

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ НЕДР  
ИМ. АКАДЕМИКА Н.В. МЕЛЬНИКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
(ИПКОН РАН)

На правах рукописи

**ПОПОВ ЕВГЕНИЙ МИХАЙЛОВИЧ**

УДК 662.818.3.053:678 (043)

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

Специальность 25.00.13 – Обогащение полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель –  
доктор технических наук  
Лавриненко Анатолий Афанасьевич

Москва – 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ УГЛЕБРИКЕТНОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	14
1.1 Состояние угольной промышленности и углебрикетного производства .....	14
1.2 Связующие вещества для брикетирования углей.....	17
1.3 Механизм образования брикетов на основе связующих.....	24
1.4 Способы брикетирования углей.....	27
1.5 Факторы, влияющие на структурообразование брикетов.....	29
Выводы по главе 1.....	32
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	35
2.1 Объекты исследования.....	35
2.1.1 Антрацитовые штыбы Восточного Донбасса.....	35
2.1.2 Антрацитовые шламы шахты «Обуховская».....	38
2.1.3 Характеристика технических лигносульфонатов.....	38
2.1.4 Характеристика модификаторов ТЛС.....	43
2.1.5 Характеристика таллового пека.....	44
2.1.6 Характеристика и методика приготовления антрацитовой шихты и брикетов.....	45
2.2 Методы исследования.....	46
2.2.1 Определение характеристик прочности и водопоглощения брикетов....	46
2.2.2 Определение качественных характеристик брикетов.....	48
2.2.3 Расчет теплотехнических параметров угольных брикетов.....	52
2.2.4 Хроматографический анализ .....	55
2.2.5 Дериватографический анализ.....	57
2.2.6 Инфракрасная спектроскопия.....	57
2.2.7 Гель-проникающая хроматография.....	58
Выводы по главе 2.....	58

ГЛАВА 3. ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОФОБНОГО МАЛОТОКСИЧНОГО КОМПЛЕКСНОГО СВЯЗУЮЩЕГО .....	60
3.1 Разработка связующего МЛС.....	61
3.1.1 Разработка комплексного модификатора ТЛС.....	61
3.1.2 Исследование полимолекулярного состава МЛС.....	66
3.2 Гидрофобизация связующего МЛС и обоснование способа получения комплексного связующего МЛС –рТП .....	69
3.3 Технологическая схема синтеза гидрофобного комплексного связующего.....	74
Выводы по главе 3.....	76
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА БРИКЕТОВ ИЗ АНТРАЦИТОВЫХ ШТЫБОВ И ШЛАМОВ.....	79
4.1 Установление технологических параметров изготовления брикетов на основе комплексного связующего с уайт-спиритом.....	79
4.2 Установление технологических параметров изготовления брикетов на основе комплексного связующего со скипидаром.....	85
4.3 Исследование влияния удельного давления прессования на прочность брикетов .....	90
4.4 Технологическая схема брикетирования антрацитовых штыбов с гидрофобным комплексным связующим.....	92
4.5 Исследование свойств брикетов из влажной смеси штыб–шлам на основе связующего МЛС.....	96
4.6 Технологическая схема брикетирования влажной антрацитовой смеси штыб – шлам со связующим МЛС.....	101
Выводы по главе 4.....	103
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИХ СВОЙСТВ БРИКЕТОВ, ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ И ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРОЦЕССА БРИКЕТИРОВАНИЯ С НОВЫМ СВЯЗУЮЩИМ.....	105

5.1 Исследование показателей качества и химического состава брикетов.....	105
5.2 Исследование теплотехнических параметров брикетов.....	106
5.3 Оценка потребительских свойств брикетов.....	110
5.4 Экологическая оценка отходящих газов при термоокислительной обработке и сжигании брикетов .....	112
5.5 Экономический расчет себестоимости топливных брикетов на основе нового связующего .....	116
5.5.1 Расчет себестоимости топливных брикетов из антрацитового штыба шахты «Обуховская» со связующим МЛС–рТП .....	116
5.5.2 Расчет себестоимости топливных брикетов из антрацитовой смеси штыб – шлам шахты «Обуховская» со связующим МЛС.....	122
Выводы по главе 5.....	128
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	130
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	134
Приложение А.....	148
Приложение Б.....	149
Приложение В.....	150
Приложение Г.....	151
Приложение Д.....	152
Приложение Е.....	153
Приложение Ж.....	154
Приложение З.....	155
Приложение И.....	156

## ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ТЛС – технические лигносульфонаты;

МЛС – модифицированные лигносульфонаты;

ТП – талловый пек;

рТП – раствор таллового пека;

УС – уайт-спирит;

СК – скипидар;

ЦБК – целлюлозно-бумажный комбинат;

ПАВ – поверхностно-активные вещества;

УСК – угольно-связующий комплекс;

АШ – антрацит штыб;

АШШ – антрацит шлам;

КО 1 – кубовый остаток производства 1,4-бутандиола;

КО 2 – кубовый остаток производства поливинилпирролидона;

КО 3 – кубовый остаток от ректификации N-метилпирролидона;

КО 4 – кубовый остаток от регенерации моноэтаноламина;

КО 5 – кубовый остаток производства  $\gamma$ -бутиролактона;

КМ – комплексный модификатор;

ММР – молекулярно-массовое распределение;

ДТА – дифференциальный термический анализ;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

ГКС – гидрофобное комплексное связующее;

ГПХ – гель-проникающая хроматография;

ЛС-Na – лигносульфонаты с натриевым основанием.

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Продолжающийся рост потребления мировых запасов угля для производства энергии, уменьшение крупности угля при современных способах его добычи, возрастание количества штыбов и шламов при переработке и обогащении угля заставляют специалистов совершенствовать и разрабатывать новые способы переработки угольной мелочи в кусковое топливо, альтернативное дефицитному сортовому углю. Одним из таких способов является брикетирование углей [1].

В результате брикетирования повышаются качественные и теплотехнические показатели топлива, увеличиваются его теплота сгорания и время горения, повышается сохранность, уменьшаются потери топлива и затраты на его перевозку [2].

На мировом рынке угольные брикеты являются товарами широкого спроса. Углебрикетное производство развито в Германии, США, Польше, Англии, Бельгии, Венгрии, Турции, Китае и ряде других стран.

В настоящее время современная техника располагает двумя достаточно разработанными и широко применяемыми способами брикетирования углей.

Первый способ – брикетирование без применения связующих веществ при повышенном давлении прессования (выше 80 МПа/см<sup>2</sup>) [3]. Этим способом в странах СНГ брикетируют только мелочь бурых и каменных углей на штемпельных прессах.

Второй способ – с применением связующих веществ; брикетирование протекает в вальцевых прессах при малых давлениях прессования (15–50 МПа/см<sup>2</sup>) [4]. Этот способ является универсальным и применим ко всем каменным углям, антрацитам, старым (твердым) бурым углям полукоксовой и коксовой мелочи. Брикетирование со связующим происходит на более производительном прессовом оборудовании и позволяет получать брикеты более высокой механической прочности [5].

Одним из главных направлений роста объема переработки углей и выпуска брикетов является брикетирование антрацитовых штыбов и шламов. Огромные запасы антрацитового штыба имеет Россия [8], однако она не обладает мощностями по его переработки. Возрастание количества шламов является одной из главных проблем современных шахт, которые из-за своей высокой зольности не обладают потребительской стоимостью и скапливаются в виде отходов в породных отвалах, занимая большие площади и загрязняя окружающую среду. Основным связующим материалом для брикетирования антрацитовой мелочи являются нефтебитумы [6]. Дорожный, кровельный и строительный битум является доступным и сравнительно недорогим материалом. Однако эти сорта нефтебитума не в полной мере удовлетворяют требованиям брикетного производства по прочностным и спекающим свойствам. Каменноугольная смола и нефтебитум могут использоваться только для производства топливных брикетов промышленного применения. Для бытового назначения такие брикеты не подходят, поскольку при их сгорании выделяется бензопирен и другие токсичные вещества. По этой причине спрос на них весьма ограничен.

Одной из главных причин, сдерживающей развитие углебрикетного производства в России является отсутствие безвредного, недефицитного и дешевого связующего.

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

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

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

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие основные задачи:

– поиск модификаторов для технических лигносульфонатов (ТЛС) среди различных классов неорганических и органических веществ, а также отходов органического синтеза, изучение возможности их функциональных групп к макромолекулярным реакциям с молекулами лигносульфонатов; исследование влияния модификатора на свойства и полимолекулярный состав технических лигносульфонатов;

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

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

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

– Исследование теплотехнических параметров и проведение экспертной оценки потребительских свойств бездымных угольных брикетов с новым связующим материалом;

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

**Объект исследования:** брикетирование антрацитовых штыбов и шламов на основе нового связующего материала из отходов целлюлозно-бумажных комбинатов.

**Предмет исследования:** модифицирование и гидрофобизация талловым пеком технических лигносульфонатов; технология брикетирования антрацитовых штыбов и шламов; потребительские свойства бездымных брикетов на основе гидрофобного комплексного связующего.

**Научная новизна** результатов работы состоит в следующем:

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

– разработано принципиально новое комплексное полимерное связующее, представляющее собой сложное мицеллярное образование с гидрофильными функциональными группами модифицированных лигносульфонатов внутри мицеллы и гидрофобными функциональными группами таллового пека снаружи сложной молекулы, на основе которого разработана технология производства гидрофобных брикетов из антрацитовых штыбов;

– установлены зависимости физико-механических и технологических свойств разработанных угольных брикетов от соотношения компонентов комплексного связующего, температуры и времени отверждения брикетов, удельного давления прессования и содержания связующего в шихте;

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

**Практическая значимость** результатов работы заключается в следующем:

– разработана технология синтеза комплексного модификатора ТЛС из кубовых остатков органического синтеза, обеспечивающая лигносульфонатам высокий уровень связующих свойств;

– разработан способ гидрофобизации модифицированных ТЛС, обеспечивающий угольным брикетам высокую водостойкость;

– разработана технология производства бездымных брикетов из антрацитовых штыбов на основе гидрофобного малотоксичного комплексного связующего, которая является экологически безопасной и превосходит известные технологии брикетирования по техническим и экономическим требованиям;

– для коммунальных нужд шахт разработана технология производства брикетов из влажных антрацитовых штыбов и шламов без предварительной сушки с использованием гидрофильной компоненты связующего, что уменьшит капиталовложения при проектировании и строительстве углебрикетной фабрики и снизит отрицательное воздействие на окружающую среду.

#### **Методы исследования.**

В работе использовали следующие методы:

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

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

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

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

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

#### **Положения, выносимые на защиту:**

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

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

– Разработана технология производства бездымных угольных брикетов из антрацитовых штыбов, а также смеси штыба и шлама, которая обеспечивает

возможность использования шихты с изначальной влажностью антрацита до 25 %;

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

**Достоверность.** Полученные результаты обоснованы выбором современных методов исследований и современного испытательного оборудования, обеспечивающего высокий уровень точности измерений.

Подтверждается соответствием теоретически разработанных решений с практически полученными результатами, сопоставимостью результатов физических и химических анализов, многократным повторением экспериментов, проведенных в лабораторных и промышленных условиях.

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

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

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

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

## ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ УГЛЕБРИКЕТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

### 1.1 Состояние угольной промышленности и углебрикетного производства

В настоящее время энергетика России базируется почти полностью на газе и нефти, поступающих за многие тысячи километров из месторождений Сибири и севера страны. Любой перебой в их поставке означает остановку десятков тысяч промышленных предприятий и национальную катастрофу России. Гарантом энергетической безопасности России может служить уголь, содержание которого составляет треть мировых запасов и пятая часть разведанных запасов – 193,3 млрд. т. [7]. В Восточном Донбассе запасы угля составляют 2 млрд. т. [8], преимущественно из антрацитов. Основным интересом приковано к антрацитовому пласту  $k_2$ , на котором находится шахта Обуховская, содержание серы в котором менее 1 %.

Основным месторождением высококачественных коксующих углей является Энгельское месторождение в юго-восточной части Якутии с запасами более 2,2 млрд. т. Данные марки являются дефицитными для металлургии на Российском и зарубежном рынках. Этот уголь обладает высокой текучестью, низким содержанием серы, азота, фосфора и высокой теплотворной способностью. [9]

В 2019 году в России было добыто всего 294 миллионов тонн угля. Россия резко отстает от многих стран, широко использующих уголь в качестве главного энергетического продукта. Так, например, доля угля в производстве электроэнергии в Польше и Австрии составляет 90 %, Чехии – 70 %, Китае – 72 %, Германии – 54 %, в США – 52 %, в России – всего лишь 12 % [10]. Дефицит топлива ведет к импорту низкокачественного угля из Польши и Казахстана, тогда как многие российские шахты с высококачественным антрацитом залиты

водой и уничтожены [11]. Использование низкокачественного топлива в коммунальных котельных и бытовых отопительно-варочных печах существующих конструкций приводит к необоснованным потерям энергетических ресурсов и значительному ухудшению экологической обстановки в районах их применения.

На рис. 1.1 представлен график добычи угля в России в период с 2008 по 2019 гг.

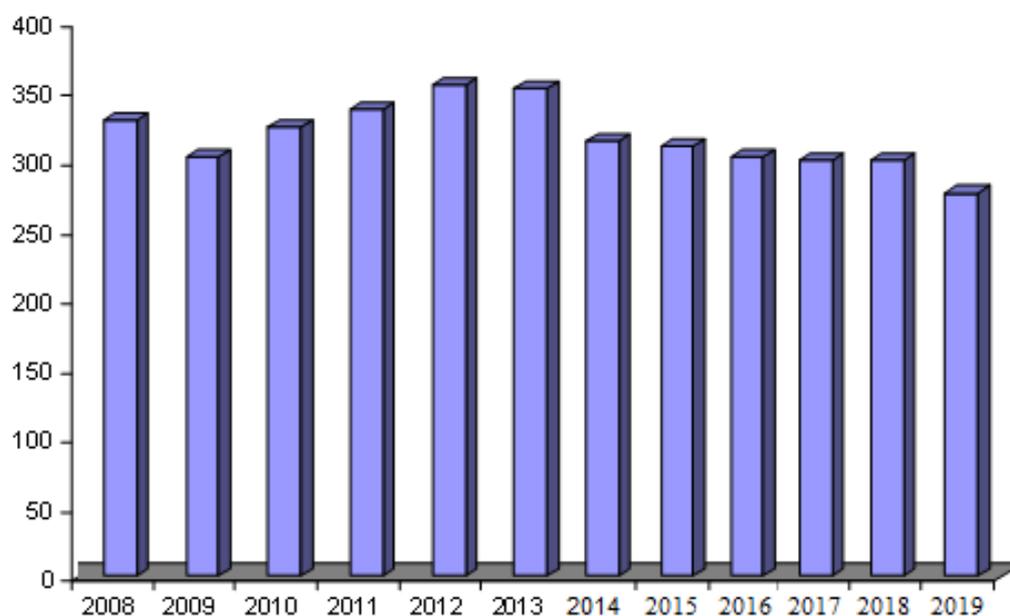


Рис. 1.1 Добыча угля в России с 2008 г., млн. т.

Как видно из рис. 1.1 на период 2013 года лет угледобыча в России увеличилась до 352 млн.т. В связи с закрытием ряда шахт, преимущественно антрацитовых, на период 2019 г. добыча угля упала до 294 мтн. т.[7]. Тем не менее, среди ожидаемых результатов программы развития угольной отрасли до 2030 года – увеличение среднегодового прироста объемов запаса угля до 530 млн. т. [12].

В настоящее время производители энергетического угля не получают ощутимой прибыли, как на внутреннем рынке, так и от его экспорта. Рост потребления на внутреннем рынке можно ожидать только в долгосрочной

перспективе при переходе крупных потребителей газа на уголь. Экспорт угля также становится нерентабельным из-за географической удаленности большинства добывающих предприятий от потенциальных зарубежных потребителей. Таким образом, назрела острая необходимость в развитии переработки угля, которая может обеспечить качественное изменение его потребительских свойств и тем самым позволит выйти за пределы рынка энергетического угля. Наиболее перспективным направлением в переработке угля является брикетирование, которым занимаются все развитые угледобывающие страны мира. На мировом рынке угольные брикеты являются товарами широкого спроса.

В результате брикетирования повышаются качественные и теплотехнические показатели топлива, увеличиваются его теплота сгорания и полнота использования при горении, повышается сохранность, уменьшаются потери топлива и затраты на его перевозку.

Одним из главных направлений роста объема переработки углей и выпуска брикетов является брикетирование антрацитовых штыбков.

Добыча антрацита в действующих шахтах осуществляется в основном угольными комбайнами, в результате чего значительную часть нарезаемого рядового угля составляют относительно дешевые сорта – угольная мелочь, именуемая штыб, размеры частиц которого 0–6 мм и шлам, размеры частиц 0–1 мм. В результате этого шахты столкнулись с проблемой сбыта угольной мелочи.

Основная проблема сбыта шлама заключается в том, что он имеет очень высокие влажность – 14–39 % и зольность в среднем 40 %. Это приводит к резкому уменьшению теплоты сгорания. Так, например, шлам шахты Обуховская Ростовской области с низким содержанием серы, не более 1 %, имеет низшую теплоту сгорания всего 3550 ккал/кг [13].

В связи с этим перед подобными шахтами стоит задача – решить вопрос сбыта угольной мелочи, которая накапливается на их складах в количестве

сотен миллионов тонн. Данная задача может быть решена переработкой штыба и шлама в крупные сорта угля методом брикетирования[14].

## 1.2 Связующие вещества для брикетирования углей

Связующие вещества для углебрикетного производства могут быть органического и неорганического происхождения и должны удовлетворять следующим основным требованиям [15]:

- обладать хорошей связующей способностью и придавать брикетам достаточную прочность при его небольшом расходе;
- иметь высокую поверхностную активность и максимально обеспечивать смачиваемость поверхности угольных частиц;
- отличаться высокой гидрофобностью;
- быть устойчивыми к атмосферным влияниям, температуре, действию солнечных лучей, окислению;
- иметь эластические и пластические свойства;
- не иметь в отвержденном состоянии высоких внутренних напряжений, способных к разрушению клеевого соединения;
- иметь высокую скорость отверждения;
- не содержать летучих соединений, отравляюще действующих на организм человека, как в процессе производства, так и при эксплуатации;
- отличаться недефицитностью и дешевизной, особенно если они используются в больших количествах;
- быть стойкими при хранении, удобными и экономичными в транспортировке;
- содержать достаточное количество спекающихся компонентов, обеспечивающих термическую стойкость брикетов при горении;
- иметь высокую теплоту сгорания и малый выход летучих веществ.

Разработать связующие для брикетирования углей, полностью отвечающие перечисленным выше требованиям очень сложная задача.

Брикетирование представляет собой сложный физико-химический процесс взаимодействия твердых частиц угля между собой через прослойки связующего и воды за счет прилагаемых усилий прессования. Прочность любой многофазной системы, образованной в результате склеивания адгезива и субстрата, характеризуется адгезией, аутогезией и когезией [16–19].

Адгезия зависит от физических и химических свойств адгезива и субстрата. Особое значение имеет температура, давление и время контакта, строение поверхности субстрата, степень полимеризации, полярность и структура адгезива.

Влияние природы связующего на адгезию, прежде всего, связано с его молекулярной массой, формой молекул и полярностью. С понижением молекулярной массы увеличивается подвижность адгезива, но уменьшается когезия. Отсюда низкая адгезия всего комплекса. Адгезия связующего с высокой молекулярной массой характеризуется малой диффузионной способностью. Оптимальные клеящие свойства проявляются у адгезива со средней молекулярной массой. Полярность адгезива зависит от числа функциональных (полярных) групп, приходящихся на единицу площади контактирующих поверхностей.

Прочность клеевого соединения во многом зависит от прочности самого клея, т. е. является функцией когезии, которая характеризует интенсивность молекулярных взаимодействий в объеме адгезива и служит критерием оценки прочности связующего.

Наиболее 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 зависимости от температурных и механических воздействий они могут находиться в трех физических

состояниях: стеклообразном, высокоэластичном и текучем. Реологические свойства связующих зависят от молекулярных взаимодействий, строения и теплового движения макромолекул.

Основными связующими веществами для брикетирования каменного угля и антрацитов являются каменноугольный пек и нефтебитумы [20–42].

Каменноугольный пек представляет собой твердый остаток, получаемый на коксохимических заводах при разгонке каменноугольной коксовой смолы [43, 44]. Пек обладает хорошим связующим и спекающим свойствами (коксовое число составляет 50–55 %), хорошей горючестью, высокой теплотой сгорания (30–36 МДж/кг), малой зольностью (не более 0,4 %) и придает брикетам высокие механическую прочность и термостойкость при сгорании. Перечисленные выше свойства у пеков с разной температурой размягчения (от 60 до 300 °С) не одинаковы и зависят от качества сырья и условий его получения. Нестабильность свойств затрудняет использование пеков в технологии брикетирования углей. Каменноугольный пек не может быть перспективным связующим материалом также по причине его высокой токсичности, поскольку содержит канцерогенные компоненты. Кроме того он дефицитен.

Основными связующими веществами для брикетирования каменного угля и антрацитов являются нефтепродукты [1, 45]. Нефтебитумное связующее получают главным образом окислением кислородом воздуха гудронов и крекинг-остатков при температуре от 230 до 250 °С. Качество битума и его свойства зависят от перерабатываемой нефти и условий окисления.

Для получения битумов используются остатки переработки смолистой нефти. Парафинистые и малосмолистые нефти непригодны для получения битумов. Парафины при окислении не образуют смол и придают битумам хрупкость.

Нефтяные битумы – это смесь высокомолекулярных веществ, в состав которых входят различные углеводороды, их сернистые, кислородные и азотистые соединения, соединения с металлами и др.

Различают три основные группы веществ, определяющих свойства нефтебитумов: масла, смолы и асфальтены.

Масла – это смесь парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов с небольшим количеством гетероорганических и сернистых соединений, молекулярной массой 450–600 [46].

Основными составляющими масел являются нафтены – около 40–50 %, ароматические 25–30 %, парафиновые 30 % и непредельные углеводороды 1–2 %. Они придают битумам подвижность, текучесть и понижают их твердость. В битумах, применяемых для брикетирования углей, содержание масел должно быть не более 40 %.

Большим препятствием при получении нефтесвязующих являются предельные масла, которые крайне плохо или вообще не полимеризуются и приводят к потере вяжущих свойств. При окислении часть масел переходит в смолы.

Смолы – это полужидкие, иногда почти твердые текучие, коричневого или черного цвета высокомолекулярные вещества с молекулярной массой выше 500, температурой плавления 100 °С и выше [46, 47]. Они обладают сильной красящей способностью, хорошо растворяются во всех нефтяных маслах, легком бензине, бензоле, хлороформе, образуя истинные растворы. Придают битуму пластичность и растяжимость, являются носителем эластичных свойств. Смолы являются главным источником увеличения содержания асфальтенов.

Асфальтены – это наиболее сложная и тяжелая часть битумов [48, 49]. В чистом виде представляют собой неплавкий порошок черно-бурого или черного цвета плотностью более 100 кг/м<sup>3</sup> и молекулярной массой от 600 до 6000. При нагревании выше 300 °С они разлагаются без плавления с образованием газа и

кокса. Асфальтены придают битуму твердость, температурную устойчивость, вязкость, полярность, а также спекаемость.

Отечественная промышленность не вырабатывает специальных нефтебитумов, пригодных для углебрикетного производства. Нефтебитумы, вырабатываемые по обычной технологии, имеют максимальное коксовое число от 22 до 30 % (критерий спекающейся способности связующего).

Нефтебитумы, доокисленные на окислительной установке можно считать наиболее перспективными связующими для углебрикетирования [50]. Однако процесс доокисления является дорогим.

По условиям перевозки нефтепродуктов по железной дороге в бункер-вагонах доставляются только нефтебитумы марки III. Битум IV и V марок перевозятся в крафт-мешках, что создает большие неудобства при использовании этих битумов для производства брикетов.

Экспериментально установлено, что для нефтесвязующих характерно наличие хаотично расположенных сферических частиц-глобул. Одновременно с глобулами имеется значительное число линейных асфальтитосмолистых надмолекулярных структур.

С целью повышения химической активности нефтесвязующее нуждается в структурно-химической модификации. В качестве модификаторов используются анионоактивные ПАВ – жировые гудроны (от 0,1 до 0,5 %) и наполнители (от 3 до 5 %) – тонкодисперсный уголь, кокс и сажа.

Брикеты с нефтебитумным связующим отличаются невысоким качеством: недостаточно термоустойчивы, при горении образуют большое количество мелочи, что увеличивает провал и недожог топлива, и выделяют коптящий дым, загрязняющий атмосферу. Кроме того, брикеты слипаются при транспортировке и дробятся при разгрузке.

Разработан способ получения нефтесвязующего, который исключает стадию доокисления [51]. Процесс получения такого связующего заключается в растворении искусственного асфальтита в битуме, нагретом до температуры

200–210 °С, в результате чего образуются асфальтитобитумные сплавы. Для понижения температуры размягчения асфальтита в качестве растворителя применялись битумы строительных марок БН-III. Асфальтитобитумные сплавы обладают хорошими адгезионной и когезионной способностями, которые позволяют получать прочные брикеты. По составу они резко отличаются от нефтебитумов, характеризуются повышенным содержанием асфальтенов. По своим реологическим свойствам они приближаются к пеку. Хорошие реакционные свойства брикетов с асфальтитобитумными сплавами объясняются наличием в них веществ, являющихся катализаторами горения. Такими веществами являются азотистые, кислородные, сернистые соединения и соли тяжелых металлов ванадия и никеля, которые на 70–90 % концентрируются в асфальтитах [52].

Хорошо зарекомендовали себя связующие, полученные в процессе переработки углей и сланцев, это – гуматы натрия и аммония, сланцевые битумы, смола полукоксования и др. [53]. Брикеты, полученные из этих видов связующих, обладают высокой прочностью, водо- и термоустойчивостью. В качестве связующих могут быть использованы различные смеси органических веществ.

В работе [45] представлен обзор новых разработок ученых нашей страны и многих зарубежных стран в области поиска новых составов связующих. Так, связующие, обладающие высокими специфическими свойствами, можно получить компаундированием. Примером может служить смесь нефте- и углехимических отходов с отходами полистирола.

При смешивании дорожного битума с эпоксидной смолой и небольшим количеством полиаминов можно получить связующее с высокой прочностью на разрыв и хорошими водоотталкивающими свойствами.

Известно брикетное связующее, приготовленное на основе переработки нефтяного битума с отходами производства каучука и тяжелыми фракциями ароматических углеводородов нефти.

В ряде японских заявок предлагают получать связующее путем обработки кислотой черного щелока производства крафт-бумаги. При этом происходит осаждение лигнина – клеящего вещества, который фильтруют, а затем повторно смешивают с черным щелоком.

В Германии и Польше запатентованы связующие на основе фурфурола, крезола, фенола парафинистых и беспарафинистых нефтей и растворов полимеризующихся и конденсирующихся мономеров в присутствии соответствующих катализаторов [45].

В качестве связующих для брикетирования применяются и неорганические вещества: гидроксид кальция, растворимое стекло, цементы, каустический магнезит и доломит, гипсовые связующие и т. п., а также различные комбинации этих веществ. Минеральные вещества применяют также для активации поверхности угля перед брикетированием [54].

Имеются также сведения и о применении в качестве связующего побочных продуктов сульфитного производства целлюлозы – сульфитных щелоков и технических лигносульфонатов (ТЛС). Наличие в ТЛС большого количества функциональных групп способствует адгезии этого связующего на твердой поверхности субстрата, быстрому высыханию и тонкослойному растеканию по поверхности с образованием прочных адсорбционных связей. Эти процессы активируются при нагреве.

Брикеты на основе ТЛС имеют недостаточно высокую прочность, рассыпаются во влажной среде. Чтобы снизить водопоглощение брикетов в ТЛС вводят различного рода модификаторы и добавки [55–66]. Повышение влагостойкости ТЛС имеет большое практическое значение как для решения проблемы сбыта технических лигносульфонатов, так и для решения проблемы удовлетворения угольной промышленности в недефицитном и малотоксичном связующем.

В настоящее время проводится много исследований по применению сульфитных щелоков и лигносульфонатов для получения коксобрикетов [67].

Так, в Германии размолотый уголь высушивают при температуре 100–120 °С до остаточной влажности 1–3 %, затем охлаждают до 60–70 °С, смешивают с сульфитными отработанными щелочами (5–8 % от массы угля) и брикетируют с 4–8 % воды при температуре 50–60 °С. Затем брикеты отверждают при температуре 180–300 °С отходящими газами и после охлаждения до 150–222 °С направляют в шахту коксования.

По патентам США [68, 69] при изготовлении топливных брикетов в качестве связующего рекомендуется использовать продукт реакции между ТЛС, бихроматом щелочного металла и серной кислотой. Технология по этому способу предусматривает образование гомогенной смеси сыпучего топливного материала со связующим с последующим формованием в брикеты.

### **1.3 Механизм образования брикетов на основе связующих**

Создание устойчивого структурного каркаса брикета осуществляется в виде отдельных стадий, характерных для любого процесса склеивания. В начале жидкие связующие наносятся на угольные зерна (первый этап), затем их переводят в вязко-текучее состояние (второй этап), соединяют разнообразные угольноклеевые комплексы путем прессования (третий этап) и, наконец, охлаждением брикетов связующее переводят в твердое состояние (четвертый этап). Каждому этапу структурообразования присущи свои специфические особенности и характерные требования [15].

На первом этапе происходит предельное разрушение структуры связующих для обеспечения их наилучшего равномерного и тонкого растекания по угольной поверхности, которая должна быть тщательно приготовлена (обезвожена, надежно активизирована и т. д.). Для этого этапа обязательным условием является интенсивное смачивание связующим угольных зерен.

Второй этап связан исключительно с некоторым понижением вязкости связующих, их затвердеванием до приобретения максимальной липкости. На этом этапе проявляется одна из важнейших реологических особенностей высокомолекулярных связующих – тиксотропия, позволяющая обеспечить им вязколипкие свойства в широком диапазоне.

Для третьего этапа характерно наиболее яркое проявление всей гаммы адгезионно-когезионных свойств связующих и угольных зерен, усиливающихся за счет внутреннего трения всей системы в результате приложения давления прессования. В этот период в основном проявляется особое свойство связующих – липкость, которая является причиной адгезии, аутогезии и когезии.

Четвертый (завершающий) этап сводится главным образом к созданию условий полного затвердевания связующих до такой вязкости, при которой была бы достигнута высокая механическая прочность брикета. Этот этап характеризуется возникновением наиболее активных усадочных напряжений в пленке связующих, вредно сказывающихся на прочности брикета в период эксплуатации.

На всех этапах структурообразования брикетов основная роль принадлежит связующим, доминирующее влияние которых определяет прочность структурного каркаса.

Угольные брикеты можно рассматривать как композиты, где матрицей (дисперсионной средой) является связующее, а наполнителем (дисперсной фазой) – уголь [70, 71].

Прочность такого структурного образования достаточно полно может быть охарактеризована адгезией, аутогезией и когезией.

Физико-химические процессы, протекающие в период взаимодействия связующих с углем, приводят к образованию двух полуслоев связующих – адсорбционного и объёмного. Адсорбционно-сольватный слой является довольно плотным полуслоем, толщина которого колеблется в пределах

50–70 % от общей толщины пленки [72]. Вероятно, в условиях взаимодействия угля и связующих возникают не только вандерваальсовы силы, но и другие. Прежде всего, следует ожидать возникновения водородных связей [73]. Наличие химических взаимодействий на поверхности угольных частиц маловероятно.

При соприкосновении связующих с углем происходит и диффузионное проникновение низкомолекулярных фракций связующих внутрь пор и трещин угля. Плотность адсорбционного полуслоя неравномерная: по мере удаления элементарного слоя связующего от линии контактов с поверхностью угля действие адсорбционных процессов убывает и плотность понижается. Структура связующих перестает претерпевать изменения и на каком-то удалении от поверхности угля элементарный слой связующих соответствует свойствам связующих, которыми они обладали до нанесения на угольную поверхность. Адсорбционный полуслой переходит в объемный.

В период взаимодействия массы угля и связующих происходит образование малопрочных угольно-связующих комплексов (УСК). УСК – это своеобразные структурные элементы, являющиеся основой последующего создания структурного каркаса брикетов. Их следует рассматривать как первичные структурные образования, где уголь выполняет роль активного наполнителя, а связующее – роль дисперсионной прослойки [74].

При условии, когда содержание угля-наполнителя в УСК незначительное, прочность комплекса целиком определяется когезией связующих. В таком комплексе толщина адсорбционного полуслоя очень мала и поэтому все контакты будут осуществляться главным образом за счет объемного полуслоя. Прочность брикета будет невелика и близка к когезии связующих.

Чрезмерное наполнение УСК также отрицательно сказывается на прочности брикетов. В этих условиях связующее представляется в основном очень тонкими структурированными пленками, которые не могут обеспечить надежную прочность структурного каркаса брикета.

В случае, когда объем и толщина структурированных адсорбционно-сольватных слоев преобладает, а содержание угля-наполнителя не превышает 60–80 % от общего объема всего УСК, брикеты получаются прочными.

По мере повышения вязкости всей брикетной смеси угольносвязующие комплексы и отдельные зерна угля, покрытые связующим, контактируют между собой, образуя вторичные ассоциаты. Взаимодействие внутри этих ассоциатов обусловлено аутогезией, т.е. молекулярными связями между контактирующими полуслоями связующих, покрывающих угольные зерна.

#### **1.4 Способы брикетирования углей**

Существует несколько видов углей: антрацит, каменный, энергетический, коксующий, бурый, древесный. Каждый из видов обладает своими уникальными характеристиками твердости, крепости, пластичности, теплотворной способностью и прочими. Все эти характеристики влияют на окускование их мелких частиц. Известно много технологий брикетирования и каждая разработана под определенный вид угля. Полученные брикеты должны соответствовать ГОСТам [75, 76], определяющих их минимальные требуемые характеристики.

Существует 2 способа брикетирования: со связующим веществом и без связующего.

Брикетирование без связующих веществ осуществляется при повышенном давлении прессования мягких и хрупких углей таких как древесный, бурый, каменный, коксующие. Такие угли являются довольно пластичными и хрупкими, и под прессованием их мелкие частицы соединяются друг с другом за счет внедрения кристаллических решеток одних частиц в другие.

Самым современным и распространенным в Европе методом брикетирования каменных углей без связующих является «технология белого

угля» [77]. Брикетирование ведется по следующей схеме: Из бункера предварительного хранения уголь поступает на сушку, затем идет процесс брикетирования после чего готовые брикеты отправляются на склад, а брикетная крошка сжигается для нагрева корпуса предварительной сушки. Преимущества данной технологии в минимуме процессов в цепочке брикетирования, что дает возможность использовать минимальные затраты энергии для производства брикетов. Кроме того технология улучшает качественные показатели угля путем понижения его влаги в корпусе предварительной сушки. Основным недостатком является низкая прочность получаемых брикетов.

Способ брикетирования со связующим является универсальным, и применим ко всем видам углей, включая антрациты. Связующие вещества могут быть органического и неорганического происхождения.

В ходе патентного поиска способов изготовления угольных брикетов был проведен анализ достоинств и недостатков существующих на сегодняшний день технологий производства брикетов со связующими веществами.

Известен способ брикетирования углей с использованием натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и глины в качестве связующих. Способ заключается в том, что смешивают угольную мелочь, в том числе антрацитовый штыб, древесные опилки, дробленую кору, солому, воду с данным связующим. Формирование брикетов ведут ударным действием на смесь. Этот способ позволяет расширить ассортимент связующих добавок для производства топливных брикетов за счет использования местных, легкодоступных и безопасных для окружающей среды и здоровья людей материалов [78].

Другой способ заключается в том, что угольную мелочь смешивают с цементом и известью и затем осуществляют дополнительное перемешивание шихты при одновременном избирательном измельчении ее частиц до образования вторичных ассоциатов. Благодаря этому повышается прочность и

влагоустойчивость брикетов, что делает возможным складирование, транспортирование их без упаковки и длительное хранение [79].

Известен способ получения топливных брикетов, который заключается в смешивании измельченного бурого угля с измельченными лигноцеллюлозными отходами в качестве которых выступают гидролизный лигнин или древесные опилки с дальнейшим измельчением смеси в дезинтеграторе [80].

Известен способ получения угольных топливных брикетов, включающий смешение шихты угольного шлама и угольной мелочи с 4 - 5 % по массе сухого лигносульфоната, брикетирование смеси и последующую термообработку брикетов [81].

Известен способ брикетирования со связующим в виде лигносульфоната или мелассы и нефтяной спекающей добавки с предшествующей термообработкой шихты и измельчением связующего [82].

Известен способ, в котором топливный брикет состоит из термообработанной формованной смеси угольной мелочи и связующего. Происходит перемешивание мелочи каменного угля со связующим, содержащим пек из кубового остатка ректификации таллового масла (омыленный или окисленный талловый пек) в количестве не менее 0,5 % от массы угля, а затем в полученную смесь вводят водный раствор производной сульфокислоты (натриевую соль метиленафталинсульфокислоты или лигносульфонат) в количестве не менее 0,5 % от массы угля, формуют из смеси топливные брикеты и подвергают их термообработке (при 200 – 800 °С в течение 4 мин) [83].

Приведенные способы брикетирования брикетов со связующими имеют недостатки: имеют неудовлетворительные показатели прочности для транспортировки, неудовлетворительные показатели по влагопоглощению и гигроскопичности, сложность приготовления связующего и шихты на его основе.

## 1.5 Факторы, влияющие на структурообразование брикетов

Основными технологическими параметрами брикетирования являются гранулометрический состав брикетируемого материала, влажность, давление и продолжительность прессования, а также температура брикетируемого материала.

*Гранулометрический состав зерен.* Влияние гранулометрического состава следует рассматривать с нескольких позиций: суммарной поверхности соприкосновения зерен, наличия количества и величины пустот угольных частиц, содержания остроугольных зерен, общего рельефа поверхности брикетируемого угля и, наконец, влияния тончайших угольных частиц менее 100 мкм.

Суммарная поверхность угольной смеси определяет тонкослоевое распределение связующих в брикетной смеси, количество адсорбционных контактов, структурируемость связующих и, следовательно, прочность брикетов.

Большое содержание крупных зерен (более 6 мм) отрицательно сказывается на прочности брикетов, так как при прессовании такие частицы легко растрескиваются. Чрезмерная запыленность угля частицами менее 1 мм приводит к резкому возрастанию расхода связующих.

На плотность упаковки брикетов существенное значение имеет пористость структуры. Как бы тщательно не были упакованы угольные зерна, между ними всегда есть поры. В мелкозернистых брикетах поры в основном заполнены связующим, поверхность более равномерно покрыта клеевой пленкой и поэтому прочность брикетов выше. У крупнозернистых брикетов на поверхности склеивания имеется большое число дефектов, так называемого объемного связующего не хватает для заполнения пустот. Наименьшая пористость достигается в том случае, если весовое количество каждой последующей фракции составляет 43 % от веса предыдущей.

Особое место при рассмотрении влияния гранулометрического состава на прочность структуры брикетов занимают угольные частицы, размеры которых не превышают 100 мкм. Угольная пыль способна в значительной мере интенсифицировать многие физико-химические процессы структурообразования брикетной смеси.

*Влажность.* Уголь относится к веществам, обладающим природной гидрофобностью. Однако гидрофобные вещества угля могут значительно изменяться, если он окислен, чрезмерно озолен. Влага, находящаяся на поверхности угольных зерен, создает гидратную пленку, толщина которой определяет прочность связи угля и связующих.

Многочисленные исследования [84–94] показали, что допустимый максимум влаги, когда еще достигается высокая адгезионная связь в брикете, находится в пределах от 2 до 3 %. Обычно такая влажность является внутренней, т.к. главным образом сосредотачивается в порах и трещинах угля. Одновременно внутренняя влага способствует сокращению расхода связующих и создает благоприятные условия для пластичности брикетной смеси.

Избыток влаги создает на поверхности угля гидратную пленку, которая не позволяет связующим прочно прилипнуть к углю, смачивающая способность уменьшается, адгезия падает, механическая прочность брикетов снижается.

*Температура и давление прессования.* Благодаря оптимальной температуре достигается наилучшая пластичность смеси и обеспечивается наиболее полное заполнение пустот объемным связующим. С приложением давления прессования рыхлая брикетная шихта из слабосвязанной пластичной смеси превращается в прочный кусковой продукт – брикет.

Сначала уплотняются верхние слои, которые находятся ближе к месту давления, а затем начинают уплотняться последующие слои, причем давление прессования распространяется волнообразно, уменьшаясь в глубине брикета по сравнению с поверхностью. Плотность брикета главным образом определяется усилием прессования, сопротивлением смеси деформациям, объемом

получаемого брикета, гранулометрическим составом, характером поверхности угольных зерен, а также продолжительностью процесса сжатия.

Физическая сущность процесса прессования заключается в пластической деформации материала, подвергающегося обработке. Деформация в общем случае состоит в смещении одной частицы материала относительно другой. Пластическая деформация протекает только при определенных условиях, когда величина деформирующего усилия достигает такой величины, при которой материал течет, подобно жидкости.

С приложением давления неизбежно интенсифицируется диффузионное проникновение связующих в поры и трещины угля, благоприятно сказываясь на повышении общей прочности брикета.

### **Выводы к главе и задачи исследования**

1. Обзор литературных источников показывает, что в настоящее время нефтебитумы и их различные модификации являются основными связующими для брикетирования каменного угля и антрацитов. Однако производимые сорта нефтебитума не обладают необходимой для брикетирования угля спекающей способностью, а специальных нефтебитумов для углебрикетного производства отечественная промышленность не вырабатывает. К тому же нефтебитумы при сжигании брикетов выделяют токсичные вещества. Все это сдерживает развитие углебрикетного производства в России.

2. Показано, что перспективным связующим для углебрикетного производства могут быть технические лигносульфонаты –многотоннажные отходы ЦБК, образующиеся при сульфитной переработке древесины на целлюлозу. Однако они обладают низкой связующей способностью и низкой влагостойкостью. Для разработки новых связующих материалов на основе ТЛС для них необходимы эффективные модификаторы и гидрофобизаторы.

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

4. Таким образом, проведенный обзор связующих для углебрикетного производства позволяет сформулировать цель диссертационной работы: разработка нового гидрофобного малотоксичного связующего, превосходящей известные аналоги по техническим, экономическим и экологическим требованиям, а также технологии производства бездымных брикетов из антрацитовых штыбков на основе.

Исходя из вышесказанного **задачами** исследования являются:

– поиск модификаторов для технических лигносульфонатов (ТЛС) среди различных классов неорганических и органических веществ, а также отходов органического синтеза, изучение возможности их функциональных групп к макромолекулярным реакциям с молекулами лигносульфонатов; исследование влияние модификатора на свойства и полимолекулярный состав технических лигносульфонатов;

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

– выявление состава угольной шихты для холодного прессования брикетов; исследование зависимостей потребительских свойств угольных брикетов от температуры и времени их тепловой обработки, а также

исследование влияния на их показатели удельного давления прессования и содержания связующего в составе угольной шихты;

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

– Исследование их теплотехнических параметров и проведение экспертной оценки потребительских свойств бездымных угольных брикетов с новым связующим материалом;

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

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Объекты исследования

#### 2.1.1 Антрацитовые штыбы Восточного Донбасса

Объем разведанных запасов угля в российской части Донецкого каменноугольного бассейна, в частности, в таком важнейшем регионе, как Северный Кавказ, по приблизительным данным, составляет 3 млрд. т [95].

Ростовская область является основной угольной сырьевой базой Северо-Кавказского экономического региона. В области имеется более 6 млрд. т прогнозных запасов угля, из которых около 90 % представлены запасами антрацита – лучшего в мире угля по калорийности [14]. В Ростовской области сосредоточено 64 % запасов антрацитов России и добывается 70 % [96].

В восточной части Донецкого угольного бассейна выделено девять основных геолого-промышленных угольных районов: Миллеровский, Каменско-Гундоровский, Белокалитвенский, Тацинский, Краснодонецкий, Гуково-Зверевский, Сулино-Садкинский, Шахтинско-Несветаевский и Задонский.

Качественные характеристики антрацитовых штыбов (АШ) некоторых угленосных районов Восточного Донбасса приведены в таблице. 2.1.

Таблица 2.1 – Основные характеристики антрацитовых штыбов некоторых промышленно-эксплуатируемых угольных районов Восточного Донбасса

Угленосный район Восточного Донбасса	Средние показатели качества антрацитовых штыбов				
	Зольность, $A^d$ , %	Влага общая, $W$ , %	Сера общая, $S$ , %	Выход летучих веществ, $V$ , %	Теплота сгорания высшая, $Q_s$ , Ккал/кг
Каменско- Гундоровский	15,4	10,9	5,0	3,6	7204,84
Белокалитвинский	17,0	12,3	3,2	4,7	7586,36
Краснодонецкий	15,0	15,9	2,4	6,9	7284,80

Угленосный район Восточного Донбасса	Средние показатели качества антрацитовых штыбов				
	Зольность, $A^d$ , %	Влага общая, $W$ , %	Сера общая, $S$ , %	Выход летучих веществ, $V$ , %	Теплота сгорания высшая, $Q_s$ , Ккал/кг
Сулино-Садкинский	15,0	13,4	5,4	3,5	7165,38
Шахтинско- несветаевский	12,6	16,2	2,6	5,1	7368,75
Задонский	17,5	16,8	4,5	4,9	7089,62

Антрацитовые штыбы угленосных районов, представленных в табл. 2.1, характеризуются высоким содержанием серы, что делает их малопригодными для производства топливных брикетов.

В связи с этим в работе был использован малосернистый АШ крупностью частиц до 6 мм шахты «Обуховская» (табл. 2.2), расположенной на пласте  $K_2$  Гуково-Зверевского угленосного района Ростовской области. Крепость пласта по шкале Протодяконова 2–3, объемный вес 1,67 т/м<sup>3</sup>.

Таблица 2.2 – Основные характеристики антрацитового штыба шахты «Обуховская»

Показатели качества антрацитового штыба	Значение показателя
Зольность, $A^d$ , %, средняя	15
Влага общая, %, предельная	14
Сера общая, $S_t^d$ , %, предельная	0,90
Сера пиритная, %	0,35
Сера органическая, %	0,45
Сера сульфатная, %	0,10
Выход летучих веществ, %	3,30
Низшая теплота сгорания, $Q_i$ , Ккал/кг	5650
Высшая теплота сгорания, $Q_s$ , Ккал/кг	7900
Массовая доля более крупных сортов угля, не более, %	5,00

Из табл. 2.2 видно, что в пластах антрацита шахты «Обуховская» присутствует минимальное количество пиритной серы. Во всех других угольных районах Восточного Донбасса (табл. 2.1) именно присутствие пирита ( $\text{FeS}_2$ ) значительно повышает сернистость углей от 2,4 до 4,5 % и в исключительных случаях до 5,4 % [75].

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии АШ шахты «Обуховская» приведены на рис. 2.1. Подготовленный для исследования образец АШ нагревался до 800 °С на дериватографе DiamondTG/DTA фирмы PerkinElmer (США). Скорость нагрева 10 °С/мин.

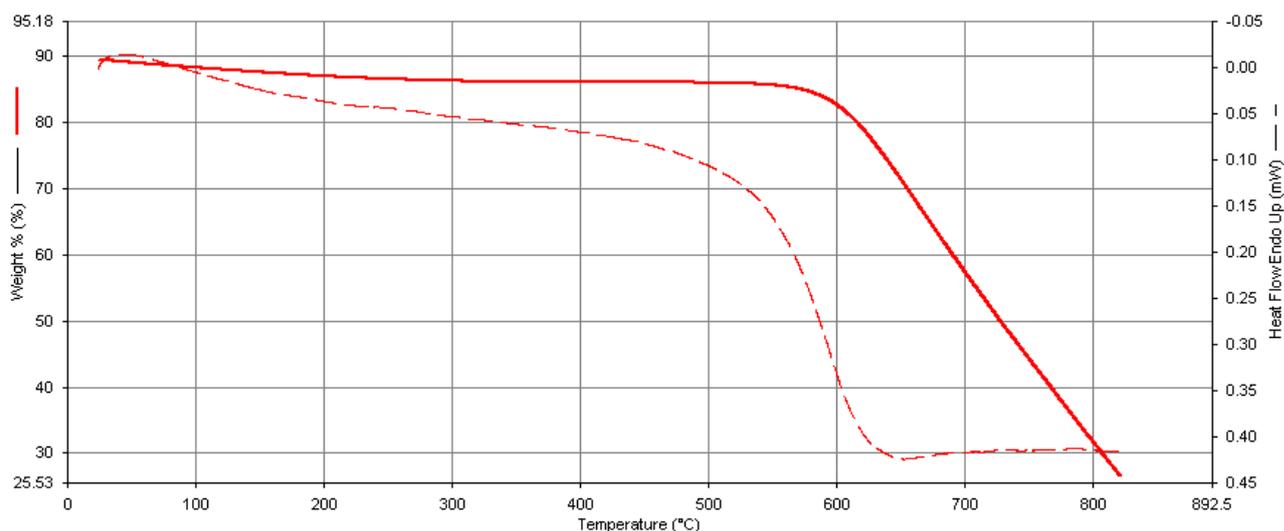


Рис. 2.1 Кривые ДСК и ТГ антрацитового штыба шахты «Обуховская»

Из рис. 2.1 видно, что антрацитовый штыб шахты «Обуховская» начинает интенсивно выделять летучие вещества только при 580 °С. Данные по кривой ТГ приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3 –Термогравиметрический анализ АШ шахты «Обуховская»

Кривая ТГ (рис. 2.1)	Температурный интервал, °С			
	400–500	500–600	600–700	700–8 00
Потеря массы антрацитового штыба	0,07	3,9	25,8	25,5

Из данных рис.2.1 и табл. 2.3 нетрудно видеть, что для исследуемого образца антрацитового штыба наибольшая интенсивность выделения летучих веществ наблюдается в интервале температур от 600 до 700 °С. После полного сгорания образец антрацитового штыба при 800 °С содержит 30 % золошлака (рис.2.1), что говорит о большом содержании в нем минеральных примесей.

### 2.1.2 Антрацитовые шламы шахты «Обуховская»

На шахте «Обуховская» при добыче и обогащении антрацита образуются отходы – обводненные шламы и тонкие илы, в твердой части которых, кроме органического вещества углей, содержится от 30 до 80 % минеральной части. Они также характеризуются высоким содержанием воды, что затрудняет их сбыт и использование.

Усреднённые данные по основным параметрам антрацитового шлама (АШШ) приведены в табл. 2.4 [13].

Таблица 2.4 – Основные характеристики антрацитового шлама шахты «Обуховская»

Средние содержания показателей качества антрацитового шлама	Антрацитовый шлам 0–1 мм, сорт АШШ
Зольность, $A^d$ , %	39
Влага общая, %, предельная	25
Сера общая, $S_t^d$ , %. Предельная	0,75
Сера пиритная, %	0,30
Сера органическая, %	0,40
Сера сульфатная, %	0,05
Выход летучих веществ, %	9,00
Низшая теплота сгорания, $Q_i$ , Ккал/кг	3550
Высшая теплота сгорания, $Q_s$ , Ккал/кг	7500

### 2.1.3 Характеристика технических лигносульфонатов

На целлюлозно-бумажных комбинатах (ЦБК) образуются многотоннажные отходы –сульфитный щелок, состоящий на 50–60 % из лигнина в виде солей (в

основном натриевых) лигносульфоновых кислот, которые могут быть выделены в виде ценного товарного продукта – технических лигносульфонатов (ТЛС). В настоящее время при сульфитной переработке древесины на целлюлозу образуется 300–500 тысяч тонн ТЛС в год. Из-за ограниченного потребления от 20 до 100 % ТЛС сбрасывается в канализацию, нанося тем самым вред окружающей среде. В связи с этим разработка новых связующих материалов на основе малотоксичных ТЛС в брикетной технологии позволит параллельно решить одну из важнейших задач предприятий целлюлозно-бумажной промышленности – максимальную их утилизацию.

Для разработки нового связующего использовали ТЛС с Na-основанием, свойства которого были установлены экспериментально (табл. 2.5).

Таблица 2.5 – Основные показатели качества ТЛС

Свойства ТЛС	Показатели качества ТЛС
Внешний вид	Однородная густая текучая жидкость темно-коричневого цвета
Массовая доля сухих веществ, %, не менее	47,0
Плотность, г/см <sup>3</sup> , не менее	1,236
pH 20 % раствора, не менее	4,4
Вязкость условная при температуре 20 °С, с, по вискозиметру ВЗ-4	1340
по вискозиметру ВЗ-1	852
Содержание золы, %, к абсолютно сухому веществу	15,6
Содержание редуцирующих веществ (РВ), %, к абсолютно сухому веществу	7,2

Чтобы понять и объяснить химические превращения в угольных брикетах на основе технических лигносульфонатов необходимо проанализировать их химическое строение и свойства.

Технические лигносульфонаты представляют собой водорастворимые сульфопроизводные биополимера лигнина и содержат в своем составе смесь солей лигносульфоновых кислот с примесью редуцирующих и минеральных веществ.

Макромолекулы лигносульфонатов построены из фенилпропановых структурных звеньев, связанных между собой различными химическими связями [97, 98]. Повторяющееся звено макромолекулы лигносульфонатов имеет вид плоского диска диаметром 30 Å и толщиной 14 Å. Радиальное расположение связей между смежными звеньями придает макромолекуле лигносульфоната пластинчатую форму [99, 100].

В ароматическом ядре лигнина древесины хвойных пород содержится одна, а лиственных пород – две метоксильные группы. Кроме того в лигносульфонатах имеются гидроксильные группы (фенольные и алифатические) – в свободной и этерифицированной форме, карбонильные группы и незначительное количество карбоксильных групп [106].

Наличие перечисленных выше функциональных групп в макромолекулах ТЛС было доказано в работе исследованиями их ИК-спектра (рис. 2.2).

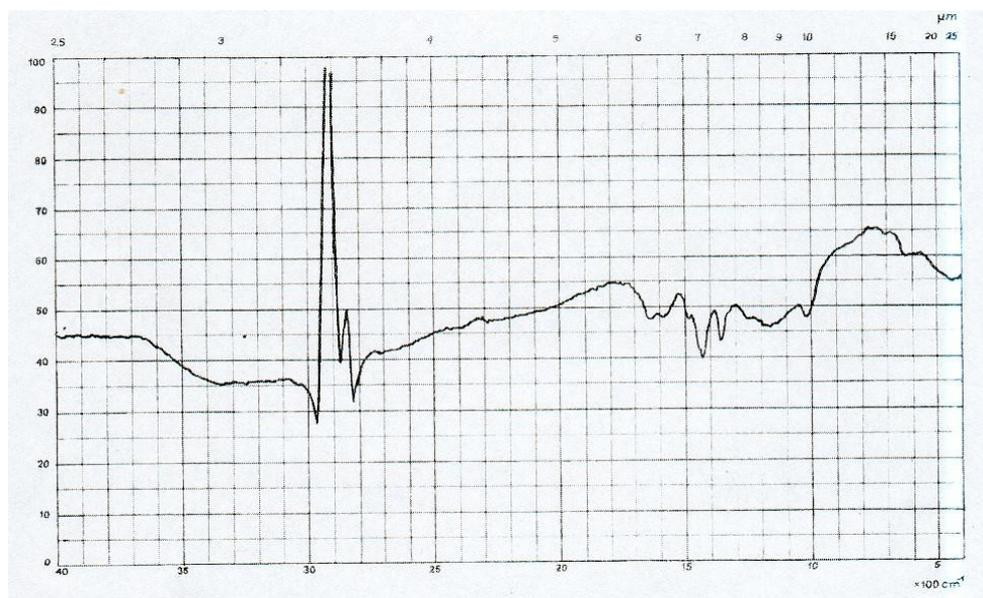


Рис. 2.2. ИК-спектр исходных ТЛС

В спектре исследуемого образца ТЛС обнаружены полосы, соответствующие ароматическим группам (обл. 1500–1600  $\text{cm}^{-1}$ ). Возможно их сопряжение с ненасыщенными группировками. В спектре зафиксировано присутствие достаточно много метоксильных групп ( $-\text{OCH}_3$ ).

Наблюдаются полосы поглощения в области  $1000\text{--}1080\text{ см}^{-1}$ , что характерно для колебаний сульфогрупп ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ).

В молекулах лигносульфонатов имеются сопряженные связи  $>\text{C}=\text{C}<$ , проявляющиеся в области  $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ .

Наличие широкой слабой полосы в области  $3600\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  говорит о наличии в лигносульфонатном комплексе межмолекулярных водородных связей. В молекулах ТЛС присутствуют также гидроксильные группы (обл.  $1000\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ ). Возможно наличие небольшого количества карбонильных групп  $>\text{C}=\text{O}$  (полоса  $1660\text{ см}^{-1}$ ).

Из полученных данных можно сделать вывод, что лигносульфонаты способны как к полимераналогичным превращениям, так и к макромолекулярным реакциям (поликонденсации и полимеризации).

Молекулы лигносульфонатов в растворах существуют в виде нежестких разветвленных полимеров, которые сольватированы и случайным образом свернуты. Лигносульфонаты с молекулярной массой меньше 5000 обладают линейным или почти линейным строением цепи, а при большей молекулярной массе представляют собой разветвленные цепи.

Растворы лигносульфонатов, являясь, по существу, истинными молекулярными растворами, имеют в то же время признаки коллоидных систем [102, 103].

С повышением концентрации сухих веществ вязкость раствора ТЛС возрастает линейно на  $15\text{--}18\%$ , а затем зависимость вязкости от концентрации имеет экспоненциальный характер, особенно при концентрациях более  $30\text{--}35\%$  [101, 102]. Этот характер изменения вязкости объясняется наличием гидратных оболочек вокруг молекул лигносульфонатов, толщина которых уменьшается с повышением концентрации лигносульфонатов. Это способствует образованию ассоциатов молекул лигносульфонатов, устойчивость которых обусловлена наличием в них различных полярных групп.

Для отработки температурного режима технологии брикетирования антрацитовых штыбов с применением связующего на основе лигносульфонатов необходимо было провести термографические исследования ТЛС.

На рис. 2.3 приведена термограмма исходных ТЛС.

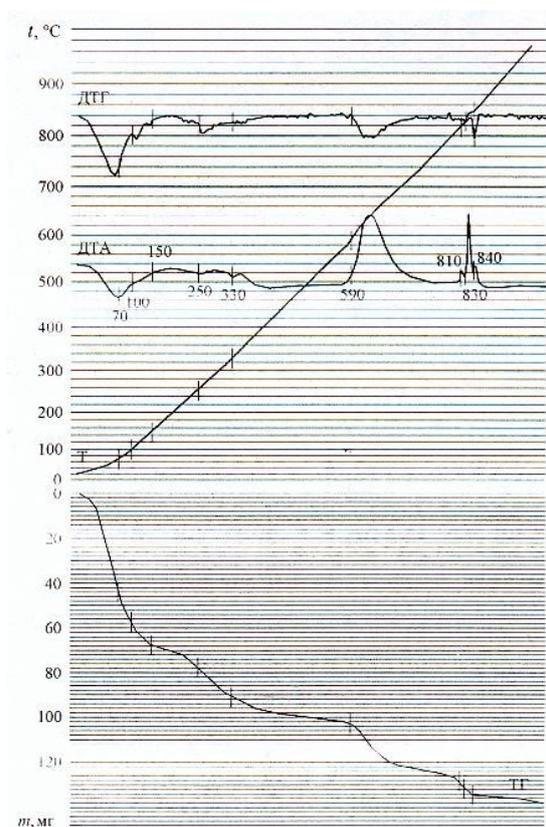


Рис. 2.3. Термограмма исходных ТЛС

На термограмме в температурном интервале 70–100°C зафиксирован эндоэффект, который соответствует испарению воды.

Из анализа кривых ДТА и ТГ термограммы видно также, что реакции полимеризации и поликонденсации технических лигносульфонатов протекают и заканчиваются в широком интервале температур 250–400 °C с образованием полимера, устойчивого до температуры ~600°C.

Термоокислительная деструкция концентрата ТЛС характеризуется одним тепловым эффектом при 830 °C.

### 2.1.4 Характеристика модификаторов ТЛС

В качестве органических модификаторов ТЛС в работе использовали: мочевины, моноэтаноламин, триэтаноламин, формамид и флотореагент Э-1. В результате взаимодействия между молекулами лигносульфонатов и модификаторами образуются амидные или сложноэфирные связи, что существенно изменяет их химическое строение и, следовательно, физико-механические свойства ТЛС [107, 108].

Указанные выше органические модификаторы разжижают ТЛС. Вязкость лигносульфонатов от их введения уменьшается в несколько раз. Связующая способность ТЛС повышается за счет реакций полиамидирования между аминогруппами модификаторов и фенилпропановыми структурными единицами лигносульфонатов. Однако все модификаторы из класса аминоспиртов и амидов карбоновых кислот сообщают угольным брикетам неудовлетворительные показатели по гигроскопичности.

В качестве модификатора ТЛС был исследован также флотореагент Э-1 (ФР Э-1). Действие ФР Э-1 на ТЛС отличается от ранее изученных модификаторов. Его молекулы могут вступать в условиях термообработки угольных брикетов в реакции полимеризации с молекулами лигносульфонатов по двойным связям. Модифицированные ТЛС сообщают угольным брикетам высокую механическую прочность и поэтому могут быть использованы в брикетном производстве. Однако ФР Э-1 в настоящее время является дефицитным, так как полностью используется во флотационном процессе обогащения полезных ископаемых.

В основу поиска модификаторов среди кубовых остатков различных химических производств положена способность функциональных групп их компонентов сшивать молекулы лигносульфонатов и образовывать сетчатый полимер. В качестве модификаторов ТЛС были отобраны кубовые остатки производств 1,4-бутандиола (КО 1), поливинилпирролидона (КО 2), N-метилпирролидона (КО 3), моноэтаноламина (КО 4),  $\gamma$ -бутиролактона (КО 5).

### 2.1.5 Характеристика таллового пека

Талловый пек (ТП) – многотоннажный побочный продукт сульфат-целлюлозного производства, образуется от перегонки сырого таллового масла. В России ежегодно выпускается до 25 тысяч тонн ТП.

Являясь доступным и относительно дешевым возобновляемым сырьем растительного происхождения и обладая ценными свойствами, ТП в настоящее время не находит достаточно квалифицированного применения и используется в основном при строительстве дорог, а значительная его часть сжигается в смеси с мазутом непосредственно на сульфат-целлюлозных предприятиях. Одной из причин этого является недостаточность экономически обоснованных и готовых к внедрению в промышленное производство технологий переработки ТП в ценные продукты [109, 110]. Поэтому поиск перспективных направлений применения таллового пека является актуальной народнохозяйственной задачей.

В настоящей работе ТП использовали для разработки нового гидрофобного связующего материала, отвечающего современным технико-экономическим и экологическим требованиям при производстве бездымных брикетов из антрацитовых штыбов.

Применяли талловый пек Котласского ЦБК следующего состава, %:

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

Для гидрофобизации модифицированных ТЛС использовали раствор таллового пека в органическом растворителе: уайт-спирите и скипидаре. При тщательном перемешивании модифицированных ТЛС и раствора ТП в органическом растворителе получали принципиально новое эмульсионное комплексное связующее теплового отверждения для изготовления угольных брикетов.

### **2.1.6 Характеристика и методика приготовления антрацитовой шихты и брикетов**

В соответствии с требованиями традиционной технологии брикетирования исходные антрацитовые штыбы были подвергнуты сушке до влажности 2–3 %.

Подготовку усредненной угольной шихты осуществляли следующим образом: сначала готовили три фракции 0–0,63 мм; 0,63–2,50 мм и 2,50–6,00 мм, затем их тщательно смешивали в процентном соотношении 30:60:10.

Такой фракционный состав шихты был принят исходя из опыта работы зарубежных брикетных фабрик [111]. Большое содержание крупных зерен (более 6 мм) отрицательно сказывается на прочности брикетов, так как при прессовании такие частицы легко растрескиваются. Чрезмерная запыленность угля частицами менее 1 мм приводит к резкому возрастанию расхода связующих.

Перемешивание угольной шихты со связующим осуществлялось в лабораторном лопастном смесителе марки LM-R2 польской фирмы «Центрозап». Время перемешивания — 5–6 мин. Содержание связующего от массы угля составляло 8–12 %. Количество шихты для прессования (143 г) определялось необходимостью изготовления стандартных брикетов цилиндрической формы диаметром 50 мм и высотой 50 мм.

Прессование подготовленной шихты осуществляли на универсальной испытательной машине ГРМ-1 при удельном давлении от 15 до 75 МПа.

Отформованные брикеты подвергались термообработке в сушильном лабораторном электрошкафу с автоматическим регулированием температуры. Температуру измеряли ртутным термометром с точностью  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ . Время тепловой обработки угольных брикетов от 60 до 120 мин. После

термообработки готовые брикеты охлаждали при комнатной температуре. Через 24 ч готовые брикеты подвергали испытаниям.

## **2.2 Методы исследования**

### **2.2.1 Определение характеристик прочности и водопоглощения брикетов**

#### **Определение механической прочности брикетов при сжатии**

Механическую прочность угольных брикетов при сжатии (ГОСТ 21289-75) [75] вычисляли по формуле

$$\sigma_{сж} = \frac{P}{S}, \quad (2.1)$$

где  $P$  – величина раздавливающего усилия, кг;

$S$  – площадь основания брикета, см<sup>2</sup>.

Площадь основания брикета определяли по формуле

$$S = \pi R^2, \quad (2.2)$$

где  $R$  – радиус основания брикета, см.

За результат испытания принимали среднее арифметическое результатов пяти определений.

#### **Определение механической прочности брикетов при сбрасывании**

Для определения механической прочности брикетов при испытании сбрасыванием (ГОСТ 21289-75) целые брикеты (не менее 4 кг), предварительно взвешенные, загружали в ящик размером 300 x 250 x 250 мм с открывающимся дном и помещали его над металлической плитой на высоте 1,5 м.

Створки дна ящика открывали и сбрасывали брикеты на плиту. Брикеты с плиты собирали, в том числе и отдельные куски их, попавшие за пределы плиты, снова загружали в ящик и повторяли сбрасывание.

После четвертого сбрасывания испытываемые брикеты и их куски собирали и подвергали рассеву на сите с размером ячейки 25 мм. Оставшиеся на сите брикеты собирали в ящик и взвешивали.

Механическую прочность брикетов после испытания их сбрасыванием ( $P_M$ ) в процентах вычисляли по формуле

$$P_M = \frac{m}{M} \cdot 100, \quad (2.3)$$

где  $m$  – масса надрешетного продукта с размером частиц 25 мм и более, кг;  
 $M$  – масса брикетов, подвергнутых испытанию, кг.

### **Определение механической прочности брикетов при истирании**

Отобранную пробу целых брикетов (не менее 10 кг), предварительно взвешенных, помещали в барабан, который вращали в течение 4 мин со скоростью 25 об/мин. После 100 циклов вращения барабан останавливали, открывали дверцу люка и высыпали содержимое барабана в ящик. Подвергнутые истиранию в барабане брикеты рассеивали вручную на сите до прекращения выделения подрешетного продукта. Надрешетный продукт, оставшийся на сите, собирали и взвешивали.

Механическую прочность брикетов после испытания их в барабане ( $P_M$ ) в процентах вычисляли по формуле 2.3 (ГОСТ 21289-75).

### **Определение водопоглощения брикетов**

Водопоглощение антрацитовых брикетов (ГОСТ 21289-75) определяли выдерживанием их в воде при комнатной температуре в течение 2 часов. Десять целых брикетов взвешивали и погружали на металлической сетке в воду на глубину 30 мм от поверхности. После пребывания под водой, сетку с брикетами вынимали, давали воде стечь в течение 2 мин, затем брикеты взвешивали на технических весах.

Водопоглощение брикетов ( $W$ ), в процентах, вычисляли по формуле

$$W = \frac{m_1 - m}{m}, \quad (2.4)$$

где  $m$  – масса брикетов до испытания, г;

$m_1$  – масса брикетов после испытания, г.

## 2.2.2 Определение качественных характеристик брикетов

### Определение общей влаги

Определение общей влаги проводили по ГОСТ Р 52911-2008 одноступенчатым методом [112].

Исходную пробу антрацита измельчали до максимального размера кусков 11,2 мм и сокращали её до минимальной массы 2,5 кг. Помещали лоток с антрацитом в сушильный шкаф при 105–110 °С на воздухе. Скорость обмена воздуха – до 5 раз в час. Сушку считали законченной, если потеря массы пробы за время между двумя высушиваниями не превышало 0,2 % общей потери массы.

Массовую долю общей влаги  $W_t$ , в процентах, определяли по формуле

$$W_t = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100, \quad (2.5)$$

где  $m_2$  – масса лотка с пробой до сушки, г;

$m_3$  – масса лотка с пробой после сушки, г;

$m_1$  – масса пустого лотка, г.

За результат определения массовой доли общей влаги принимали среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений. Вычисления вели с точность до 0,01 % и округляли до 0,1%.

### Определение зольности

Для определения зольности антрацита (ГОСТ 11022-95) [113] использовали аналитическую пробу, измельченную до размера частиц,

проходящих через сито с размером ячеек 0,2 мм. Перед началом определения аналитическую пробу тщательно перемешивали в течение 1 мин механическим способом.

Предварительно прокаленный тигель взвешивали, равномерно распределяли 1–2 г пробы и снова взвешивали. Погрешность взвешивания не более 0,1 мг. Тигель с навеской помещали в муфельную печь при комнатной температуре. В течение 60 мин повышали температуру печи до 500 °С и поддерживали эту температуру в течение 30 мин. Далее продолжали нагрев до  $(815 \pm 10)$  °С в той же печи и выдерживали при этой температуре не менее 60 мин.

После прокаливания тигель вынимали из печи и охлаждали на толстой металлической плите в течение 10 мин, а затем помещали в эксикатор без осушителя. После охлаждения тигель с зольным остатком взвешивали.

Затем проводили контрольные прокаливания при  $(815 \pm 10)$  °С в течение нескольких 15-минутных периодов до тех пор, пока последующее изменение массы станет не более 1 мг.

Зольность аналитической пробы  $A$ , %, по массе вычисляли по формуле

$$A = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100, \quad (2.6)$$

где  $m_1$  – масса тигля, г;

$m_2$  – масса тигля с пробой, г;

$m_3$  – масса тигля с золой, г.

За результат испытаний принимали среднее арифметическое двух наиболее близких определений.

### **Определение общей серы**

Определение массовой доли общей серы в антраците проводили по ГОСТ 8606-93 [114] по гравиметрическому методу. Этот метод основан на поглощении образующихся при сжигании навески топлива оксидов серы смесью Эшка,

состоящей из оксида магния и безводного карбоната натрия с образованием сульфатов магния и натрия. Образовавшиеся соли растворяли в горячей воде и осаждали хлоридом бария в подкисленном соляной кислотой растворе. По количеству сульфата бария вычисляли массовую долю общей серы, %, по формуле

$$S = \frac{13,74(m_2 - m_3 + 0,03348\rho_{k_2SO_4})}{m_1}, \quad (2.7)$$

где  $m_1$  – масса навески, г;

$m_2$  – масса сульфата бария, полученного при определении, г;

$m_3$  – масса сульфата бария, полученного при контрольном определении, г;

$\rho_{K_2SO_4}$  – массовая концентрация раствора сульфата калия, г/дм<sup>3</sup>.

За результат принимали среднее арифметическое двух параллельных определений с точностью  $\pm 0,1$  %.

### Определение выхода летучих веществ

Выход летучих веществ определяли по ГОСТ 6382-2001 [115] нагреванием навески пробы без доступа воздуха при температуре 900 °С в течение 7 мин и рассчитывали по потере массы навески за вычетом потери массы, обусловленной влажностью пробы.

Выход летучих веществ из аналитической пробы испытуемого топлива  $V^a$ , %, вычисляли по формуле

$$V^a = \frac{100(m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} - W^a, \quad (2.8)$$

где  $m_1$  – масса пустого тигля с крышкой, г;

$m_2$  – масса тигля с крышкой и пробой до испытания, г;

$m_3$  – масса тигля с крышкой и нелетучим остатком после испытания, г;

$W^a$  – массовая доля влаги в аналитической пробе, %.

Выход нелетучего остатка из аналитической пробы испытуемого топлива  $(NV)^a$ , %, вычисляли по формуле

$$(NV)^a = \frac{100(m_3 - m_1)}{m_2 - m_1} \quad (2.9)$$

В случае, если массовая доля диоксида углерода из карбонатов в пробе топлива составляет более 2 %, выход летучих веществ с поправкой на диоксид углерода из карбонатов  $V_{CO_2}^a$ , %, вычисляли по формуле

$$V_{CO_2}^a = V^a - \left[ (CO_2)^a - (CO_2)_{NV}^a \times \frac{(NV)^a}{100} \right], \quad (2.10)$$

где  $(CO_2)^a$  – массовая доля диоксида углерода из карбонатов в аналитической пробе;

$(CO_2)_{NV}^a$  – массовая доля диоксида углерода из карбонатов в нелетучем остатке.

За результат принимали среднее арифметическое двух определений, находящихся в пределах допустимых расхождений.

### Определение высшей и вычисление низшей теплоты сгорания

Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания проводили по ГОСТ 147-95 [116].

Вначале вычисляли по известной формуле энергетический эквивалент калориметрической системы ( $C_i$ ). Затем вычисляли теплоту сгорания топлива в бомбе  $Q_b^a$ , кДж/кг, по формуле

$$Q_b^a = \frac{C_i \cdot \Delta t - m_2 \cdot q_2 - m_3 \cdot q_4}{m}, \quad (2.11)$$

где  $C_i$  – энергетический эквивалент калориметрической системы, кДж/°С;

$\Delta t$  – исправленный прирост температуры в сосуде, °С или В;

$m$  – кажущаяся масса образца топлива, кг;

$m_3$  – масса хлопчатобумажной нити, кг;

$q_2$  – теплота сгорания проволоки, кДж/кг;

$q_4$  – удельная теплота сгорания хлопчатобумажной нити, 16240 кДж/кг;

Высшую теплоту сгорания  $Q_s^a$  испытуемой пробы топлива, кДж/кг вычисляли по формуле

$$Q_s^a = Q_b^a - (94 \cdot S_t^a + \alpha Q_b^a), \quad (2.12)$$

где 94 – коэффициент, учитывающий теплоту образования серной кислоты из диоксида серы и растворения серной кислоты в воде на 1 % серы, перешедшей при сжигании топлива в серную кислоту, кДж/кг;

$S_t^a$  – массовая доля серы в топливе, %;

$\alpha$  – коэффициент, учитывающий теплоту образования и растворения в воде азотной кислоты, равный 0,001 для антрацитов;

Низшую теплоту сгорания  $Q_i^a$  кДж/кг, вычисляли по формуле

$$Q_i^a = Q_s^a - 24,42(8,94 \cdot H^a + W^a), \quad (2.13)$$

где 24,42 – теплота парообразования при температуре измерения 25 °С из расчета на 1 % выделившейся воды, кДж/кг;

8,94 – коэффициент пересчета массовой доли водорода на воду;

$H^a$  – массовая доля водорода в аналитической пробе топлива, %;

$W^a$  – массовая доля воды в испытуемом продукте, %.

За результат принимали среднее арифметическое двух наиболее близких результатов в пределах допустимых расхождений.

### 2.2.3 Расчет теплотехнических параметров угольных брикетов

Эффективность теплоемкой печи (ГОСТ 9817-82) [117] характеризуется индексом окиси углерода  $CO_{\alpha=1}$ . Его в процентах по объему определяли по формуле

$$CO_{\alpha=1} = \frac{\sum_{\alpha=1}^n (CO' - CO_B) \cdot h}{n}, \quad (2.14)$$

где  $CO_B$  – объемная доля окиси углерода в воздухе помещения, %;

$CO'$  – объемная доля окиси углерода в продуктах сгорания, %;

$h$  – коэффициент разбавления сухих продуктов сгорания.

Теплотехническим параметром теплоемкой печи является коэффициент полезного действия  $\eta_o$ , %, который определяли по следующей формуле

$$\eta_o = 100 - (q_2 + q_3 + q_4 + q_6), \quad (2.15)$$

где  $q_2$  – потери тепла с уходящими газами, %;

$q_3$  – потери тепла от химического недожога, %;

$q_4$  – потери тепла от механического недожога, %;

$q_6$  – потери, связанные с физическим теплом очагового остатка, извлеченного с колосниковой решетки, %.

Потери тепла с уходящими газами  $q_2$  в процентах определяли по формуле:

$$q_2 = \frac{T_{y.g.} - T_B}{T_{max} - 273} [C' + (h - 1) \cdot B' \cdot K] \cdot 100, \quad (2.16)$$

где  $T_{y.g.}$  – средняя температура продуктов сгорания на выходе из аппарата за рабочий цикл, К;

$T_B$  – средняя температура воздуха в помещении за рабочий цикл, К;

$T_{max}$  – жаропроизводительность топлива, К;

$C'$  – отношение средней теплоемкости не разбавленных воздухом продуктов горения в температурном интервале от  $0^\circ$  до  $T_{y.g.}$  к их теплоемкости в температурном интервале от  $0^\circ$  до  $T_{max}$ ;

$K$  – отношение средней теплоемкости  $1 \text{ м}^3$  воздуха в температурном интервале от  $0^\circ$  до  $T_{y.g.}$  к теплоемкости  $1 \text{ м}^3$  не разбавленных воздухом продуктов горения в температурном интервале от  $0^\circ$  до  $T_{max}$ ;

$B'$  – поправочный коэффициент, значения которого для антрацита – 0,95;

$h$  – коэффициент разбавления сухих продуктов сгорания.

Потери тепла от химического недожога  $q_3$  в процентах определяли по формуле:

$$q_3 = \frac{K_1 \cdot CO'}{RO_2' + CO'}, \quad (2.17)$$

где  $K_1$  – эмпирический коэффициент, значение которого для антрацита – 67.

Потери тепла от механического недожога  $q_4$  в процентах определяли по формуле

$$q_4 = \frac{B_1}{B \cdot \tau} \cdot 100, \quad (2.18)$$

где:  $B_1$  – приведенная масса непригодного для сжигания топлива в очаговом остатке за рабочий цикл, кг.

Потери, связанные с физическим теплом очагового остатка  $q_6$  в процентах определяли по формуле

$$q_6 = \frac{B_{оч} \cdot C_{оч} (T_{оч} - 273)}{N \cdot \tau} \cdot 100, \quad (2.19)$$

где  $C_{оч}$  – средняя теплоемкость очагового остатка, кДж/(кг·К);

$T_{оч}$  – средняя температура очагового остатка, К;

$\tau$  – время работы печи, ч;

$N$  – номинальная тепловая мощность, кВт.

Часовой расход топлива ( $B$ ) при испытании на антраците определяли по формуле

$$B = \frac{m + m_p \cdot \frac{Q_n^{p_1}}{Q_n^p} - m_0}{\tau}, \quad (2.20)$$

где  $m$  – суммарная масса топлива, загружаемого в камеру сгорания печи за рабочий цикл, кг;

$m_p$  – масса растопочного материала, кг;

$Q_n^{P_1}$  – низшая теплота сгорания растопочного материала, кДж/кг;

$m_0$  – приведенная масса годного для сжигания топлива с кусками больше или равными 25 мм в очаговом остатке, извлеченном с колосниковой решетки за рабочий цикл, кг.

Приведенную массу определяли по формуле

$$m_0 = \frac{m_0' (100 - A_1)}{100 - A_{исх}}, \quad (2.21)$$

где  $m_0'$  – масса годного для сжигания топлива в очаговом остатке, измельченном с колосниковой решетки за рабочий цикл, кг;

$A_1$  – зольность годного для сжигания топлива, %;

$A_{исх}$  – зольность исходного топлива, %.

#### 2.2.4 Хроматографический анализ

Анализ токсичных веществ, выделяющихся при термообработке и сжигании угольных брикетов осуществляли на специальном лабораторном стенде, включающем: газожидкостной хроматограф марки «Хром-5», электрическую трубчатую печь с терморегулятором и кварцевой трубой, стеклянный приемник, электрический аспиратор, стеклянную гребенку, набор барбаторов и трубок с растворами и сорбентами, уравнительную склянку и газовые бюретки, медицинский шприц, технические весы.

Пробы газообразных веществ для хроматографического анализа отбирали в моменты интенсивного выделения летучих веществ при термообработке сырых брикетов и горения топлива.

Содержание углеводов  $C_1$ – $C_5$ , а также неуглеводородных компонентов (водорода, кислорода, азота, углекислого газа, окиси углерода, сероводорода) в воздухе отобранных проб определяли на хроматографе в соответствии с ГОСТ 14920-79 [118].

Массовую долю каждого компонента в анализируемом газе ( $X_i$ ) в процентах вычисляли по формуле

$$X_i = \frac{S_i}{\sum S_i} \cdot 100, \quad (2.22)$$

где  $S_i$  – приведенная площадь пика определяемого компонента, мм<sup>2</sup>;

$\sum S_i$  – сумма приведенных площадей пиков всех компонентов газовой смеси, мм<sup>2</sup>.

*Содержание фенола (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH)* определяли калориметрическим методом с применением *n*-нитроанилина. Чувствительность метода – 0,2 мкг в анализируемом объеме пробы.

*Содержание формальдегида (CH<sub>2</sub>O)* определяли по методике. Чувствительность определения – 0,2 мкг в анализируемом объеме пробы.

*Содержание двуокиси серы (SO<sub>2</sub>)* определяли методом поглощения серы из воздуха пробы раствором тетрахлормеркурата натрия, нанесенным на твердый инертный носитель. Поглощенный диоксид серы растворяли в воде. При добавлении формальдегида и парарозанилина (или фуксина) образуется соединение, по интенсивности окраски которого определяли фотометрическим методом содержание SO<sub>2</sub> в мкг/см<sup>3</sup>.

*Содержание диоксида азота (NO<sub>2</sub>)* определяли методом поглощения тонкой пленкой невысыхающего раствора йодистого калия, содержащего мышьяковистокислый натрий, нанесенный на стеклянные гранулы. Образующийся нитрит-ион определяли фотометрически по реакции с сульфаниловой кислотой и иод-нафталином, приводящей к образованию красителя красного цвета, интенсивность окраски которого пропорциональна концентрации диоксида азота в исследуемом объеме пробы. Предел обнаружения диоксида азота в пробе – 0,1 мкг.

*Содержание ароматических углеводородов* (бензола, толуола, ксилола) и суммы бензиновых углеводородов определяли на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором с чувствительностью по пропану не

менее  $10^{-7}$  смс/м<sup>2</sup>. Относительная погрешность определения не превышает  $\pm 25$  %.

### 2.2.5 Дериватографический анализ

Дериватографические исследования образцов антрацита из шахты «Обуховская», а также исходных и модифицированных ТЛС Камского ЦБК проводили на дериватографе DiamondTG/DTA фирмы PerkinElmer (США) и дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдеи (Венгрия).

Дериватографический анализ основан на сочетании дифференциального термического анализа (ДТА) с термогравиметрией (ТГА) [119]. В ходе анализа для одной пробы одновременно записываются четыре кривые: изменение температуры (кривая Т), изменение энтальпии (кривая ДТА), изменение массы (кривая ТГ) и скорость изменения массы (кривая ДТГ).

В отличие от дериватографа венгерского производства в модели DiamondTG/DTA механизм регистрации изменений массы образца горизонтальный. Кроме того эта модель позволяет записывать дифференциально сканирующую калориметрию (кривую ДСК), т. е. измерять значение разности тепловых потоков между образцом-эталоном и исследуемым образцом.

Форма получаемых кривых в некоторой степени зависит от ряда экспериментальных факторов: скорости нагрева, величины навески, степени ее измельчения и плотности упаковки, вида эталона. Для анализа антрацита и ТЛС в качестве эталонов использовали  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 2.2.6 Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектры порошков исходных и модифицированных ТЛС Камского ЦБК были сняты со стеклами KBr в вазелиновом масле на спектрофотометре «SpekordPlus» в области частот 500–4000 см<sup>-1</sup>. Скорость снятия спектра –4,4

мин. Экспериментальным результатом в ИК-спектроскопии является инфракрасный спектр – функция интенсивности пропущенного инфракрасного излучения от его частоты. По положению и относительной интенсивности полос поглощения делали вывод о наличии в молекулах лигносульфонатов тех или иных функциональных групп.

Идентификацию и анализ ИК-спектров осуществляли по известным методикам [121].

### **2.2.7 Гель-проникающая хроматография**

Изучение изменения полимолекулярного состава технических лигносульфонатов проводили методом гель-проникающей хроматографии на колонке с гелем Сефадекс G-75 в буфере pH = 6,2 по методике [122].

Фракционирование сводится к последовательному отбору фракций лигносульфонатов через колонку, заполненную гелем. С последующим определением содержания лигносульфонатов в каждой фракции.

Расчет молекулярных масс и молекулярно-массовое распределение (ММР) в исследуемых образцах ТЛС проводили по данным гель-фильтрации в соответствии с методикой [123].

## **Выводы по главе 2**

1. Для решения сформулированных задач по разработке технологии производства бездымных угольных брикетов дана характеристика объектов исследования:

- наполнителей топливных брикетов: антрацитовых штыбов Восточного Донбасса и, в частности, малосернистого АШ и шлама шахты «Обуховская»;
- ингредиентов гидрофобного комплексного связующего для связывания наполнителя: технических лигносульфонатов – многотоннажного отхода сульфитной переработки древесины на целлюлозу на ЦБК; модификаторов

ТЛС; таллового пека –многотоннажного побочного продукта сульфат-целлюлозного производства.

2. Приведены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии АШ.

3. Проведено исследование ИК-спектра исходных ТЛС Камского ЦБК и доказано наличие в макромолекулах лигносульфонатов многочисленных функциональных групп, определяющих реакционные свойства ТЛС и его способность к модифицированию.

4. Для отработки температурного режима технологии брикетирования антрацитовых штыбов проведен дифференциально-термический и гравиметрический анализ жидких концентратов ТЛС. Показано, что термоокислительную обработку брикетов необходимо проводить в температурном режиме.

5. Показано, что индивидуальные неорганические и органические вещества сообщают топливным брикетам повышенную гигроскопичность и являются, как правило, дефицитными и дорогостоящими, что исключает их применение в качестве модификаторов ТЛС.

6. Приведена характеристика состава и технологических параметров приготовления антрацитовой шихты для холодного формования топливных брикетов с последующей их термоокислительной обработкой.

7. Описаны методы изучения физико-механических и теплотехнических показателей брикетного топлива, а также современные методы исследования структуры поверхности брикетов, анализа токсичных веществ, выделяющихся при их термообработке и сжигании из связующего материала на основе модифицированных ТЛС и таллового пека.

### **ГЛАВА 3. ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОФОБНОГО МАЛОТОКСИЧНОГО КОМПЛЕКСНОГО СВЯЗУЮЩЕГО**

В настоящее время в связи с токсичностью связующих на нефтяной основе проводится интенсивный поиск и разработка связующих для брикетирования углей с использованием побочных продуктов и отходов различных производств. В частности, имеются сведения о применении в качестве связующего побочных продуктов сульфитного производства [101].

В качестве основы для разработки нового гидрофобного комплексного связующего материала в настоящей работе использовали природный полимерный материал – технические лигносульфонаты, являющиеся малотоксичным продуктом, не обладающим раздражающим, аллергенным действием.

В гл. 2 было показано, что основным недостатком товарных ТЛС, получаемых на ЦБК в виде жидких концентратов, является их недостаточная эластичность, низкая прочность образуемой ими пленки и повышенная гигроскопичность. Присутствие в ТЛС углеродных компонентов и зольных элементов снижает также их связующую способность. Для повышения связующих свойств ТЛС их модифицируют. Известные модификаторы незначительно повышают связующие свойства ТЛС [124, 125]. Отличительной особенностью лигносульфонатов является их хорошая растворимость в воде.

Создание для брикетного производства нового связующего материала на основе ТЛС предполагает поиск эффективного модификатора для повышения связующей способности и гидрофобизатора для уменьшения их гигроскопичности.

### **3.1 Разработка связующего МЛС**

#### **3.1.1 Разработка комплексного модификатора ТЛС**

На основании литературных данных [55, 57, 58, 62–65] проведен поиск новых модификаторов ТЛС среди кубовых остатков (КО) различных химических производств.

При этом круг исследуемых объектов ограничивался тем, что КО должны содержать двух- и более функциональные вещества, и в условиях тепловой обработки угольных брикетов способные давать поперечные химические связи между макромолекулами лигносульфонатов с образованием сетчатого полимера. Такие вещества в разном количестве содержатся, в частности, в кубовых остатках, описанных в гл. 2, которые были использованы при изготовлении комплексного модификатора (КМ), представляющего собой сложную смесь кубовых остатков. Поиск основан на изучении и выявлении необходимых свойств состава вещества при различном соотношении компонентов в смеси. Таким образом, метод поиска заключался в обоснованном последовательном подборе аминсодержащих органических веществ, которые повышают связующую способность лигносульфонатов за счет реакций полиамидирования между аминогруппами модификаторов и фенилпропановыми структурными единицами лигносульфонатов за счет образования сетчатого полимера и исключают повышение гигроскопичности угольных брикетов.

Модифицирование ТЛС в лабораторных условиях проводили путем их смешивания с комплексным модификатором в течение 3–5 мин до достижения жидкоподвижного состояния. Модификатор снижает вязкость ТЛС и способствует стабилизации коллоидной системы, что повышает кроющие свойства связующего ТЛС – КМ, которое в дальнейшем будем называть связующим МЛС.

На рис. 3.1 представлена термограмма связующего МЛС (модифицированных ТЛС с Na-основанием).

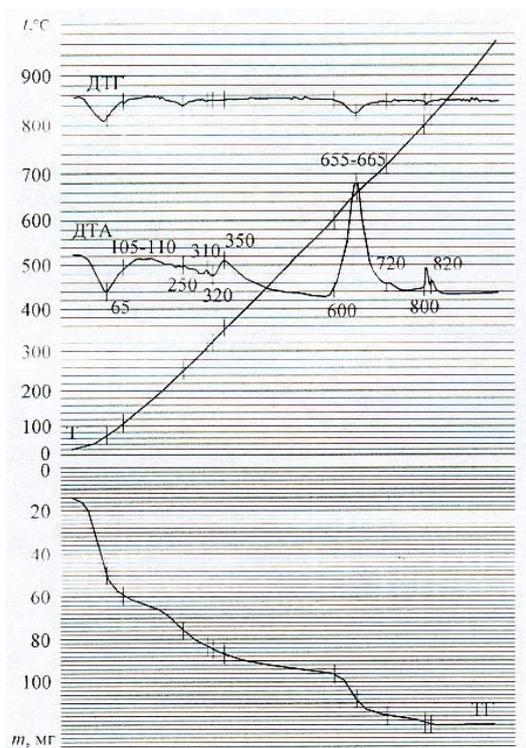


Рис. 3.1. Термограмма связующего МЛС (90 % ТЛС + 10 % КМ)

Из сравнения рис. 2.3 и 3.1 видно, что в модифицированных ТЛС макромолекулярные реакции протекают более глубоко. Об этом свидетельствует почти в 2 раза большая потеря веса у модифицированных ТЛС по сравнению с немодифицированными до 400 °С.

У модифицированных ТЛС термоокислительная деструкция протекает также более интенсивно: потеря массы в интервале температур соответствующего экзоэффекта составляет ~20 % (рис. 3.1), а у исходных лигносульфонатов чуть более 10 %. Это свидетельствует о том, что в процессе термической обработки брикетов в связующем МЛС образуются более разветвленные полимеры, обладающие меньшей устойчивостью к температуре, чем неразветвленные олигомеры и полимеры.

На рис. 3.2 приведена термограмма модификатора ТЛС. Из анализа термограммы следует, что модификатор химически взаимодействует с молекулами лигносульфонатов.

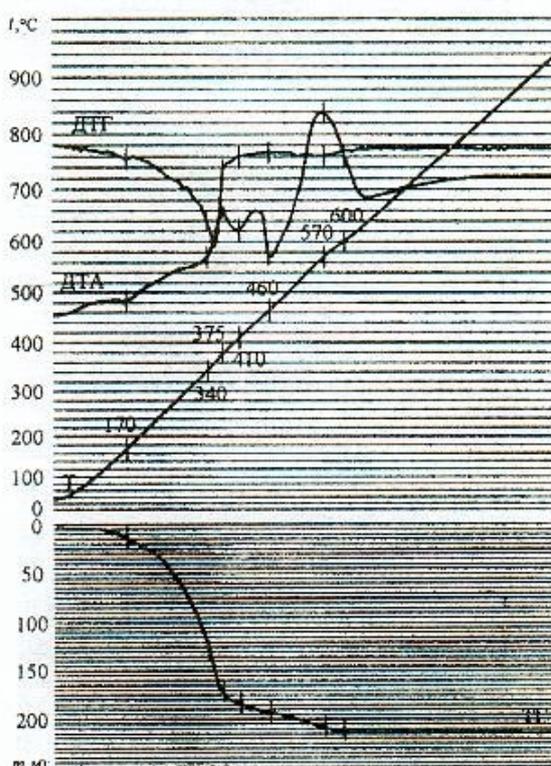


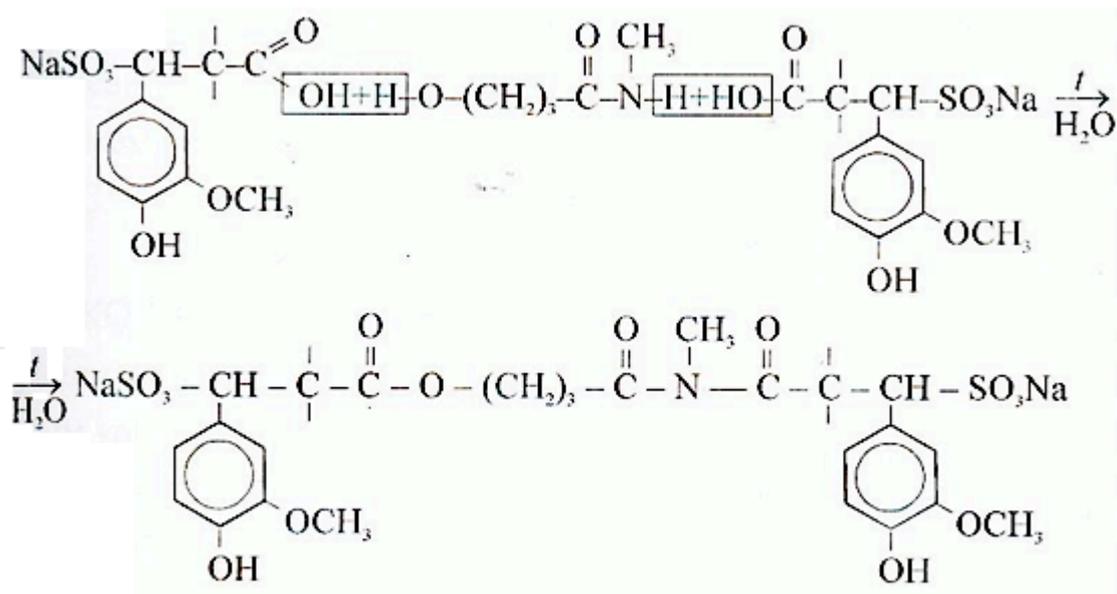
Рис. 3.2. Термограмма модификатора ТЛС

Потеря веса модификатора до температуры  $\sim 400^{\circ}\text{C}$  составляет более 80 %. Это свидетельствует о том, что ингредиенты модификатора вступают в реакцию с молекулами лигносульфонатов. В противном случае потеря веса модифицированных ТЛС превышала бы потерю веса немодифицированных лигносульфонатов.

Наибольший вклад в эффективность комплексного модификатора вносит КО 2 – кубовый остаток от производства поливинилпирролидона. Основу их составляют олигомеры N-винилпирролидона, амид  $\gamma$ -оксимасляной кислоты и  $\alpha$ -пирролидон, являющийся лактамом  $\gamma$ -оксимасляной кислоты. Вовлечение их в реакции сополимеризации с молекулами лигносульфонатов позволяет

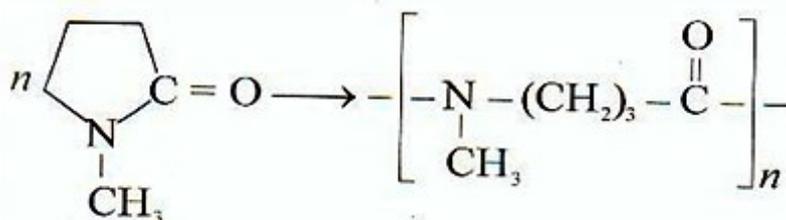
получить в процессе теплового отверждения брикетов сополимеры нерастворимые в воде.

КО 3 – кубовый остаток от ректификации N-метилпирролидона в основном состоит из метиламида γ-оксимасляной кислоты, поэтому химизм упрочнения брикетов будет в первую очередь определяться взаимодействием этого компонента с лигносульфонатным комплексом:



Эти реакции поликонденсации протекают при термической обработке угольных брикетов, повышая их механическую прочность и водостойкость.

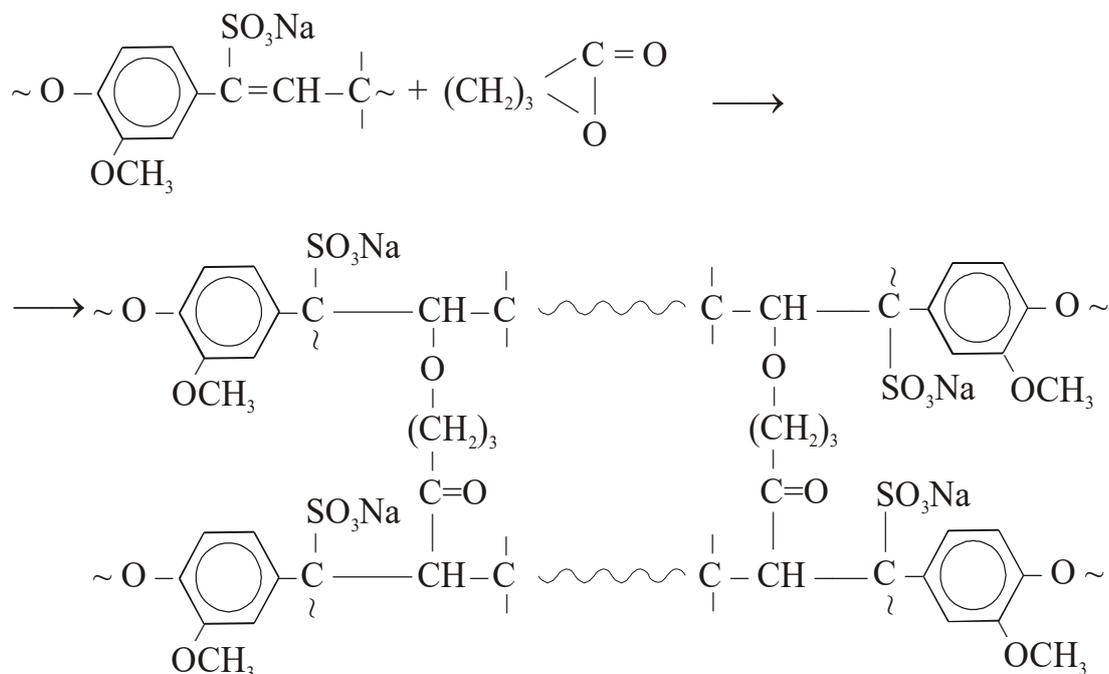
Присутствие в кубовых N-метилпирролидона делает вероятным также и протекание других упрочняющих процессов, прежде всего это реакция термической полимеризации самого N-метилпирролидона:



Состав кубового остатка производства 1,4-бутандиола (КО 1 в табл. 3.1) отличается от всех рассмотренных компонентов комплексного модификатора,

так как их основным компонентом являются осмоленные продукты. Это значит что КО 1,4-БД будет заметно уступать по химической активности другим кубовым.

В состав КО 1 и КО 5 входит  $\gamma$ -бутиролактон– циклический сложный эфир, который может сшивать молекулы лигносульфонатов:



Комплексный модификатор, состоящий из смеси кубовых остатков (таблица 3.1), стабилизирует мицеллы и тем самым способствует повышению качества ТЛС.

Таблица 3.1 – Состав и свойства комплексного модификатора

Содержание ингредиентов в модификаторе, мас. %					Показатели свойств модификатора	
КО 1	КО 2	КО 3	КО 4	КО 5	Условная вязкость, с, по вискозиметру ВЗ-1.5,4	рН
38-46	22-30	7-11	4-8	3-45	30-60	8-12

Для приготовления КМ, указанная в табл. 3.1 смесь кубовых растворялась в воде в объемном соотношении 7:1.

Сырьевой базы комплексного модификатора для производства связующего МЛС – основного компонента разрабатываемого гидрофобного

малотоксичного комплексного связующего хватит не только для обеспечения внутреннего рынка, но и для продажи зарубежным фирмам.

### 3.1.3 Исследование полимолекулярного состава МЛС

Модифицирование исходного концентрата ТЛС проводили введением в него комплексного модификатора (КМ) в различных количествах от 5 до 20 % (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Влияние количества КМ на свойства модифицированных ТЛС

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

Из табл. 3.2 видно, что добавка 5 % модификатора понижает условную вязкость исходных ТЛС в 5 раз. При добавлении следующих 5 % КМ вязкость связующего уменьшилась еще в 1,8 раза. Дальнейшее повышение модификатора плавно изменяет вязкость ТЛС. Аналогично ведет себя и динамическая вязкость, которую определяли на вискозиметре по методу Гепплера. Измеряли время падения шарика в цилиндрической трубке, наклоненной на 10° по отношению к вертикали и наполненной испытуемой жидкостью.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) проводили методом гелепроникающей хроматографии на колонке с гелем Сефадекс G-75 (коммерческое

название полисахаридов декстранов, прошедших специальную химическую обработку) по методике, описанной в гл. 2. В качестве элюента использовали водно-солевой буфер с рН 6,2. Фракционирование сводится к последовательному отбору фракций лигносульфонатов, пропущенных через колонку, заполненную гелем G-75, с последующим определением содержания лигносульфонатов в каждой фракции.

Для определения концентрации лигносульфонатов во фракциях использовали спектрофотометрический метод. На волне 280 нм при ширине щели 0,3 мм измеряли оптическую плотность разбавленного в 10 раз раствора каждой фракции. На основании данных по фракционированию растворов лигносульфонатов в координатах плотность – объем элюирования строили кривые гельфильтрации, которые в первом приближении выражают молекулярно-массовые характеристики лигносульфонатов.

Расчет молекулярных масс и ММР образцов проводили по данным гельфильтрации в соответствии с методикой [123].

Полимолекулярный состав ТЛС определяли исходя из соотношения площади под кривой, соответствующей объему выхода высоко-, средне- и низкомолекулярной фракции лигносульфонатов. Фракционный состав определяли как отношение площади фракции к площади, соответствующей выходу всего вещества. Каждый исследуемый образец характеризовался среднечисловой ( $\bar{M}_n$ ), среднемассовой ( $\bar{M}_w$ ), z-средней ( $\bar{M}_z$ ) молекулярными массами и показателями полидисперсности.

Результаты расчета средних молекулярных масс приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3 – Средние молекулярные массы модификатора, исходных ТЛС и модифицированных лигносульфонатов (связующего МЛС)

Образцы КМ, исходных и модифицированных ТЛС	Средние молекулярные массы			Степень полидисперсности	
	$\bar{M}_z$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$
Комплексный модификатор	6400	6000	5600	1,1	1,1
Исходные ТЛС	108500	43200	10700	4,1	2,5
95 % ТЛС + 5 % КМ	93200	37800	7600	5,0	2,5
90 % ТЛС + 10 % КМ	103100	35100	6600	5,4	2,9
87,5 % ТЛС + 12,5 % КМ	87500	33800	8600	4,0	2,7
85 % ТЛС + 15 % КМ	99100	36300	9000	4,1	2,7
80 % ТЛС + 20 % КМ	110800	39400	8300	4,8	2,8

Как видно из табл. 3.3 комплексный модификатор является низкомолекулярным продуктом и поэтому он фракционируется в низкомолекулярной области исследуемых образцов.

Расчет средних молекулярных масс показывает, что КМ приводит к некоторому снижению величины среднемассовой молекулярной массы ( $\bar{M}_w$ ). Наибольшее снижение от 43200 для исходного образца ТЛС до 33800 было достигнуто при внесении 12,5 мас. % модификатора. Дальнейшее увеличение доли вводимого модификатора до 20 % приводило к увеличению среднемассовой молекулярной массы до 39400.

Сравнение доли высоко-, средне- и низкомолекулярных фракций в исследуемых образцах (табл. 3.4) также показывает, что внесение в концентрат ТЛС 5, 10, 12,5 мас. % КМ снижает долю высокомолекулярных фракций (свыше 100000) с 11 до 5 % и несколько увеличивает долю низкомолекулярных фракций (до 10000). Дальнейшее увеличение доли модификатора незначительно увеличивает процент высокомолекулярных фракций.

Таблица 3.4 – Средние доли высоко-, средне- и низкомолекулярных фракций в исходных и модифицированных ТЛС

Образцы исходных и модифицированных ТЛС	Доля высоко-, средне- и низкомолекулярных фракций, %			Содержание фракций, %		
	свыше 100000	от 10000 до 100000	до 10000	ВМФ	СМФ	НМФ
Исходные ТЛС	11	51	38	25,1	19,2	55,7
95 % ТЛС + 5 % КМ	5	54	41	25,6	30,3	44,1
90 % ТЛС + 10 % КМ	5	46	49	25,4	22,4	52,2
87,5 % ТЛС + 12,5 % КМ	5	50	45	39,9	14,4	45,7
85 % ТЛС + 15 % КМ	7	49	44	37,7	16,7	45,6
80 % ТЛС + 20 % КМ	7	47	46	36,8	22,0	41,2

Из данных табл. 3.3 и 3.4 видно, что для лигносульфонатов характерен широкий диапазон ММР и, следовательно, высокая степень полидисперсности. Введение модификатора в количествах от 5 до 20 мас. % лишь незначительно влияет на изменение молекулярной массы и полимолекулярный состав ТЛС. Модификатор в большей степени влияет на конформационные свойства макромолекул лигносульфонатов, что объясняется взаимодействием их активных групп.

### **3.2 Гидрофобизация связующего МЛС и обоснование способа получения комплексного связующего МЛС-рТП**

Уменьшению гигроскопичности связующего МЛС может способствовать блокирование полярных групп молекул лигносульфонатов. Для этой цели в него вводили гидрофобное вещество – талловый пек (ТП) Котласского ЦБК, состав которого описан в г. 2.

Совместить полярные лигносульфонаты с неполярным талловым пеком в обычных условиях не представляется возможным, поэтому для гидрофобизации МЛС использовали раствор ТП в органическом растворителе. Растворение ТП связано с проникновением его в углеводородную часть мицелл лигносульфонатов.

В качестве органических растворителей таллового пека применяли уайт-спирит, представляющий собой смесь жидких алифатических и ароматических углеводородов [127] и скипидар— сложную смесь углеводородов, преимущественно терпеновых [128].

Изучены зависимости вязкости и плотности растворов таллового пека от его концентрации в уайт-спирите (УС) и скипидаре (СК) (рис. 3.3 и 3.4).

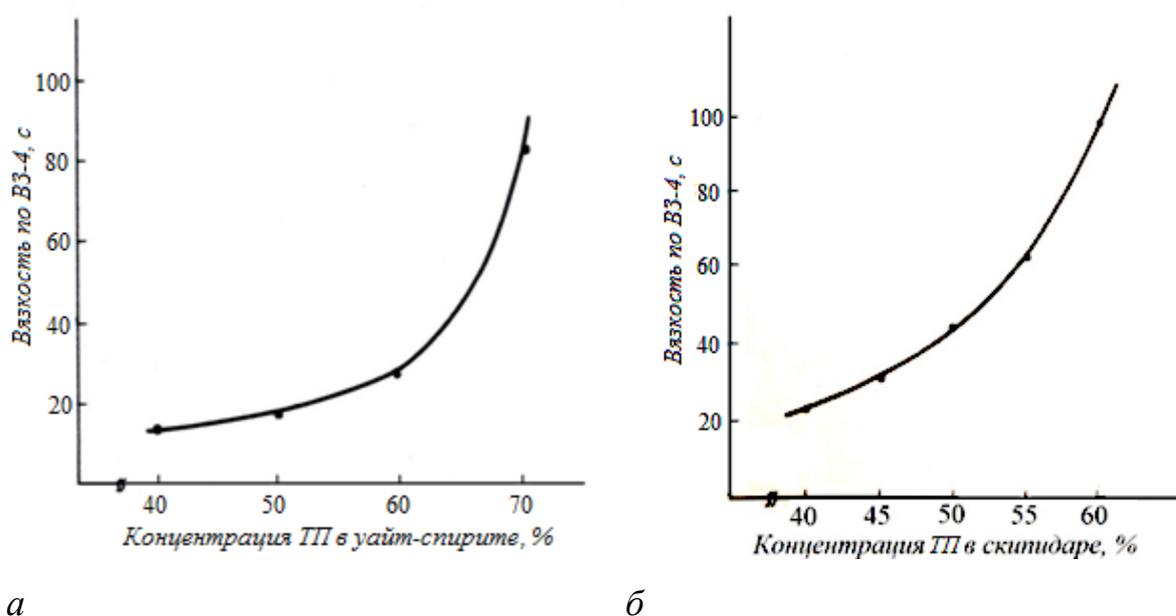
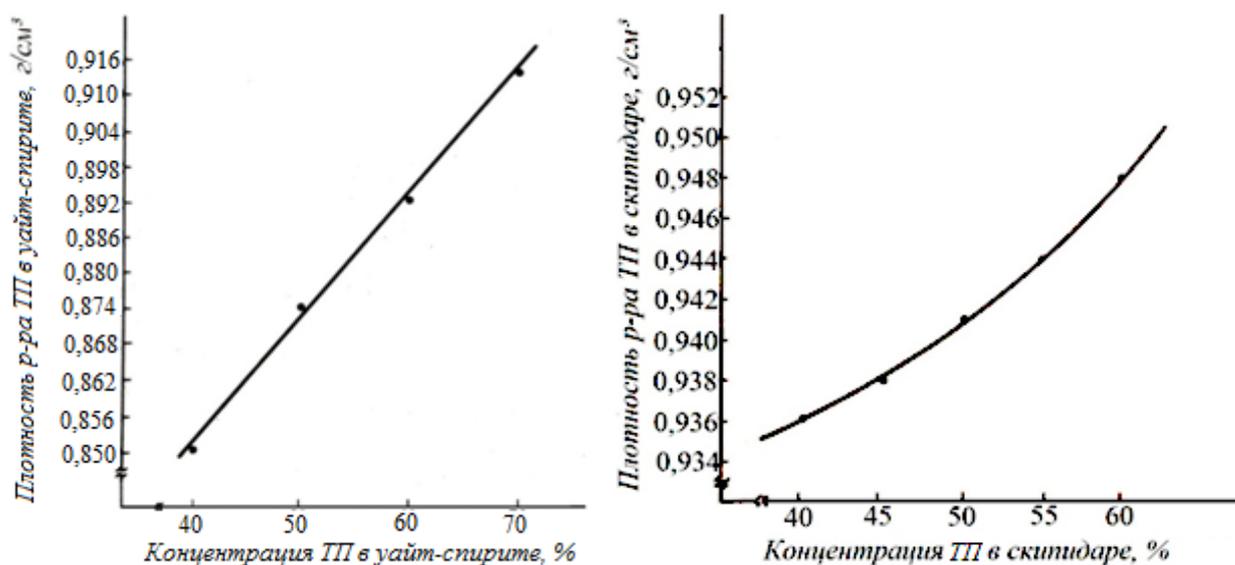


Рис. 3.3. Зависимость вязкости раствора ТП от его концентрации в уайт-спирите (а) и скипидаре (б)

Как видно из рис. 3.3, а при концентрации таллового пека от 40 до 55 % кривая вязкости имеет практически линейный характер, вязкость раствора изменяется незначительно от 14 до 23 с. Увеличение ТП более чем на 60 % вызывает лавинообразный рост вязкости раствора. Поэтому для

гидрофобизации связующего МЛС применяли раствор таллового пека в уайт-спирите с концентрацией не более 60 мас. %.

Раствор ТП в скипидаре значительно более вязкий, чем в уайт-спирите (рис. 3.3, б). Причем с ростом концентрации таллового пека в растворителях УС и СК, вязкости их растворов отличаются всё в большей степени. Так вязкость растворов с концентрацией ТП 40 % имеют сравнительно близкие показатели – 14 и 23 с, соответственно. Более концентрированные растворы резко отличаются по показателям вязкости. Например, растворы 60 %-ой концентрации имеют следующие значения вязкости: с уайт-спиритом – 28, а со скипидаром – 100 с. Скипидар способствует возрастанию вязкости раствора таллового пека более чем в 3,5 раза.



а б

Рис. 3.4. Зависимость плотности раствора ТП от его концентрации в уайт-спирите (а) и скипидаре (б)

В отличие от кривой вязкости, кривая зависимости плотности раствора ТП в уайт-спирите имеет линейный характер (рис. 3.4, а) и может служить

номограммой для приготовления раствора ТП определенной концентрации в производственных условиях.

Из анализа кривых плотности видно, что с увеличением концентрации ТП в скипидаре плотность раствора изменяется, не так резко, как в случае с уайт-спиритом (рис. 3.4, б). Так изменение концентрации таллового пека от 40 до 50 % в скипидаре приводит к изменению плотности раствора всего на 0,005 ед, в то время как плотность растворов ТП в уайт-спирите аналогичных концентраций изменяется на 0,024 ед., т. е почти в 5 раз больше. Это говорит о том, что для приготовления в производственных условиях растворов ТП в скипидаре удобнее пользоваться в качестве номограммы не кривой плотности, а кривой вязкости (рис. 3.3, б).

Далее было изучено влияние концентрации ТП в уайт-спирите на прочностные свойства угольных брикетов (рис. 3.5), приготовленных из угольной шихты на основе комплексного связующего из 60 % МЛС и 40 % (ТП – УС). Концентрацию таллового пека в растворителе изменяли в широком интервале от 30 до 60 %. Содержание связующего от массы угля составляло 11 %. Время тепловой обработки брикетов при 280 °С составляло 60 мин.

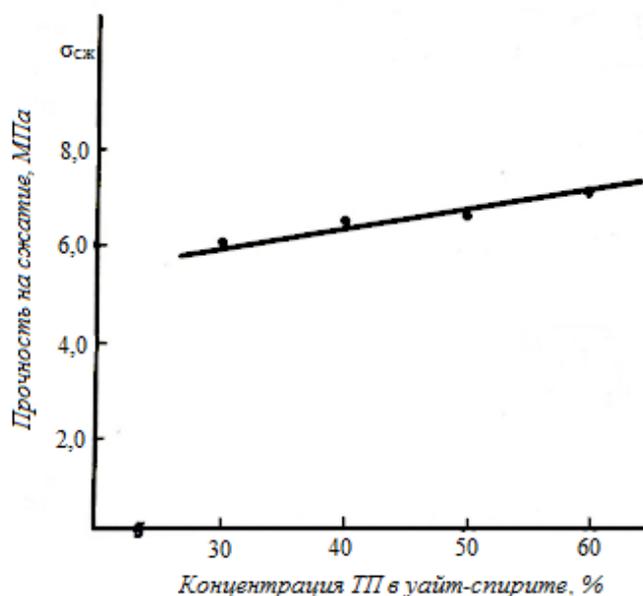


Рис. 3.5. Влияние концентрации раствора ТП в составе комплексного связующего 60 % МЛС + 40 % (ТП – УС) на прочность брикетов

Как видно из рис. 3.5 с повышением концентрации раствора таллового пека растет прочность брикетов. Рост прочности незначительный. Видимо при такой тепловой обработке происходит разрушение структуры брикетов, на их поверхности появляются трещины. Прочность брикетов на сжатие невысокая и колеблется от 6,0 до 7,0 МПа. Это свидетельствует о том, что температура 280 °С является запредельной для тепловой обработки брикетов.

При 30–40 %-ой концентрации растворов таллового пека комплексное связующее имеет небольшую вязкость, что отрицательно сказывается на прочности сырых брикетов. Достаточная манипуляционная прочность сырых брикетов получается лишь при использовании 60 %-го раствора таллового пека. Эту концентрацию следует признать оптимальной.

В целях оптимизации соотношения между связующим МЛС и 60 %-м раствором таллового пека (рТП) изучали прочностные свойства брикетов, изготовленных с использованием следующих составов комплексного связующего: 70 % МЛС + 30 % рТП, 60 % МЛС + 40 % рТП и 50 % МЛС + 50 % рТП. Наилучшие результаты получены при соотношении МЛС и 60 %-го раствора ТП, как 60:40.

Все дальнейшие исследования по отработке параметров технологического режима изготовления брикетов осуществляли с комплексным связующим 60 % МЛС + 40 % (60 % ТП + 40 % растворителя), представляющим собой гомогенную стабильную систему. Растворимость неполярного рТП в полярном связующем МЛС с образованием однородной стабильной системы объясняется явлением солюбилизации. Раствор таллового пека поглощается мицеллами лигносульфонатов, размещаясь между их углеводородными звеньями. Это увеличивает размеры мицелл, что приводит к возрастанию вязкости комплексного связующего.

Таким образом, методика получения нового гидрофобного комплексного связующего МЛС-рТП в промышленных условиях заключается в следующем:

1. – Комплексный модификатор (готовится) получается в результате смешивания пяти компонентов различных кубовых остатков в соотношении: КО 1 – 40 %, КО 2 – 20 %, КО 3 – 10 %, КО 4 – 8 %, КО 5 – 22 %;

2. – Модифицированные технические лигносульфонаты синтезируются в процессе химического взаимодействия при перемешивании лигносульфонатов и комплексного модификатора в соотношении 7:1, в течение 10 мин, без подогрева, что обеспечивает сшивание молекул лигносульфонатов функциональными группами модификатора и образование сетчатого полимера;

3. – Талловый пек подготавливается в операции перемешивания с органическим растворителем в течение 20 мин. без нагрева. В качестве растворителей используются скипидар (45 % мас.) или уайт-спирит (50 % мас.)

4. – Комплексное связующее МЛС-рТП производится в результате перемешивания без подогрева в течение 15 мин полученных растворов МЛС и таллового пека в соотношении 60:40 % до образования однородной гомогенной смеси.

### **3.3 Технологическая схема синтеза гидрофобного комплексного связующего**

Гидрофобное комплексное связующее (ГКС) можно приготовить в условиях действующей обогатительной фабрики. Комплексное связующее состоит из двух составляющих материалов: связующего МЛС и раствора таллового пека в органическом растворителе.

Технические лигносульфонаты (ТЛС) и комплексный модификатор (КМ) подаются в смеситель в объемном соотношении 7:1 без подогрева. Перемешивание осуществляется в течение 10 минут до получения однородной жидкости;

Технология приготовления раствора таллового пека (ТП) включает в себя следующие операции:

Талловый пек подается с помощью насоса в мерную емкость над смесителем. Растворитель без подогрева подается в другую мерную емкость над смесителем. Из мерных емкостей компоненты подаются в смеситель. Ингредиенты перемешиваются в течение 20 мин до полного растворения. Раствор ТП доводится до необходимой концентрации, с учетом её взаимосвязи с плотностью и вязкостью раствора, представленной на графиках рис. 3.3 и 3.4. Следует отметить, что раствор ТП в скипидаре можно производить централизованно на Котласском ЦБК и как продукт поставлять для углебрикетного производства.

По разработанной технологии ГКС (связующее МЛС + раствор ТП) готовят в специальном смесителе с механической мешалкой. В качестве примера ниже представлены основные технические параметры мешалки:

Габаритные размеры рабочей полости бака, диаметр x высота, мм	980 x 1700
Рабочая емкость бака, м <sup>3</sup>	1,3
Количество лопастей на валу, шт	9
Количество неподвижных пластин на внутренней поверхности бака, шт	12
Объем приготовленного связующего ГКС за 1 цикл, м <sup>3</sup>	0,9
Время цикла приготовления связующего, мин	30
Производительность установки, м <sup>3</sup> /ч	1,8
частота вращения вала смесителя, мин <sup>-1</sup> , не менее	300
напряжение, В	380
мощность электрического двигателя, кВт	не менее 15

Технические требования мешалки могут быть откорректированы, исходя из производительности брикетной фабрики.

Установка-смеситель представляет собой бак, внутри которого вертикально установлен вращающийся вал с лопастями (9 шт.) на трех уровнях по высоте. Для повышения турбулентности и ускорения процесса приготовления гидрофобного комплексного связующего на внутренней поверхности бака приварено 12 пластин на 4-х уровнях по высоте. На валу и на внутренней поверхности бака лопасти и пластины закреплены под углом  $120^\circ$ . Комплекты из 3-х лопастей и 3-х пластин, расположенных на вертикальном валу и на внутренней поверхности бака, соответственно, монтируется относительно друг друга со смещением на  $40^\circ$ . Заполнение емкости смесителя связующим МЛС и раствором ТП осуществляется через загрузочное окно в крышке смесителя. Бак смесителя закрывается крышкой, предотвращающей разбрызгивание связующего в процессе его приготовления.

Приготовленное связующее по системе трубопроводов подается в малаксеры для приготовления угольной шихты.

### **Выводы по главе 3**

1. Обоснован метод поиска модификаторов технических лигносульфонатов, заключающийся в обоснованном последовательном подборе аминсодержащих органических веществ, которые повышают связующую способность лигносульфонатов за счет реакций полиамидирования между аминогруппами модификаторов и фенилпропановыми структурными единицами лигносульфонатов.

2. В качестве модификаторов ТЛС исследованы кубовые остатки различных химических производств. Предложен и обоснован химизм повышения прочности угольных брикетов, в основе которого лежат реакции полимеризации и поликонденсации между молекулами модификатора и лигносульфонатов с образованием прочных трехмерных структур.

3. Термограммы дифференциально-термического и гравиметрического анализа модифицированных ТЛС и комплексного модификатора свидетельствуют, что модификатор вступает в химическое взаимодействие с ТЛС, а процессы поликонденсации и деструкции в связующем МЛС протекают более глубоко, чем в немодифицированных ТЛС.

4. Показано, что введение в ТЛС модификатора приводит к значительному улучшению смачивающих свойств лигносульфонатов и, следовательно, к повышению адгезии связующего МЛС к поверхности частиц антрацитового штыба.

5. Установлено, что введение модификатора лишь незначительно влияет на изменение молекулярной массы и полимолекулярный состав ТЛС. Модификатор в большей степени влияет на гидродинамические и конформационные характеристики макромолекул лигносульфонатов. Для гидрофобизации связующего МЛС предложено использовать раствор таллового пека в уайт-спирите или скипидаре. Изучено влияние концентрации раствора ТП в составе комплексного связующего на прочность брикетов и показано, что 60 %-й раствор ТП (рТП) является наиболее эффективным. В результате изучения прочностных свойств брикетов на основе комплексного связующего с различными соотношениями между МЛС и рТП обоснован его оптимальный состав: 60 % МЛС + 40 % (60 % ТП + 40 % растворителя).

6. Обоснована методика получения нового гидрофобного комплексного связующего МЛС-рТП, заключающаяся в следующем. Синтезируется комплексный модификатор путем перемешивания пяти компонентов в соотношении КО 1 – 40 %, КО 2 – 20 %, КО 3 – 10 %, КО 4 – 8 %, КО 5 – 22 %. Модифицированные технические лигносульфонаты синтезируются в процессе смешивания лигносульфонатов и комплексного модификатора без подогрева в течение 15 мин в соотношении 7:1. Талловый пек смешивается с органическим растворителем в течение 20 минут без нагрева. В качестве растворителей используются скипидар (45 % мас.) или

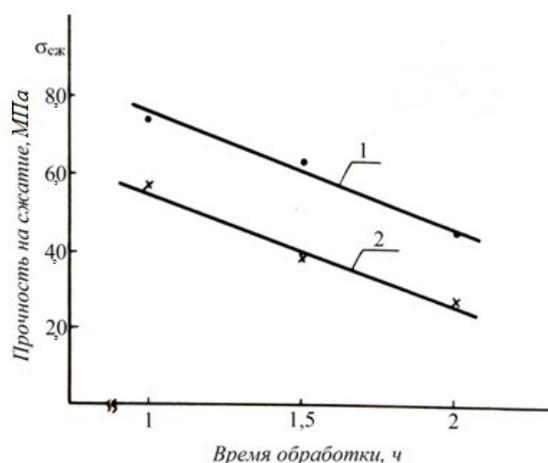
уайт-спирит (50 % мас.) Комплексное связующее МЛС-рТП производится путем перемешивания без подогрева в течение 15 мин полученных растворов МЛС и раствора таллового пека в соотношении 60:40 % до образования однородной гомогенной смеси.

7. Разработана технологическая схема приготовления гидрофобного комплексного связующего МЛС –рТП в условиях обогатительной фабрики. Приведены примерные технические параметры смесителей, позволяющие приготовить качественное связующее для производства угольных брикетов.

## ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА БРИКЕТОВ ИЗ АНТРАЦИТОВЫХ ШТЫБОВ И ШЛАМОВ

### 4.1 Установление технологических параметров изготовления брикетов на основе комплексного связующего с уайт-спиритом

Для выявления эффективного интервала температур обработки брикетов связующим была предварительно изучена термогравиметрическая характеристика комплексного связующего, которая показала, что при температуре выше 280°C происходит термическая деструкция связующего (см рис. 3.1). Вследствие этого были проведены предварительные опыты тепловой обработки брикетов при пиковой температуре 280 °С в течение 60 мин, которые показали, что в этих условиях происходит частичное разрушение брикетов. Для более полного обоснования предельной температуры, были изучены прочностные свойства брикетов, отвержденных в течение 90 и 120 минут, при последующей их выдержке на воздухе и в воде в течение заданного времени (рис. 4.1). Содержание связующего 60 % МЛС + 40 % (60 % ТП + 40 % УС) от массы угля составляло 11 %.



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

Рис. 4.1. Зависимость прочности брикетов от времени их тепловой обработки при 280 °С

Как видно из рис. 4.1 прочность брикетов, отвержденных при 280 °С, сильно зависит от времени их тепловой обработки. Кривые 1 и 2 имеют линейный характер; за каждые последующие 30 мин тепловой обработки, у брикетов наблюдается падение прочности на 1,2–1,6 МПа. Брикет, отвержденный за 2 часа при 280 °С имеет неудовлетворительную прочность – всего 4,6 МПа. После суток стояния брикетов в воде, прочность их падает на 30–40 %.

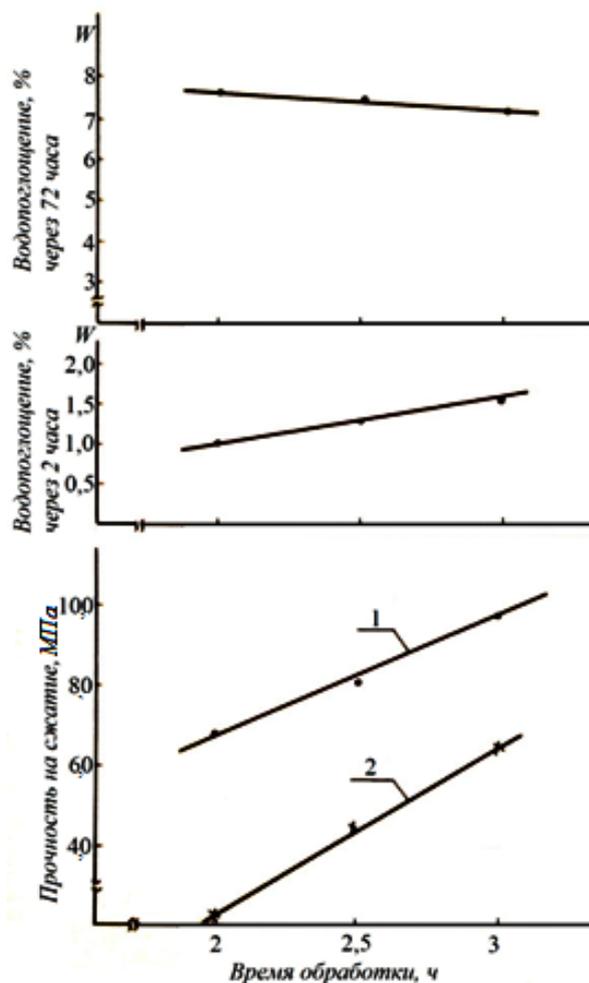
Из приведенных на рис. 4.1 данных следует, что температура 280 °С для комплексного связующего МЛС – рТП является запредельной.

Тепловая обработка брикетов при этой высокой температуре, очевидно, должна быть снижена до 30–40 мин. Однако эти исследования не проводили, исходя из того, что для протекания в связующем упрочняющих полимолекулярных реакций влияние температурного фактора сильнее временного.

Для оптимизации температурного и временного параметров разрабатываемой технологии изучали зависимость потребительских свойств брикетов от времени их тепловой обработки при температуре 160, 190 и 250 °С. Эти ограничения температуры определялись природой и особенностями разработанного связующего.

Основные свойства брикетов, полученных термической обработкой при 160 °С представлены на рис. 4.2. Эта температура выбрана заведомо низкой, поэтому обработку брикетов при этой температуре вели в широком временном интервале от 120 до 180 мин, который был запредельным для температуры 280 °С.

Как видно из кривой 2 (рис. 4.2) 2-х часовая тепловая обработка брикетов при температуре 160 °С оказалась недостаточной для протекания реакций сшивки молекул лигносульфонатов. Полученные брикеты после суточного пребывания под водой практически не имели прочности.



1 – прочности брикетов после их пребывания на воздухе в течение 24 ч;

2 – прочности брикетов после их пребывания в воде в течение 24 ч

Рис. 4.2. Зависимость прочности и водостойкости брикетов от времени их тепловой обработки при 160 °С

Из рис. 4.2 видно, что с увеличением времени тепловой обработки прочность брикетов неуклонно растет. Так, после 3 ч тепловой обработки брикеты имели достаточно высокую прочность – 9,9 МПа. Потеря прочности брикетов после их суточного стояния в воде не превышала 40 % (кривая 2), что свидетельствует о глубине протекания процессов трехмерной поликонденсации и полимеризации в связующем материале.

Водопоглощение брикетов (рис. 4.2) после их 2-х часового пребывания в воде очень низкое и находится в интервале от 1,1 до 1,6 %. При этом, чем больше время тепловой обработки брикетов, тем меньше их устойчивость к воде. Видимо под действием температуры комплексное связующее теряет свои водоотталкивающие свойства за счет более полного взаимодействия рТП с МЛС.

Аналогичные исследования были проведены для брикетов, термообработанных при 190 °С во временном интервале от 60 до 120 мин (рис. 4.3).

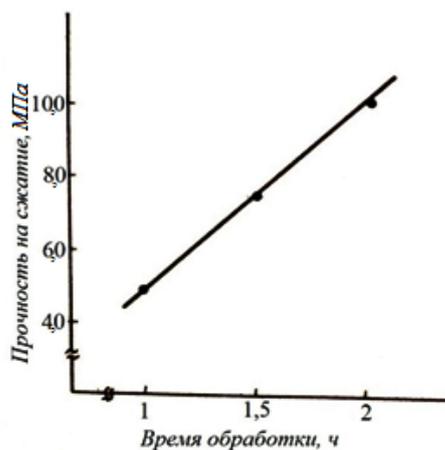


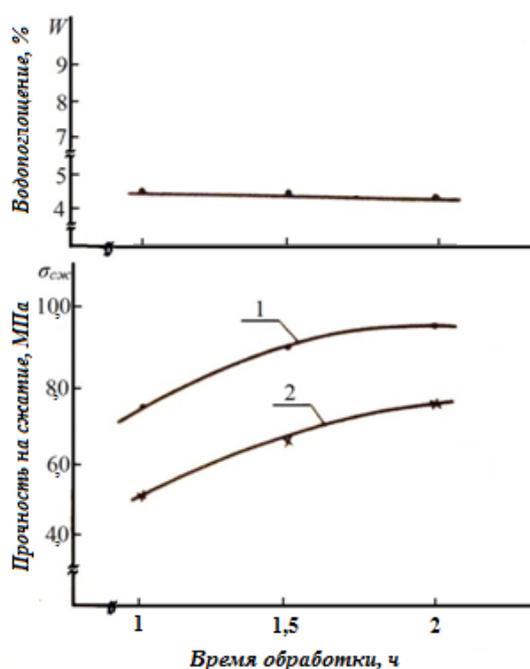
Рис. 4.3. Зависимость прочности брикетов от времени их тепловой обработки при 190 °С

Из сравнения рис. 4.2 и 4.3 видно, что повышение температуры всего на 30 °С резко сказывается на уменьшении времени тепловой обработки брикетов. Если для приобретения брикетами прочности 8,0 МПа при 160 °С требовалась тепловая обработка в течение 2,5 ч, то при 190 °С для той же прочности брикетов необходима их обработка на 1 час меньше. То же самое наблюдается для брикетов с прочностью 10,0 МПа.

Все это свидетельствует о том, что для разработанного связующего температурный фактор по степени своего воздействия на прочность брикетов является более сильным, чем фактор времени их тепловой обработки.

Кривая зависимости прочности брикетов от времени их тепловой обработки, представленная на рис. 4.3, имеет линейный характер без замедления градиента роста прочности брикетов, что свидетельствует о том, что температура 190 °С, также как и 160 °С является недостаточной для завершения полимерных процессов, протекающих в связующем. Достижение этой цели увеличением длительности тепловой обработки брикетов свыше 2-х часов неоправданно для условий их промышленного производства.

На рис. 4.4 представлены результаты исследования прочности и водостойкости брикетов, подвергнутых тепловой обработке при температуре 250 °С.



1 – прочности брикетов после их пребывания на воздухе в течение 24 ч;

2 – прочности брикетов после их пребывания в воде в течение 24 ч

Рис. 4.4. Зависимость прочности и водостойкости брикетов от времени их тепловой обработки при 250 °С

Как видно из рис. 4.4 на кривых 1 и 2 прослеживается тенденция к спаду прочности образцов. Так, прочность у образцов с 2-х часовой тепловой обработкой согласно линейной зависимости кривой 1 должна быть значительно выше прочности, что получена опытным путем. Это говорит о том, что оптимальная температура термообработки брикетов должна быть ниже 250 °С.

На основании проведенных исследований следует, что оптимальное время термообработки стандартных образцов брикетов составляет 2 часа.

В целях оптимизации температурного режима процесса брикетирования, изучена зависимость прочности брикетов в температурном интервале от 160 до 250 °С при их тепловой обработке в течение 2-х часов (рис. 4.5).

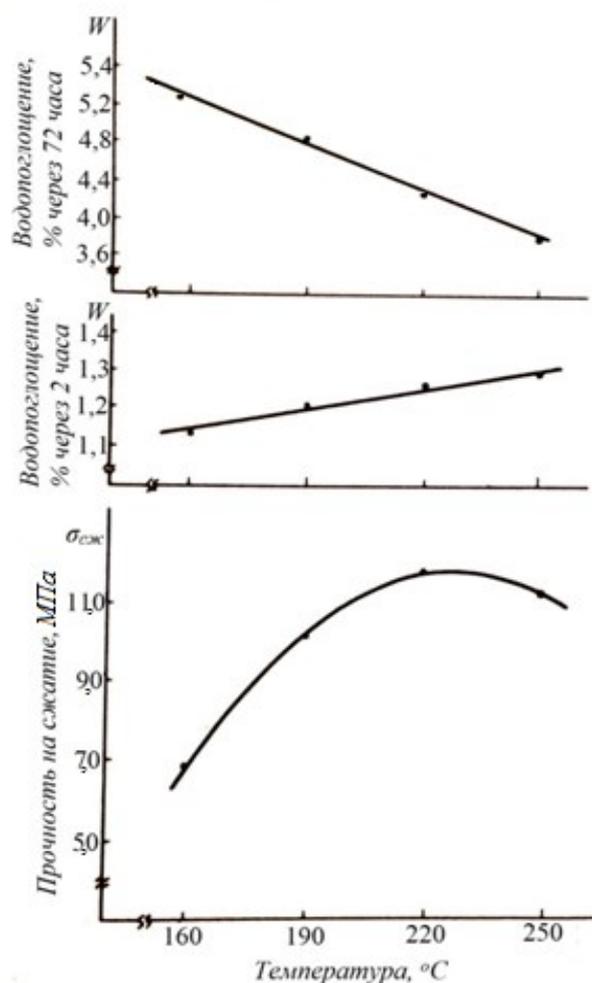


Рис. 4.5. Зависимость прочности и водостойкости брикетов от температуры их тепловой обработки в течение 2-х часов

Как следует из рис. 4.5 наибольшую прочность 11,8 МПа брикеты приобретают при температуре 220 °С. Эту температуру для разрабатываемой технологии брикетирования следует признать оптимальной.

#### 4.2 Установление технологических параметров изготовления брикетов на основе комплексного связующего со скипидаром

Ранее было показано, что оптимальной концентрацией таллового пека в уайт-спирите является 60 мас. %. Именно эта концентрация раствора таллового пека в составе комплексного связующего сообщала угольным брикетам лучшие показатели потребительских свойств. Для проверки этого результата изучены свойства брикетов на основе комплексного связующего, содержащего 60 %-й раствор ТП в скипидаре двух составов: 60 % МЛС + 40 % рТП и 70 % МЛС + 30 % рТП (рис. 4.6).

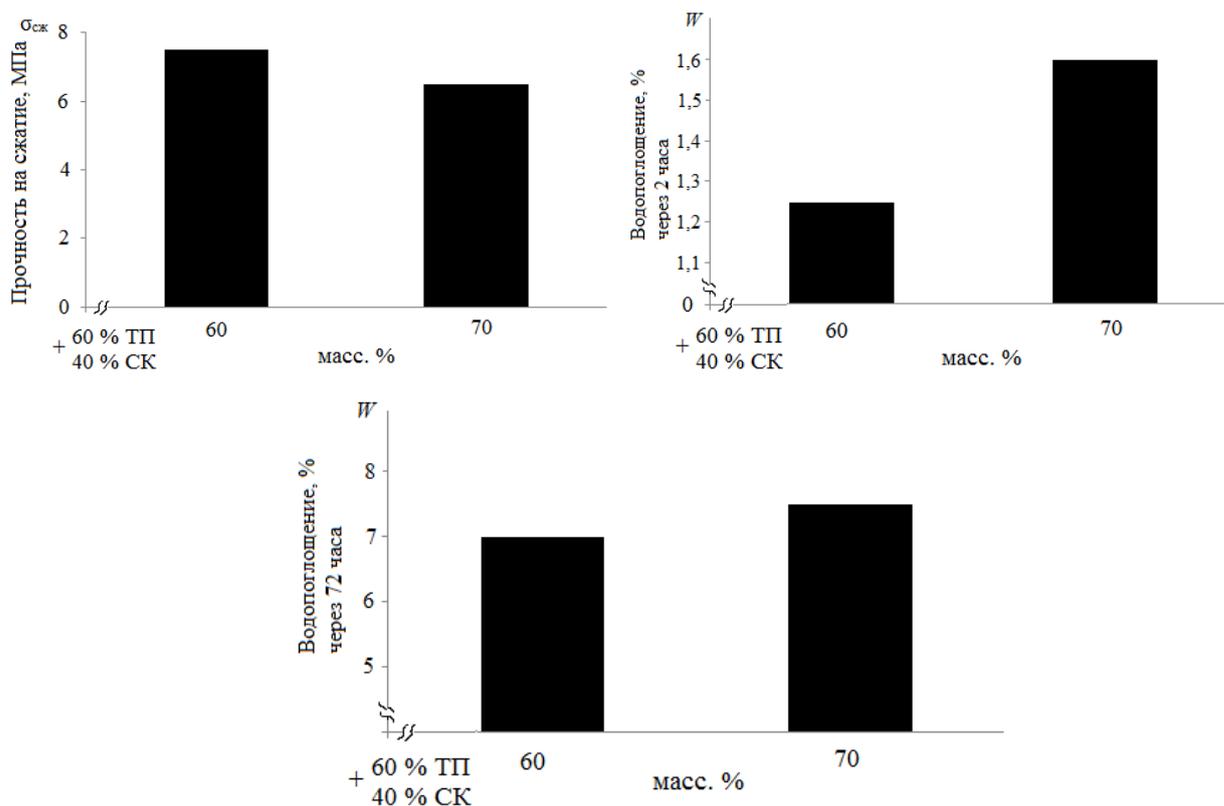


Рис. 4.6. Влияние соотношения МЛС-рТП на прочность и водопоглощение брикетов, подвергнутых тепловой обработке при 220 °С в течение 2-х часов

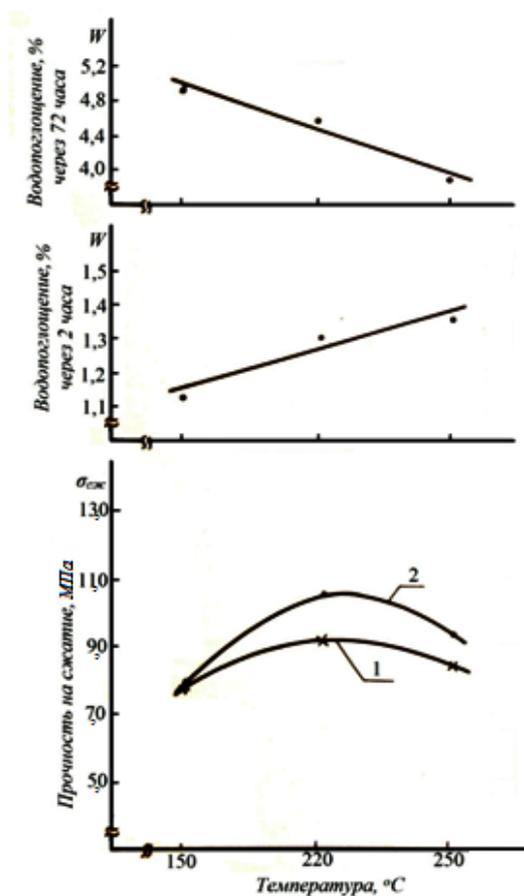
Как видно из рис. 4.6 увеличение в составе комплексного гидрофильного связующего МЛС до 70 % нежелательно, так как уменьшается прочность брикетов и резко возрастает их водопоглощение. Низкая прочность брикетов (меньше 8,0 МПа) является следствием завышенной концентрации таллового пека в скипидаре. При этой концентрации раствор ТП в СК имеет очень высокую вязкость: превосходит вязкость раствора той же концентрации ТП в уайт-спирите в 3,6 раза (рис. 3.5). Можно предположить, что именно высокая вязкость 60 %-го раствора ТП в СК является причиной его неудовлетворительной сочетаемости с МЛС.

В целях оптимизации концентрации раствора ТП в скипидаре в составе комплексного связующего 60 % МЛС + 40 % (ТП – СК) изучены потребительские свойства брикетов с 50 %-й концентрацией раствора ТП в скипидаре (рис. 4.7).

Наибольшую прочность комплексное связующее с 50 %-ой концентрацией ТП в скипидаре сообщает угольным брикетам при 220 °С (рис. 4.7). Эта температура, как было показано ранее (см. рис. 4.5), для отверждения брикетов на основе ГКС является наиболее эффективной. Следовательно, на оптимальную температуру отверждения брикетов природа растворителя влияния не оказывает. Она целиком зависит от природы связующего МЛС и р-ра таллового пека, а также от соотношения между ними.

Отмечены интересные зависимости водопоглощения брикетов от температуры отверждения и времени их пребывания в воде (рис. 4.7). Водопоглощение брикетов с 2-х часовой выдержкой в воде выше у тех образцов, которые отверждались при более высокой температуре. Видимо водопоглощение брикетов в первые два часа их выдержки в воде определяется, в основном, способностью поверхности брикетов поглощать воду, которая, в свою очередь, зависит от содержания в ней таллового пека. Вероятно в поверхностном слое брикетов, отвержденных при более высокой температуре

содержится меньше гидрофобного таллового пека, и поэтому, водопоглощение их больше.



1 – прочности брикетов после их пребывания на воздухе в течение 24 ч;

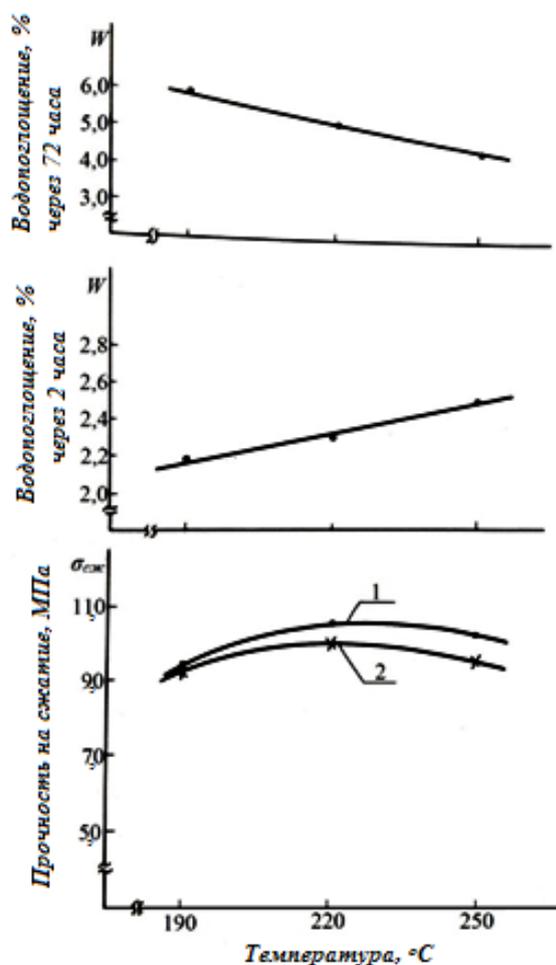
2 – прочности брикетов после их пребывания в воде в течение 2 ч

Рис. 4.7. Зависимость прочности и водопоглощения брикетов на основе комплексного связующего 60 % МЛС + 40 % (50 % ТП + 50 % СК) от температуры их отверждения

Обратная зависимость водопоглощения от температуры наблюдается для образцов с 24-х часовым пребыванием в воде. В этом случае водопоглощение определяется объемом брикета, а не его поверхностью.

Из сравнения рис. 4.7 и 4.6 видно, что с уменьшением концентрации таллового пека с 60 до 50 % прочность образцов, отвержденных при одной и той же температуре (220 °С), возросла с 7,3 до 10,8 МПа.

С целью выяснить, как влияет дальнейшее уменьшение концентрации таллового пека на прочность брикетов, было приготовлено комплексное связующее с 40 %-м раствором талловым пеком в СК и на его основе изготовлены брикеты. Результаты исследований потребительских свойств этих брикетов представлены на рис. 4.8.



1 – прочности брикетов после их пребывания на воздухе в течение 24 ч;

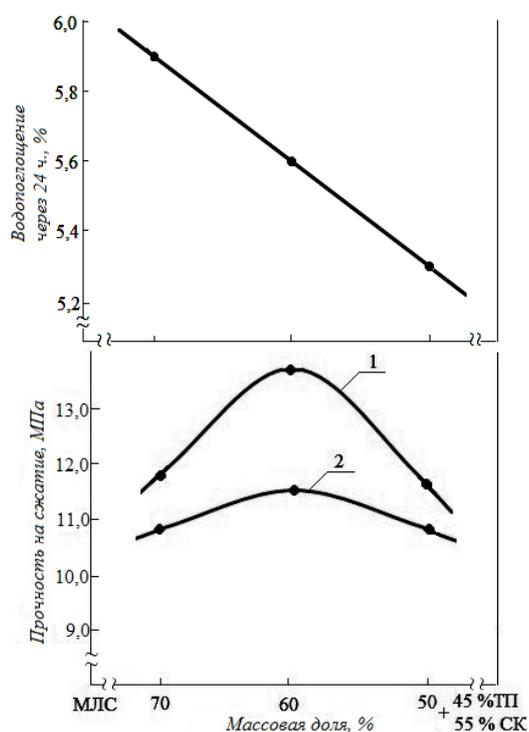
2 – прочности брикетов после их пребывания в воде в течение 2 ч

Рис. 4.8. Зависимость прочности и водопоглощения брикетов на основе комплексного связующего 60 % МЛС + 40 % (40 % ТП + 60 % СК)

от температуры их отверждения

Из анализа кривых прочности брикетов, представленных на рис. 4.7 и 4.8 видно, что при одинаковых оптимальных условиях отверждения, брикеты на основе комплексного связующего с 40 %-й концентрацией ТП уступают по прочности брикетам, изготовленным из шихты на основе ГКС с 50 %-й концентрацией таллового пека. Видимо, концентрация таллового пека в СК должна быть более 40 %, но менее 50 %.

В связи с результатами, полученными выше, все последующие исследования свойств брикетов были проведены с использованием комплексного связующего, включающего 45 %-й раствор ТП в скипидаре. На рис. 4.9 представлены результаты исследования влияния на свойства брикетов количества 45 %-го раствора ТП в составе комплексного связующего.



1 – прочности брикетов после их пребывания на воздухе в течение 24 ч;

2 – прочности брикетов после их пребывания в воде в течение 2 ч

Рис. 4.9. Зависимость прочности и водопоглощения брикетов от соотношения между МЛС и 45 %-м раствором ТП в скипидаре

Из рис. 4.9 видно, что для разработанного комплексного связующего соотношение 60 % МЛС к 40 % раствора ТП является оптимальным: у брикетов достигнута наибольшая прочность 13,7 МПа. Кроме того, при сравнении данных рис. 4.7, 4.8 и 4.9 видно, что прочность брикетов, отвержденных при 220 °С в течение 2-х часов, наибольшая в случае комплексного связующего, содержащего талловый пек 45 %-ной концентрации. Однако, следует иметь в виду, что если исходный талловый пек имеет низкую вязкость, то его оптимальная концентрация в скипидаре может быть и выше: от 50 до 60 %.

Как видно из рис. 4.9 (кривая 2) брикеты после 2-х часового пребывания в воде теряют прочность всего на 11–20 %. Это свидетельствует о высокой степени водостойкости разработанного комплексного связующего с содержанием 40 % таллового пека.

### **4.3 Исследование влияния удельного давления прессования на прочность брикетов**

Была проведена еще одна серия экспериментов по исследованию влияния на свойства брикетов исходного удельного давления прессования угольной шихты (рис. 4.10).

Для технологии холодного прессования важно, чтобы отформованные брикеты имели в сыром состоянии прочность достаточную для выдерживания различных технологических манипуляций.

Как видно из рис. 4.10, с увеличением удельного давления прессования шихты возрастает прочность сырых брикетов. Наибольшую прочность (0,2 МПа) имеет брикет, отформованный при достаточно высоком удельном давлении – 60 МПа. Однако это удельное давление прессования нельзя считать оптимальным. Это хорошо видно из кривых прочности отверждения образцов, отвержденных в течение двух часов при температуре 220 °С.

Кривая прочности брикетов с 8 % комплексного связующего имеет максимум, отвечающий удельному давлению прессования 30 МПа. Это удельное давление прессования может служить ориентиром для отработки оптимальных режимов прессования в производственных условиях. Видимо оно может колебаться в ту или иную сторону, но быть не менее 20 МПа и не более 45 МПа. Падение прочности отвержденных образцов-брикетов с 12 % комплексного связующего свидетельствует о том, что это количество связующего в шихте является избыточным.

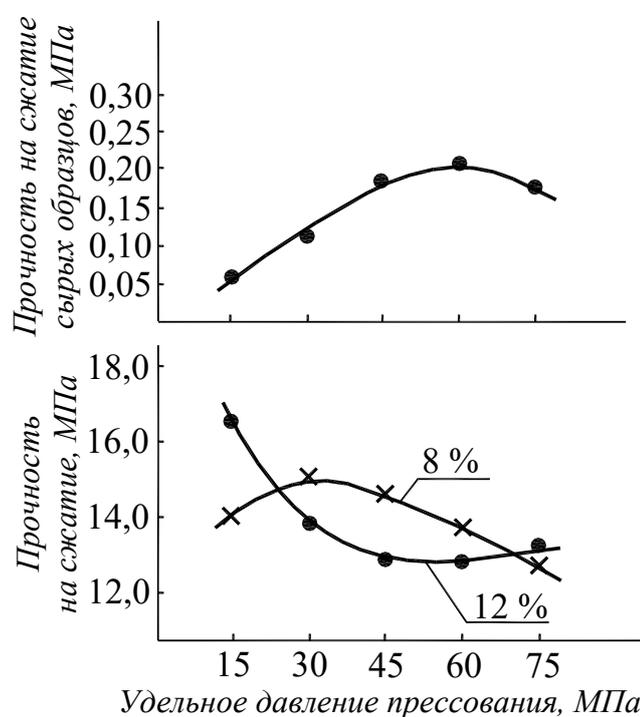


Рис. 4.10. Зависимость прочности сырых и отвержденных брикетов от удельного давления прессования для 8 и 12 % комплексного связующего в составе угольной шихты

Как следует из данных рис 4.10, оптимальное содержание связующего в шихте зависит от условий прессования.

Для определения оптимального содержания комплексного связующего, изучена прочность брикетов, изготовленных из шихты с 6, 8, 10 и 12 %

связующего, отформованных при удельном давлении прессования 45 МПа и подвергнутых тепловой обработке при 220°С в течение 120 мин (рис. 4.11).

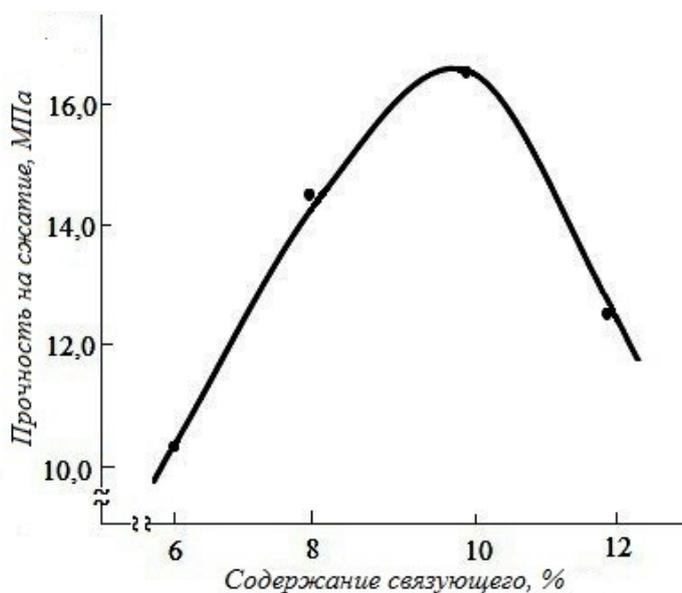


Рис. 4.11. Зависимость прочности брикетов от содержания в шихте комплексного связующего 60 % МЛС + 40 % (45 % ТП + 55 % СК), отформованных при удельном давлении прессования 45 МПа

Из рис. 4.11 видно, что при удельном давлении прессования 45 МПа оптимальное количество комплексного связующего в шихте – 10 %. При более низком давлении прессования, оптимальное количество связующего в шихте может быть от 8 до 9 %.

#### **4.4 Технологическая схема брикетирования антрацитовых штыбов с гидрофобным комплексным связующим**

Принципиальная схема брикетирования антрацитовых штыбов с новым комплексным связующим приведена на рис. 4.12.

Штыб со склада направляется в приемные аккумулирующие бункеры брикетной установки. Из бункеров штыб системой ленточных конвейеров подается в корпус сушки. Сушка антрацитового штыба до влажности 3 %

осуществляется в барабанных сушилках дымовыми газами (для сушки штыба можно использовать микроволновые печи [129, 130]).

Высушенный штыб направляется в отделение контрольной классификации и додрабливания, где подготавливается до крупности класса 0–6 мм и осуществляется гранулометрический рассев штыба в грохотах на фракции 0–0,63, 0,63–2,5, 2,5–6,0 мм в соотношении 30/60/10.

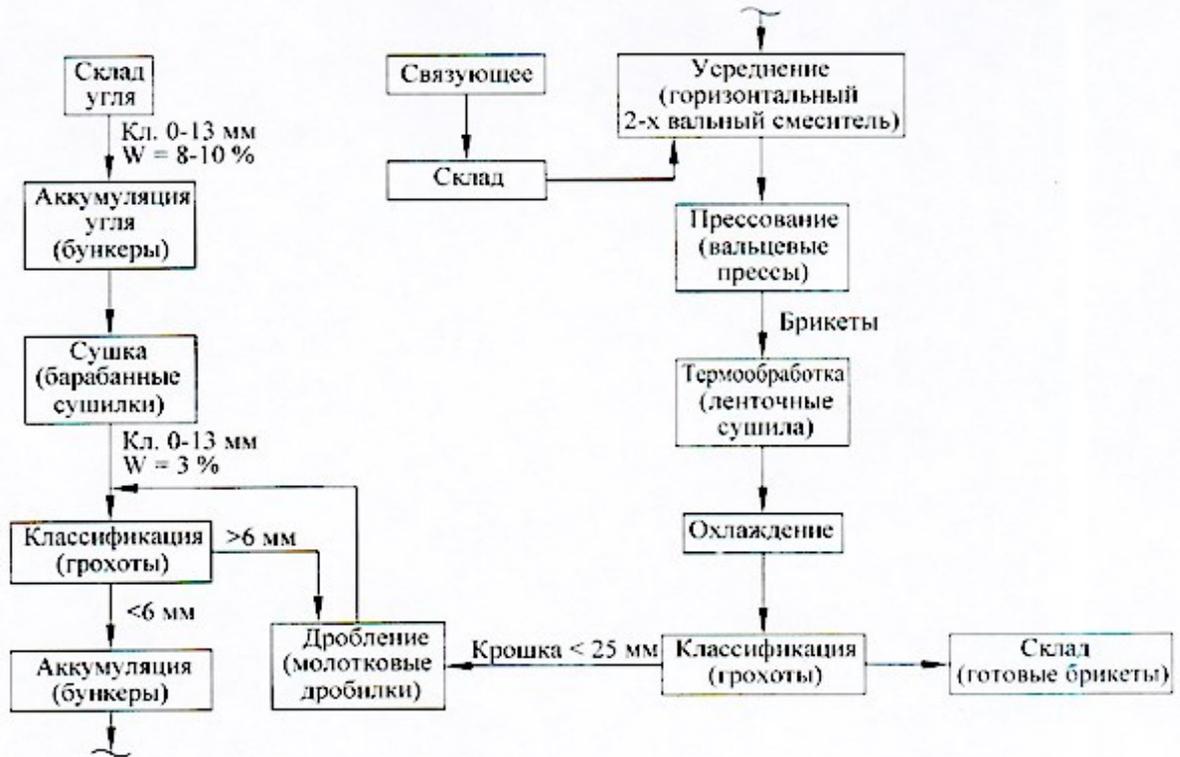


Рис. 4.12. Принципиальная технологическая схема брикетирования антрацитовых штыбов с гидрофобным комплексным связующим

Подготовленный по крупности сухой уголь ленточными конвейерами передается в аккумулярующие бункеры прессового отделения. Из бункеров штыб дозаторами направляется в горизонтальный двухвальный смеситель. В этот смеситель через форсунки из расходной емкости дозируется заранее приготовленное комплексное связующее. Транспорт связующего из расходной емкости осуществляется насосом. Подготовленная шихта из смесителя дозируется в прессы для формирования в брикеты. Из прессов сырые брикеты

направляются в ленточные сушилки для термообработки. Термообработка брикетов осуществляется в проходной печи нагретыми до температуры 210–230 °С дымовыми газами или воздухом в течение 2 часов.

Брикеты после термообработки перегружаются на охлаждающие конвейеры и колосниковые грохоты для отсева крошки. Крошка возвращается в отделение контрольной классификации и додраблевания, затем вместе с антрацитовым штыбом направляется на брикетирование.

Годные брикеты по охлаждающему конвейеру транспортируются на упаковку (при необходимости), погрузку в вагоны или на склад готовой продукции. В охлаждающей галерее брикеты под действием принудительного охлаждения снижают свою температуру с 210–230 до 30–40 °С.

Все основные рабочие узлы технологической схемы брикетирования оснащены вытяжной вентиляцией, обеспечивающей наличие угольной пыли в 1 м<sup>3</sup> воздуха до технологической нормы.

Технология брикетирования угольной мелочи определяется природой применяемого связующего материала, так как от него зависят подбор оборудования и технологические параметры его использования, а также потребительские свойства самих брикетов: прочность, водопоглощение и теплотворная способность.

Приведенная выше технологическая схема производства бездымных брикетов из антрацитовых штыбов на основе разработанного малотоксичного комплексного связующего имеет существенные преимущества над известными схемами брикетирования с применением высокотоксичных нефтебитумов. В разработанной технологии отсутствуют энергозатратные операции по подготовке связующего и шихты, нет необходимости в применении пара для их смешивания, что является несомненным преимуществом в сравнении с аналогом.

В табл. 4.1 приведен сравнительный анализ температурного режима операций традиционного и разработанного технологических процессов брикетирования.

Таблица 4.1 Температурный режим сравниваемых технологических процессов брикетирования антрацитовых штыбов

Наименование технологической операции	Технологические параметры операций сравниваемых техпроцессов	
	Традиционная технология на основе нефтебитумов	Разработанная технология на основе нового связующего
Подготовка связующего	Требуется предварительная подготовка связующего: – подогрев до 180–200 °С; – транспортировка в битумопроводах с масляной рубашкой при 200–220 °С	Подогрев связующего не требуется
Смешивание и нагрев шихты со связующим в 2-х вальном смесителе	Технологические условия: – подогрев шихты до 80–90 °С; – подвод перегретого пара – 250 °С; – давление пара – 2–3 атм	Подогрев шихты не требуется
Прессование шихты в 2-х вальных прессах	Брикетирование шихты осуществляется при 80 °С	Формование брикетов при обычных условиях
Термическая обработка отформованных брикетов	Такая технологическая операция отсутствует	Термообработка брикетов в проходных термоагрегатах при 210–230 °С в течение 1,5–2,0 часов

Как следует из табл. 4.1 технология с нефтебитумным связующим требует больших капиталовложений на температурную подготовку и транспортировку нефтебитума к смешивающим узлам.

При сгорании брикетов на основе нефтебитумов выделяется большое количество токсичных газообразных веществ. В разработанной технологии вводится дополнительная операция термообработки брикетов, которые при сгорании выделяют небольшое количество летучих веществ (см. гл. 5) и поэтому относятся к классу бездымного топлива.

Использование микроволновых печей для предварительной сушки штыба позволит также дополнительно снизить общие энергетические затраты процесса брикетирования.

#### **4.5 Исследование свойств брикетов из влажной смеси штыб – шлам на основе связующего МЛС**

Добыча антрацита осуществляется в основном угольными комбайнами, в результате чего значительную часть нарезаемого рядового угля составляют мелкие угольные частицы размером от 0 до 6 мм – сорт АШ, называемый штыбом.

Так, например, на шахте «Обуховская» Ростовской области при добыче и обогащении антрацита образуется большое количество угольной мелочи – обводненные, высокзолые штыбы и шламы (АШШ), которые в настоящее время мало востребованы и являются, фактически, отходами.

Антрацитовые штыбы, являясь углями низкого сорта, имеют ограниченный сбыт, однако обладают хорошей теплотворной способностью. Они находят применение после предварительной сушки и измельчения в качестве добавки в поток газа или в вихрь кипящего слоя [131], создавая комбинированное топливо, тем самым повышая его теплотворную способность.

В отличие от штыбов антрацитовые шламы, с крупностью частиц не более 0,1 мм, характеризуются высоким содержанием золы до 40 % и низкой теплотой сгорания 3550 ккал/кг, что затрудняет их сбыт и использование. На шахте «Обуховская» скопилось шламовых отходов более 500 тыс. т.

Антрацитовые шламы имеют повышенную влажность, которая может достигать 39 % [132]. Предварительная сушка нецелесообразна из-за высоких энергетических затрат.

С целью утилизации шлама была исследована возможность его сочетания с антрацитовым штыбом в брикетном топливе для внутренних нужд шахты.

Традиционные связующие, такие как нефтебитумы, не могут быть использованы для брикетирования влажных штыбов и шламов, прежде всего, по причине их гидрофобности. Для влажных штыбов и шлама нужны гидрофильные связующие, которые при разбавлении водой не теряют своих связующих свойств. К таким связующим относятся модифицированные лигносульфонаты, в которых, как было показано в г. 3, массовая доля сухих веществ больше, чем в обычных ТЛС.

Исследовали влияние количества воды в связующем МЛС на вязкость и содержание сухих веществ (рис. 4.13).

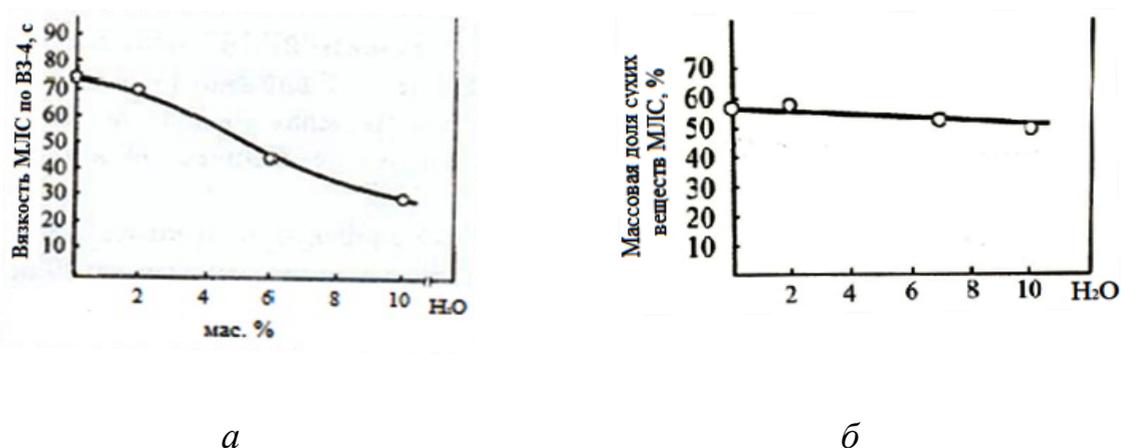


Рис. 4.13. Влияние воды на вязкость (а) и содержание сухих веществ (б) в связующем МЛС

Как видно из рис. 4.13 с увеличением содержания воды в связующем МЛС его вязкость уменьшается. При добавлении 10 % воды вязкость модифицированных ТЛС уменьшается с 73 до 30 с, т. е. почти в 2,5 раза. Однако это практически не повлияло на содержание сухих веществ в связующем МЛС (рис. 4.13, б). При том же количестве воды содержание сухих веществ уменьшилось всего на 10 %. Следовательно, увеличение воды в составе связующего МЛС мало влияет на его связующую способность.

В связи с этим можно предположить, что связующее МЛС будет хорошо сочетаться с влажными штыбом и шламом и сообщать брикетам достаточную для различных манипуляций прочность после их тепловой обработки.

В формовочную угольную смесь штыб – шлам добавляли всего 3 % связующего МЛС. За счёт высокой исходной влажности штыба и особенно шлама (25 %), реальное количество МЛС в шихте, без снижения связующей способности, увеличивается в разы.

Отформованные брикеты были подвергнуты тепловой обработке при  $220 \pm 10$  °С в течение 2 часов. После суточного пребывания на воздухе брикеты испытывали на прочность. Данные по изучению прочностных свойств брикетов из антрацитовой системы шлам – штыб представлены на рис. 4.14.

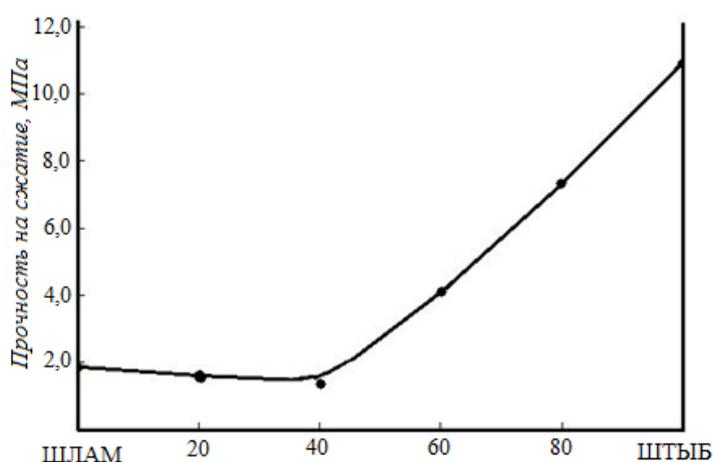


Рис. 4.14. Зависимость прочности стандартных брикетов на сжатие антрацитовой системы шлам – штыб, содержащей 3 % связующего МЛС

Из рис. 4.14 видно, что в системе шлам – штыб имеет место отрицательное отклонение кривой прочности образцов-брикетов от предполагаемого аддитивного взаимодействия между ними. Эта несовместимость в антрацитовой системе достигает минимального значения при составе 60 % шлама и 40 % штыба. При дальнейшем увеличении в угольном наполнителе штыба прочность брикетов неуклонно возрастает.

Полученные данные показывают, что антрацитовые брикеты с добавкой от 10 до 30 % шлама имеют прочность от 6 до 9 МПа, достаточную для различных манипуляций с ними.

Из рис. 4.14 видно, что прочность брикетов из штыба больше прочности брикетов из шлама более чем в 5 раз. Прочность брикетов зависит не только от химической природы и состава угольного наполнителя, но и от размеров, как исходных частиц, так и образующихся после тепловой обработки вторичных частиц.

Проведены также исследования по определению калорийности брикетов антрацитовой системы шлам – штыб. Низшая теплота сгорания исходного шлама с влажностью 39 % и зольностью 40 % составляла 3550 ккал/кг. Теплота сгорания термообработанного брикета из шлама увеличилась на 1521 ккал/кг и составила 5071 ккал/кг (см. Приложение Б).

Исследовалась также теплота сгорания штыба до и после брикетирования. Теплота сгорания исходного штыба с влажностью 14 % и зольностью 15 % составляла 5650 ккал/кг, а после брикетирования – 6100 ккал/кг.

Предполагая, что калорийность является аддитивным свойством угольного наполнителя, можно предположить, что теплота сгорания антрацитовых брикетов с добавкой шлама от 10 до 30 % будет находиться в интервале от 5800 до 6000 ккал/кг. Эти предположения были подтверждены экспериментально в лабораторных условиях шахты «Обуховская» (см. Приложения В, Г, Д, Е, Ж). На основе этих данных получена зависимость калорийности брикетов от соотношения в антрацитовой системе штыб – шлам (рис. 4.15).

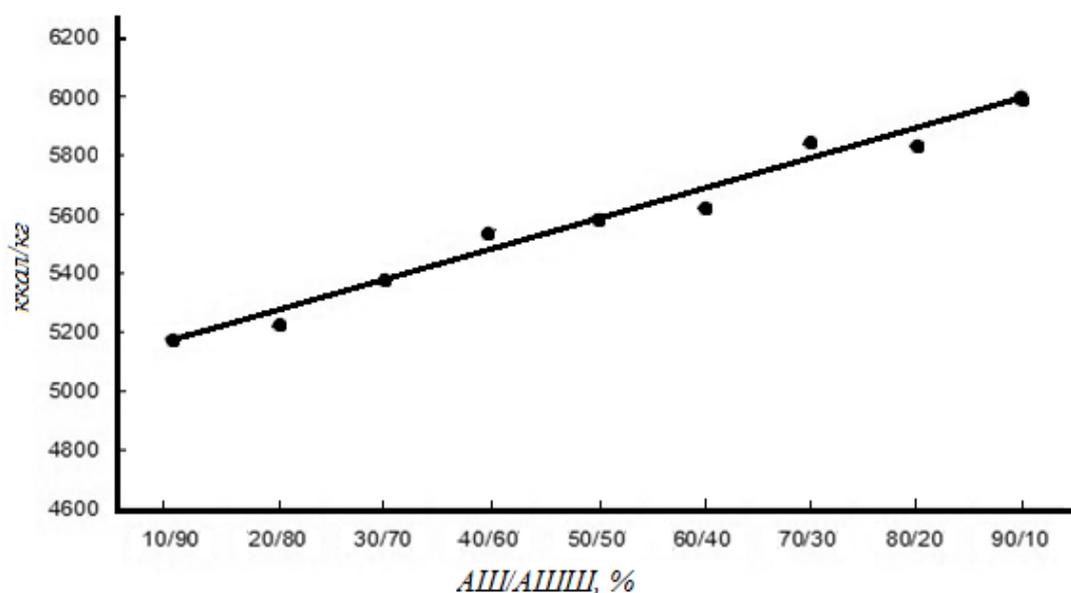


Рис. 4.15. Зависимость калорийности брикетов от соотношения штыб/шлам

Из рис. 4.15 видно, что последовательное увеличение штыба в антрацитовой смеси на 10 % повышает теплотворную способность брикета примерно на 100 ккал/кг.

Полученные результаты качественных характеристик антрацитовых брикетов из смеси штыб – шлам представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 Зависимость основных показателей брикетов от соотношения штыб/шлам на основе связующего МЛС

Наименование показателей	Значения показателей брикетов от соотношения АШ/АШШ, %				
	10/90	20/80	30/70	40/60	50/50
Общая влага рабочего топлива, %	3,0	3,0	3,0	3,0	2,8
Зольность сухого топлива, %	33,2	30,2	27,3	25,2	22,9
Выход летучих веществ сухого беззольного топлива, %	9,0	9,0	9,0	9,0	6,5
Массовая доля общей серы, %	0,90	0,90	0,90	0,90	0,88
Высшая теплота сгорания, ккал/кг	7494	7528	7609	7693	7734
Низшая теплота сгорания рабочего топлива, ккал/кг	4650	5221	5386	5576	5590

Приведенные в табл. 4.2 данные подтвердили высокую эффективность применения связующего МЛС для брикетирования антрацитовой смеси из влажных штыбов и шламов. На связывание влажной антрацитовой мелочи в брикеты идет очень небольшое количество связующего – всего 3 мас. %.

#### **4.6 Технологическая схема брикетирования**

##### **влажной антрацитовой смеси штыб – шлам со связующим МЛС**

Использование штыба и, особенно, высокосольного шлама, после сложного процесса их сушки, в слоевых топках и бытовых печах малоэффективно из-за больших потерь в виде просыпа под колосники. Кроме того эти продукты при сжигании попадают в воздух, загрязняя атмосферу.

В то же время в России все более ощущается дефицит дешевого сортового топлива для коммунально-бытовых нужд. Поэтому разработка новой технологии брикетирования, направленной на эффективную переработку влажных штыбов и шламов с получением топливных брикетов с улучшенными потребительскими свойствами является актуальной задачей и имеет большое практическое значение.

Для внутренних нужд шахты «Обуховская» впервые разработана технология брикетирования исходных штыба и шлама с высокой влажностью без предварительной их сушки, которая требует больших расходов энергии и значительных финансовых затрат. Принципиальная технологическая схема разработанной технологии приведена на рис. 4.16.

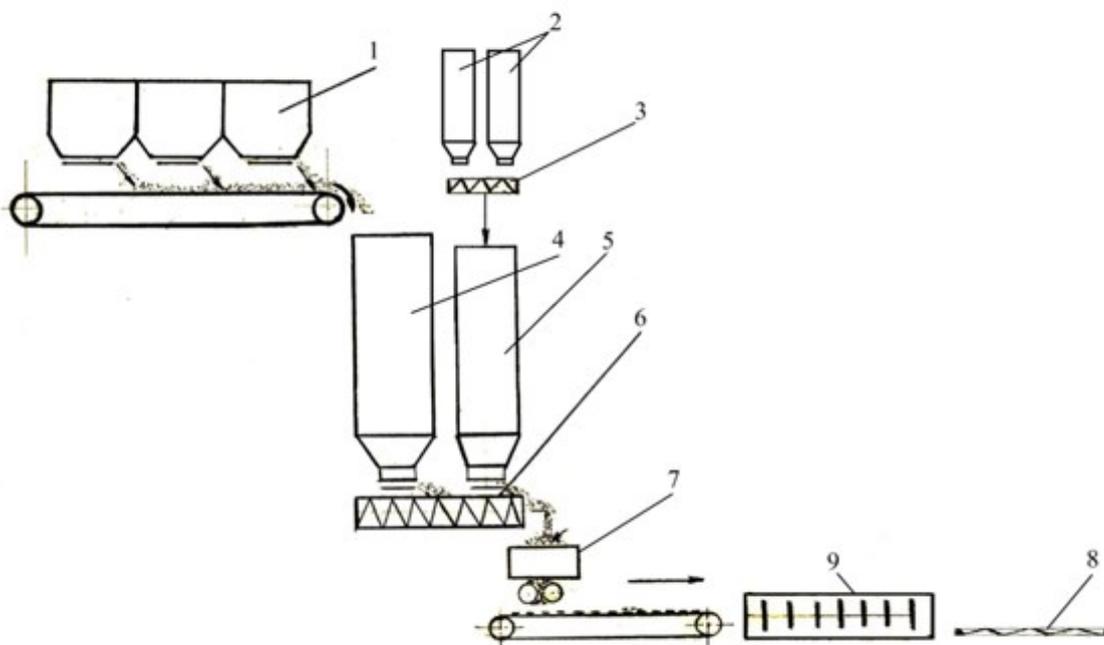


Рис. 4.16. Принципиальная технологическая схема брикетирования влажной антрацитовой смеси штыб – шлам со связующим МЛС

Технологический процесс начинается с накопления влажного штыба и шлама в аккумулирующих бункерах 1. Из бункеров влажные штыб и шлам в заданном соотношении подаются дозатором 4 в горизонтальный двухвальный смеситель 6. Одновременно в смеситель 6 подается дозатором 5 расчетное количество связующего МЛС, которое предварительно готовится в смесителе 3, куда дозаторами 2 поступают ТЛС и модификатор в нужном соотношении.

Подготовленная угольная шихта из смесителя дозируется в прессовые машины 7 для формования брикетов. Отформованные сырые брикеты направляются по конвейеру в ленточные сушилки 8 для тепловой обработки в течение 120 минут при температуре от 210 до 230 °С.

Горячие брикеты поступают в охладительные конвейеры и колосниковые грохоты 9 для отсева крошки. Угольная крошка возвращается по конвейерным лентам в отделение подготовки формовочной шихты.

Готовые брикеты транспортируются на склад для хранения готовой продукции или на погрузку.

Разработанную технологию брикетирования влажной антрацитовой мелочи можно применять только для внутренних нужд шахты, либо других предприятий, находящихся в непосредственной близости от брикетной фабрики.

#### **Выводы по главе 4**

1. Для оптимизации температурного и временного параметров технологии изготовления бездымных угольных брикетов на основе комплексного связующего МЛС–рТП изучена зависимость потребительских свойств от времени их тепловой обработки при температуре 160, 190 и 250 °С. Показано, что наибольшую прочность брикеты приобретают при температуре 220 °С в течение 120 мин. Эти параметрами являются оптимальными для разработанной технологии брикетирования.

2. Было доказано, что 60 %-й раствор ТП в уайт-спирите для комплексного связующего МЛС □рТП является оптимальным. При использовании 45 %-го раствора ТП в скипидаре наибольшая прочность брикетов получается в случае их отверждения при 220 оС в течение 120 мин,

3. Исследовано влияние удельного давления прессования на прочность угольных брикетов и показано, что давление 30 МПа является наиболее эффективным режимом прессования в производственных условиях. От условий прессования зависит также содержание связующего в шихте.

4. Разработана принципиальная технологическая схема производства бездымных брикетов из антрацитовых штыбов на основе нового гидрофобного малотоксичного комплексного связующего, которая имеет существенные преимущества над известными схемами брикетирования с применением высокотоксичных нефтебитумов.

5. С целью утилизации шламов, с высокой исходной влажностью, исследована возможность их сочетания с влажными антрацитовыми штыбами для производства брикетного топлива на основе гидрофильного связующего МЛС. Показано, что разбавление МЛС водой существенно не влияет на снижение содержания сухих веществ и поэтому низковязкое МЛС сохраняет свои высокие связующие свойства.

6. Последовательное увеличение штыба в антрацитовой смеси на 10 % повышает теплотворную способность брикета примерно на 100 ккал/кг.

7. Для внутренних коммунальных нужд шахты «Обуховская» впервые разработана технология производства брикетов из рядовых влажных антрацитовых штыбов и шламов без предварительной их сушки. Эта принципиальная новизна в брикетной технологии осуществлена за счет применения нового гидрофильного связующего МЛС.

## **ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИХ СВОЙСТВ БРИКЕТОВ, ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ И ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРОЦЕССА БРИКЕТИРОВАНИЯ С НОВЫМ СВЯЗУЮЩИМ**

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

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

Представленная для экспертной оценки партия угольных брикетов в количестве 30 кг была изготовлена в лабораторных условиях ДГТУ при следующем технологическом режиме:

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

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

### **5.1 Исследование показателей качества и химического состава брикетов**

Внешний вид брикетов из антрацитового штыба имел матовую поверхность с прочной кромкой, которая при приложении нагрузки не разрушалась.

Результаты исследования основных показателей качества и химического состава брикетов, проведенного в соответствии с действующими стандартами, представлены в табл. 5.1 (см. Приложение А).

Таблица 5.1 – Качественные характеристики и химический состав брикетов из антрацитового штыба на основе нового комплексного связующего

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

Как видно из табл. 5.1 исследуемые брикеты относятся к сравнительно малосернистому (общая сера менее 1,0 %) и среднеминерализованному угольному топливу. Брикеты характеризуются высокой теплотворной способностью в исходном состоянии, имеют низкий выход летучих веществ и незначительное содержание кислорода. Последние два обстоятельства характерны для брикетов из антрацитового штыба и практически не зависят от природы связующего.

## 5.2 Исследование теплотехнических параметров брикетов

Исследование теплотехнических параметров брикетов с новым связующим материалом осуществляли путём их сжигания при 800 °С на стенде стандартной бытовой отопительно-варочной печи. Топочное устройство этой печи было оснащено неподвижной колосниковой решеткой с размером 13 мм и предназначено для слоевого сжигания твердого топлива.

Подготовку печи к испытаниям, розжиг и загрузку брикетов проводили в следующей последовательности:

- загружали на колосниковую решетку печи растопочный материал (сухие дрова),

- после воспламенения растопочного материала и частичного его обугливания загружали брикеты равномерным слоем по всему зеркалу горения,
- при появлении над слоем топлива языков пламени производили последующую загрузку печи брикетами в несколько приемов.

Масса загруженных брикетов составляла 6,5 кг.

В результате загрузки и разгорания слоя топлива в дымоходе устанавливалось разряжение  $8 \pm 2$  Па, которое поддерживалось в топке в течение всего цикла работы печи.

Время ее работы определялось от момента воспламенения растопочного материала до момента, характеризуемого содержанием  $\text{CO}_2$  в продуктах сгорания  $\sim 3$  % об.

В течение всего рабочего цикла через каждые 30 мин производили измерения температуры продуктов сгорания в дымоходе и содержания в них  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  волюмометрическим методом Орса (газоанализатор ГХ-1).

Для оптимизации процесса горения брикеты, в виду их повышенной структурной плотности, были распилены на две части весом  $70 \pm 5$  г каждая.

Расчет теплотехнических параметров угольного топлива при его сжигании проводили в соответствии с ГОСТ 9817-82 [117]. Теплотехнические параметры сжигания брикетов из антрацитового штыба приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.2 – Теплотехнические параметры сжигания брикетов из антрацитового штыба на основе комплексного связующего МЛС –рТП

Наименование показателей сжигания брикетов	Показатели теплотехнических параметров брикетов
Средняя температура продуктов сгорания на выходе из печи за рабочий цикл, $T_{y.g.}$ , °К	433
Средняя температура воздуха в помещении за рабочий цикл, $T_v$ , °К	299
Масса топлива, загружаемого в камеру сгорания печи, кг	6,5
Отношение средней теплоемкости не разбавленного воздухом продуктов горения в температурном интервале от 0 ° до $T_{y.g.}$ к их теплоемкости в температурном интервале от 0 ° до $T_{max}$ , $C'$	0,82
Отношение средней теплоемкости 1 м <sup>3</sup> воздуха в температурном интервале от 0 ° до $T_{y.g.}$ к теплоемкости 1 м <sup>3</sup> не разбавленного воздухом продуктов горения в температурном интервале от 0 ° до $T_{max}$ , $K$	0,78
Отношение объемов влажных и сухих продуктов горения, $B'$	0,95
Жаропроизводительность топлива, $T_{max}$ , °К	2468,0
Максимально возможная объемная доля сухих трёхатомных газов при теоретическом расходе воздуха, $RO_2'_{max}$ , %	19,4
Объемная доля окиси углерода в продуктах сгорания, $CO'$ , %	–
Объемная доля трёхатомных газов в продуктах сгорания, $RO_2'$ , %	13,9
Объемная доля метана в продуктах сгорания, $CH_4'$ , %	–
Коэффициент разбавления сухих продуктов сгорания, $h$	1,4
Потери тепла с уходящими газами, $q_2$ , %	6,7
Отношение условного углерода топлива к его теплоте сгорания, $K_1$	0,66
Потери тепла от химического недожога, $q_3$ , %	0
Рабочая зольность исходного топлива, $A_{исх}$ , %	14,2
Время работы печи, $\tau$ , ч	5,0
Масса годного для сжигания топлива в очаговом остатке, извлеченном с колосниковой решетки за рабочий цикл, $m_0'$ , кг	0,75
Зольность годного для сжигания топлива, $A_1$ , %	40,2
Приведенная масса годного для сжигания топлива с кусками более или равными 25 мм в очаговом остатке, $m_0$ , кг	0,52
Масса очагового остатка, извлеченного из зольника и камеры сгорания, $B_{оч}$ , кг	1,975
Приведенная масса непригодного для сжигания топлива в очаговом остатке, $B_1$ , кг	0,83

Продолжение табл.5.2

Наименование показателей сжигания брикетов	Показатели теплотехнических параметров брикетов
Зольность непригодного для сжигания топлива в очаговом остатке, $A$ , %	51,0
Масса топлива, загруженного в камеру сгорания печи, $m$ , кг	6,5
Масса растопочного материала, $m_p$ , кг	3,0
Низшая теплота сгорания растопочного материала, $Q_n^{P_1}$ кДж/кг	9660
Низшая теплота сгорания топлива, $Q_n^P$ , кДж/кг	27804
Часовой расход топлива, $B$ , кг/ч	0,6
Потери тепла от механического недожога, $q_4$ , %	27,7
Средняя теплоемкость очагового остатка, $C_{оч}$ , кДж/кг·К	0,0034
Средняя температура очагового остатка, $T_{оч}$ , °К	873
Номинальная тепловая мощность, $N$ , кВт	4,6
Потери тепла, связанные с физическим теплом очагового остатка, $q_6$ , %	17,5
Коэффициент полезного действия, $\eta_o = 100 - (q_2 + q_3 + q_4 + q_6)$ , %	48,1

Как видно из данных табл. 5.2 при розжиге брикетов из антрацитового штыба требуется значительное количество растопочного материала. Эффективность сжигания брикетов в существующих бытовых печах, оцениваемая по коэффициенту полезного действия печи, является значительно более низкой по сравнению с сортовыми углями и брикетами с высоким выходом летучих веществ.

В результате исследований установлено, что брикеты из антрацитового штыба являются трудно разжигаемым видом бытового угольного топлива и для эффективного горения требуют высокой температуры в объеме топочного пространства при избыточном содержании кислорода. Для эффективного использования на отечественном рынке термообработанных брикетов из

антрацитового штыба необходимы новые типы бытовых печей, дающих возможность развития процесса горения до температуры порядка 1000 °С.

Из потенциальных зарубежных партнеров, которые могут быть заинтересованы в таком виде брикетного топлива являются в первую очередь Франция, Великобритания и Германия, которые используют в бытовом секторе потребления бездымное топливо в виде брикетов и полукокса. По основным требованиям – зольности и содержанию общей серы, полученные брикеты удовлетворяют требованиям внешнего рынка.

### **5.3 Оценка потребительских свойств брикетов**

Определение показателей механической прочности, атмосферостойчивости брикетов осуществляли в соответствии с действующими в России нормативными методическими документами на брикетное топливо. Они аналогичны зарубежным и с достаточной степенью достоверности позволяют оценить механическую прочность брикетного топлива с учетом перевозок всеми видами транспорта и сохранности при длительном хранении у потребителей.

В соответствии с ГОСТ 21289-75 [75] брикеты испытывали:

- на истирание,
- на сбрасывание,
- на сжатие.

Термоустойчивость брикетов определяли на специально сконструированной установке по методике Института обогащения твердых горючих ископаемых ОАО «ИОТТ». Удовлетворительными по показанию термоустойчивости считали брикеты, у которых сопротивление внешней нагрузки составляло не менее 0,1 МПа.

За критерий оценки по показателям механической прочности и водоустойчивости брикетов принимали значения, соответствующие отечественному и зарубежному уровням:

– прочность на истирание в барабане, не менее, %	80,0
– прочность на сбрасывание, не менее, %	85,0
– прочность на сжатие, не менее, МПа	7,0
– водопоглощение, не более, %	4,0

Результаты экспертной оценки потребительских свойств экспериментальных брикетов, полученных в лабораторных условиях, приведены в табл. 5.3 и 5.4.

Таблица 5.3 – Показатели механической прочности и атмосферостойчивости брикетов из антрацитового штыба на основе комплексного связующего

Расход связующего, %	Время термообработки, мин	Температура обработки, °С	Механическая прочность брикетов				Водопоглощение, %
			на сжатие, МПа	на сжатие после 2-х час. выдержки в воде, МПа	на истирание, %	на сбрасывание, %	
8,0	40	220	7,35	4,20	92,3	91,6	1,2
8,0	60	220	10,75	9,40	93,5	98,9	1,6
8,0	80	220	13,70	11,75	96,7	97,8	2,1

Таблица 5.4 – Показатели термостойчивости брикетов в процессе сжигания

Расход связующего, %	Время термообработки, мин	Сопротивление брикета внешней нагрузке, МПа		
		Время горения, мин		
		3	4	5
8,0	60	более 1,0	более 1,0	более 1,0

Как видно из данных табл. 5.2 и 5.3, исследованные брикеты из антрацитового штыба шахты «Обуховская» с новым комплексным гидрофобным малотоксичным связующим материалом имели следующие средние показатели потребительских свойств:

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

Из приведенных выше результатов следует, что термообработанные брикеты с новым связующим материалом из отходов ЦБК по показателям механической прочности и атмосферо-водоустойчивости значительно превышают требования потребительских стандартов на угольное топливо коммунально-бытового назначения, действующих в России и за рубежом.

Термостойкость брикетов (табл. 5.3) с новым связующим материалом превышает более чем в 10 раз принятый показатель термостойкости. Брикеты выдерживали нагрузку более 1,0 МПа без разрушения своей структуры в период их воспламенения и горения.

#### **5.4 Экологическая оценка отходящих газов при термоокислительной обработке и сжигании брикетов из антрацитового штыба и нового связующего материала**

По сложившимся в настоящее время представлениям при анализе газовых продуктов процессов термообработки и сжигания твердых топлив можно выделить пять основных групп веществ, ответственных за загрязнение воздушной среды.

*Первая группа* – это твердые частицы, выносимые из зоны термообработки или горения газовыми потоками. Это может быть несгоревшая пылевидная фракция топлива, частицы угля, сажа. Поступая в воздух, в виде аэрозолей, твердые частицы оказывают вредное влияние на организм человека (класс опасности 3). Степень опасности зависит от ряда факторов, в частности, от дисперсности и химического состава частиц.

*Вторая группа* – это оксиды серы ( $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ ). Соединяясь в атмосфере с парами воды, оксиды серы образуют сернистую и серную кислоты, что приводит к выпадению кислых дождей, губительно действующих не только на здоровье человека, но и на разрушение стальных конструкций сооружений, строительных материалов, на жизнедеятельность растений и урожайность сельскохозяйственных культур. Максимальная разовая ПДК –  $0,5 \text{ мг/м}^3$ .

*Третья группа* – это оксиды азота ( $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ ). Оксиды азота в больших концентрациях вступают в реакцию с гемоглобином крови, в малых – вызывают раздражение слизистых оболочек. Реагируя с атмосферной влагой образуют азотную кислоту, которая вызывает коррозию металла. Под воздействием солнечной радиации диоксид азота  $\text{NO}_2$  с несгоревшими углеводородами вступает в реакцию с образованием фотохимического смога. Максимальная разовая ПДК –  $0,085 \text{ мг/м}^3$ , среднесуточная –  $0,04 \text{ мг/м}^3$ , класс опасности 2.

*Четвертая группа* – это оксид углерода, формальдегид и органические кислоты (продукты неполного сгорания угольного топлива).

Оксид углерода ( $\text{CO}$ ) – токсичное вещество, высокие концентрации которого в воздухе могут привести к физиологическим и паталогическим изменениям в организме человека. Отравление организма человека возможно при концентрации оксида углерода  $0,12\text{--}0,24 \text{ мг/м}^3$ .

Формальдегид имеет резкий неприятный запах, обладает высокой токсичностью. Максимальная разовая ПДК –  $0,035 \text{ мг/м}^3$ .

*Пятая группа* – это предельные и непредельные углеводороды. Предельные углеводороды (метан и его гомологи до  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ) не относятся к загрязняющим веществам. Непредельные углеводороды (этилен  $\text{C}_2\text{H}_4$  и его гомологи) относятся к 3 и 4 классу опасности.

Ароматические углеводороды (бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$  и его гомологи) являются основным источником канцерогенной опасности, относятся ко 2 классу

опасности. Для бензола максимальная разовая ПДК – 1,5 мг/м<sup>3</sup>, среднесуточная – 0,1 мг/м<sup>3</sup>, для толуола 0,6 мг/м<sup>3</sup> и 0,6 мг/м<sup>3</sup> соответственно.

К гидроксильным производным ароматических углеводородов относится фенол, выбросы которого в атмосферу также жестко регламентированы. ПДК для фенола максимальная разовая – 0,01 мг/м<sup>3</sup>, среднесуточная – 0,003 мг/м<sup>3</sup>.

Содержание токсичных веществ в газообразных продуктах зависит не только от химического состава топлива, но и от крупности и условий его термообработки или сжигания в конкретных конструкциях оборудования.

Настоящие исследования предусматривали анализ газов при термообработке и сжигании брикетов, подготовленных до одинаковой крупности и массы и в условиях, практически исключающих влияние на процесс термообработки и горения меняющихся во времени внешних факторов. Исследовали сырые брикеты с расходом связующего 6, 8 и 10 %, а также термообработанные брикеты с расходом связующего 8 %.

Термообработку сырых брикетов осуществляли при температуре 220 °С, сжигание термообработанных брикетов при температуре 800 °С.

Результаты анализов отходящих газов при термообработке сырых брикетов и сжигании готовых брикетов представлены в табл. 5.5.

Таблица 5.5 – Состав отходящих газов при термообработке и сжигании брикетов из антрацитового штыба с новым комплексным связующим

Компонентный состав отходящих газов	Содержание отходящих газов, мг/м <sup>3</sup>			
	при термообработке сырых брикетов, содержащих связующее, %			при сжигании готовых брикетов, содержащих связующее, %
	6	8	10	8
Ангидрид сернистый, SO <sub>2</sub>	1,95	2,25	2,60	2,80
Оксиды азота, NO, NO <sub>2</sub>	не обн.	0,10	0,04	0,01
Оксид углерода, CO	не обн.	не обн.	не обн.	0,03
Сумма бензиновых углеводородов	9,94	14,84	2,80	10,50
Формальдегид, HCHO	0,014	0,037	0,400	не обн.

Фенол, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	0,019	0,100	0,380	0,013
Бензол, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,42	0,90	0,14	0,48
Толуол, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	0,24	1,60	0,20	0,40
Ксилол, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,10	0,06	0,02	0,08

В табл. 5.6 приведены предельно-допустимые концентрации (ПДК) для вредных веществ, представленных в табл. 5.5.

Таблица 5.6 – ПДК для веществ, обнаруженных при анализе газов, выделяющихся при термообработке и сжигании брикетов с новым комплексным связующим

Вещества отходящих газов	Для населенных мест, мг/м <sup>3</sup>		Для рабочей зоны, мг/м <sup>3</sup>
	ПДК <sub>м.р.</sub>	ПДК <sub>с.с.</sub>	ПДК <sub>р.з.</sub>
Ангидрид сернистый, SO <sub>2</sub>	0,5	0,05	10,0
Оксиды азота (в пересчете на NO <sub>2</sub> )	0,4	0,06	5,0
Оксид углерода, CO	5,0	3,0	20,0
Бензин (в пересчете на углерод)	5,0	15,0	300,0
Формальдегид, HCOH	0,035	0,003	0,5
Фенол, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	0,01	0,003	0,1
Бензол, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,5	0,1	5,0
Толуол, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	0,6	0,6	50,0
Ксилол, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,2	0,2	50,0

Как видно из табл. 5.5 и 5.6 концентрации веществ, выделяющихся при термообработке и сжигании брикетов, находятся на значительно более низком уровне, чем их ПДК в рабочей зоне.

ПДК, установленные для рабочей зоны, по санитарно-гигиеническим требованиям, как правило, значительно больше, чем ПДК для населенных мест. Это объясняется тем, что на предприятии люди проводят только часть суток. При одновременном присутствии в воздухе нескольких вредных веществ, что обычно имеет место, некоторые вещества обладают эффектом суммирующего

(однонаправленного действия). Для таких групп веществ суммарная концентрация определяется по формуле

$$C = \frac{C_1}{ПДК_1} + \frac{C_2}{ПДК_2} + \frac{C_3}{ПДК_3} + \dots + \frac{C_i}{ПДК_i}, \quad (5.1)$$

где  $C_1, C_2, C_3, \dots, C_i$  – концентрация вредных веществ в воздухе;

$ПДК_1, ПДК_2, ПДК_3, \dots, ПДК_i$  – предельно допустимые концентрации в атмосфере воздуха соответствующих вредных веществ.

Эффектом суммации применительно к данным табл. 5.5 обладают следующие вещества: формальдегид и фенол, диоксид азота и формальдегид, оксид углерода, диоксид азота и формальдегид, сернистый ангидрид и диоксид азота, сернистый ангидрид, оксид углерода, фенол и диоксид азота, сернистый ангидрид и фенол, ксилол, толуол и бензол.

Эффект суммирующего воздействия вредных веществ (определение суммарной концентрации групп веществ) в работе не рассматривался.

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

## **5.5 Экономический расчет себестоимости топливных брикетов на основе нового связующего**

### **5.5.1 Расчет себестоимости топливных брикетов из антрацитового штыба шахты «Обуховская» со связующим МЛС –рТП**

Расчет себестоимости 1 т топливных брикетов производился на основании данных, предоставленных шахтой «Обуховская».

#### **Затраты на исходные материалы**

1 т штыба (АШ) = 1500 руб

1 т ТЛС = 5000 руб

1 т модификатора = 3000 руб

1 т таллового пека (ТП) = 12000 руб

1 т скипидара (СК) = 18000 руб

Стоимость доставки связующих на шахту «Обуховская» ЖД цистернами 2002,74 руб/т (в цистерне 50 т).

### **Затраты на электроэнергию**

Собственная электростанция: 3 руб за 1 кВт/ч

Микроволновая печь потребляет: 4,2 кВт/ч

Брикетный пресс мощностью 20 т/ч потребляет: 15 кВт/ч

Смеситель шихты потребляет: 6 кВт/ч

Конвейерные ленты потребляют: 10 кВт/ч

Сушильные камеры: 15 кВт/ч

Разработанное гидрофобное комплексное связующее состоит из двух материалов; связующего МЛС и раствора таллового пека в скипидаре (рТП).

Состав МЛС: 90 % ТЛС + 10 % модификатора.

Раствор ТП: 40 % ТП + 60 % СК.

Состав комплексного связующего МЛС – рТП: 60 % МЛС + 40 % рТП.

### **Расчет стоимости одной тонны шихты из антрацитового штыба и связующего МЛС–рТП**

Стоимость 1 т МЛС (90% ТЛС + 10 % КМ):  $4500 + 300 = 4800$  руб.

Стоимость 1 т рТП (40 % ТП + 60 % СК):  $4800 + 10800 = 15600$  руб.

Стоимость 1 т МЛС – рТП (60 % МЛС + 40 % рТП):  $2880 + 6240 = 9120$  руб.

Стоимость 8 % связующего МЛС – рТП в расчете на 1 т шихты: 729,6 руб.

Стоимость 1 т шихты: 1500 руб (АШ) + 729,6 руб (МЛС – рТП) = 2229,6 руб.

### **Расчет затрат электроэнергии**

За 1 ч пресс при выпуске 20 т брикетов потребит 15 кВт/ч энергии на сумму 45 руб. Стоимость потребляемой прессом энергии при производстве 1 т брикетов составит 2 руб 25 коп.

За 1 ч смеситель при выпуске 20 т брикетов потребит 6 кВт/ч энергии на сумму 18 руб. Стоимость потребляемой энергии смесителем при производстве 1 т брикетов составит 90 коп.

За 1 ч конвейерные ленты при выпуске 20 т брикетов потребят 10 кВт/ч энергии на сумму 30 руб. Стоимость потребляемой энергии конвейерными лентами при производстве 1 т брикетов составит 1 руб 50 коп.

Сушильная камера, работающая на дымовых газах/электричестве потребляет энергию 15 кВт/ч. При работе сушильных камер на электричестве при производстве 20 т брикетов потребуется 2 сушилки с мощностями по 10 т/ч, которые потребят энергию на сумму 90 руб за 1 час. Стоимость потребляемой энергии сушильными камерами при производстве 1 т брикетов составит 4 руб 50 коп.

В случае работы сушильных камер на дымовых газах от котельной в течение около 5 холодных месяцев затраты на энергию отсутствуют.

В расчет стоимости 1 т брикетов в целях выведения максимального показателя будет приниматься сушильные камеры, работающие на электричестве.

Общие затраты брикетного цеха на обогатительной фабрике шахты «Обуховская» на электроэнергию при производстве 1 т брикетного топлива составят 9 руб 15 коп.

### **Расчет з/п рабочим, работающим в брикетном цехе**

Примем за среднюю з/п 17000 руб в месяц.

В состав брикетного цеха входят: водитель транспорта, поставляющего угольную мелочь в аккумулирующие бункера, а также связующее в соответствующие емкости; специалист, следящий за всей линией и исправляющий возникающие неполадки в цепочке брикетирования; рабочий, следящий за выходом готовой продукции; водитель, перевозящий готовую продукцию на склад. Всего в брикетном цехе работают 4 человека.

Руководящую ответственность возьмет на себя директор обогатительной фабрики шахты «Обуховская».

Общая сумма на з/п в мес:  $17000 \times 4 = 68000$  руб. В сутки:  $68000/30 = 2266$  руб.

В час:  $2266/24 = 94$  руб. С учетом производства 20 т брикетов в час:  $94/20 = 4,7$  руб (добавка к стоимости брикета).

### Расчет амортизации

Для расчета амортизации был взят линейный метод.

Исходные данные:

1. Цена приобретения единицы оборудования, Ц<sub>ОБ</sub>:

– Валковый пресс с дозатором: производительность 20 т/ч, стоимость 1000500 руб, кол-во 1 шт.

– Сушилка аэродинамическая: производительность 10 т/ч, стоимость 925500 руб, кол-во 2 шт.

–Смеситель принудительного действия: производительность 20 т/ч, стоимость 644500 руб, кол-во 1 шт.

–Конвейерная лента: стоимость 15000 руб, кол-во 4 шт.

Ц<sub>ОБ</sub> = 3556000 руб.

2. Транспортные расходы по доставке оборудования, Т<sub>р</sub> = 10300 руб

3. Затраты по установке оборудования, У = 3000 руб

4. Среднегодовые темпы роста производительности труда, П = 7 %.

5. Период эксплуатации, Т = 10 лет.

6. Ликвидационная стоимость оборудования, Ц<sub>л</sub> = 8000 р.

Норма амортизации – установленный размер амортизационных отчислений на полное восстановление основных производственных фондов вычисляется по формуле

$$H_a = \frac{C_{\text{пер}} - C_{\text{л}}}{C_{\text{пер}} \cdot T} \cdot 100\% \quad (5.1)$$

где  $C_{\text{пер}}$  – балансовая стоимость основных производственных фондов;  
 $C_{\text{л}}$  – ликвидационная стоимость основных производственных фондов;  
 $T$  – нормативный срок службы основных производственных фондов.

Годовая сумма амортизационных отчислений определяется по формуле

$$H_{\text{а.г}} = \frac{C_{\text{пер}} - C_{\text{л}}}{T} \quad (5.2)$$

Балансовая стоимость основных производственных фондов исчисляется как первоначальная стоимость приобретения, создания объекта, по которой он был занесен в балансовую ведомость, за вычетом накопленного износа.

Балансовая стоимость в первый год равна первоначальной стоимости основных производственных фондов.

Первоначальная стоимость основных производственных фондов определяется по формуле

$$C_{\text{пер}} = C_{\text{ОБ}} + T_p + Y, \quad (5.3)$$

где  $C_{\text{ОБ}}$  – цена приобретения единицы оборудования;

$T_p$  – транспортные расходы по доставке оборудования;

$Y$  – затраты по установке оборудования.

$$C_{\text{пер}} = 3556000 + 10300 + 3000 = 3569300 \text{ руб}$$

Имеем:

$$H_a (3569300 - 8000 / 3569300 \times 10) \times 100 \% = 9,98 \%$$

$$H_{\text{а.г.}} = (3569300 - 8000) / 10 = 356130 \text{ руб}$$

Амортизационные отчисления начисляются на сумму 3561300  
 (3569300 - 8000) руб.

## Расчет величины амортизационных отчислений линейным способом

Год	Балансовая стоимость на начало года	Расчет амортизационных отчислений	Начисленная амортизация	Балансовая стоимость на конец года
1-й	3569300	9,98% от 3561300	355417,74	3213882,26
2-й	3213882,26	9,98% от 3561300	355417,74	2858464,52
3-й	2858464,52	9,98% от 3561300	355417,74	2503046,78
4-й	2503046,78	9,98% от 3561300	355417,74	2147629,04
5-й	2147629,04	9,98% от 3561300	355417,74	1792211,3
6-й	1792211,3	9,98% от 3561300	355417,74	1436793,56
7-й	1436793,56	9,98% от 3561300	355417,74	1081375,82
8-й	1081375,82	9,98% от 3561300	355417,74	725958,08
9-й	725958,08	9,98% от 3561300	355417,74	370540,34
10-й	370540,34	9,98% от 3561300	355417,74	15122,6
Всего			3554177,4	

Балансовая стоимость основных производственных фондов на конец периода будет примерно равна ликвидационной стоимости оборудования  $C_{л} = 8000$  руб. Всего амортизационные отчисления составят 3554177,4 руб на 10 лет. На один год 355417,74 руб, на один месяц 29618 руб, на одни сутки 987,27 руб, на один час 41,14 руб. За час производится 20 т брикетов, следовательно, влияние амортизации делает добавку к себестоимости одной тонны брикетов в размере 2 руб.

**Расчет доставки компонентов связующего**

Необходимо доставить из Карелии все 4 компонента связующего. Вследствие того, что все компоненты (отходы производств) находятся в непосредственной близости друг от друга, то изготовление связующего

целесообразно производить непосредственно на самих производствах, которые согласны смешивать их самостоятельно (отходы накапливаются в большом количестве и их утилизация и сбыт составляют для производств серьезную проблему). Полученное жидкое комплексное связующее МЛС –рТП доставляется цистернами (которые имеются в наличии у самой шахты) на шахту «Обуховская» (г. Зверево) за 2002,47 руб. Погрузка и выгрузка производится представителями шахты и все входит в представленную стоимость.

Общая себестоимость 1 т брикетов:  $2229,6 + 9,15 + 4,7 + 2 + 2002,47 = 4247,92$  р.

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

Расчет показал, что полученные по разработанной технологии брикеты на основе комплексного связующего МЛС –рТП, дешевле сортового угля в 1,5 раза.

Конечная стоимость 1 т брикетов является условной и может быть уменьшена, так как цены на компоненты связующего являются договорными и могут быть снижены (скидки, расчеты на оптовые цены). Снижение себестоимости может наблюдаться и при оптимизации производства.

Прибыль от внедрения разработанной технологии брикетирования из антрацитового штыба на основе нового комплексного связующего МЛС –рТП в брикетном цехе с типовой мощностью 40000 т в год составит около 80 млн. руб.

### **5.5.2 Расчет себестоимости топливных брикетов из антрацитовой смеси штыб – шлам шахты «Обуховская» со связующим МЛС**

#### **Затраты на исходные материалы**

1 т штыба (АШ) = 1500 руб

1 т шлама (АШШ) = 0 руб

1 т ТЛС = 5000 руб

1 т модификатора = 3000 руб

Стоимость доставки компонентов связующего на шахту ЖД цистернами составляет 2002,74 руб/т (1 цистерна = 50 т).

### **Затраты на электроэнергию**

Собственная электростанция: 3 руб за 1 кВт/ч

Брикетный пресс мощностью 20 т/ч потребляет: 15 кВт/ч

Смеситель шихты потребляет: 6 кВт/ч

Конвейерные ленты потребляют: 10 кВт/ч

Сушильные камеры: 15 кВт/ч

Термическая обработка брикетов в сушильных камерах производится только в теплый период года, в зимний период термообработка производится отходящими газами от котельных шахты и поэтому затраченная электроэнергия принимается за 0 руб.

### **Расчет стоимости одной тонны угольной шихты со связующим МЛС**

Для расчета предложена угольная шихта, состоящая из 10 % АШ и 90 % АШШ и содержащая 5 % связующего.

Стоимость 1 т угольной смеси из 10 % штыба и 90 % шлама: 150 руб.

Стоимость 1 т МЛС (90% ТЛС + 10 % КМ):  $4500 + 300 = 4800$  руб.

Стоимость 5 % связующего МЛС в расчете на 1 т шихты: 240 руб.

Стоимость 1 т шихты: 150 руб (уголь) + 240 руб (связующее) = 390 руб.

### **Расчет затрат электроэнергии**

За 1 ч пресс при выпуске 20 т брикетов потребит 15 кВт/ч энергии на сумму 45 руб. Стоимость потребляемой прессом энергии при производстве 1 т брикетов составит 2 руб 25 коп.

За 1 ч смеситель при выпуске 20 т брикетов потребит 6 кВт/ч энергии на сумму 18 руб. Стоимость потребляемой энергии смесителем при производстве 1 т брикетов составит 90 коп.

За 1 ч конвейерные ленты при выпуске 20 т брикетов потребят 10 кВт/ч энергии на сумму 30 руб. Стоимость потребляемой энергии конвейерными лентами при производстве 1 т брикетов составит 1 руб 50 коп.

Сушильная камера, работающая на дымовых газах/электричестве потребляет энергию 15 кВт/ч. При работе сушильных камер на электричестве при производстве 20 т брикетов потребуется 2 сушилки с мощностями по 10 т/ч, которые потребят энергию на сумму 90 руб за 1 час. Стоимость потребляемой энергии сушильными камерами при производстве 1 т брикетов составит 4 руб 50 коп.

В случае работы сушильных камер на дымовых газах от котельной в течение около 5 холодных месяцев затраты на энергию отсутствуют.

В расчет стоимости 1 т брикетов в целях выведения максимального показателя будет приниматься сушильные камеры, работающие на электричестве.

Общие затраты брикетного цеха шахты «Обуховская» на электроэнергию при производстве 1 т брикетного топлива составят 9 руб 15 коп.

### **Расчет з/п рабочим, работающим в брикетном цехе**

Примем з/п среднюю 17000 руб в месяц.

В состав брикетного цеха входят: водитель транспорта, поставляющего угольную мелочь в аккумулярующие бункера, а также связующее в соответствующие емкости; специалист, следящий за всей линией и исправляющий возникающие неполадки в цепочке брикетирования; рабочий, следящий за выходом готовой продукции; водитель, перевозящий готовую продукцию на склад. Всего в брикетном цехе работают 4 человека.

Руководящую ответственность возьмет на себя директор обогатительной фабрики шахты «Обуховская».

Общая сумма на з/пвмес:  $17000 \times 4 = 68000$  руб. В сутки:  $68000/30 = 2266$  руб.

В час:  $2266/24 = 94$  руб. С учетом производства 20 т брикетов в час:  $94/20 = 4,7$  руб.(добавка к стоимости брикета).

### Расчет амортизации

Для расчета амортизации был взят линейный метод.

Исходные данные:

1. Цена приобретения единицы оборудования,  $C_{\text{ОБ}}$ :

– Валковый пресс с дозатором: производительность 20 т/ч, стоимость 1000500 руб, кол-во 1 шт.

– Сушилка аэродинамическая: производительность 10 т/ч, стоимость 925500 руб, кол-во 2 шт.

–Смеситель принудительного действия: производительность 20 т/ч, стоимость 644500 руб, кол-во 1 шт.

–Конвейерная лента: стоимость 15000 руб, кол-во 4 шт.

$C_{\text{ОБ}} = 3556000$  руб.

2. Транспортные расходы по доставке оборудования,  $T_p = 10300$  руб

3. Затраты по установке оборудования,  $У = 3000$  руб

4. Среднегодовые темпы роста производительности труда,  $\Pi = 7\%$ .

5. Период эксплуатации,  $T = 10$  лет.

6. Ликвидационная стоимость оборудования,  $C_{\text{л}} = 8000$  р.

Норма амортизации – установленный размер амортизационных отчислений на полное восстановление основных производственных фондов вычисляется по формуле

$$H_a = \frac{C_{\text{пер}} - C_{\text{л}}}{C_{\text{пер}} \cdot T} \cdot 100\% \quad (5.4)$$

где  $\Pi_{\text{пер}}$  – балансовая стоимость основных производственных фондов;  
 $\Pi_{\text{л}}$  – ликвидационная стоимость основных производственных фондов;  
 $T$  – нормативный срок службы основных производственных фондов.

Годовая сумма амортизационных отчислений определяется по формуле

$$H_{\text{а.г}} = \frac{\Pi_{\text{пер}} - \Pi_{\text{л}}}{T} \quad (5.5)$$

Балансовая стоимость основных производственных фондов исчисляется как первоначальная стоимость приобретения, создания объекта, по которой он был занесен в балансовую ведомость, за вычетом накопленного износа.

Балансовая стоимость в первый год равна первоначальной стоимости основных производственных фондов.

Первоначальная стоимость основных производственных фондов определяется по формуле

$$\Pi_{\text{пер}} = \Pi_{\text{ОБ}} + T_{\text{р}} + Y, \quad (5.6)$$

где  $\Pi_{\text{ОБ}}$  – цена приобретения единицы оборудования;

$T_{\text{р}}$  – транспортные расходы по доставке оборудования;

$Y$  – затраты по установке оборудования.

$$\Pi_{\text{пер}} = 3556000 + 10300 + 3000 = 3569300 \text{ руб}$$

Имеем:

$$H_{\text{а}} (3569300 - 8000 / 3569300 \times 10) \times 100 \% = 9,98 \%$$

$$H_{\text{а.г}} = (3569300 - 8000) / 10 = 356130 \text{ руб}$$

Амортизационные отчисления начисляются на сумму 3561300  
 (3569300 - 8000) руб.

Таблица 5.7. Расчет величины амортизационных отчислений линейным способом

Год	Балансовая стоимость на начало года	Расчет амортизационных отчислений	Начисленная амортизация	Балансовая стоимость на конец года
1-й	3569300	9,98% от 3561300	355417,74	3213882,26
2-й	3213882,26	9,98% от 3561300	355417,74	2858464,52
3-й	2858464,52	9,98% от 3561300	355417,74	2503046,78
4-й	2503046,78	9,98% от 3561300	355417,74	2147629,04
5-й	2147629,04	9,98% от 3561300	355417,74	1792211,3
6-й	1792211,3	9,98% от 3561300	355417,74	1436793,56
7-й	1436793,56	9,98% от 3561300	355417,74	1081375,82
8-й	1081375,82	9,98% от 3561300	355417,74	725958,08
9-й	725958,08	9,98% от 3561300	355417,74	370540,34
10-й	370540,34	9,98% от 3561300	355417,74	15122,6
Всего			3554177,4	

Балансовая стоимость основных производственных фондов на конец периода будет примерно равна ликвидационной стоимости оборудования  $C_{л} = 8000$  руб. Всего амортизационные отчисления составят 3554177,4 руб на 10 лет. На один год 355417,74 руб, на один месяц 29618 руб, на одни сутки 987,27 руб, на один час 41,14 руб. За час производится 20 т брикетов, следовательно, влияние амортизации делает добавку к себестоимости одной тонны брикетов в размере 2 руб.

#### Расчет доставки компонентов связующего

Необходимо доставить два компонента связующего. Вследствие того, что все компоненты (отходы производств) находятся в непосредственной близости друг от друга, то изготовление связующего целесообразно производить

непосредственно на самих производствах. Полученное жидкое связующее МЛС доставляется цистернами за 2002,47 руб. Погрузка и выгрузка производится представителями шахты и все входит в представленную стоимость.

Общая себестоимость 1 т брикетов:  $350 + 9,15 + 4,7 + 2 + 2002,47 = 2368,32$  руб.

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

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

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

### **Выводы по главе 5**

1. По данным химического анализа, брикеты из антрацитового штыба на основе разработанного комплексного связующего принадлежат к сравнительно малосернистому и среднеминерализованному топливу коммунально-бытового назначения. Брикеты характеризуются сравнительно небольшим выходом летучих и относятся к классу бездымного топлива.

2. Проведены исследования теплотехнических параметров брикетов с новым связующим материалом и показано, что для эффективного использования на отечественном рынке бездымных брикетов из антрацитового штыба необходимы новые типы бытовых печей, дающих возможность развития процесса горения при температуре порядка 1000 °С.

3. В результате проведенной экспертной оценки потребительских свойств установлено, что изготовленные термообработанные брикетов с новым связующим материалом из отходов ЦБК по показателям механической прочности и атмосферо-водоустойчивости значительно превышают требования

стандартов на бытовое брикетное топливо, предъявляемые на отечественном и зарубежном рынках.

4. Проведена экологическая оценка разработанной технологии брикетирования антрацитовых штыбов с новым связующим материалом. Показано, что концентрация вредных веществ, выделяющихся при термообработке и сжигании брикетов значительно ниже уровня их ПДК в рабочей зоне.

5. Экономический расчет показал, что топливные брикеты, полученные по разработанной технологии брикетирования из антрацитовых штыбов и комплексного связующего МЛС –рТП, дешевле сортового угля марки антрацит орех в 1,5 раза. Брикет, изготовленный специально для котельной обогатительной фабрики, полученные из смеси штыб – шлам на основе связующего МЛС, дешевле сортового угля в 3 раза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

2. Обоснована методика получения нового гидрофобного комплексного полимерного связующего, которая заключается в следующем. Комплексный модификатор получается смешиванием пяти компонентов в соотношении КО 1 – 40 %, КО 2 – 20 %, КО 3 – 10 %, КО 4 – 8 %, КО 5 – 22 %. Модифицированные технические лигносульфонаты синтезируются в процессе смешивания лигносульфонатов и комплексного модификатора в соотношении 7:1, без подогрева в течение 10 мин. Гидрофобный компонент получается в результате перемешивания таллового пека в течение 20 мин. без нагрева в органическом растворителе. В качестве растворителей используются скипидар (45 % мас.) или уайт-спирит (50 % мас.). Комплексное связующее МЛС-рТПП производится в процессе смешивания полученных растворов МЛС и таллового

пека в соотношении 60:40 % без подогрева в течение 15 мин до образования однородной гомогенной смеси.

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

4. Разработано принципиально новое малотоксичное гидрофобное комплексное связующее на основе модифицированных ТЛС (связующего МЛС) и раствора таллового пека в органическом растворителе (рТП), представляющее собой сложное мицеллярное образование с гидрофильными функциональными группами МЛС внутри мицеллы и гидрофобными функциональными группами таллового пека снаружи сложной молекулы, на основе которого разработана технология производства бездымных гидрофобных брикетов из антрацитовых штыбов.

Получены зависимости влияния температуры на потерю массы модификатора и связующего МЛС, а также зависимости вязкости и плотности раствора таллового пека от его концентрации в органических растворителях. Разработана технологическая схема производства гидрофобного комплексного связующего МЛС-рТП, позволяющая приготовить качественное связующее для изготовления угольных брикетов.

5. Установлены оптимальные технологические режимы производства бездымных угольных брикетов на основе комплексного связующего МЛС – рТП. Показано, что наибольшую прочность брикеты приобретают при температуре 220 °С в течение 120 мин. Установлено, что давление 30 МПа

может служить ориентиром для отработки оптимальных режимов прессования в производственных условиях. В зависимости от удельного давления прессования оптимальное количество связующего в угольной шихте может быть от 8 до 10 %.

6. Разработанная принципиальная технологическая схема производства бездымных брикетов из антрацитовых штыбов на основе нового гидрофобного малотоксичного комплексного связующего в отличие от известной технологии брикетирования с нефтебитумным связующим, которая предусматривает нагрев угля до 80–90 °С и связующего до 180–200 °С, имеет следующие преимущества:

- не требуется предварительная тепловая обработка связующего и антрацитового штыба;
- исключаются технологические операции пропаривания и нагрева шихты в малаксере;
- брикетирование шихты осуществляется без подогрева.
- связующее недефицитное, дешевое и малотоксичное

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

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

уменьшает капиталовложения при проектировании и строительстве углебрикетной фабрики.

9. Проведена экологическая оценка разработанной технологии брикетирования антрацитовых штыбов с новым связующим материалом.

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

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

11. Проведен экономический расчет разработанных технологий брикетирования антрацитовых штыбов и шламов в сравнении с сортовым углем марки антрацит орех. Прибыль от внедрения в брикетном цехе с типовой мощностью 40 000 т в год составит более 150 млн. т.:

– для технологии брикетирования из антрацитового штыба на основе комплексного связующего МЛС –рТП около 80 млн. руб;

– для технологии брикетирования из смеси штыб – шлам на основе связующего МЛС более 150 млн. руб.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Крохин, В.Н. Брикетирование углей [Текст] / В.Н. Крохин. – М.: Недра, 1974. – 216 с.
2. Елишевич, А.Т. Брикетирование полезных ископаемых [Текст] / А.Т. Елишевич. – М.: Недра, 1989. – 300 с.
3. Китаева, Д.А. Физико-механические основы улучшения брикетируемости плотных бурых и каменных углей без связующих веществ [Текст] / Д.А. Китаева, Н.М. Ташиев // Вестник КРСУ. – 2013. – Т. 13. – № 7. – С. 27–31.
4. Кучер, Н.А. Пути утилизации горючих отходов угольной промышленности / Н.А. Кучер, Т.В. Шевченко // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2013. – № 2. – С. 109-112.
5. Кусков, В.Б. Влияние технологии изготовления угольных брикетов на их свойства [Текст] / В.Б. Кусков, Л.А. Ленев // Записки горного института. – 2007. – Т. 169. – С. 147–149.
6. Деби, Н.К. Нефтехимическая технология [Текст] / Н.К. Деби. – М.: Гостоптехиздат. – 1963. – 532 с.
7. Таразанов, И.Г. Итоги работы угольной промышленности России за январь-март 2014 года [Текст] / И.Г. Таразанов // Уголь. – 2014. – № 6. – С. 37–51.
8. Череповский, В.Ф. (ред.) Угольная база России. Т. 1. Угольные бассейны и месторождения европейской части России (Северный Кавказ. Восточный Донбасс. Подмосковный. Камский и Печорский бассейны. Урал) [Текст] / В.Ф. Череповский. – М.: Геоинформмарк, 2000. – 474 с.
9. Хафизов, И.В. «Якутуголь»: этапы большого пути [Текст] / И.В. Хафизов // Уголь. – 2014. – № 8. – С. 60–62.

10. Попов, М.В. Уголь – основной альтернативный источник энергии [Текст] / М.В. Попов, Е.М. Попов // Южно-Российское отделение горных наук, Научно-производственный вестник. – 2009. – С. 173–175.
11. Байков, Н.М. Прогноз развития отраслей ТЭК в мире и по основным регионам до 2030 г [Текст] / Н.М. Байков, Р.Н. Гринкевич. – М.: ИМЭМО РАН, 2009. – 82 с.
12. Заседание Правительства Российской Федерации о долгосрочной программе развития угольной промышленности России на период до 2030 года [Текст] // Уголь. – 2014. – № 5 – С. 6–10.
13. Бутов, В.В. Шахта «Обуховская» – история и путь в завтра [Текст] / В.В. Бутов // Исторический очерк, перспективы, технические характеристики добываемого антрацита ОАО "Шахтоуправление Обуховская". – 2013. – 30 с.
14. Евстифеев, Е.Н. Разработка нового связующего для производства бездымных брикетов из антрацитовых штыбов [Текст] / Е.Н. Евстифеев, А.С. Кужаров Е.М. Попов // Уголь. – 2014. – № 4. – С. 68–70.
15. Елишевич, А.Т. Брикетирование угля со связующими [Текст] / А.Т. Елишевич. – М.: Недра, 1972. – 160 с.
16. Елишевич, А.Т. Исследование адгезии между углем и связующим [Текст] / А.Т. Елишевич // Химия твердого топлива. – 1973. – № 14. – С. 36–41.
17. Елишевич, А.Т. Исследование граничной зоны уголь-связующее при брикетировании методом электронной микроскопии [Текст] / А.Т. Елишевич // Химия твердого топлива. – 1974. – № 2. – С. 133–137.
18. Елишевич, А.Т. Исследование межфазной зоны уголь-связующее при брикетировании методом ИК-спектроскопии [Текст] / А.Т. Елишевич, В.И. Рыбаченко, Б.И. Перекрестов и др. // Химия твердого топлива. – 1974. – № 4. – С. 94–99.

19. Елишевич, А.Т. Исследование межфазной зоны уголь-связующее при брикетировании методом ИК-спектроскопии [Текст] / А.Т. Елишевич [и др.] // Химия твердого топлива. – 1974. – № 5. – С. 98–104.

20. Пат. 2181752 Российская Федерация, МПК C10L5/10, C10L5/14. Топливный брикет и способы получения брикетов (варианты) [Текст] / В.Г. Лурий; опубл. 27.04.2002, Бюл. № .

21. Пат. 2078120 Российская Федерация, МПК C10L5/00. Топливный брикет и способ его получения [Текст] / В.Г. Лурий; опубл. 27.04.1997, Бюл. №

22. Пат. 2149889 Российская Федерация, МПК 7C 10L5/16 А. Владоустойчивый топливный брикет и способы его получения [Текст] / М.А. Айрапетьян, Н.И. Буравчук, О.В. Гурьянова; опубл. 27.05.2000, Бюл. № .

23. Пат. 2149890 Российская Федерация, МПК 7C 10L 5/20 А, 7C 10L 5/44 В. Способ получения топливных брикетов [Текст] / Ю.О. Касьянов, Е.Б. Стысина, А.Г. Дюканов; опубл. 27.05.2000, Бюл. № .

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

25. Старвойт, А.Г. Об оценке возможности каменноугольного пека смачивать твердый углеродистый наполнитель [Текст] / А.Г. Старвойт [и др.] // Кокс и химия. – 2004. – с. 15.

26. Пат. 2130047 Российская Федерация, МПК 6C 10L 5/02 А, 6C 10L 5/44 В, 6C 10L 5/12 В, 6C 10L 5/14 В. Топливный брикет и способ его получения [Текст] / Л.В. Лурий; опубл. 10.05.1999, Бюл. № .

27. Пат. 2005770 Российская Федерация, МПК 5C 10L 5/16 А. Способ получения топливных брикетов [Текст] / А.В. Баулин, В.Н. Каракуц, Э.Г. Теляшев; опубл. 15.01.1994, Бюл. № .

28. Пат. 2318866 Российская Федерация, МПК C 10 L 5 20, C 10 F 7 06. Способ получения топливного брикета [Текст] / В.И. Суворов, Н.Л. Соловьев, К.Л. Шахматов; опубл. 10.03.2008, Бюл. № .

29. Пат. 2024593 Российская Федерация, МПК 5С 10L 5/16 А. Состав для получения брикетированного топлива [Текст] / А.А. Меликян; опубл. 15.12.1994, Бюл. № .

30. Пат. 2205204 Российская Федерация, МПК 7С 10L 5/02 А. Топливный брикет [Текст] / Н.И. Буравчук, О.В. Гурьянова, Е.П. Огороков; опубл. 27.05.2003, Бюл. № .

31. Пат. 2129142 Российская Федерация, МПК 6С 10L 9/10 А, 6С 10L 5/14 В, 6С 10L 5/44 В. Способ получения топлива из лигнина [Текст] / В.И. Нижегородцев, С.В. Нижегородцева, Т.В. Нижегородцева; опубл. 20.04.1999, Бюл. № .

32. Пат. 2203928 Российская Федерация, МПК 7С 10L 5/02 А, 7С 10L 5/28 В. Способ получения термостойких брикетов [Текст] / П.И. Шампурин, М.Ю [и др.]; опубл. 10.05.2003, Бюл. № .

33. Пат. 2246530 Российская Федерация, МПК 7С 10L 5/02 А, 7С 10L 5/06 В. Углеродсодержащие формовки и способ их изготовления [Текст] / В.Г. Лурий; опубл. 20.02.2005, Бюл. № .

34. Пат. 2119530 Российская Федерация, МПК 6С 10L 5/16 А, 6С 10L 5/20 В, 6С 10L 5/22 В. Способ получения топливных брикетов (Варианты) [Текст] / В.Г. Лурий; опубл. 27.09.1998, Бюл. № .

35. Пат. 2068442 Российская Федерация, МПК 6С 10L 5/14 А, 6С 10L 5/36 В, 6С 10L 11/06 В. Топливный брикет и способ его получения [Текст] / В.Г. Лурий; опубл. 27.10.1996, Бюл. № .

36. Малолетнев, А.С. Получение гранулированного бытового топлива из мелких классов углей Подмосковского и Канско-Ачинского бассейнов [Текст] / А.С. Малолетнев, О.А. Мазнева, К.И. Наумов // Химия твердого топлива. – 2012. – № 2. С 47–54.

37. Наумов, К.И. Перспективные процессы получения окускованного топлива из мелких классов углей [Текст] / А.С. Малолетнев, О.А. Мазнева // Химия твердого топлива. – 2013. № 1. С 48–56.

38. Пат. 2292382 Российская Федерация, МПК С 10 L 5 12, С 10 L 5 22. Топливный брикет и способ его получения [Текст] / Л.Т. Салехов и др.; опубл. 27.01.2007, Бюл. № .

39. Динельт, В.М. Получение топлива и специальных видов кокса на основе окомкования отходов углей и углеродистых материалов [Текст] / В.М. Динельт, В.И. Ливенец, В.М. Страхов // Кокс и химия. – 2003. – № 12. – С. 40–43.

40. Тайц, Е.М. Получение окускованного бездымного топлива и кокса [Текст] / Е.М. Тайц, Б.М. Равич, И.А. Андреева И.А.– М.: Недра, 1970. – 120 с.

41. Динельт, В.М. Малооперационная технология получения брикетов из тонкодисперсных углеродистых материалов и отходов [Текст] / В.М. Динельт [и др.] // Известия вузов. Черная металлургия. – 2007. – № 7. – С. 61–63.

42. Пат. 2066342 Российская Федерация, МПК 6С 10L 5/16 А. Способ получения угольных брикетов [Текст] / Т.М. Слета [и др.]; опубл. 10.09.1996, Бюл. № .

43. ГОСТ 1038-75. Пек каменноугольный [Текст] – Введ. 1975-14-05. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 5 с.

44. Привалов, В.Е. Каменноугольный пек [Текст] / В.Е. Привалов, М.А. Степаненко. – М.: Металлургия, 1972. – 208 с.

45. Елишевич, А.Т. Новые научные разработки в области брикетирования каменных углей и антрацитов [Текст] / А.Т. Елишевич // Химия твердого топлива. – 1985. – № 4. – С. 129–132.

46. Добрянский, А.Ф. Геохимия нефти [Текст] / А.Ф. Добрянский. – М.: Гостоптехиздат, 1948. – 476 с.

47. Сергеенко, С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти [Текст] / С.Р. Сергеенко. – М.: Химия, 1964. – 545 с.

48. Зайдуллин, И.М. Состав тяжелых нефтей и структурные характеристики компонентов как факторы, влияющие на устойчивость нефтей к

осаждению асфальтенов [Текст] / И.М. Зайдуллин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 10. – С. 152–154.

49. Рогачева, О.В. Некоторые факторы, определяющие фазовое состояние асфальтенов в нефтяных дисперсных системах [Текст] / О.В. Рогачева [и др.] // Коллоидный журнал. – 1984. – Т. XLVI. – № 4. – С. 803–806.

50. Рябов, В.Г. Повышение качественных характеристик нефтяных окисленных дорожных битумов [Текст] / В.Г. Рябов [и др.] // Проблемы и перспективы развития химической технологии на Западном Урале: сб. науч. трудов. – Пермь, 2001. – С. 178–182.

51. Брикетирование углей и углеродистых материалов [Текст] – М.: Недра, 1973. – 156 с.

52. Ремесников, И.Д. Брикетирование угля [Текст] / И.Д. Ремесников. – М.: Углетехиздат, 1957. – 240 с.

53. Липович, В.Г. Химия и переработка угля [Текст] / В.Г. Липович. – М.: Химия, 1988. – 336 с.

54. Курманкулов, Ш.Ж. Улучшение брикетирующей способности бурых углей Киргизии со связующими [Текст] / Ш.Ж. Курманкулов, А.Т. Елишевич // Химия твердого топлива. – 1986. – № 3. – С. 107–109.

55. Хабаров, Ю.Г. Изменение комплексообразующих свойств лигносульфонатов путем нитрозирования [Текст] / Ю.Г. Хабаров, Н.Н. Кошурина // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2001. – № 5–6, С. 134–138.

56. Пат. 2929700 США, МПК С 07 G 1/00, С 07 F 15/02. Composition and method of plants [Текст] / J.P. Bennett (США; Lafayette, Calif.) № 532375; опубл. 22.03.60, Бюл. №

57. Попова, В.Л. Новые связующие материалы на основе технических лигносульфонатов [Текст] / В.Л. Попова, Т.Т. Шитова, Г.А. Макарова //

Использование древесного сырья: Тез.докл. 1-й Всесоюз. конф. – 1984. – С. 64–66.

58. Сергеев, В.Н. Лигносульфонаты как пластификаторы цемента [Текст] / В.Н. Сергеев [и др.] // Химия древесины. 1979. – № 3. – С. 3–12.

59. Пат. 2220119 Российская Федерация, МПК 7С 04В 28/00 А. Суперпластифицирующая добавка [Текст] / В.И. Бабушкин [и др.]; опубл. 15.08.2003, Бюл. № .

60. Пат. 2372302 Российская Федерация, МПК С 04 В 7 153. Вяжущее [Текст] / М.С. Гаркави, И.В. Шардунова, Е.В. Колодежная; опубл. 10.11.2009, Бюл. № .

61. Пат. 2370465 Российская Федерация, МПК С 04 В 7 153. Шлакощелочное вяжущее «Гнаунд-М» и способ его получения [Текст] / И.И. Романенко, В.И. Калашников, Г.И. Шаронов; опубл. 20.10.2009, Бюл. № .

62. Боголицын, К.Г. Модификация лигносульфонатов и оценка возможности их комплексообразования с хитозаном [Текст] / К.Г. Боголицын [и др.] // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2012. – № 1. – С. 80–87.

63. Берлин, А.А. Химическое модифицирование лигнина путем привитой полимеризации виниловых мономеров (обзор) [Текст] / А.А. Берлин // Химия древесины. – 1982. – № 1. – С. 3–24.

64. Парамчук, И.А. Кооперативные взаимодействия в системе лигносульфонат–хитозан [Текст] / И.А. Паламарчук [и др.] // Химия растительного сырья. – 2008. – № 4. – С. 29–34.

65. Розенберг, Л.В. Привитые сополимеры на основе лигносульфоната [Текст] / Л.В. Розенберг, А.А. Берлин, Р.В. Визгерт // Гидролизная и лесохимическая промышленность. – 1972. – № 5. – С. 16-17.

66. Пат. 2248948 Российская Федерация, МПК 7С 04В 24/18 А, 7С 04В 24/40 В. Гидрофобизированные лигносульфонаты [Текст]/ А.И. Вовк [и др.]; опубл. 10.08.2003, Бюл. № .

67. Тайц, Е.М. Кокс и железокс на основе брикетирования [Текст] / Е.М. Тайц, Б.М. Равич, И.А. Андреева. – М.: Metallurgia, 1965. – 172 с.

68. Пат. 4618347 США, МКИ С 10 Z 5/10. Топливные брикеты [Текст] Опубл. 21.10.86, Бюл. №

69. Заявка 8404534 РСТ С 10 25/10. Топливные брикеты и их получение [Текст] Опубл. 22.11.84.

70. Редимбер, П.А. Физико-химическая механика новая область науки [Текст] / П.А. Редимбер. – М. «Знание». –1958. – 63 с.

71. Каргин, В.А. Изучение смачиваемости твердой поверхности полимерами [Текст] / В.А. Каргин, М.Б. Константинопольский, З.Я. Берестнева // Высокомолекулярные соединения. – 1959. – № 7. – С. 1412–1417.

72. Елишевич, А.Т. Исследование нефтяных битумов Украины как связующих при брикетировании каменного угля[Текст] // Дисс. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук. ДГИ. – 1958. – 150 с.

73. Пиментел, Дж. Водородная связь [Текст] / Дж.Пиментел, О. Мак-Креллан– М.: «Мир». – 1964. – 462 с.

74. Рыбьев, И.А. Опыт построения структурной теории прочности и деформационной устойчивости асфальтобетона[Текст] / И.А. Рыбьев// Труды МАДИ. – 1958. –Вып. 23. – С. 26–29.

75. ГОСТ 21289-75. Брикеты угольные. Методы определения механической прочности [Текст] – Введ. 1975-28-11. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 6 с.

76. ГОСТ 21290-75. Брикеты угольные. Метод определения водопоглощения[Текст] – Введ. 1975-28-11. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 7 с.

77. Paddy Manning Fading to White: millions for coal technology that goes nowhere // Crikey, October 30. – 2014.

78. Пат. 2157952 Российская Федерация, МПК C10L5/00. Способ изготовления топливных брикетов и устройство для его осуществления [Текст]/ В.Е. Борзяк [и др.]; опубл. 20.10.2000, Бюл. № .

79. Пат. 2227803 Российская Федерация, МПК C10L5/00. Способ получения топливных брикетов [Текст]/ Ю.В. Шувалов [и др.]; опубл. 27.04.2004, Бюл. № .

80. Пат. 2057164 Российская Федерация, МПК C10L5/00. Способ получения топливных брикетов [Текст] / В.В. Пушканов [и др.]; опубл. 27.03.1996, Бюл. №

81. Пат. 2078794 Российская Федерация, МПК C10L5/00. Способ получения угольных брикетов [Текст] / С.С. Будаев, Ю.А. Нифонтов; опубл. 10.05.1997, Бюл. № .

82. Пат. 2181752 Российская Федерация, МПК C10L5/10, C10L5/14. Топливный брикет и способы получения брикетов (варианты) [Текст] / В.Г. Лурий; опубл. 27.04.2002, Бюл. № .

83. Пат. 2078120 Российская Федерация, МПК C10L5/00. Топливный брикет и способ его получения [Текст] / В.Г. Лурий; опубл. 27.04.1997, Бюл. №

84. Полянский, Л.И. Математическая модель прочности брикетов в зависимости от крупности и влажности материала [Текст] / Л.И. Полянский, А.П. Пузанов, В.А. Кобелев // Новые огнеупоры. – 2007. – № 4. – С. 44–50.

85. Машьяков, А.К. Влияние влажности шихты и содержания в ней связующего на прочностные характеристики брикетов [Текст] / А.К. Машьяков [и др.] // Цветные металлы. – 2007. – № 8. – С. 34–38.

86. Петринчик, В.А. Проблемы использования топливных брикетов в коммунальной теплоэнергетике малых населенных пунктов [Текст] / В.А. Петринчик, А.С. Царев // Известия высших учебных заведений. – 2014. – № 3. – С. 139–144.

87. Пат. 2019554 Российская Федерация, МПК 5С 10F 7/06 А. Способ получения торфоугольных брикетов [Текст] / А.А. Терентьев [и др.]; опубл. 15.09.1994, Бюл. № .

88. Пат. 2114890 Российская Федерация, МПК 6С 10F 7/00 А, 6С 10F 7/06 В. Способ получения брикетов из полидисперсных материалов и завод для получения брикетов из полидисперсных материалов [Текст] / А.Л. Хохлов; опубл. 10.07.1998, Бюл. № .

89. Пат. 83503 Российская Федерация, МПК С 10 L 5 00. Топливный брикет [Текст] / С.И. Тишаков; опубл. 10.06.2009, Бюл. № .

90. Рассказова, А.В. Технологические и экологические аспекты производства угольных брикетов [Текст] / А.В.Рассказова, Т.Н. Александрова // Горный информационно-аналитический бюллетень (Научно-технический журнал). – 2013. – № 4. – С. 209–215.

91. Москаленко, Т.В. Термообработка торфяных брикетов [Текст] / Т.В. Москаленко, В.А. Михеев // Известия высших учебных заведений. – 2014. – № 2. – С. 122–127.

92. Пат. 2130048 Российская Федерация, МПК 6С 10L 5/44 А, 6С 10L 5/14 В, 6С 10L 5/42 В. Способ повышения теплоотдачи топливных брикетов [Текст] / Б.Н. Лукьянец, В.П. Захаров, А.Б. Обливанцев; опубл. 10.05.1999, Бюл. №

93. Пат. 2325433 Российская Федерация, МПК С 10 L 5 12. Способ брикетирования мелких классов кокса [Текст] / В.А. Марченко [и др.]; опубл. 27.05.2008, Бюл. №

94. Пат. 2437921 Российская Федерация, МПК С 10 L 5 02, С 10 L 5 04, С 10 L 5 00. Способ получения брикетов из углеродосодержащих материалов [Текст] / О.А. Гогенко [и др.]; опубл. 27.12.2011, Бюл. №

95. Таразанов, И.Г. Итоги работы угольной промышленности России за январь-сентябрь 2014 года [Текст] / И.Г. Таразанов // Уголь. – 2014 – № 12. – 58 с.

96. Евстифеев, Е.Н. Исследование потребительских свойств брикетов из антрацитовых штыбов и нового комплексного связующего / Е.Н.

Евстифеев, Е.М. Попов // Международный журнал экспериментального образования. – 2014. – № 8. – С. 116–118.

97. Пелевин, Ю.А. Интенсификация процесса варки сульфитной и бисульфитной целлюлозы [Текст] / Ю.А. Пелевин, Ю.Г. Бутко – М.: Лесн. пром-сть. – 1985. – 80 с.

98. Rehm H.Y. Wittman H. Zeitschrift. Lebensmittel. Untersuchungen und Forschungen. – 1962. V. 118. – S. 413 – 419.

99. Dlesek J. Grundeigenschaften der Quarzandefir Formsand-mischungen mit organischen Bindemitteln. – «41 cong. int. fonder., 1974, Liege». – 18. – S. 195.

100. Forrs K. Teckn forum. – 1966. – № 19. PP. 557 – 560.

101. Сапотницкий, С.А. Использование сульфитных шелоков [Текст] / С.А. Сапотницкий. – М.: Лесн. пром-сть. – 1981. – 224 с.

102. Воютский, С.С. Курс коллоидной химии [Текст] / С.С. Воютский. – М.: Химия. – 1964. – 574 с.

103. Злобинский, Б.А. Производство стержней в нагреваемой оснастке [Текст] / Б.А. Злобинский [и др.] – Киев: Техника, 1968. – 48 с.

104. Холькин, Ю.И. Хроматография в химии древесины [Текст] / Ю.И. Холькин. – 2-е изд. – М.: Лесн. пром-сть. – 1976. – 287 с.

105. Gupta P.R. McCarthy Y.L. Macromolecules. – 1968. – № 6. – P. 495–497.

106. Никитин, В.М. Химия древесины и целлюлозы [Текст] / В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев. – М.: Лесн. пром-сть, 1978. – 368 с.

107. Попова, В.Л. Улучшение качества технических лигносульфонатов [Текст] / В.Л. Попова [и др.] // Совершенствование технологии производства технических лигносульфонатов: тез. докл. науч.-техн. конф. – Пермь: Перм. филиал ВНИИБ ВНПОбумпром, 1981. – С. 24–26.

108. Риганов, В.П. Гидролизная и лесохимическая промышленность [Текст] / В.П. Риганов. – М.: Лесн. пром-сть, 1965. – 173 с.

109. Евстифеев, Е.Н. Гидрофобное связующее на основе малотоксичных технических лигносульфонатов для брикетирования антрацитовых штыбов [Текст] / Е.Н. Евстифеев, Е.М. Попов // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 12. – Ч. 4. – С. 696–700.

110. Исмагилов, Р.М. Пути квалифицированного использования таллового пека [Текст] / Р.М. Исмагилов, А.Б. Радбиль, Б.А. Радбиль // *Химия растительного сырья*. – 2004. – № 2. С. 73–76.

111. Сухомлинов, Д.В. Получение каменноугольных брикетов с низкой температурой воспламенения [Текст] / Д.В. Сухомлинов, В.Б. Кусков, Я.В. Кускова // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. Отдельные статьи (специальный выпуск). – 2013. – № 5. – 20 с. – М.: Издательство «Горная книга».

112. ГОСТ Р 52911-08. Топливо твердое минеральное. Методы определения общей влаги [Текст] – Введ. 2008-26-03. – М.: Стандартинформ, 2008. – 12 с.

113. ГОСТ 11022-95 Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности [Текст] – Введ. 1997.01.01. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 9 с.

114. 107. ГОСТ 8606-93 Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка [Текст] – Введ. 1995.01.01. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 10 с.

115. ГОСТ 6382-01 Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ [Текст] – Введ. 2003.01.01. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 6 с.

116. ГОСТ 147-95 Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания [Текст] – Введ. 1997.01.01. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 19 с.

117. ГОСТ 981- 82 Аппараты бытовые, работающие на твердом топливе [Текст] – Введ. 1984.01.01. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 24 с.

118. ГОСТ 14920-79 Газ сухой. Метод определения компонентного состава [Текст] – Введ. 1980.07.01. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 15 с.

119. Королев, Д.В. Определение физико-химических свойств компонентов и смесей дериватографическим методом: метод.указ. к лаб. работе / Д.В. Королев К.А. Суворов [Текст]. – Санкт-Петербург, 2003. – 32 с.

120. Нагонов, Ю.С. Способы исследования поверхности атомно-силовой и электронной микроскопии: учебное пособие [Текст] / Ю.С. Нагонов, И.С. Ясников, М.Н. Тюрков. Тольятти, 2012. – 57 с.

121. Вилков, Л.В. Физические методы исследования в химии [Текст] / Л.В. Вилков, Ю.А. Пентин – М.: Мир. – 2006. – 683 с.

122. Соколов, О.М. Выбор условий фракционирования лигносульфонатов на сефадексе и определение их молекулярной массы на ультрацентрифуге [Текст] / О.М. Соколов, Б.Д. Богомолов, В.Л. Попова // Химия древесины. – 1977. – № 5. – С. 64–67.

123. Соколов, О.М. Расчет на ЭВМ «Минск-32» молекулярных масс и молекулярно-массовых распределений по данным гельхроматографии: метод.указ. по выпол. лаб. работ [Текст] / О.М. Соколов, А.В. Фесенко. – Архангельск, 1979. – 32 с.

124. Васин, Ю.П. Химическая активация связующего для ускорения сушки стержней [Текст] / Ю.П. Васин [и др.] // Литейное производство. – 1976. – № 23. – С. 23 – 24.

125. Водеников, Ю.А. Улучшение физико-механических свойств стержневой смеси на основе сульфитно-спиртовой барды [Текст]/ Ю.А. Водеников, Р.И. Перфильев // Сб.: Технологические свойства формовочных смесей. – М.: Химия, 1974. – 178 с.

126. ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности [Текст]– Введ. 1977.01.01. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 3 с.

127. ГОСТ 3134-78 Уайт-спирит [Текст] – Введ. 1979.01.01. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 5 с.

128. ГОСТ 1571-82 Скипидар живичный [Текст] – Введ. 1981.01.01. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 3 с.

129. Попов, Е.М. Микроволновая сушка полезных ископаемых [Текст] / Е.М. Попов // Безопасность труда в промышленности. – 2015. – № 4. – 3 с.

130. Попов, Е.М. Поточный способ микроволновой сушки полезных ископаемых [Текст] / Е.М. Попов // Безопасность труда в промышленности. 2015. – № 8. – 3 с.

131. Бурдуков, А.П. Сжигание отходов углепереработки в котле кипящего слоя [Текст] / А.П. Бурдуков, С.В. Матузов // Уголь. – 2012. – № 12. – С. 69-71.

132. Евстифеев, Е.Н. Переработка антрацитовых шламов и штыбов в топливные брикеты [Текст] / Е.Н. Евстифеев, Е.М. Попов, Г.И. Рассохин // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 10. – С. 118-120.

## Приложение А



Участок технического контроля  
ОАО "Шахтоуправление "Обуховская"  
:346311, г.Зверево, Ростовской области, ул. Рижская, д.13

## ПРОТОКОЛ ОТБОРА ПРОБ И ИСПЫТАНИЙ

(СЕРТИФИКАТ)

От 19.11. 2013 года

ВИД ТОПЛИВА (образцов) марка брикет цилиндрической формы угольный из АШ  
ДАТА ДОСТАВКИ 19 ноября 2013 года  
ОТБОР ПРОБ: 1 (один) образец  
ИСПЫТАНИЯ: Проба испытана в аттестованной лаборатории ( Свидетельство № Р 038  
" Об оценке состояния измерений в лаборатории" от 17 июля 2012 г.)  
в соответствии с требованиями НД, приведенных в таблице.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

Наименование показателей, единицы измерений	НД на методику испытаний	Результаты испытаний
Общая влага рабочего топлива, %	ГОСТ 11014-2001	3,4
Зольность сухого топлива, %	ГОСТ 11022-95	16,5
Выход летучих веществ сухого беззольного топлива, %	ГОСТ 6382-2001	6,4
Массовая доля общей серы, %	ГОСТ 8606-93	0,91
Высшая теплота сгорания, ккал/кг	ГОСТ 147-95	7900
Низшая теплота сгорания рабочего топлива, ккал/кг	ГОСТ 147-95	6183

## Испытание на водопоглощение брикета

Брикет был испытан на водопоглощение по ГОСТ 21290-75 "Брикеты угольные. Метод определения водопоглощения". Испытываемый образец весом в  $m = 0,095$  кг был помещён в сосуд с водой. По истечению 24 часов образец был повторно взвешен  $m_1 = 0,0965$  гр.

$$\text{Водопоглощение } W_p = \frac{m_1 - m}{m}$$

$$W_p = \frac{0,0965 - 0,095}{0,095} = 1,6\%$$

Средний нормативный параметр по водопоглощению для брикетов - от 1,5 до 2,5 %.  
Испытуемый брикет имеет повышенную устойчивость к влаге.

Начальник участка технического контроля  
ОАО "Шахтоуправление "Обуховская"



## Приложение Б



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ  
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ

**РосУИК**

347880, Ростовская обл., г. Гуково, ул. Короткая, 1  
Тел. +79281106735. www.rosuik.ru, info@rosuik.ru, inspect@rosuik.ru

ИНН/КПП 6144012216/614401001, р/с 40702810500010002385  
в филиале «Ростовский» ОАО «ОТП Банк», кор/сч 30101810900000000297,  
БИК 046036297, ОГРН 1076144000525, ОКПО 83352558

Пер. № 026/2014

**ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ**

**ЗАКАЗЧИК:** Попов Е.М.

**ВИД ТОПЛИВА:** \*

Антрацит  
шлам

**ДАТА ДОСТАВКИ В  
ЛАБОРАТОРИЮ:**

03.03.2014 г.

**№ПРОБЫ  
ЛАБОРАТОРНЫЙ:** 053

**ДАТА ПРОВЕДЕНИЯ  
ИСПЫТАНИЙ:**

03.03.2014 г.

**ОТБОР ПРОБ:**

Отбор пробы произведен заказчиком.

**ИСПЫТАНИЯ:**

Проба с лабораторным № 053 испытана в аккредитованной на техническую компетентность и независимость лаборатории (аттестат № РОСС RU.0001.21ТУ55 от 10 мая 2011г.) в соответствии с требованиями нормативных документов, приведенных в таблице

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ**

НАИМЕНОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ	НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ НА МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ	ЗНАЧЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ
Теплота сгорания по бомбе аналитической пробы топлива Q <sub>b</sub> *, ккал/кг МДж/кг	ГОСТ 147-95 (ИСО 1928-76)	5071 21,231

\*По данным заказчика

Дата: 11.03.2014г.  
г. Гуково

За и от имени ООО «РосУИК»



Г.В.Садах

Примечание: Настоящий протокол не может быть полностью или частично перелечтан без разрешения испытательной лаборатории и распространяется только на образцы продукции, предоставленные на испытания.

## Приложение В



Участок технического контроля  
ОАО "Шахтоуправление "Обуховская"  
:346311, г.Зверево, Ростовской области, ул. Рижская, д.13

**ПРОТОКОЛ ОТБОРА ПРОБ И ИСПЫТАНИЙ**  
**(СЕРТИФИКАТ)**

От 31.03. 2014 года

ВИД ТОПЛИВА (образцов) марка брикет цилиндрической формы угольный из АШ/АШШ 10/90 %  
ДАТА ДОСТАВКИ 31 марта 2014 года  
ИСПЫТАНИЯ: Проба испытана в атестованной лаборатории ( Свидетельство № Р 038  
" Об оценке состояния измерений в лаборатории" от 17 июля 2012 г.)  
в соответствии с требованиями НД, приведенных в таблице.

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ**

Наименование показателей, единицы измерений	НД на методику испытаний	Результаты испытаний
Общая влага рабочего топлива, %	ГОСТ 11014-2001	3,0
Зольность сухого топлива, %	ГОСТ 11022-95	33,2
Выход летучих веществ сухого беззольного топлива, %	ГОСТ 6382-2001	9,0
Массовая доля общей серы, %	ГОСТ 8606-93	0,90
Высшая теплота сгорания, ккал/кг	ГОСТ 147-95	7494
Низшая теплота сгорания рабочего топлива, ккал/кг	ГОСТ 147-95	4650

**Испытание на водопоглощение (размокаемость) брикета**

Брикет был испытан на водопоглощение по ГОСТ 21290-75 "Брикеты угольные. Метод определения водопоглощения". Испытываемый образец весом в  $m = 137$ гр. был помещён в сосуд с водой. По истечению 24 часов образец частично (-70%) размок в воде.

Протокол испытаний распространяется только на образцы, подвергнутые испытанию.

Начальник участка технического контроля,  
ОАО "Шахтоуправление "Обуховская"



## Приложение Г



Участок технического контроля  
ОАО "Шахтоуправление "Обуховская"  
:346311, г.Зверево, Ростовской области, ул. Рижская, д.13

**ПРОТОКОЛ ОТБОРА ПРОБ И ИСПЫТАНИЙ  
(СЕРТИФИКАТ)**

От 31.03. 2014 года

ВИД ТОПЛИВА (образцов) марка брикет цилиндрической формы угольный из АШ/АШШ 20/80 %

ДАТА ДОСТАВКИ 31 марта 2014 года

ИСПЫТАНИЯ: Проба испытана в атестованной лаборатории ( Свидетельство № Р 038  
" Об оценке состояния измерений в лаборатории" от 17 июля 2012 г.)  
в соответствии с требованиями НД, приведенных в таблице.

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ**

Наименование показателей, единицы измерений	НД на методику испытаний	Результаты испытаний
Общая влага рабочего топлива, %	ГОСТ 11014-2001	3,0
Зольность сухого топлива, %	ГОСТ 11022-95	30,2
Выход летучих веществ сухого беззольного топлива, %	ГОСТ 6382-2001	9,0
Массовая доля общей серы, %	ГОСТ 8606-93	0,90
Высшая теплота сгорания, ккал/кг	ГОСТ 147-95	7528
Низшая теплота сгорания рабочего топлива, ккал/кг	ГОСТ 147-95	5221

**Испытание на водопоглощение (размокаемость) брикета**

Брикет был испытан на водопоглощение по ГОСТ 21290-75 "Брикеты угольные. Метод определения водопоглощения". Испытываемый образец весом в  $m = 137$ гр. был помещён в сосуд с водой. По истечению 24 часов образец частично (-70%) размок в воде.

Протокол испытаний распространяется только на образцы, подвергнутые испытанию.

Начальник участка технического контроля,  
ОАО "Шахтоуправление "Обуховская"



## Приложение Д



Участок технического контроля  
ОАО "Шахтоуправление "Обуховская"  
:346311, г.Зверево, Ростовской области, ул. Рижская, д.13

**ПРОТОКОЛ ОТБОРА ПРОБ И ИСПЫТАНИЙ  
(СЕРТИФИКАТ)**

От 31.03. 2014 года

ВИД ТОПЛИВА (образцов) марка брикет цилиндрической формы угольный из АШ/АШШ 30/70 %  
ДАТА ДОСТАВКИ 31 марта 2014 года  
ИСПЫТАНИЯ: Проба испытана в атестованной лаборатории ( Свидетельство № Р 038  
" Об оценке состояния измерений в лаборатории" от 17 июля 2012 г.)  
в соответствии с требованиями НД, приведенных в таблице.

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ**

Наименование показателей, единицы измерений	НД на методику испытаний	Результаты испытаний
Общая влага рабочего топлива, %	ГОСТ 11014-2001	3,0
Зольность сухого топлива, %	ГОСТ 11022-95	27,3
Выход летучих веществ сухого беззольного топлива, %	ГОСТ 6382-2001	9,0
Массовая доля общей серы, %	ГОСТ 8606-93	0,90
Высшая теплота сгорания, ккал/кг	ГОСТ 147-95	7609
Низшая теплота сгорания рабочего топлива, ккал/кг	ГОСТ 147-95	5386

**Испытание на водопоглощение (размокаемость) брикета**

Брикет был испытан на водопоглощение по ГОСТ 21290-75 "Брикеты угольные. Метод определения водопоглощения". Испытываемый образец весом в  $m = 137$  гр. был помещён в сосуд с водой. По истечению 24 часов образец частично (~70%) размок в воде.

Протокол испытаний распространяется только на образцы, подвергнутые испытанию.

Начальник участка технического контроля  
ОАО "Шахтоуправление "Обуховская"



## Приложение Е



Участок технического контроля  
ОАО "Шахтоуправление "Обуховская"  
:346311, г.Зверево, Ростовской области, ул. Рижская, д.13

**ПРОТОКОЛ ОТБОРА ПРОБ И ИСПЫТАНИЙ  
(СЕРТИФИКАТ)**

От 31.03. 2014 года

ВИД ТОПЛИВА (образцов) марка брикет цилиндрической формы угольный из АШ/АШШ 40/60 %  
ДАТА ДОСТАВКИ 31 марта 2014 года  
ИСПЫТАНИЯ: Проба испытана в аттестованной лаборатории ( Свидетельство № Р 038  
" Об оценке состояния измерений в лаборатории" от 17 июля 2012 г.)  
в соответствии с требованиями НД, приведенных в таблице.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

Наименование показателей, единицы измерений	НД на методику испытаний	Результаты испытаний
Общая влага рабочего топлива, %	ГОСТ 11014-2001	3,0
Зольность сухого топлива, %	ГОСТ 11022-95	25,2
Выход летучих веществ сухого беззольного топлива, %	ГОСТ 6382-2001	9,0
Массовая доля общей серы, %	ГОСТ 8606-9	0,90
Высшая теплота сгорания, ккал/кг	ГОСТ 147-95	7693
Низшая теплота сгорания рабочего топлива, ккал/кг	ГОСТ 147-95	5576

## Испытание на водопоглощение (размокаемость) брикета

Брикет был испытан на водопоглощение по ГОСТ 21290-75 "Брикеты угольные. Метод определения водопоглощения". Испытываемый образец весом в  $m = 137$  гр. был помещён в сосуд с водой. По истечению 24 часов образец частично (-70%) размок в воде.

Протокол испытаний распространяется только на образцы, подвергнутые испытанию.

Начальник участка технического контроля  
ОАО "Шахтоуправление "Обуховская"



## Приложение Ж



Участок технического контроля  
ОАО "Шахтоуправление "Обуховская"  
:346311, г.Зверево, Ростовской области, ул. Рижская, д.13

**ПРОТОКОЛ ОТБОРА ПРОБ И ИСПЫТАНИЙ  
(СЕРТИФИКАТ)**

От 18.03. 2014 года

ВИД ТОПЛИВА (образцов) марка брикет цилиндрической формы угольный из АШ/АШШ 50/50 %

ДАТА ДОСТАВКИ 17 марта 2014 года

ИСПЫТАНИЯ: Проба испытана в атестованной лаборатории ( Свидетельство № Р 038  
" Об оценке состояния измерений в лаборатории" от 17 июля 2012 г.)  
в соответствии с требованиями НД, приведенных в таблице.

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ**

Наименование показателей, единицы измерений	НД на методику испытаний	Результаты испытаний
Общая влага рабочего топлива, %	ГОСТ 11014-2001	2,8
Зольность сухого топлива, %	ГОСТ 11022-95	22,9
Выход летучих веществ сухого беззольного топлива, %	ГОСТ 6382-2001	6,5
Массовая доля общей серы, %	ГОСТ 8606-93	0,88
Высшая теплота сгорания, ккал/кг	ГОСТ 147-95	7734
Низшая теплота сгорания рабочего топлива, ккал/кг	ГОСТ 147-95	5590

**Испытание на водопоглощение (размокаемость) брикета**

Брикет был испытан на водопоглощение по ГОСТ 21290-75 "Брикеты угольные. Метод определения водопоглощения". Испытываемый образец весом в  $m = 145,8$  гр. был помещён в сосуд с водой. По истечению 24 часов образец полностью размок в воде.

Протокол испытаний распространяется только на образцы, подвергнутые испытанию.

Начальник участка технического контроля,  
ОАО "Шахтоуправление "Обуховская"



## Приложение 3



«10» марта 2016 г.

**ПРОТОКОЛ**

Настоящий протокол составлен в том, что комиссия в составе

- Главный инженер ОФ Третьяков А.А.,
- Главный технолог ОФ Долокова Г.Ф.

Провела апробацию результатов диссертационной работы аспиранта ДГТУ Попова Евгения Михайловича по комбинированной поточной сушке полезных ископаемых, в том числе антрацитовых брикетов производства АО «Шахтоуправление «Обуховская». Предлагаемый способ сушки полезных ископаемых включает в себя применение в теплый период года источника СВЧ-излучения, а в холодный период года газопровода, исходящего из работающей котельной. Оба способа сушки размещаются и работают поточно на скребковом конвейере в утепленном здании.

**Исходные данные**

Антрацитовые брикеты изготовлены по рекомендациям, описанным в статье «Разработка нового комплексного полимерного связующего для получения бездымных угольных брикетов» в журнале «Уголь», №4, 2014. Результаты микроволновой сушки полезных ископаемых, включая сушку брикетов, описаны в статье с аналогичным названием в журнале «Безопасность труда в промышленности», №4, 2015, стр. 33. Используются предварительные практические данные при сушке полезных ископаемых по отдельности в порядке эксперимента.

**Результаты апробации**

Считаем возможным внедрение комбинированной поточной сушки полезных ископаемых, в том числе антрацитовых брикетов производства АО «Шахтоуправление «Обуховская». Проект комбинированной поточной сушки полезных ископаемых и брикетов выполнить с участием аспиранта ДГТУ Е.М.Попова с последующим внедрением в существующем здании сушки АО «Шахтоуправление «Обуховская» в сроки не более 4 месяцев.

Подписи:

  
\_\_\_\_\_ А.А.Третьяков

  
\_\_\_\_\_ Г.Ф. Долокова

## Приложение И



УТВЕРЖАЮ

ООО "Атаман"

Казakov Б.И.

## СПРАВКА

о внедрении (использовании) результатов диссертационной работы,  
аспиранта ДГТУ Попова Евгения Михайловича  
в производство

Настоящей справкой подтверждается, что на ООО "Атаман" при разработке технологии получения угольных брикетов специалистами предприятия использовались методические рекомендации по использованию нового комплексного полимерного связующего, с целью дальнейшего брикетирования антрацитового шлама. Методические рекомендации описаны в статье аспиранта Донского государственного технического университета Попова Е.М. "Исследование свойств бездымных антрацитовых брикетов, полученных при различных соотношениях штыба и шлама" в журнале Безопасность труда в промышленности № 1, 2015.

Специалист

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "Никитин".

Никитин Р.Ю.