикетов, является моделью хорошего качества, и показывает, что 100 % вариаций значений прочности брикета объясняются изменением параметров, входящих в уравнение модели.

Полученное уравнение регрессии удовлетворительно описывает зависимость прочности брикета от давления прессования, концентрации карбамида, используемого в качестве связующего, и температуры смешивания коксовой пыли и связующего в ходе изготовления брикетов. Показано, что самое сильное влияние на прочность брикета оказывают концентрация карбамида, который используется в качестве связующего, и давление прессования, которое применяется при получении брикета.

Значения прочности образцов брикета, полученных во второй части дополнительного эксперимента, представлены в таблице 14.3.15.

Таблица 4.3.15 – Прочности образцов брикета

№ опыта	Р, МПа	С, %	Т, °С	Прочность брикета, кг/см ²		
				1	2	3
1	21	25	160	5	6	5
2	3	25	160	3	4	3
3	21	1	160	3	1	2
4	3	1	160	1	0	1
5	21	25	140	71	72	71
6	3	25	140	28	29	30
7	21	1	140	25	24	24
8	3	1	140	10	11	10

Обработку экспериментальных данных проводили в 8 этапов.

На этапе 1 выполнено кодирование переменных. Для каждого фактора находится центр (z_i^0), интервал варьирования (λ_i) и зависимость кодированной переменной x_i от натуральной z_i по общей формуле:

$$x_i = \frac{z_i - z_i^0}{\lambda_i}.$$

Результаты кодирования переменных представлены в таблице 4.3.16.

Таблица 4.3.16. Кодирование факторов

Факторы	Верхний уровень	Нижний уровень	Центр	Интервал варьирования	Зависимость кодированной переменной от натуральной
z_1	21	3	12	9	$x_1 = \frac{z_1 - 12}{9}$
z_2	25	1	13	12	$x_2 = \frac{z_2 - 13}{12}$
z_3	160	140	150	10	$x_3 = \frac{z_3 - 150}{10}$

На этапе 2 проведена достройка матрицы планирования в кодированных переменных с учетом парных взаимодействий и рассчитаны средние значения отклика.

По формуле

$$\bar{y}_j = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m y_{ji}, \quad j = \overline{1, n}.$$

рассчитываются средние значения отклика для каждого эксперимента, далее строится матрица планирования с учетом всех взаимодействий факторов – результаты сведены в таблице 4.3.17.

Таблица 4.3.17 – Матрица планирования для обработки результатов

№ опыт а	Факторы			Взаимодействия				Прочность брикета, кг/см ²			
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	y ₁	y ₂	y ₃	$\bar{y}_j$
1	+	+	+	+	+	+	+	5	6	5	5,3
2	–	+	+	–	–	+	–	3	4	3	3,3
3	+	–	+	–	+	–	–	3	1	2	2,0
4	–	–	+	+	–	–	+	1	0	1	0,7
5	+	+	–	+	–	–	–	71	72	71	71,3
6	–	+	–	–	+	–	+	28	29	30	29,0
7	+	–	–	–	–	+	+	25	24	24	24,3
8	–	–	–	+	+	+	–	10	11	10	10,3

На этапе 3 рассчитаны коэффициенты уравнения регрессии с использованием общих выражений:

по формулам

$$b_0 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \bar{y}_j,$$

$$b_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{ji} \bar{y}_j, \quad i = \overline{1, k},$$

$$b_{r,p} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{jr} x_{jp} \bar{y}_j, \quad r < p, r = \overline{1, k}, p = \overline{1, k},$$

Для наглядности все найденные коэффициенты уравнения регрессии сведены в таблице 4.3.18.

Таблица 4.3.18 – Коэффициенты уравнения регрессии

b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	b ₁₂₃
18,29	7,46	8,96	-15,46	3,63	-6,63	-7,46	-3,46

На этапе 4 выполнена проверка вычисленных коэффициентов на значимость, определена дисперсия воспроизводимости, получено уравнения регрессии в кодированных переменных.

Дисперсия воспроизводимости находится по формуле:

$$S_{\{y\}}^2 = \frac{1}{n \cdot (m-1)} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m (y_{ji} - \bar{y}_j)^2 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n S_j^2,$$

где S_j^2 – выборочные дисперсии результатов опытов для j -го эксперимента ($j=1, \dots, n$).

Для удобства восприятия и обработки данных расчеты оформлены в виде таблицы 4.3.19

Таблица 4.3.19 – Расчет выборочных дисперсий

j	y_1	y_2	y_3	$\bar{y}_j$	$(y_{j1}-y_{cp})^2$	$(y_{j2}-y_{cp})^2$	$(y_{j3}-y_{cp})^2$	S_j^2
1	5	6	5	5,3	0,1	0,4	0,1	0,3
2	3	4	3	3,3	0,1	0,4	0,1	0,3
3	3	1	2	2,0	1,0	1,0	0,0	1,0
4	1	0	1	0,7	0,1	0,4	0,1	0,3
5	71	72	71	71,3	0,1	0,4	0,1	0,3
6	28	29	30	29,0	1,0	0,0	1,0	1,0
7	25	24	24	24,3	0,4	0,1	0,1	0,3
8	10	11	10	10,3	0,1	0,4	0,1	0,3

Суммируя элементы последнего столбца таблицы 5, получают $\sum_{j=1}^8 S_j^2 = 4,0$,

тогда дисперсия воспроизводимости будет равна $S_{\{y\}}^2 = \frac{1}{8} \sum_{j=1}^8 S_j^2 = 0,5$.

Среднее квадратическое отклонение коэффициентов определяется как

$$S_{\text{коэф}} = \sqrt{\frac{S_{\{y\}}^2}{n \cdot m}} = 0,14$$

Из таблиц распределения Стьюдента [64] по известным значениям числа степеней свободы $n \cdot (m-1) = 8 \cdot (3-1) = 16$ при уровне значимости $\alpha = 0,05$ находится значение критической точки $t_{\text{кр}} = 2,12$.

Следовательно, $t_{\text{кр}} \cdot S_{\text{коэф}} = 2,12 \cdot 0,14 = 0,31$.

Сравнивая полученное значение ($t_{\text{кр}} \cdot S_{\text{коэф}}$) с коэффициентами уравнения регрессии, представленными в таблице 4.3.18, видно, что коэффициенты $b_0, b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{13}, b_{23}, b_{123}$ больше по абсолютной величине 0,31. Следовательно, все коэффициенты $b_0, b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{13}, b_{23}, b_{123}$ являются значимыми, тогда уравнение регрессии в кодированных переменных будет иметь вид:

$$\tilde{y} = 18,29 + 7,46 \cdot x_1 + 8,96 \cdot x_2 - 15,46 \cdot x_3 + 3,63 \cdot x_1 \cdot x_2 - 6,63 \cdot x_1 \cdot x_3 - 7,46 \cdot x_2 \cdot x_3 - 3,46 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$$

На этапе 5 осуществлена проверка полученного уравнения на адекватность по критерию Фишера.

Предварительно находят остаточную дисперсию $S_{2ост}$ – для этого вычисляют (см. табл. 20) значения изучаемого параметра по полученному уравнению регрессии $\tilde{y}_j$ ($j=1, \dots, 8$), подставляя +1 или -1 вместо x_i в соответствии с номером j эксперимента из таблицы 4.3.17.

Таблица 4.3.20. Значения изучаемого параметра по полученному уравнению регрессии

$\tilde{y}_1$	$\tilde{y}_2$	$\tilde{y}_3$	$\tilde{y}_4$	$\tilde{y}_5$	$\tilde{y}_6$	$\tilde{y}_7$	$\tilde{y}_8$
5,3	3,3	2,0	0,7	71,3	29,0	24,3	10,3

Остаточную дисперсию $S_{2ост}$ вычисляем по формуле:

$$S_{ост}^2 = \frac{m}{n-r} \sum_{j=1}^n (\tilde{y}_j - \bar{y}_j)^2 = 0,$$

где $n=8$ – число экспериментов;

$m=3$ – число опытов в каждом эксперименте;

$r=7$ – число значимых коэффициентов в уравнении регрессии;

$\tilde{y}_j$ – значение изучаемого параметра, вычисленное по уравнению регрессии со значимыми коэффициентами для j -ого эксперимента;

$\bar{y}_j$ – среднее выборочное значение наблюдений для j -ого эксперимента.

Расчетное значение критерия Фишера $F_{расч}$ определяем по формуле

$$F_{расч} = \frac{S_{ост}^2}{S_{\{y\}}^2} = 0$$

Табличное значение критерия $F_{табл}$ находят из таблиц критических точек распределения Фишера при уровне значимости $\alpha=0,05$ по соответствующим степеням свободы $k_1 = n - r = 8 - 7 = 1$ и $k_2 = n \cdot (m - 1) = 8 \cdot (3 - 1) = 16$

$$F_{табл} = 4,49.$$

Так как $F_{расч} = 0 < F_{табл} = 4,49$, то уравнение регрессии адекватно.

На этапе 6 проведена интерпретация полученной модели

$$\tilde{y} = 18,29 + 7,46 \cdot x_1 + 8,96 \cdot x_2 - 15,46 \cdot x_3 + 3,63 \cdot x_1 \cdot x_2 - 6,63 \cdot x_1 \cdot x_3 - 7,46 \cdot x_2 \cdot x_3 - 3,46 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$$

Из анализа уравнения видно, что наиболее сильное влияние на отклик (прочность брикета) оказывает фактор x_3 – температура смещения (Т), так как он имеет наибольший по абсолютной величине коэффициент, причем это влияние имеет обратную зависимость (увеличение фактора приводит к снижению прочности брикета). Примерно в два раза меньшее по силе влияние на отклик имеют факторы x_2 – концентрация карбамида (С) и x_1 – давление прессования (Р) и здесь отметим, что влияние всех этих факторов имеет прямую зависимость (с увеличением значения фактора прочность брикета увеличивается).

Сила влияния парных взаимодействий x_1x_3 и x_2x_3 сопоставима с силой влияния факторов x_1 и x_2 , а комплексные факторы x_1x_3 и $x_1x_2x_3$ имеют еще в два раза меньшую силу влияния. Примечательно, что все факторы, содержащие x_3 (x_1x_3 , x_2x_3 и $x_1x_2x_3$), как и сам фактор x_3 , имеют обратную зависимость (увеличение фактора приводит к снижению прочности брикета), а фактор x_1x_2 , как и отдельные факторы x_1 и x_2 , характеризуется прямой зависимостью (с увеличением значения фактора прочность брикета увеличивается).

7) Запись уравнения регрессии в натуральных переменных.

Записываем уравнение регрессии в натуральных переменных, подставляя вместо x_i их выражения z_i , которые берем из последнего столбца таблицы 2.

$$\begin{aligned} \tilde{y} = & 18,29 + 7,46 \cdot \frac{z_1 - 12}{9} + 8,96 \cdot \frac{z_2 - 13}{12} - 15,46 \cdot \frac{z_3 - 150}{10} + 3,63 \cdot \frac{z_1 - 12}{9} \cdot \frac{z_2 - 13}{12} - \\ & - 6,63 \cdot \frac{z_1 - 12}{9} \cdot \frac{z_3 - 150}{10} - 7,46 \cdot \frac{z_2 - 13}{12} \cdot \frac{z_3 - 150}{10} - 3,46 \cdot \frac{z_1 - 12}{9} \cdot \frac{z_2 - 13}{12} \cdot \frac{z_3 - 150}{10}. \end{aligned}$$

Преобразовав это уравнение, окончательно получаем его вид в натуральных переменных:

$$\tilde{Y}_2 = 56,9 + 5,2 \cdot z_1 + 3,9 \cdot z_2 - 0,35 \cdot z_3 + 0,51 \cdot z_1 \cdot z_2 - 0,03 \cdot z_1 \cdot z_3 - 0,02 \cdot z_2 \cdot z_3 - 0,003 \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot z_3$$

8) Сопоставление расчетного значения отклика с экспериментальными данными.

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений отклика (прочность брикета) представим в виде таблицы 4.3.21.

Таблица 4.3.21 – Экспериментальные и расчетные значения прочности брикета

№ опыта	Факторы			Прочность брикета, кг/см ²				
	P, МПа	C, %	T, °C	y ₁	y ₂	y ₃	$\bar{y}$	$\tilde{Y}$
1	21	25	160	5	6	5	5,3	5,3
2	3	25	160	3	4	3	3,3	3,3
3	21	1	160	3	1	2	2,0	2,0
4	3	1	160	1	0	1	0,7	0,7
5	21	25	120	71	72	71	71,3	71,3
6	3	25	120	28	29	30	29,0	29,0
7	21	1	120	25	24	24	24,3	24,3
8	3	1	120	10	11	10	10,3	10,3

Качество модели оценивали с помощью коэффициента детерминации R^2 :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{j=1}^n (y_j - \tilde{Y}_j)^2}{\sum_{j=1}^n (y_j - \bar{y})^2},$$

где $\bar{y}_j$ - средние для трех серий эксперимента значения прочности;

$\tilde{Y}_j$ - рассчитанные по модели значения прочности;

$$\bar{Y} = \frac{\sum_{j=1}^n \bar{y}_j}{n} \text{ - среднее для экспериментальных значений прочности.}$$

В зависимости от уровня R^2 модели подразделяют на три группы: 0,8-1 - модель хорошего качества; 0,5-0,8 – модель приемлемого качества; 0-0,5 – модель плохого качества. Используя данные из табл. 7 получаем значение коэффициента

детерминации $R^2=1,0$, что свидетельствует о том, что полученное уравнение, устанавливающее зависимость прочности брикета от давления прессования, концентрации карбамида, используемого в качестве связующего, и температуры смешивания коксовой пыли и связующего в ходе изготовления брикетов, является моделью хорошего качества, и показывает, что 100 % вариаций значений прочности брикета объясняются изменением параметров, входящих в уравнение модели.

Полученное уравнение регрессии удовлетворительно описывает зависимость прочности брикета от давления прессования, концентрации карбамида, используемого в качестве связующего, и температуры смешивания коксовой пыли и связующего в ходе изготовления брикетов. Показано, что самое сильное влияние на прочность брикета оказывает температура, при которой происходит смешивание коксовой пыли и связующего (карбамида) в ходе изготовления брикетов.

Таким образом, окончательно математическая модель, записанная с учетом дополнительного эксперимента при температуре смеси коксовой пыли с карбамидом равной 140°C , будет иметь вид:

$$\tilde{Y} = \begin{cases} \tilde{Y}_1(P, C, T) & \text{if } T < 140^\circ\text{C} \\ \tilde{Y}_2(P, C, T) & \text{if } T \geq 140^\circ\text{C} \end{cases}$$

где

$$\tilde{Y}_1 = -52,8 - 2,59 \cdot P - 1,85 \cdot C + 0,43 \cdot T + 0,13 \cdot P \cdot C + 0,024 \cdot P \cdot T + 0,017 \cdot C \cdot T - 0,0005 \cdot P \cdot C \cdot T$$

$$\tilde{Y}_2 = 56,9 + 5,2 \cdot P + 3,9 \cdot C - 0,35 \cdot T + 0,51 \cdot P \cdot C - 0,03 \cdot P \cdot T - 0,02 \cdot C \cdot T - 0,003 \cdot P \cdot C \cdot T.$$

Для проверки адекватности комплексной модели проведено сопоставление расчетных значений прочности брикетов, полученных по модели, с экспериментальными данными, полученными в ходе индивидуального варьирования технологических факторов (давление прессования, концентрация связующего и температура смешивания коксовой пыли и связующего) при получении брикетов с использованием карбамида в качестве связующего (рис. 4.2.2, 4.2.3, 4.2.8).

Результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных при варьировании давления прессования и постоянных значениях концентрации связующего и температуры смешивания представлены в таблице 4.3.22 и на рисунке 4.3.1.

Таблица 4.3.22 – Экспериментальные и расчетные значения прочности брикета при варьировании давления прессования ($C=10\%$, $T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$).

№	Р, МПа	Прочность брикета, кг/см ²		Относительное отклонение, %
		$\bar{y}$	$\tilde{y}$	
1	3	5	10,7	114,5
2	5	7	13,1	86,9
3	7	15	15,4	2,9
4	9	22	17,8	19,1
5	11	27	20,2	25,4
6	13	31	22,5	27,4
7	15	35	24,9	29,0
8	17	37	27,2	26,4
9	19	38	29,6	22,2
10	21	40	31,9	20,2

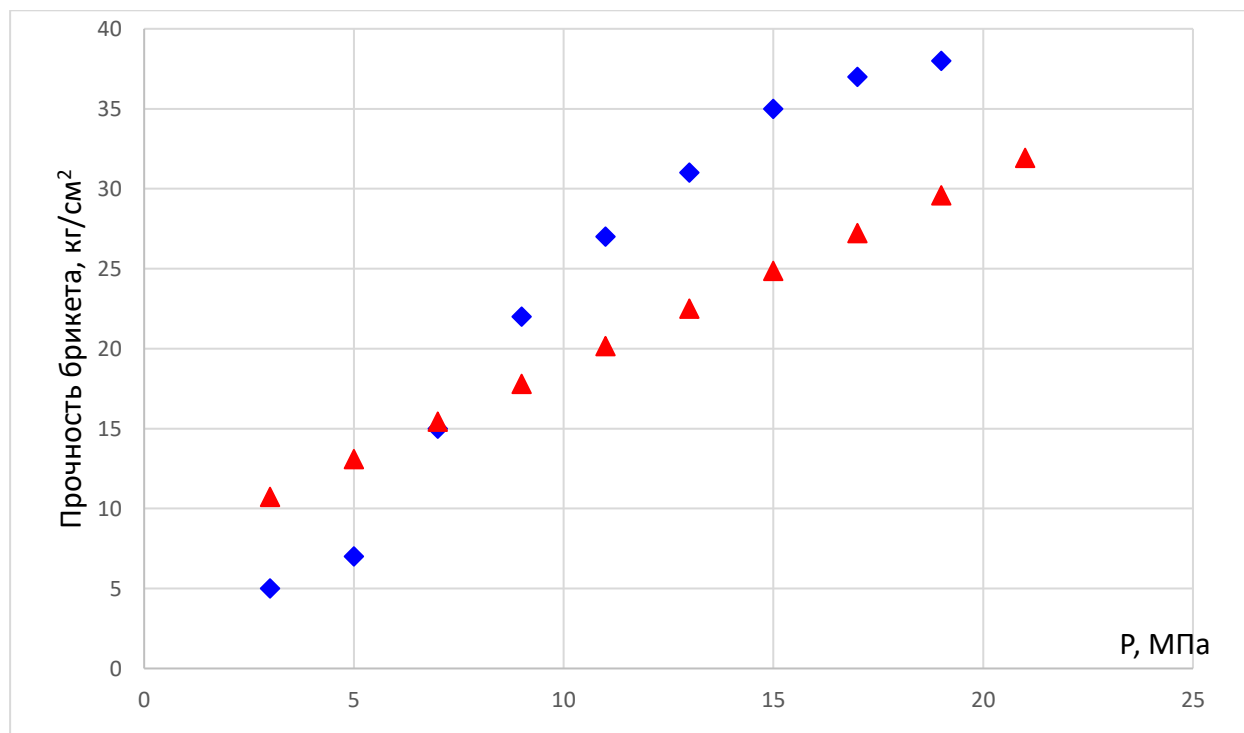


Рисунок 4.3.1 – Экспериментальные (♦) и расчетные (▲) значения прочности брикета при варьировании давления прессования ($C=10\%$, $T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Используя данные из табл. 4.3.22 получаем значение коэффициента детерминации

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{j=1}^n (y_j - \tilde{Y}_j)^2}{\sum_{j=1}^n (y_j - \bar{y})^2} = 0,64,$$

что свидетельствует о том, что полученное уравнение, устанавливающее зависимость прочности брикета от давления прессования (при постоянных значениях концентрации карбамида и температуры смешивания коксовой пыли и связующего), является моделью хорошего качества, и показывает, что 64 % вариаций значений прочности брикета объясняются изменением параметров, входящих в уравнение модели а 36 % – воздействием не рассматриваемых факторов, т.е. модель является приемлемого качества.

Результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных при варьировании концентрации связующего и постоянных значениях давления прессования и температуры смешивания представлены в таблице 4.3.23 и на рисунке 4.3.2.

Таблица 4.3.23 – Экспериментальные и расчетные значения прочности брикета при варьировании концентрации связующего (P=15 МПа, T=130 °C)

№	C, %	Прочность брикета, кг/см ²		Относительное отклонение, %
		$\bar{y}$	$\tilde{Y}$	
1	1	0,0	11,7	10 ⁶
2	3	3	14,6	388,0
3	5	12	17,6	46,4
4	8	20	21,9	9,7
5	10	31	24,9	19,8
6	12	33	27,8	15,8
7	14	35	30,7	12,3
8	16	38	33,6	11,5
9	20	40	39,5	1,3
10	25	42	46,8	11,4

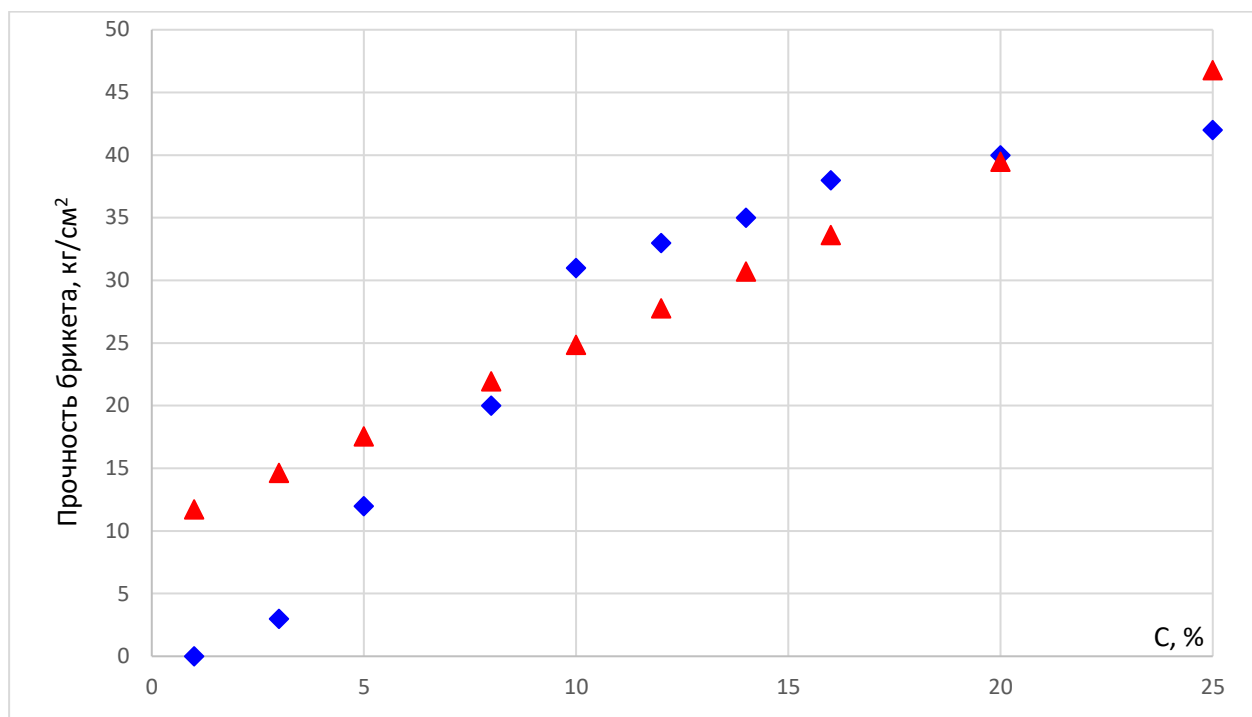


Рисунок 4.3.2 – Экспериментальные (◆) и расчетные (▲) значения прочности брикета при варьировании концентрации связующего (P=15 МПа, T=130 °C).

Используя данные из таблицы 4.3.23 получаем значение коэффициента детерминации

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{j=1}^n (y_j - \tilde{Y}_j)^2}{\sum_{j=1}^n (y_j - \bar{y})^2} = 0,8,$$

что свидетельствует о том, что полученное уравнение, устанавливающее зависимость прочности брикета от концентрации карбамида (при постоянных значениях давления прессования и температуры смешивания коксовой пыли и связующего), является моделью хорошего качества, и показывает, что 80 % вариаций значений прочности брикета объясняются изменением параметров, входящих в уравнение модели а 80 % – воздействием не рассматриваемых факторов, т.е. модель является хорошего качества.

Результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных при варьировании температуры смешивания и постоянных значениях давления прессования и концентрации связующего представлены в таблице 4.3.24 и на рисунке 4.3.3.

Таблица 4.3.24 – Экспериментальные и расчетные значения прочности брикета при варьировании температуры смешивания коксовой пыли и связующего ($P=13$ МПа, $C=10\%$ масс.)

№	T, °C	Прочность брикета, кг/см ²		Относительное отклонение, %
		$\bar{y}$	$\tilde{y}$	
1	120	17	14,0	17,6
2	125	20	18,3	8,7
3	130	28	22,5	19,6
4	135	35	26,8	23,5
5	140	35	31,0	11,4
6	145	30	23,9	20,3
7	150	20	16,8	16,1
8	155	20	9,7	51,7
9	160	5	2,5	49,2
10	165	0,0	0,0	0

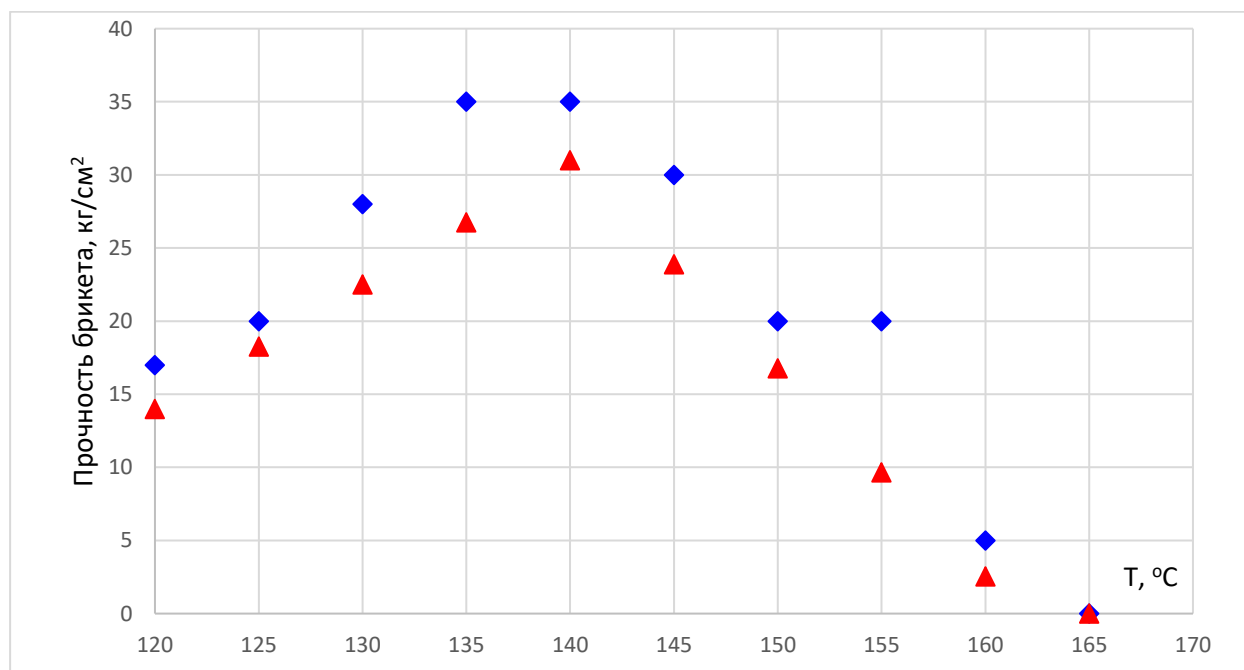


Рисунок 4.3.3 – Экспериментальные (♦) и расчетные (▲) значения прочности брикета при варьировании температуры смешивания ($C=10\%$, $T=130$ °C).

Используя данные из табл. 4.3.22 получаем значение коэффициента детерминации

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{j=1}^n (y_j - \tilde{Y}_j)^2}{\sum_{j=1}^n (y_j - \bar{y})^2} = 0,77 ,$$

что свидетельствует о том, что полученное уравнение, устанавливающее зависимость прочности брикета от температуры смешивания коксовой пыли и связующего (при постоянных значениях давления прессования и концентрации карбамида), является моделью хорошего качества, и показывает, что 77 % вариаций значений прочности брикета объясняются изменением параметров, входящих в уравнение модели, а 23 % – воздействием не рассматриваемых факторов, т.е. модель является приемлемого качества.

4.4 Опытно-промышленные испытания по получению и использованию коксовых брикетов.

4.4.1 Производство опытной партии брикетов.

Произведено производство коксовых брикетов на фабрике брикетирования компании ООО «Кузбрикетуголь» в г. Междуреченске.

Для соблюдения договорных требований к качеству исходного сырья – коксовой мелочи (массовая доля общей влаги 12%, массовое содержание кусков более 10мм не более 10%), отгрузку производили с коксосортировок №1 и №2 в количестве 5т с каждой (общая масса 10т). Содержание влаги в смеси коксовой мелочи двух коксосортировок – 11,9%, содержание кусков более 10 мм – 0,9%. Качество исходной коксовой мелочи приведено в таблице 4.4.1.

Таблица 4.4.1 – Качество исходной коксовой мелочи

Сырье	W ^г	A ^d	V ^{daf}	Содержание класса более 10мм	Химический состав золы, %										
					SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Коксовая мелочь к/с №1	19,0	17,1	1,01	1,0	51,29	1,59	27,91	7,77	3,99	2,71	2,03	0,72	0,13	0,74	0,66
Коксовая мелочь к/с №2	4,7	16,2	0,96	0,8	44,47	4,53	29,10	11,23	7,68	3,91	1,67	1,07	0,20	0,69	0,96
Смесь	11,9	16,6	0,98	0,9	47,60	3,18	28,55	9,64	5,99	3,36	1,84	0,91	0,17	0,71	0,82

Расчет содержания влаги и класса более 10 мм в смеси коксовой мелочи к/с №1 и к/с №2 производили на фактическую влажность. Для расчета зольности, выхода летучих веществ и хим. состава золы производили перерасчет на сухой вес (таблицу 4.4.2).

Таблица 4.4.2 – Характеристики коксовой мелочи

Содержание влаги, %	Масса мелочи, т	Масса влаги, т	Масса сух. мелочи, т	Содержание мелочи в смеси на сухой, %
19	5	1.0	4.0	45.9
4.7	5	0.2	4.8	54.1
Итого	10	1.2	8.8	100

Брикеты отгружались в мешки «биг-бэг», выдерживались более 1 суток на фабрике, затем отгружались в КамАЗ ПАО «Кокс». Брикеты доставлены на УСУ в количестве 9,3т.

Результаты анализа качества брикетов приведены в таблицах 4.4.3 и 4.4.4.

Таблица 4.4.3 – Характеристики брикетов

Продукция	Размеры	W ^r	A ^d	V ^{daf}	Прочность на сбрасывание	Состав		Содержание класса менее 20 мм
						Коксовая мелочь	Связующее	
	мм	%	%	%	%	%	%	%
Брикеты	70×70×40	10,6	17,2	10,5	99,9	93	7	2,1

Таблица 4.4.4 – Химический состав золы

Продукция	Содержание элементов, %										
	SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Коксовый брикет	35,74	5,96	17,71	7,93	10,2	2,16	1,80	16,97	0,16	0,53	0,55

В ходе промышленного процесса брикетирования было установлено:

– влага 12% является высокой для технологии получения брикетов – брикеты имеют низкую начальную прочность для транспортировки по технологической линии и для отгрузки потребителю. Максимальная же прочность брикетов достигается через сутки их хранения. Все брикеты неудовлетворительного качества (в виде мелочи) отсеивались и возвращались в начало технологической цепочки.

– для снижения влаги запущена дробилка, которая позволила снизить влагу в исходной мелочи с 11,9% до 10,6% и довести фракционный состав мелочи с 0-10мм до 0-6мм, что положительно отразилось на процессе брикетирования – увеличилась начальная прочность брикетов.

Следует отметить, что в 1-2 т брикетов неудовлетворительного качества за счет повторного брикетирования увеличилось содержание связующего с 7% до 14%, что в итоге привело к увеличению выхода летучих веществ во всей партии брикетов до 10,5%.

Апробирован штабель брикетов, содержание класса менее 20мм в партии брикетов – 2,1%, что соответствует требованию (не более 10%).

Брикеты характеризуются высокой прочностью на сбрасывание 99,9%, повышенным выходом летучих веществ – 10,5%, что связано с увеличением содержания связующего с 7% до 14% в части брикетов за счет возврата на повторное брикетирование брикетов неудовлетворительного качества в количестве 2-3 т, зольность брикетов 17,2% близка к исходной зольности мелочи 16,6%.

4.4.2 Испытание коксовых брикетов в вагранке РМЦ.

Опытно-промышленное испытание брикетов произведено при плавке чугуна в вагранке РМЦ ПАО «Кокс».

Произведено 3 плавки, из которых:

- 1 плавка без введения брикетов,
- 2 плавка с использованием брикетов в количестве 20% взамен кокса,
- 3 плавка с использованием брикетов в количестве 40% взамен кокса.

Оценку технологического процесса плавки чугуна в вагранке РМЦ производили по температуре выдаваемого в ковш расплава чугуна. Замеры производили пирометром. Результаты приведены в предварительном акте о результатах опытно-промышленных испытаний.

Введение брикетов в количестве 20% и 40% взамен кокса позволило поддерживать плавку в вагранке без отклонения от стандартного режима плавки.

4.4.3 Экономическая оценка замены кокса брикетами

Введение брикетов в вагранку взамен кокса +25мм имеет экономический эффект, так как себестоимость брикета ниже стоимости кокса +25мм – 9174 руб./т (расчет себестоимости в приложении 1) и 13500 руб./т соответственно. При расходе на одну плавку 400 кг кокса +25мм затраты на кокс составляют 5400 руб. Введение брикетов взамен кокса в количестве 20% затраты на кокс снижаются до 5054 руб., при 40% – до 4708 руб. Таким образом введение 1 % брикетов взамен кокса снижает затраты на кокс на 17,3 руб. или на 0,32%.

Экономический эффект будет значительно больше для вагранок, использующих кокс литейный +60мм, стоимость которого составляет 18500 руб./т.

Выводы по главе:

1. Разработана установка и методика брикетирования коксовой пыли со связующим веществом, включающая в себя стадии обогащения, смешения пыли со связующим.
2. Брикеты, приготовленные из концентрата коксовой пыли со связующим – карбамидом являются топливом с низким содержанием золы ($A^d = 5,4 \%$) и серы ($S_t^d = 0.05 \%$).
3. Согласно проведенным испытаниям на прочность брикеты с добавлением в виде связующего некондиционного карбамида обладают оптимальными показателями прочности.
4. Импульсное брикетирование наиболее приемлемый вид пресования для производства топливных брикетов, позволяющий повысить их прочность в 2 раза.
5. Наилучшие показатели теплотворной способности проявляются у топливных брикетов с добавлением в виде связующего карбамида и битума.
6. Составлена рекомендация для ведения технологического режима производства топливных брикетов из коксовой пыли с добавлением связующего в виде некондиционного карбамида, процесс смешения необходимо вести при температуре 130°C .
7. Предложена технологическая схема брикетирования коксовой пыли со связующим.
8. Разработана математическая модель в виде комплексного уравнения регрессии, которая удовлетворительно описывает зависимость прочности брикета от давления пресования, концентрации карбамида, используемого в качестве связующего, и температуры смешивания коксовой пыли и связующего в ходе изготовления брикетов и может быть использовано для прогнозирования механических характеристик брикетов, получаемых из коксовой пыли в смеси с карбамидом.

9. Материалы по разработанной в результате исследований технологической схемы изготовления брикетов с использованием карбамида в качестве связующего приняты к внедрению в ПАО «Кокс».

ГЛАВА 5. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ ИЗ КОКСОВОЙ ПЫЛИ СО СВЯЗУЮЩИМ – КАРБАМИДОМ В ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ.

Как уже было ранее отмечено в главе 1, одной из причин выбора связующего для производства топливных брикетов, в рамках данной работы, была экологическая составляющая. Значительное количество исследований показало, что некоторые связующие [90], [161-163], такие как оксид железа, оксид магния, оксид кальция и другие реагируют с серой, снижая выброс диоксида серы в атмосферу.

В ходе данной работы было отмечено, что при сгорании топливных брикетов со связующим – карбамид, выделяется наименьшее количество летучих веществ, по сравнению с другими видами брикетов со связующими парафин, вторполимеры и битум. При этом согласно проводимым ранее работам [164-167] с использованием технологии селективного некаталитического восстановления (СНКВ), было проведено исследование возможности снижения выделения оксидов азота при сгорании топливных брикетов, за счет использования азотсодержащего вещества карбамида в виде связующего.

На первом этапе был проведен расчет возможных выбросов вредных веществ в атмосферу от угля энергетического, кокса металлургического, а также рассчитаны возможные выбросы при добавлении в кокс металлургический карбамида.

5.1 Расчет выбросов вредных веществ от ТОМСШ (тощий орех, мелкий, семечка, штыб)

Теплотехнические характеристики угля:

- низшая теплота сгорания угля $Q_n = 25,20$ МДж/кг;
- зольность угля (на рабочую массу) $A = 18,6$ %;

- содержание серы (на рабочую массу) $S = 0,6 \%$.

Расход угля в год 500 т.

Паропроизводительность котлоагрегата 1,0 т/ч.

Потери теплоты вследствие химической неполноты сгорания топлива – 1%

Потери теплоты вследствие механической неполноты сгорания – 5,5%.

Топка с пневмомеханическими забрасывателями и неподвижной решеткой.

В атмосферу от котельных при сжигании твердого топлива выбрасываются: твердые частицы, диоксиды серы и азота, оксид углерода.

Расход топлива (г/с):

$$m' = 500 \cdot 10^6 / (365 \cdot 24 \cdot 3600) = 15,85 \text{ г/с} \quad (5.1.1.)$$

Расчет выбросов твердых частиц в дымовых газах:

$$M_r = A \cdot m \cdot \chi \cdot (1 - \frac{\eta_r}{100}) = 18,6 \cdot 500 \cdot 0,0026 \cdot (1 - 0) = 24,18 \text{ т/год} \quad (5.1.2.)$$

$$G_T = A \cdot m' \cdot \chi \cdot (1 - \frac{\eta_r}{100}) = 18,6 \cdot 15,85 \cdot 0,0026 \cdot (1 - 0) = 0,77 \text{ г/с} \quad (5.1.3.)$$

A – зольность топлива, в %;

m – количество израсходованного топлива в год, т;

χ – безразмерный коэффициент, характеризующий долю уносимой с дымовыми газами летучей золы, зависит от типа топки и топлива, равен 0,0026;

η_r – эффективность золоуловителей, % при отсутствии золоуловителя $\eta_r = 0$.

Расчет выбросов оксидов углерода:

$$C_{CO} = q_3 \cdot R \cdot Q_H = 1 \cdot 1 \cdot 25,20 = 25,20 \text{ кг/т} \quad (5.1.4.)$$

C_{CO} – выход оксида углерода при сжигании топлива, кг/т;

q_3 – потери теплоты вследствие химической неполноты сгорания топлива, %;

R – коэффициент, учитывающий долю потери теплоты вследствие химической неполноты сгорания топлива, обусловленный наличием в продуктах сгорания оксида углерода, $R = 1$ – для твердого топлива;

Q_H - низшая теплота сгорания натурального топлива, МДж/кг.

$$M_{CO} = C_{CO} \cdot m \cdot \left(1 - \frac{q_4}{100}\right) \cdot 10^{-3} = 0,001 \cdot 25,20 \cdot 500 \cdot \left(1 - \frac{5,5}{100}\right) = 11,91 \text{ т/год} \quad (5.1.5.)$$

$$G_{CO} = C_{CO} \cdot m' \cdot \left(1 - \frac{q_4}{100}\right) \cdot 10^{-3} = 0,001 \cdot 25,20 \cdot 15,85 \cdot \left(1 - \frac{5,5}{100}\right) = 0,38 \text{ г/с} \quad (5.1.6.)$$

q_4 - потери теплоты вследствие механической неполноты сгорания, %.

Расчет выбросов оксидов азота:

$$M_{NO_2} = m \cdot Q_H \cdot K_{NO_2} \cdot (1 - \beta) \cdot 10^{-3} = 0,001 \cdot 500 \cdot 25,20 \cdot 0,18 \cdot (1 - 0) = 2,27 \text{ г/с} \quad (5.1.7.)$$

$$G_{NO_2} = m' \cdot Q_H \cdot K_{NO_2} \cdot (1 - \beta) \cdot 10^{-3} = 0,001 \cdot 15,85 \cdot 25,20 \cdot 0,18 \cdot (1 - 0) = 0,07 \quad (5.1.8.)$$

K_{NO_2} -параметр, характеризующий количество оксидов азота, образующихся на один ГДж тепла, кг/ГДж, 0,18;

β – коэффициент, зависящий от степени снижения выбросов оксидов азота в результате применения технических решений. Для котлов производительностью до 30 т/час $\beta = 0$.

Расчет выбросов оксидов серы:

$$M_{SO_2} = 0,02 \cdot m \cdot S \cdot (1 - \eta'_{SO_2}) \cdot (1 - \eta''_{SO_2}) = 0,02 \cdot 500 \cdot 0,6 \cdot (1 - 0,1) \cdot (1 - 0) = 5,4 \text{ т/год} \quad (5.1.9.)$$

$$G_{SO_2} = 0,02 \cdot m' \cdot S \cdot (1 - \eta'_{SO_2}) \cdot (1 - \eta''_{SO_2}) = 0,02 \cdot 15,85 \cdot 0,6 \cdot (1 - 0,1) \cdot (1 - 0) = 0,17 \text{ г/с} \quad (5.1.10.)$$

η'_{SO_2} - доля оксидов серы, связываемых летучей золой топлив, для прочих углей равна 0,1;

η''_{SO_2} - доля оксидов серы, улавливаемых в золоуловителе, в данном случае равна 0.

Результаты расчетов представлены в таблице 5.1.1

Таблица 5.1.1 – Выбросы вредных веществ от ТОМСШ

	Количество веществ дымового газа, выбрасываемых в атмосферу			
Единица измерения	Твердые вещества	CO	NO ₂	SO ₂
т/год	24,18	11,91	2,27	5,40
г/с	0,77	0,38	0,07	0,17

5.2 Расчет выбросов вредных веществ от кокса металлургического

Теплотехнические характеристики угля:

- низшая теплота сгорания кокса $Q_n = 28,47$ МДж/кг;
- зольность кокса (на рабочую массу) $A = 11,5 \%$;
- содержание серы (на рабочую массу) $S = 0,4\%$.

Расход кокса в год 500 т.

Паропроизводительность котлоагрегата 1,0 т/ч.

Потери теплоты вследствие химической неполноты сгорания топлива – 1%

Потери теплоты вследствие механической неполноты сгорания – 5,5%.

Топка с пневмомеханическими забрасывателями и неподвижной решеткой.

В атмосферу от котельных при сжигании твердого топлива выбрасываются: твердые частицы, диоксиды серы и азота, оксид углерода.

Расход топлива (г/с):

$$m' = 500 \cdot 10^6 / (365 \cdot 24 \cdot 3600) = 15,85 \text{ г/с} \quad (5.2.1.)$$

Расчет выбросов твердых частиц в дымовых газах:

$$M_r = A \cdot m \cdot \chi \cdot (1 - \frac{\eta_r}{100}) = 11,5 \cdot 500 \cdot 0,0026 \cdot (1 - 0) = 14,95 \text{ т/год} \quad (5.1.12.)$$

$$G_T = A \cdot m' \cdot \chi \cdot (1 - \frac{\eta_r}{100}) = 11,5 \cdot 15,85 \cdot 0,0026 \cdot (1 - 0) = 0,47 \text{ г/с} \quad (5.1.13.)$$

A - зольность топлива, в %;

m - количество израсходованного топлива в год, т;

χ - безразмерный коэффициент, характеризующий долю уносимой с дымовыми газами летучей золы, зависит от типа топки и топлива, равен 0,0026;

η_T - эффективность золоуловителей, % при отсутствии золоуловителя $\eta_T = 0$.

Расчет выбросов оксидов углерода:

$$C_{CO} = q_3 \cdot R \cdot Q_H = 1 \cdot 1 \cdot 28,47 = 28,47 \text{ кг/т} \quad (5.2.2.)$$

C_{CO} - выход оксида углерода при сжигании топлива, кг/т;

q_3 - потери теплоты вследствие химической неполноты сгорания топлива, %;

R - коэффициент, учитывающий долю потери теплоты вследствие химической неполноты сгорания топлива, обусловленный наличием в продуктах сгорания оксида углерода, $R = 1$ - для твердого топлива;

Q_H - низшая теплота сгорания натурального топлива, МДж/кг.

$$M_{CO} = C_{CO} \cdot m \cdot \left(1 - \frac{q_4}{100}\right) \cdot 10^{-3} = 0,001 \cdot 28,47 \cdot 500 \cdot \left(1 - \frac{5,5}{100}\right) = 13,47 \text{ т/год} \quad (5.2.3.)$$

$$G_{CO} = C_{CO} \cdot m' \cdot \left(1 - \frac{q_4}{100}\right) \cdot 10^{-3} = 0,001 \cdot 28,47 \cdot 15,85 \cdot \left(1 - \frac{5,5}{100}\right) = 0,43 \text{ г/с} \quad (5.2.4.)$$

q_4 - потери теплоты вследствие механической неполноты сгорания, %.

Расчет выбросов оксидов азота:

$$M_{NO_2} = m \cdot Q_H \cdot K_{NO_2} \cdot (1 - \beta) \cdot 10^{-3} = 0,001 \cdot 500 \cdot 28,47 \cdot 0,18 \cdot (1 - 0) = 2,56 \text{ г/с} \quad (5.2.5.)$$

$$G_{NO_2} = m' \cdot Q_H \cdot K_{NO_2} \cdot (1 - \beta) \cdot 10^{-3} = 0,001 \cdot 15,85 \cdot 28,47 \cdot 0,18 \cdot (1 - 0) = 0,08 \quad (5.2.6.)$$

K_{NO_2} - параметр, характеризующий количество оксидов азота, образующихся на один ГДж тепла, кг/ГДж, 0,18;

β - коэффициент, зависящий от степени снижения выбросов оксидов азота в результате применения технических решений. Для котлов производительностью до 30 т/час $\beta = 0$.

Расчет выбросов оксидов серы:

$$M_{SO_2} = 0,02 \cdot m \cdot S \cdot (1 - \eta'_{SO_2}) \cdot (1 - \eta''_{SO_2}) = 0,02 \cdot 500 \cdot 0,4 \cdot (1 - 0,1) \cdot (1 - 0) = 3,6 \text{ т/год} \quad (5.2.7.)$$

$$G_{SO_2} = 0,02 \cdot m' \cdot S \cdot (1 - \eta'_{SO_2}) \cdot (1 - \eta''_{SO_2}) = 0,02 \cdot 15,85 \cdot 0,4 \cdot (1 - 0,1) \cdot (1 - 0) = 0,11 \text{ г/с} \quad (5.2.8.)$$

η'_{SO_2} - доля оксидов серы, связываемых летучей золой топлив, для прочих углей равна 0,1;

η''_{SO_2} - доля оксидов серы, улавливаемых в золоуловителе, в данном случае равна 0.

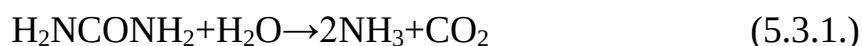
Результаты расчетов представлены в таблице 5.2.1.

Таблица 5.2.1. – Выбросы вредных веществ от кокса металлургического

	Количество веществ дымового газа, выбрасываемых в атмосферу			
Единица измерения	Твердые вещества	CO	NO ₂	SO ₂
т/год	14,95	13,47	2,56	3,60
г/с	0,47	0,43	0,08	0,11

5.3 Расчет выбросов вредных веществ от кокса металлургического с добавлением карбамида, осуществление СНКВ оксидов азота при помощи карбамида.

Т. к. в котле образуются преимущественно NO (96-98%), а на выходе из дымовой трубы они преобразуются в NO₂. Поэтому:



(т. к. топливо обладает определенным содержанием влаги)



По реакции (5.3.3.):

$$n(NO_2) = 0,08/46 = 0,0017 \text{ моль/с}$$

$$n(NO_2) = n(NO) = 0,0017 \text{ моль/с}$$

По реакции (5.3.2.):

$$n(\text{NH}_3) = 2/3 n(\text{NO}) = 0,0011 \text{ моль/с}$$

По реакции (5.3.1.):

$$n(\text{H}_2\text{NCONH}_2) = 1/2 n(\text{NH}_3) = 0,0005 \text{ моль/с}$$

$$m(\text{H}_2\text{NCONH}_2) = 0,0005 \cdot 60 = 0,03 \text{ г/с} - \text{столько требуется мочевины на } 0,08 \text{ г/с NO}_2$$

Исходя из литературных данных, максимальное снижение оксидов азота в дымовом газе при использовании метода СНКВ составляет 30-50%. Возьмем среднее значение эффективности по снижению – 40%, тогда имеем результаты представленные в таблице 5.3.1

Таблица 5.3.1. – Выбросы вредных веществ от кокса металлургического с добавлением карбамида

	Количество веществ дымового газа, выбрасываемых в атмосферу			
Единица измерения	Твердые вещества	CO	NO ₂	SO ₂
т/год	14,95	13,47	1,54	3,60
г/с	0,47	0,43	0,05	0,11

5.4 Испытания топливных брикетов в сравнении с другими видами твердого топлива на степень экологического влияния на окружающую среду

На втором этапе оценки экологического влияния брикетов на окружающую среду проведен эксперимент по сжиганию этих же твердых топлив в трубчатой печи с замером образующихся при этом выбросов. Готовились три пробы: энергетический уголь марки СС, металлургический кокс и топливные брикеты из коксовой пыли с 8 % масс. связующего агента некондиционного карбамида. Характеристики данных проб топлив представлены в таблице 5.4.1

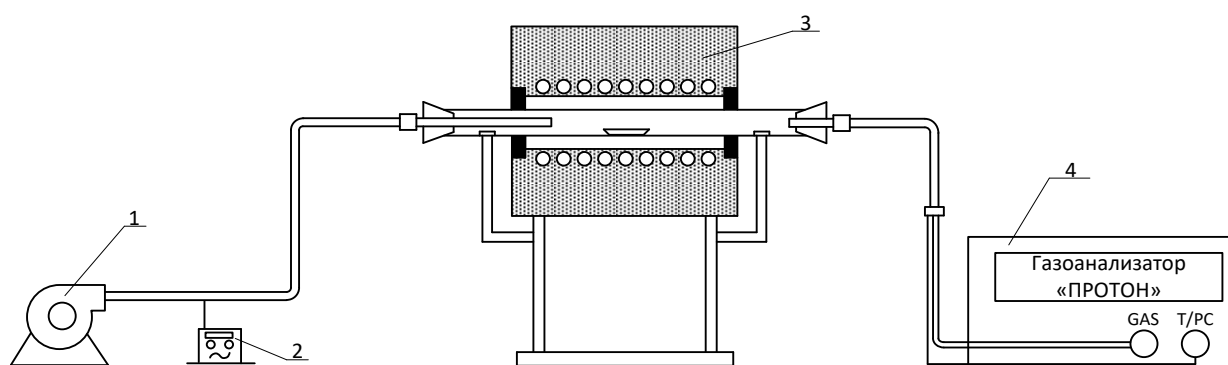
Таблица 5.4.1 – Технический анализ проб твердых топлив

№	Наименование пробы	W ^r	Теханализ		S
			A ^d	V ^d	
		%	%	%	%
1	Энергетический уголь марки СС	4,0	22,1	17,2	0,34

Продолжение таблицы 5.4.1

№	Наименование пробы	W^r	Теханализ		S
			A^d	V^d	
2	Кокс металлургический	5,2	12,2	0,5	0,50
3	Брикеты топливные	0,5	13,1	0,7	0,50

Испытания проводились в собранной установке для сжигания твердых топлив, представленной на рисунке 5.4.1. Пробы в количестве 10 г были



1. Нагнетатель воздуха; 2. Контролер; 3. Трубчатая печь; 4. Универсальный газоанализатор «ПРОТОН».

Рисунок 5.4.1. Установка для сжигания твердого топлива

поочередно помещены в трубчатую печь 3 с постоянной температурой 1000 °С. В печи симитирован процесс сжигания топлива в промышленных котлах, воздух подавался в трубчатую печь нагнетателем 1 с установленным коэффициентом избытка воздуха 1,7, заданным на контроллере 2. Замеры содержания вредных компонентов дымового газа проводились универсальным многокомпонентным газоанализатором «ПРОТОН» 4. Результаты замеров компонентного состава дымового газа приведены в таблице 5.4.2.

Таблица 5.4.2 – Экспериментальный состав выбросов при сжигании твердых топлив

Выбросы	Количество выбросов, кг/год на 1 тонну топлива		
	Энергетический уголь марки СС	Кокс металлургический	Брикеты топливные
Твердые вещества	50,9	31,14	28,64
Монооксид углерода	26,48	29,60	28,60

Продолжение таблицы 5.4.2

Выбросы	Количество выбросов, кг/год на 1 тонну топлива		
	Энергетический уголь марки СС	Кокс металлургический	Брикеты топливные
Оксиды азота в пересчете на NO_2	8,82	9,94	4,26
Диоксид серы	7,56	5,04	4,38

Таким образом, при сжигании пробы топливных брикетов происходит снижение количества вредных компонентов дымового газа, по сравнению с пробами энергетического угля марки СС и кокса металлургического, а также происходит снижение содержания NO_x в дымовом газе в результате селективного некаталитического восстановления.

Выводы по главе:

1. Оценена экологическая нагрузка на окружающую среду при использовании брикетов в качестве топлива.
2. Согласно проведенных расчетов и сравнительного анализа брикеты из коксовой пыли со связующим карбамид, являются наиболее экологически безопасным топливом.
3. Связующее в виде некондиционного карбамида позволяет снизить выбросы оксидов азота и серы за счет реализации технологии СНКВ.
4. Переход топливно-энергетических комплексов с энергетического угля на топливные брикеты позволит сократить выбросы в атмосферу твердых веществ, NO_x , SO_2 до 50%.

Заключение

С каждым годом в мире растет потребление энергоресурсов. При этом замечен возрастающий интерес к альтернативной энергетике, возобновляемым источникам энергии, вторичному использованию сырья и рециклингу отходов. Как правило, большинство источников энергии имеют региональную привязку. В рамках данной работы рассмотрена возможность рециклинга промышленных отходов углепереработки в угледобывающих и углеперерабатывающих регионах, где отмечается существенная экологическая нагрузка из-за накопления шлаковых отвалов и выбросов в атмосферу угольной и коксовой пыли. Одной из основных проблем рециклинга таких отходов является высокое содержание в них зольной (балластной) части. Особо остро этот вопрос стоит при работе с мелкодисперсными отходами, так как их обогащение затруднительно.

В рассматриваемой работе предложена технология обогащения тонкодисперсных углеродсодержащих отходов коксохимического производства методом масляной агломерации, позволяющая эффективно производить разделение минеральной и органической части сырья. Известно, что транспортировка мелкодисперсных грузов невозможна без упаковки, что значительно увеличивает себестоимость конечного продукта. Для такого рода продукции применяются технологии брикетирования и гранулирования. В данной работе показана возможность брикетирования коксовой пыли с применением связующего вещества. Связующее вещество – некондиционный карбамид, также выбрано из числа отходов действующих химических производств. Данный вид связующего прочно связывает частицы коксовой пыли в брикете и не увеличивает при этом зольность брикетов. Брикет, полученный с применением некондиционного карбамида, имеет высокие показатели прочностных характеристик, при сжигании таких брикетов значительно снижаются выбросы оксидов азота, за счет реализации технологии селективного некаталитического восстановления, и оксидов серы.

Разработанная в настоящей работе технология позволяет утилизировать промышленные отходы с получением востребованного товарного продукта в виде качественного, экологически привлекательного топлива с низкой себестоимостью.

Проведенные исследования подтверждают возможность эффективной утилизации промышленных отходов с получением востребованного товарного продукта в виде качественного и экологически привлекательного топлива с низкой себестоимостью.

Результаты диссертационного исследования рекомендуются для использования предприятиями, осуществляющих добычу и переработку углей различных марок, в ходе которой образуются мелкодисперсные углеродистые отходы, мало востребованные в настоящее время.

Дальнейшее изучение процесса получения твердого формованного топлива из отходов химических производств может быть связано с исследованием возможности увеличения прочности получаемых брикетов, в том числе за счет использования углей спекающихся марок, с целью использования таких брикетов в металлургических технологиях.

Основные выводы

1. Разработан способ обогащения коксовой пыли методом масляной агломерации, позволяющий уменьшить содержание золы (A^d) в концентрате с 16,6 % масс. до 5 % масс.
2. Из ряда промышленных отходов: вторполимеры, парафины, битум, некондиционный карбамид, последний оказался наилучшим для использования в качестве связующего при получении из коксовой пыли брикетов с учетом комплекса показателей для брикетов таких как прочность на истирание, прочность при сжатии, прочность на сбрасывание, зольность, содержание серы, теплота сгорания, выход летучих веществ, влажность.
3. Разработана математическая модель влияния технологических параметров процесса брикетирования коксовой пыли со связующим – некондиционным карбамидом, на прочность получаемых брикетов. Данная модель адекватно отражает реальные условия получения топливных брикетов, характеризуется удовлетворительными значениями коэффициента детерминации и может быть использована для прогнозирования механических характеристик топливных брикетов, получаемых из коксовой пыли в смеси с карбамидом.
4. Опытные-промышленные испытания, проведенные при плавке чугуна в ваграночном производстве ПАО «Кокс», с использованием партии коксовых брикетов, полученных из коксовой пыли со связующим в соответствии с разработанной технологией, показали возможность замещения до 20% литейного кокса без отклонения от стандартного режима плавки, позволяя при этом снизить затраты на сырье на 6,4 %.
5. Использование коксовых брикетов, полученных из коксовой пыли со связующим, в топливно-энергетических комплексах в качестве топлива взамен энергетического угля позволит при практически неизменном количестве выбросов CO, значительно (до 50%) сократить выбросы в атмосферу твердых веществ, NO₂, SO₂.

Список литературы

1. «Энергетическая стратегия России до 2030 г», утвержденная распоряжением Правительства Российской Федерации от 13 ноября 2009 г. № 1715-р.
2. Хрусталева, Г.К. Современные направления и способы экологически чистого использования углей в России и за рубежом / Г.К. Хрусталева, М.Г. Аедведева // Разведка и охрана недр. Изд.: Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского. – 2006. – № 11. – С. 33-39.
3. Елишевич, А.Т. Брикетирование угля со связующим / А.Т. Елишевич // М.: Недра, 1972. – 216 с.
4. Крохин, В.Н. Брикетирование углей / В.Н. Крохин // М.: Недра, 1974. – 216 с.
5. Андреш, О. Краткое руководство по брикетированию углей / О. Андреш // М.: Углетехиздат, 1956. – 82 с.
6. Пахалок, И.Ф. Брикетирование углей / И.Ф. Пахалок, В.А. Болдырев // М.: Углетехиздат, 1957. – 180 с.
7. Кегель, К. Брикетирование бурого угля / К. Кегель // М.: Углетехиздат. – 1957. – 228 с.
8. Дмитриев, Н.Н. Экономическая оценка технологий производства экологически чистого топлива из угля и эффективность его использования энергетическими установками / Н.Н. Дмитриев // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). Изд-во Московского государственного горного университета. – 2007. – №7. – С. 55-60.
9. Шувалов, Ю.В. Обоснование рациональных технологий получения топливно-энергетического сырья на основе твердых горючих углесодержащих отходов / Ю.В. Шувалов, Ю.Д. Тарасов, А.Н. Никулин // Нефтехимия. — 2011. — № 2.
10. Кусков, В.Б., Кускова, Я.В. Брикетирование углей с целью получения тепловой энергии / В.Б. Кусков, Я.В. Кускова // Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых. 7 международная научная школа молодых ученых и специалистов. – 15 – 19 ноября 2010. – Москва. – С. 366 – 369.

11. Касперчи, Ю. Частичное брикетирование угля перед коксованием в Японии. / Ю. Касперчи // Черные металлы. – 1977. – №12. – 21 с
12. Шубенко, П.З. Непрерывный процесс коксования / П.З. Шубенко, Г.И. Еник // М.: «Металлургия». – 1974. – 224 с.
13. Лобыч, А.М. Брикетирование коксовой мелочи со связующим и коксование частично – брикетированных шихт в производстве металлургического кокса: дис. ...канд. тех. наук: 05.17.07 / Лобыч Александр Михайлович. – Уфа. – 2000. – 181 с.
14. Yuting, Zhuo. Model study of carbonisation of low rank coal briquettes: Effect of briquettes shape. / Yuting Zhuo, Zhouzun Xie, Yansong Shen // Powder Technology. – Volume 385.– June 2021.– Pages 120-130.
15. Хаимов, Г. Я. Применение и транспортирование нефтяных битумов / Г.Я. Хаимов // М.: Химия. – 1968. – 183 – 184 с.
16. Елишевич, А.Т. Брикетирование полезных ископаемых / А.Т. Елишевич // М.: Недра. – 1989. – 300 с.
17. Вегман, Е.Ф. Теория и технология агломерации. / Е.Ф. Вегман // – М.: Металлургия. – 1974. – 288 с.
18. Елишевич, А.Т. Брикетирование каменного угля с нефтяным связующим / А.Т. Елишевич // М.: Недра. – 1968. – 264 с.
19. Елишевич, А.Т. Брикетирование антрацитовых штыбов / А.Т. Елишевич, И.В. Плужник, Г.Г. Коваль // М.: ЦНИЭИУголь. – 1971. – 242 с.
20. Шувалов, Ю.В. Брикетирование нетрадиционных видов топлива / Ю.В. Шувалов, Ю.А. Нифонтов, А.Н. Никулин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2005. – № 9. – С. 161-166.
21. Сысков, К.И. Основные закономерности поведения кокса при вторичном нагревании / К.И. Сысков, О.В. Вербицкая // М.: Metallurgizdat. – 1962. – 122 с.
22. Денисова, Г.М. Получение коксовых брикетов из неспекающихся или плохоспекающихся углей путем термохимической обработки / Г.М. Денисова // Кокс и химия. – 1962. – № 12. – С.56-57.

23. Петрова, Г.И. Экологические аспекты брикетирования углей / Г.И. Петрова, В.А. Михеев, Л.Б. Моисеев // Наука и образование. Изд. Государственное учреждение Академия наук Республики Саха (Якутия). – 2006. – № 1. – С. 12-22.
24. Овсянко, А.Д. Котельные и электростанции на биотопливе / А.Д. Овсянко, С.А. Печников // Справочник. Санкт – Петербург. – 2008. – 360 с.
25. Катков, М.В. Влияние различных факторов на прочность брикетов, предназначенных к использованию в шихтах для коксования / М.В. Катков, Ю.В. Бирюков, В.А. Лебедев. // СПб.: Металлургия и коксохимия. – 1981. – 137 с.
26. Кусков, В.Б. Разработка технологии получения топливных брикетов из мало-востребованного углеродсодержащего сырья / В.Б. Кусков, В.Ю. Калашникова, Е.В. Скрипченко. // Записки горного института. – 2012 г. – т. 196. — С. 147 – 149.
27. Capes, C.E. Particle size enlargement. Handbook of powder technology / C.E. Capes. – vol.1. – Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company. – 1980. – 193 p.
28. Gill, P.M. Environmetally Safe Binders for Agglomeration / P.M. Gill // IBA Conference. – 1997. – Vol.25. – p.3-7.
29. Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев – М.: Высшая школа. – 1980. – 472с.
30. Пащенко, А.А. Вяжущие материалы / А.А.Пащенко, В.П.Сербии, В.А. Старчевская. Киев: Вища школа. – 1975. – с.440.
31. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – М.: Стройиздат. – 1979. – 476с.
32. Лотош, В.Е. Безобжиговое окускование руд и концентратов / В.Е. Лотош, А.И. Окунев. – М.: Наука. – 1980. – 216 с.
33. Zhao, Y The research progress on the briquetting mechanism of fine coal. / Zhao Y, Chang H, Ji D, Liu Y.– Coal Convers. – 2001; 24:12–4.
34. ГОСТ ISO 2137-2013 Нефтепродукты. Смазки пластичные и петролатум. Определение пенетрации конусом. – М.: Стандартиформ. – 2013.

35. Zhang, X The effect of different treatment conditions on biomass binder preparation for lignite briquette. / Zhang X, Xu D, Xu Z.– Fuel Proc Technol. – 2001;73:185–96.
36. Massaro, MM. Mechanical, pyrolysis, and combustion characterization of briquetted coal fines with municipal solid waste plastic (MSW) binders. / MM. Massaro // Fuel. – 2014; 115:62–9.
37. Lumadue, MR. Lignin as both fuel and fusing binder in briquetted anthracite fines for foundry coke substitute / MR. Lumadue, FS. Cannon FS, NR Brown // Fuel. – 2012; 97:869–75.
38. Blesa, MJ. Curing temperature effect on mechanical strength of smokeless fuel briquettes prepared with humates / MJ. Blesa, JL. Miranda, MT. Izquierdo, R. Moliner // Fuel. – 2003; 82:943–7.
39. Zhou, CM. The experimental research on the utilization of furfural residues as a binder in biomass briquetting. Kezaisheng Nengyuan / Zhou CM, Lai XL // Renew Energy Resour. – 2009; 27:53–5.
40. Binder, JB. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals. / JB. Binder, RT. Raines // J Am Chem Soc. – 2009 ;131:1979–85.
41. Muazu, RI. Biosolids and microalgae as alternative binders for biomass fuel briquetting / RI. Muazu, JA. Stegemann // Fuel. – 2017; 194:339–47.
42. Shao J, Zhu Q, Su X, Liu H, Chen Y, Yang Y, Li Y, inventor; Shenhua Group Inc., assignee. A kind of biomass briquette, especially biomass briquette with inorganic binder. China patent CN 102191096A; 2011 Sep 1.
43. Zhang, XL. The effect of sodium hydroxide treatment on biomass binder preparation / Zhang XL, Xu DP // J China Soc. – 2001; 26:105–8.
44. Wang, JC. Study on biologic briquette binder / Wang JC, Wang JQ // Appl Energy Technol. – 2004; 4:15–6.
45. Huang, GX. Briquetting mechanism and waterproof performance of bio-briquette / Huang GX, Chen LJ, Cao J // J China Coal Soc. – 2008 ;33:812–5.

46. Yildirim, M. Environmentally sound coal-derived binder for coal briquetting / M. Yildirim, G. Ozbayoglu // *Coal Prep.* – 2002; 22:269–76.
47. Paul, SA. Use of asphalts for formcoke briquettes / SA. Paul, AS. Hull, H. Plancher, PK. Agarwal // *Fuel Process Technol.* – 2002; 76:211–30.
48. Rubio, B. Effect of binder addition on the mechanical and physicochemical properties of low rank coal char briquettes / B. Rubio, MT. Izquierdo, E. Segura // *Carbon.* – 1999; 37:1833–41.
49. Plancher, H. Improving form coke briquette strength / H. Plancher, PK. Agarwal, R. Severns // *Fuel Process Technol.* – 2002; 79:83–92.
50. Thoms, LJ. Physical characteristics of cold cured anthracite/coke breeze briquettes prepared from a coal tar acid resin / LJ. Thoms, CE. Snape, D. Taylor // *Fuel.* – 1999; 78:1691–5.
51. Zhu, SK. Study on coking waste to prepare the binder for briquette coal / Zhu SK, Wu XX // *Guangzhou Chem Ind.* – 2011; 39:106–8.
52. Sun, XR. Survey of briquette binder and its development tendency / Sun XR // *Sci-Tech Inf Dev Econ.* – 1999; 9:11–3.
53. Yang, SJ. Power coal utilization technology / Yang SJ, Chen HZ. – 4th ed. Beijing: Standards Press of China. – 1999.
54. Wang, YF. Producing gasification briquette with lignin liquor binder / Wang YF, Gao J, Li SL // *Coal Proc Comp Util.* – 1995;4:3–6.
55. Cheng, X. The Experimental research of formed coke preparation using low rank pulverized coal and tar slag [dissertation]. / X Cheng. // Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology. – 2013.
56. Zhong, H. A study on carboxymethyl starch as the binder in coal briquets / H Zhong, Z Cao // *Hunan Chem Ind.* – 2000; 30:23–5.
57. LJ Thoms Physical characteristics of cold cured anthracite / LJ. Thoms, CE. Snape, D. Taylor // coke breeze briquettes prepared from a coal tar acid resin. – *Fuel.* – 1999; 78:1691–5.

58. Сергеев, С.Р. Высокомолекулярные соединения / С.Р. Сергеев // М.: Химия. – 1964. – 384 с.
59. Киреев, В.А. Краткий курс физической химии / В.А. Киреев // М.: Химия. – 1969. – 640 с.
60. Менковский, М.А. Связующие вещества в процессах окускования горных пород / М.А. Менковский, Б.М. Равич, В.П. Окладников // М.: Недра. – 1977. – 183 с.
61. Привалов, В.Е. Каменноугольный пек, / В.Е. Привалов, М.А. Степаненко, // М.: Металлургия. – 1981. – 208 с.
62. Равич, Б.М. Брикетирование в цветной и черной металлургии. / Б.М. Равич .– М.: Металлургия. – 1975. – 232с.
63. Qiang Zhong, Xylene activation of coal tar pitch binding characteristics for production of metallurgical quality briquettes from coke breeze / Qiang Zhong, Yongbin Yang, Tao Jiang, Qian Li, BinXu // Fuel Processing Technology.– Volume 148. – July 2016. – Pages 12-18.
64. Бейко, О.А. Химический состав нефтей Западной Сибири / О.А. Бейко, А.К. Головкин, Л. В. Горбунова и др. // Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние. – 1988. – 288 с.
65. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров. / А.А. Тагер // М.: Научный мир . – 2007. – 576 с.
66. Арзиев, Ж.А. Использование гуматов как связующего для брикетирования мелочи углей кыргызской республики / Ж.А. Арзиев, Б.З. Сабиров, Ж.Т. Текенов // Современное состояние естественных и технических наук. – 2014. – №14. – С. 21-26.
67. Yildirim, M. Production of ammonium nitrohumate from Elbistan lignite and its use as a coal binder / Yildirim, M. Özbayoğlu G // Fuel. – 1997 ;76:385–98.
68. Лаурингсон, В.Х. Полезные ископаемые Эстонской ССР и их добыча / В.Х. Лаурингсон, А.Х. Рейер // Таллинн: Периодика. – 1981. – 95 с.

69. Lask, G. Method of producing silicon using an electric arc low shaft furnace / G.-W. Lask // United States Patent US5284641. – 08.02.1994. – 4p.
70. Lask, G. Apparatus for making green briquettes for forming Si, SiC or ferrosilicon / G.-W. Lask // United States Patent US5073107. – 17.12.1991. – 5p.
71. Lask, G. Process for making green briquettes for forming Si or SiC / G.-W. Lask // United States Patent US4975226. – 12.04.1990. – 7p.
72. Филиппенко, Ю.Н. Процессы агломерации, окускования, брикетирования и обогащения полезных ископаемых / Ю.Н. Филиппенко, П.Т. Скляр, Е.В. Харлова, О.В. Моисеенко. – Збагачення корисних копалин. – 2012. – Вип. 50 (91). – с.50-56.
73. Александрова, Т.Н. Разработка технологии брикетирования бурого угольной мелочи на основе связующей композиции из отходов / Т.Н. Александрова, А.В. Рассказова, К.В. Прохоров // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2012. – № 9. – с.284-289
74. Кафтанов, С.В. Общая химическая технология топлива / С.В. Кафтанов // М.: Госхимиздат. – 1971. – 770 с.
75. Федосеев, С.Д. Полукоксование и газификация твердого топлива: учебник / С.Д. Федосеев, А.Б. Чернышев. // М.: Гостоптехиздат. – 1960. – 326 с.
76. Сокур, А.А. Особенности гранулирования дисперсной составляющей отходов коксохимического производства / А.А. Сокур, П.В. Третьяков, А.И. Кутняшенко // Материалы III международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии, Киев: КПИ, 2010. – Режим доступа http://masters.donntu.org/2010/fimm/kutnyashenko/library/0kiev_2/kiev_2.html.
77. Ремесников, И.Д. Брикетирование угля. / И.Д. Ремесников // М.: Углетехиздат. – 1957. – 240 с.
78. Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, Тимашев В.В. – М.: Высшая школа. – 1980. – 472с.

79. Пащенко, А.А. Вяжущие материалы / А.А. Пащенко, В.П. Сербии, В.А. Старчевская. – Киев: Вища школа. – 1975. – с.440.
80. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – М.: Стройиздат. – 1979. – 476с.
81. Zhang, L. The recent research of briquette binder. / Zhang L. – Guangzhou Chem Ind. – 2012;40:62–4.
82. Zhou, M. Inquiry about research and development on the binders of coal briquette for industrial applications / M.Zhou // Coal Convers. – 1998; 21:29–32.
83. Shu, MY. Experimental researches on composite bentonite-based briquette binder / Shu MY, Yin HY, Liu GH // Adv Mater Res. – 2012; 496:276–80.
84. Altun, NE. Effect of different binders on the combustion properties of lignite part I. Effect on thermal properties / NE. Altun, C. Hicyilmaz, MV. Kök // J Therm Anal Calorim. – 2001; 65:787–95.
85. Kural, OO. APP, a new binder for briquetting lignites / OO. Kural, T. Savasci, S. Eskikaya // Fuel. – 1989; 68:404–7.
86. Zhou, JM. Experimental research on binder optimization of high-strength briquette used for metallurgy furnace / JM. Zhou, S. Deng // Coal Convers. – 2006; 29:50–4.
87. Dong, H. Selection and test of binder for coal briquette as a boiler fuel / H. Dong // Coal Proc Comp Util. – 2007;10:43–5.
88. Li, N. Experimental study on drying and agglomerating moulding of lignite / Li N, Ma Z, Zhu Y // Adv Mater Res. – 2011;158:64–70.
89. Wang, J. Review of development of briquette binders / Wang J, Liu H // Guangzhou Chem Ind. – 2013;41:22–5.
90. Ahmed YMZ. Variation in physico-chemical properties of iron oxide pellets using bentonite with calcium hydroxide as binder / Ahmed YMZ, Mohamed FM // La Metall Ital. – 2005;11–12:31–7.
91. Ozbayoglu, G. Briquetting of Iran-Angouran smithsonite fines / G. Ozbayoglu, K.R. Tabari // Physicochemical problems of mineral processing. – 2003. – № 37. – p.115-122.

92. Нефедов, П.Я. Брикетирование шихтовых материалов для выпуска высокоуглеродистого феррохрома / П.Я. Нефедов, В.А. Матвиенко, Ю.Б. Тютюнников // Сб. «Проблемы теории и технологии подготовки железорудного сырья для бескоксового производства». – Днепропетровск. – 1990. – с.228-230.
93. Окунев, А.И. Испытание способа грануляции сульфидных шихт с известняком и серной кислотой / А.И. Окунев, В.Е. Лотош. // Цветные металлы. – 1964. – №5. – с.53-57.
94. Grigorova, I. Briquetting of brown coals with a binding agent modified amyllum with soluble colophony / I. Grigorova, L. Kyzev // Mining and mineral processing. – vol. 46, part II. – Sofia, 2003. – p.127-129.
95. Тиль, В.В. Брикетирования хромитового концентрата на Донском ГОКе. / В.В. Тиль, В.Н. Шашкин, В.И. Бабанин, А.Я. Еремин, С.Я. Козлова // Горный журнал. – 2003. – №3. – с.46-50.
96. Шашкин, В.Н. Технология обогащения руд и брикетирования концентратов на фабриках ОАО «Донской ГОК». / В.Н. Шашкин, Н.М. Логинов, Т.А. Багаутдинов, А.Ф. Фурсенко, Б.К. Утемисов // Горный журнал. – 2001. – №11. – с.32-34.
97. Бездежский, Г.Н. Освоение брикетирования хромитового концентрата на Донском горно-обогатительном комбинате / В.Н. Шашкин, Н.М. Логинов, Т.А. Багаутдинов, А.Ф. Фурсенко, Б.К. Утемисов // Цветная металлургия. – 2002. – №8-9. – с.7-10.
98. Абдулабеков, Е.Э. Теория и технология производства хромистых сплавов / Е.Э. Абдулабеков, К.К. Каскин, А.Х. Нурумгалиев. – Металлургия. Алматы. – 2010. – 280с.
99. Ушаков, К.И. Брикетирование в цветной металлургии / К.И. Ушаков, Р.И. Фельман, В.И. Садыков // Обзорная информация института ЦНИИцветмет экономики и информации. – 1979. - № 11. – 83 с.
100. Полянский, Л.И. Технология и оборудование для брикетирования тонкодисперсных материалов и отходов производства / Л.И. Полянский, В.А. Кобелев,

- В.П. Пузанов // Новые технологии и материалы в металлургии. Под ред. Л.А. Смирнова. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2005. – С.39-44.
101. Ленёв, Л.А. Разработка технологии брикетирования железной руды с варьированием связующей добавки и времени сушки брикетов / Л.А. Ленёв // Материалы Уральской горнопромышленной декады. – Екатеринбург: УГГУ. – 2006. – с.124- 125.
 102. Ленёв, Л.А. Разработка комплексной технологии получения красного железисто-окисного пигмента и железорудных брикетов из железных мартитогематитовых руд: Автореф. Дисс. кан.тех.наук / Ленёв Лев Александрович. – Санкт-Петербург. – 2006. – 20с.
 103. Борисов, В.М. Влияние жидкого стекла на прочность железорудных брикетов при сушке / В.М. Борисов, Е.Ф. Вегман, Ю.С. Карабасов, В.С. Валавин, В.А. Рябов, В.М. Рыбаков // Бюллетень ЦНИИ. – 1971. – № 23 (667). – с.17-20.
 104. Rieschel, H. Present state of sponge iron briquetting in consideration of the selection of the binding agent / H. Rieschel // Metallurgical Plant and Technology. – 1981. – № 2. – p.14-24.
 105. Кожевников, И.Ю. Окускование и основы металлургии. / И.Ю. Кожевников, Б.М. Равич. – М.: Металлургия, 1991. - 300 с.
 106. Urabe, Y. Method of preparing a briquette batch / Y. Urabe, M. Kobayashi // United States Patent US5100840. – 31.03.1992. – 5р.
 107. Генералов, Б.В. Смесь для получения керамического изделия и способ его изготовления / Б.В. Генералов, В.Л. Павлов, О.В. Крифукс // Патент России RU 2096376. – 20.11.1997. – 4с.
 108. Федоренко, Н.В. Рациональное использование некондиционных и дисперсных фракций сплавов кремния / Н.В. Федоренко, А.С. Дубровин, В.И. Хяккинен // Электрометаллургия. –1999. – № 2. – с.28-33.
 109. Григорьев, И.Н. Растворимое стекло / И.Н. Григорьев, М.А. Матвеев // М.: Промстройиздат. – 1956. – 443 с.

110. Кожевников, И.Ю. Окускование и основы металлургии / И.Ю. Кожевников, Б.М. Равич // М.: Металлургия. – 1991. – 300 с.
111. Рывкин, И.Ю. Брикетирование мелкозернистых и тонкодисперсных материалов со связующим / И.Ю. Рывкин, А.Я. Еремин, Е.М. Литвин и др. // Кокс и химия. – 2000. – № 10. – С. 36–44.
112. Лурье, Л.А. Брикетирование в черной и цветной металлургии / Л.А. Лурье // М.: Металлургиздат. – 1963. – 324 с.
113. Равич, Б.М. Брикетирование в цветной и черной металлургии / Б.М. Равич // М.: Металлургия. – 1975. – 231 с.
114. Равич, Б.М. Брикетирование руд / Б.М. Равич // М.: Недра, 1984 – 344 с.
115. Равич, Б.М. Брикетирование руд и рудно-топливных шихт / Б.М. Равич // М.: Недра. – 1984 – 268 с.
116. Юсфин, Ю.С. Управление окускованием железорудных материалов. М.: Металлургия. / Ю.С. Юсфин, А.Д. Каменов, А.П. Буткарев. – 1990. – 280с.
117. Абдулабеков, Е.Э., Каскин К.К., Нурумгалиев А.Х. Теория и технология производства хромистых сплавов / Е.Э. Абдулабеков, К.К. Каскин, А.Х. Нурумгалиев. – Металлургия: Алматы. – 2010. – 280с.
118. Евстюгин, С.Н. Сравнительный анализ использования различных видов связующего при производстве окатышей в ОАО «Михайловский ГОК» / С.Н. Евстюгин, Д.Ю. Усольцев, В.И. Минеев, И.Г. Бормотова, С.В. Шаврин // Сталь. – 2005. – №2 – с.12-15.
119. Колобов, Г.А. Подготовка концентратов ильменитовых руд коренных месторождений к руднотермической плавке / Г.А. Колобов, Ю.В. Поплавский, И.Г. Парфенюк, В.В. Шкляр, В.В. Криворучко // Международная научно-практическая конференция 184 «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы». – М.: МИСиС. – 2009. – 366с.
120. Плотников, С.В. Исследование механизма фазообразования при окислительном обжиге и металлизации окатышей из руд железистых кварцитов: Автореф. Дисс. кан.тех.наук / Плотников Сергей Викторович. – Москва. – 2013. – 28с.

121. Позин, М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот) / Позин М.Е. // Л.: Химия. – 1974 – 768 с.
122. Юсупов, С.К. Модифицированный связующий для брикетирования угля / И.Д. Эшметов, Г.М. Бектурдиев, Г.А. Бектурдиева // *Universon: Химия и биология: электрон. научный журнал*. – 2019 – № 12 (66) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/8373>
123. Сюняев, З.И. Нефтяные дисперсные системы / З.И. Сюняев // М.: МИНХиГП. – 1981. – 84 с.
124. Долматов, М.Ю. Физико-химические закономерности формирования и технологические основы процесса получения нефтяных связующих материалов. [Текст]: дис. ...канд. тех. наук: 05.17.07 / Долматов Михаил Юрьевич [Место защиты: Уфимский нефтяной институт] – Уфа, 1985. – 205 с.
125. Лямин, И.Н. Прессы для брикетирования углей / И.Н. Лямин, Ф.А. Попутников // М.: Углетехиздат. – 1952. – 462 с.
126. Городов, А.И. Прессовщик штемпельных прессов буроугольных брикетных фабрик / А.И. Городов // М.: Углетехиздат. – 1952 – 260 с.
127. Ожогин, В.В. Основы теории и технологии измельченного металлургического сырья. / В.В. Ожогин. – Мариуполь: ПГТУ. – 2010. – 442с.
128. Johanson, J.R. Factors influencing the design of roll-type briquetting presses / J.R. Johanson // *Proceedings of the 9th Biennial Conference: The International Briquetting Association*. – 1965. – p.17-31.
129. Johanson, J.R. A Rolling theory for granular solids / J.R. Johanson // *Journal of Applied Mechanics, Transactions of ASME*. – 1965. – p.842-848.
130. Johanson, J.R. The use of laboratory tests in the design and operation of briquetting presses / J.R. Johanson // *Proceedings of the 11th Biennial Conference: The International Briquetting Association*. – 1969. – p.135-144.

131. Johanson, J.R. Predicting limiting roll speeds for briquetting presses / J.R. Johanson // Proceedings of the 13th Biennial Conference: The International Briquetting Association. – 1973. – p.89-99.
132. Кукушкин, О.Н. Математическая модель очага деформации шихты в валковом брикетировочном прессе / О.Н.Кукушкин, В.И.Головко, И.Г.Муравьева, К.П.Лопатенко // Порошковая металлургия. – 1993. – №8. – с.24-30.
133. Носков, В.А. Особенности захвата порошкообразной шихты валками при брикетировании / В.А. Носков // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 1997. – № 4. – с.102-104.
134. Носков, В.А. Оценка динамических нагрузок привода брикетного валкового пресса / В.А. Носков, В.И. Большаков // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2000. – № 2. – с.88-90.
135. Наумович, В.М. Теоретические основы процесса брикетирования торфа / В.М. Наумович // Минск: АН БССР. – 1960. – 118 с.
136. Ремесников, И.Д. Брикетирование угля / И.Д. Ремесников // М.: Углетехиздат. – 1957 – 268 с.
137. Папин, А.В. Разработка нового метода обогащения минералов на основе масляной агломерации / А.В. Папин, Е.В. Жбырь, А.В. Неведров, В.С. Солодов // Химическая промышленность сегодня. – 2009. – № 1. – С. 36-39.
138. Papin, A.V. Development of a new method of mineral enrichment on the basis of oil agglomeration / A.V. Papin, E.V. Zhbyr, A.V. Nevedrov, V.S. Solodov // Вестник Башкирского университета. – 2009. – Т. 1. – С. 36.
139. ГОСТ 5954.2-91 Ситовый анализ класса крупности менее 20 мм. – М.: Стандартинформ, 1991.
140. Özbakir, O. Modeling and optimization of fine coal beneficiation by hydrocyclone and multi-gravity separation to produce fine lignite clean coal / O. Özbakir, S. Koltka, E. Sabah // Particulate Science and technology. 2017. Vol. 35. N 6. Pp. 712-722.

141. ГОСТ Р 52911-2013 Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги. – М.: Стандартинформ, 2013.
142. ГОСТ Р 55661-2013 Топливо твердое минеральное. Определение зольности. – М.: Стандартинформ, 2013.
143. ГОСТ Р 55660-2013 Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ. – М.: Стандартинформ, 2013.
144. ГОСТ 14056-77 Угли каменные. Ускоренный метод определения дилатометрических показателей в приборе ИГИ-ДМетИ.
145. ГОСТ 1186-87 Угли каменные. Метод определения пластометрических показателей.
146. ГОСТ 9521-74 Угли каменные. Метод определения коксующести.
147. ГОСТ Р 50921-2005 Кокс каменноугольный с размером кусков 20 мм и более. Метод определения прочности после реакции с двуокисью углерода. – М.: Стандартинформ, 2005.
148. Клейн М.С., Вахонина Т.Е. Технология обогащения углей: учеб. пособие [Электронный ресурс]: для студентов специальности 130405 «Обогащение полезных ископаемых» - Кемерово: КузГТУ, 2011.; Новак В. И., Козлов В. А. Обзор современных способов обогащения угольных шламов // Горнопромышленные ведомости. — 2012 — № 7(57), — С. 48—50
149. Папин, А.В. Экологические и технологические аспекты утилизации коксовой пыли в виде топливных брикетов / А.В. Папин, А.Ю. Игнатова, В.С. Солодов // Безопасность в техносфере. – 2013. – № 2 (41). – С. 66-70.
150. Ребиндер, П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. / П.А. Ребиндер. – М.: Наука. – 1979. – 384 с.
151. Кусков, В.Б. Влияние технологии изготовления угольных брикетов на их свойства / В.Б. Кусков, Л.А. Ленев // Записки Горного института том 169, СПб. – 2006. — С.147-149.
152. ГОСТ 18132 – 72 Брикетты и полубрикетты торфяные. Метод определения механической прочности.

153. Буравчук, Н. И. Получение топливных брикетов из мелких фракций антрацитов / Н.И. Буравчук, О.В. Гурьянова // Химия твердого топлива. — 2014. — № 4.
154. Сухомлинов, Д.В., подбор оптимальных параметров брикетирования угольных отсеков и шламов / Д.В. Сухомлинов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). Отдельные статьи (специальный выпуск). — 2013 — № 5 — 20 с.— М.: издательство «Горная книга»
155. Николаева, Л.А. Брикетирование бурого угля с использованием модифицированного гудрона: автореф. дис. ...канд. техн. наук. / Николаева Любовь Алексеевна. — Якутск. — 2011.
156. Зайцев, В.А. Очистка дымовых газов тепловых электростанций / В.А. Зайцев, А.А. Кучеров, Т.Б. Пятина, А.П. Коваленко // М.: Химическая промышленность. — 1993. — N 3-4. — С. 119-127.
157. Qingqing, Gan. Effects of heating temperature on pore structure evolution of briquette coals. / Qingqing Gan, Jiang Xu, Shoujian Peng, Fazhi Yan, Ruifang Wang, Guoliang Cai // Fuel.— Volume 296.— 15 July 2021.— 120651.
158. Qingqing, Gan. Effect of heating on the molecular carbon structure and the evolution of mechanical properties of briquette coal / Qingqing Gan, Jiang Xu, Shoujian Peng, Fazhi Yan, Ruifang Wang, // Energy.— Volume 237.— 15 December 2021.— 121548.
159. Rudolf, J. Mohr. Statistical methods / J. Rudolf, J. Freund, William J. Wilson and Donna L // Academic Press. — 2010. — 824 p.
160. Гмурман, В.Е. Руководство к решению задач по теории вероятностей и математической статистике: учеб. пособие / В.Е. Гмурман.— 8-е изд., стер.— М.: Высшая школа. — 2003. — 405с. книга
161. Bartha P, inventor; Refratechnik Holding Gmbh, Ismanning (DE), assignee. Fire-proof mixture and elastifier for the same and method for its production. United States patent US 10/115 573; 2002 Apr 3.

162. Huang, B. Accelerative function of ferric oxide and titanium oxide to sulfur catching from combustion of coal water mixture / Huang B, Duan J, Zhu QS // Coal Eng. – 2005; 5:74–6.
163. Sun, T. Study on industrial briquette process parameters of MS type inorganic binder manufacture under normal temperature [dissertation] / T. Sun // Jiaozuo: Jiaozuo Institute of Technology. – 1999.
164. Котлер, В.Р. Пути решения проблемы выбросов оксидов азота на ТЭС России / В.Р. Котлер // Электрические станции. – 2008. – №11. – С. 9-12
165. Достанко, А.С. Совместное снижение выбросов оксидов азота и серы на тепловых электростанциях / А.С. Достанко; науч. рук. Г. И. Жихар // Актуальные проблемы энергетики: материалы 71-й научно-технической конференции студентов и аспирантов / Белорусский национальный технический университет, Энергетический факультет. Секция 4: Тепловые электрические станции. – Минск: БНТУ. – 2015. – С. 174-175.
166. Арбузов, В.А. Очистка дымовых газов ТЭЦ от оксидов серы и азота / В.А. Арбузов, Б.Х. Исанова, М.О. Белякова, А.Н. Задиранов // Литье и металлургия. – 2009. – № 3 (52). – С. 99-103.
167. Ежова, Н.Н. Современные методы очистки дымовых газов / Н.Н. Ежова, А.С. Власов, Л.М. Делицын // Экология промышленного производства. – 2006. – № 2. – С. 50-57.

Расчет себестоимости брикетов

Произведен предварительный расчет себестоимости брикетов из коксовой мелочи при следующих исходных условиях:

- коксовая мелочь производства ПАО «Кокс»
- доставка коксовой мелочи от ПАО «Кокс» до фабрики и готовых брикетов обратно,
- связующее «Карбамид»;
- аренда оборудования на ООО «Кузбрикетуголь» для производства брикетов;

Данные для расчета приведены в таблице 1.

Таблица 1

Показатель	Стоимость без НДС руб./т
Коксовая мелочь (сух. вес)	4700,0*
Связующее «Карбамид»	2500
Аренда фабрики руб./т брикетов	
Доставка мелочи до ООО «Кузбрикетуголь» и брикетов на ПАО «Кокс»	19447*

*цены указаны актуальные на сентябрь 2017

Коксовая мелочь в сухом весе: $10 \cdot (100 - 15) / 100 = 8,5$ т;

Количество используемого связующего от массы влажной коксовой мелочи - 7%: $0,07 \cdot 10 = 0,7$ т;

Масса получаемых брикетов в сухом весе: $8,5 + 0,7 = 9,2$ т;

Влажность брикетов: $1,5 \cdot 100 / (9,2 + 1,5) = 14\%$;

Масса брикетов во влажном весе: $9,2 + 1,5 = 10,7$ т;

Общие затраты на производство 10,7т брикетов:
 $4700 \cdot 8,5 + 2500 \cdot 10 + 19447 = 84397$ руб.

Себестоимость 1 т брикетов в сухом весе $84397 / 9,2 = 9174$ руб./т.



Публичное акционерное общество
«Кокс»
650021, Россия, Кемерово,
ул. 1-я Стахановская, д.6
Тел.: +7 (3842) 77-62-00
Факс: +7 (3842) 57-16-23
E-mail: koks-office@metholding.com
www.kemkoks.ru

УТВЕРЖДАЮ:

Главный инженер

Колмаков Н.Г.



«20» 04 2020г.

Протокол испытаний № 001
от «20» апреля 2020 г.

Заказчик: Кузбасский государственный технический университет (Договор о сотрудничестве № 35-268/17-8 от 01.12.1017).

Объект испытаний: Брикетты, полученные из коксовой мелочи (содержание кусков кокса размером более 10 мм не более 10% масс.).

Дата получения объекта испытаний: 20.03.2020

Место получения объекта испытаний: ООО «Кузбрикетуголь», г. Междуреченск.

Дополнительные сведения:

Объект испытаний	Размеры	Влажность	Зольность	Выход летучих веществ	Прочность на сбрасывание	Содержание класса менее 20 мм
	мм	%	%	%	%	%
Брикетты	70×70×40	10,6	17,2	10,5	99,9	2,1

Методика испытаний (Нормативная документация):

Масса пробы, поступившей на испытания:

Результаты испытаний:

№ опыта	Состав ваграночного топлива, % масс.		Температура расплава чугуна, выдаваемого в ковш*, °C	Примечание
	Кокс	Брикетты		
1	100	0	1282	Брак отсутствует
2	80	20	1288	Брак отсутствует
3	60	40	1268	Брак отсутствует

*Замер температуры чугуна производили пирометром ***

ЗАКЛЮЧЕНИЕ: Замещение литейного кокса брикеттами в количестве 20% и 40% не приводит к ухудшению процесса плавки.

Начальник РМЦ
должность

подпись

Морозов Е. П.
ФИО

Согласовано:

Директор по науки и
инновационным технологиям
должность

подпись

Субботин С. П.
ФИО