

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
ИННОВАЦИОННЫЙ ЕВРАЗИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 621.1

РАЗРАБОТКА СХЕМЫ БРИКЕТИРОВАНИЯ УГЛЕЙ ДЛЯ СЖИГАНИЯ В СЛОЕВЫХ
ТОПКАХ

Магистерская диссертация на соискание
академической степени магистра теплоэнергетики
по специальности 6N0717 - ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА

ПАВЛОДАР 2010

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
ИННОВАЦИОННЫЙ ЕВРАЗИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Допущен к защите:

зав. кафедрой теплоэнергетики и металлургии,

доктор технических наук, профессор _____ А. С. Никифоров

(подпись)

« ____ » _____ 200__ г.

Магистерская диссертация

РАЗРАБОТКА СХЕМЫ БРИКЕТИРОВАНИЯ УГЛЕЙ ДЛЯ СЖИГАНИЯ В СЛОЕВЫХ
ТОПКАХ

специальность 6N0717 - ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА

Магистрант _____ В. А. Нецвитайло

(подпись)

Научный руководитель,

доктор технических наук _____ А. С. Никифоров

(подпись)

ПАВЛОДАР 2010

СОДЕРЖАНИЕ:

	стр.
Введение	4
1. Брикетты и требования к ним	6
2. Брикеттируемость углей	8
3. Гипотезы брикетирования	9
4. Процесс образования брикета	11
4.1. Технологические параметры брикетирования	14
4.2. Краткие сведения о влажности материала и механизме процесса сушки	20
5. Технологическая схема брикетирования бурых углей	26
6. Брикетирование каменноугольной мелочи со связующими веществами	29
7. Виды связующих веществ и их применение	31
7.1. Общие сведения	31
7.2. Каменноугольный пек	32
7.3. Связующие органического происхождения	33
7.4. Неорганические связующие	42
7.5. Комбинированные связующие	48
8. Брикетирование	50
9. Выводы	64
10. Литература	65

ВВЕДЕНИЕ

Уже на протяжении достаточно долгого количества времени данная тема не утрачивает своей актуальности. И в настоящее время, с нарастающим дефицитом энергоносителей, вопрос становится всё актуальней в виду того что сжигание в слоевой топке как минимум позволяет сократить вредные выбросы в атмосферу и, тем самым, улучшить экологическую ситуацию.

Как известно, сжигание сильно измельчённого топлива характеризуется высоким коэффициентом избытка воздуха, чего нет в слоевых топках. Брикетирование углей с характеристиками не подходящими для сжигания в промышленных установках в виду большого содержания летучих или недостаточной калорийности позволило бы найти им применение в бытовом секторе, а так же позволило бы сэкономить на энергоносителях небольшим котельным. Ведь потери угля, особенно в небольших сельских котельных, с физическим недожогом составляют 15-20%, доходя при определённых условиях или в связи с конструктивными особенностями котла, до 30-35%. Мелкая фракция угля просто просыпается сквозь колосники и вывозится на свалку, что в свою очередь ведет к загрязнению окружающей среды, ведь эта зола состоит из собственно золы и несгоревшего угля. Так же возникает вопрос о дальнейшем использовании этой золы в строительных целях, точнее о невозможности использования. Сжигание брикетов позволит полностью избавиться от этой проблем. Так же неоспоримым плюсом является сам процесс горения брикета. В виду своего размера и объёма сквозь слой горящего брикетированного топлива воздух проходит практически беспрепятственно, что в свою очередь даст возможность не пользоваться поддувом и дымососом в штатных режимах, что благоприятно отразится на межремонтном ресурсе данного оборудования и позволит экономить электроэнергию.

Брикет - это заданных размеров, формы и веса кусок материала заданного состава с требуемыми полезными свойствами. Компоненты, включаемые в составы брикетируемых смесей, способы воздействия на эти компоненты и смеси определяют свойства брикетов и сферы их применения:

- использование брикетов в виде энергоносителей,
- энергоносителей-восстановителей,
- сорбентов и технологического сырья.

Во всём мире уже накоплено и продолжает накапливаться огромное количество отходов, которые занимают значительные территории и загрязняют воздушный бассейн, водные объекты, землю и тем самым ухудшают качество среды обитания человека, например, накоплены в местах лесопереработки огромные количества опилок, лигнина, лигносульфонатов; в угольных регионах накоплены миллионы тонн угольных шламов; близ городов накоплены большие

объемы осадков от очистки сточных вод и другие отходы. Эти отходы занимают огромные территории, выделяют в воздух вредные ингредиенты, с дождевыми и вешними водами из хранилищ отходов они попадают в реки, озера, пруды. В то же время эти энергонесущие отходы могут служить сырьем для производства топливных брикетов. При этом во всём мире все более ощущается дефицит дешевого сортового топлива для коммунально-бытовых нужд. За рубежом занимаются и брикетированием отходов, однако информацию об этих технологиях стараются не распространять и достаточно строго охраняют. Необходимо заметить, что зарубежные брикетные производства, даже использующие не отходы, а полноценное сырье, высокорентабельны. В развитых странах брикетированию постоянно уделяется самое пристальное внимание. Инвестируются значительные средства в научные и технологические разработки, в строительство новых и совершенствование существующих брикетных производств, особенно использующих отходы или низкосортное сырье. В Англии, Франции, Германии, Чехии, Польше, Турции, США, Австралии и других странах по различным технологиям производят брикеты на базе угольной мелочи в больших объемах. Это обусловлено тем, что при сжигании угольных брикетов, по сравнению с сжиганием рядового угля, повышается на 25-35% КПД топочных устройств, снижаются на 15-20% выбросы сернистого газа, более чем вдвое снижаются выбросы твердых веществ с дымовыми газами, а также на 15-20% снижается недожег горючих компонентов.

В нашей стране и на территории постсоветского пространства угольные брикеты производятся, продается и оборудование для их производства, но технология производства, как правило, продается только вместе с оборудованием, и в большинстве случаев «привязана» к определенной марке угля. В случае отклонения от заданного состава либо связующего, либо угля, происходит резкое снижение качества брикетов. Целью экспериментальной части исследования было выяснить оптимальный состав и вид связующего при брикетировании экибастузского угля.

Актуальность темы исследования состоит в следующем. Используя отходы и угольную мелочь в процессе брикетирования, можно существенно экономить энергетические и сырьевые ресурсы, снижать загрязнение окружающей среды, а также создавать новые, эффективные рабочие места и за счет рентабельной работы брикетных производств пополнять местные бюджеты. Отсюда очевидно, что брикетирование отходов полностью отвечает целям и ситуации на рынке энергоресурсов, в частности, при нынешнем росте цен на уголь угольной отрасли имеет смысл создавать брикетные производства для переработки отходов в угольных регионах.

1. БРИКЕТЫ И ТРЕБОВАНИЯ К НИМ

Брикетирование углей представляет собой процесс механической переработки угольной мелочи в кусковое топливо – брикеты, имеющие определённые геометрическую форму, размеры и массу. Брикетированию подвергаются бурые угли, торф, отсеvy каменных углей и антрацитов, коксовая и полукоксовая мелочь и другие углеродистые материалы. Процесс брикетирования применяется также для окусковывания различного рода руд и рудных концентратов, комбикормов и других материалов.

Имеются два способа брикетирования углей: без связующего вещества при повышенном давлении прессования (при давлении выше 800 кгс/см²) и с добавкой связующего вещества при малых давлениях прессования (150-250 кгс/см²). По первому способу брикетируются молодые (мягкие) бурые угли и торф, по второму способу – мелочь каменных углей, антрацитовый штыб, полукоксовая и коксовая мелочь.

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

Свежедобытые молодые бурые угли имеют высокую влажность 50—58%, не образуют прочного куска, не устойчивы при хранении и, быстро теряя влагу, распадаются в мелочь и пыль. В связи с высоким содержанием влаги такие угли имеют небольшую теплоту сгорания (200—2200 ккал/кг), перевозка их на дальние расстояния нерентабельна. В процессе брикетирования бурые угли подсушиваются до содержания влаги 18—19%, в результате чего теплота сгорания угля возрастает в 2—2,3 раза и перевозка такого топлива становится выгодной.

На процесс брикетирования большое влияние оказывает твёрдость угля. Молодые бурые угли влажностью 50—58% являются

мягкими углями. Более старые угли влажностью 40—45% относятся к полутвердым углям и угли влажностью 30—35% — к твердым.

Брикеты из бурых углей как бытовое топливо имеют ряд преимуществ: однородную форму кусков, что делает их удобными в обращении, легкую загораемость (не требуется большое количество растопки), хорошую реакционную способность, отсутствие копоти при горении, высокий к. п. д. бытовых тонок (свыше 80%) и пригодность для топочных устройств любой конструкции.

В некоторых зарубежных странах брикетирование молодых бурых углей производится с целью последующей технологической переработки брикетов путем полукоксования и коксования.

Большое применение за рубежом для технологических целей получили брикеты из бурых углей. Буроугольные брикеты подвергаются полукоксованию. Получающиеся при этом жидкие продукты перерабатываются в моторное топливо и различные химические материалы, а полукокс и газ эффективно сжигаются на электростанциях.

На базе малозольных молодых бурых углей создано производство металлургического кокса. Уголь подсушивается до влажности 12—13%, измельчается перед брикетированием до крупности 0—1 мм и затем прессуется в брикеты, которые подвергаются коксованию.

В последнее время процесс брикетирования находит широкое применение в производстве бездымного топлива. Отсевы каменных углей и антрацитов или полукоксования и коксовая мелочь брикетируются со связующими веществами. Получаемые брикеты подвергаются затем термической обработке, в результате которой получается прочное кусковое и бездымное топливо с хорошими реакционными свойствами.

Угольные брикеты должны иметь необходимую прочность и выдерживать различного рода механические нагрузки.

Брикеты, которые применяются как энергетическое топливо и после изготовления транспортируются или продолжительное время хранятся на топливных складах и у потребителя, кроме механической прочности, должны обладать еще определённой устойчивостью и не изменять свою прочность под влиянием атмосферных условий.

Способность угольных брикетов противостоять воздействию влаги зависит главным образом от природы угольного вещества и выражается в свойствах брикетов впитывать влагу.

В результате поглощения влаги связь между частицами угля в брикете нарушается, а это ведет к понижению их механической прочности и к разрушению брикетов.

Наряду с бурыми углями, образующими брикеты хорошей водоустойчивости и практически неперетерпевающими изменений качества и течение продолжительного воздействия влаги, часто встречаются угли, брикеты из которых быстро разрушаются при соприкосновении с водой или при поглощении влаги из атмосферы.

Как правило, брикеты, изготовленные из бурых углей с большим содержанием смолистых веществ и дающие повышенный выход битумов и первичной смолы, имеют хорошую влагоустойчивость.

Влагоустойчивость брикетов оказывают влияние также их минеральные составляющие. Так, в большинстве случаев плохая водоустойчивость присуща брикетам из углей, содержащих глину и гуматы кальция, которые набухают при соприкосновении с водой.

Кроме механической прочности и влагоустойчивости, угольные брикеты должны обладать термической устойчивостью, то есть сохранить необходимую прочность и кусковую форму в топке при горении. Также слой брикетного топлива должен иметь достаточную газопроницаемость.

Брикеты, изготавливаемые со связующим веществом, не должны слипаться в вагоне и при длительном хранении в штабеле под открытым небом.

2. БРИКЕТИРУЕМОСТЬ УГЛЕЙ

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

Сущность технологии брикетирования бурых углей без связующих веществ состоит в том, что уголь измельчается до определенной крупности, подсушивается до требуемой влажности и прессуется.

Способности углей окусковываться в брикеты и качество получаемых брикетов зависят от их свойств: твёрдости, хрупкости, упругости, пластичности, структуры, степени углефикации, зольности, содержания смолистых веществ и технологических параметров брикетирования: крупности, влажности, температуры сушки, давления прессования.

В настоящее время нет способа оценки брикетируемости угля с помощью одного какого-либо показателя и соответственно классификации углей по этому показателю. Поэтому для определения брикетируемости угля производится комплексное исследование его химических, физических, физико-химических и петрографических свойств, а затем проводятся лабораторные исследования на брикетируемость и испытание качества получаемых брикетов.

Оценка брикетируемости угля по результатам лабораторного брикетирования сводится к определению зависимости механической прочности получаемых брикетов от условий прессования, а также к определению их водостойчивости и термической устойчивости при горении. На основании полученных зависимостей устанавливаются оптимальные условия брикетирования угля, при которых получаются брикеты, удовлетворяющие требованиям по качеству.

На основании результатов, полученных в лабораторных условиях, проводятся полупромышленные или промышленные испытания углем на брикетируемость, то есть, брикетирование угля на оборудовании и в условиях близких к существующим на брикетных фабриках.

Многолетней практикой установлено, что хорошо брикетируются без добавки связующих веществ молодые бурые угли третичного возраста (марка Б1).

3. ГИПОТЕЗЫ БРИКЕТИРОВАНИЯ

Битумная гипотеза объясняет образование брикета склеивающим действием битумов, содержащих в угле.

Битумами называются вещества, извлекаемые из угля органическими растворителями и их смесями (спиртом, бензолом, дихлорэтаном, бензином и др.) и представляют собой смесь продуктов превращения смолистой части растений: смол, восков и жирных кислот.

Битумы бурых углей состоят из углеводов, спиртов, жирных кислот, эфиров и восков. Выход битумов из молодых бурых углей может быть более 20%. У старых бурых углей он уменьшается до 3%. Бурые угли, дающие выход битума более 6%, как правило, хорошо брикетируются.

При температуре 70—90 °С битумы размягчаются, плавятся, превращаясь в пластическую массу, и согласно битумной гипотезе склеивают частицы угля, выполняя при этом роль связующего вещества. Содержащаяся в угле вода, согласно этой гипотезе, уменьшает трение между частицами, облегчая их сближение и, кроме того, предохраняет битумы от чрезмерного перегрева и разложения.

При уменьшении крупности брикетируемого угля улучшаются нагрев его частиц и размягчение битумов и образуются более прочные брикеты.

Битумная гипотеза наиболее старая и её несостоятельность была доказана экспериментально.

Гуминово-кислотная гипотеза объясняет сцепление частиц при брикетировании наличием в угле свободных гуминовых кислот, представляющих собой коллоиды и имеющие сильно выраженный полярный характер.

Гуминовые кислоты—это вещества извлекаемые из углей слабыми растворами щелочей. Наибольший выход гуминовых кислот у молодых бурых углей. Он уменьшается с увеличением степени углефикации. Чем больше выход гуминовых кислот, тем лучше брикетируется уголь.

Согласно этой гипотезе молекулы гуминовых кислот, обладая сильными диполями, способствуют проявлению молекулярных сил сцепления между частицами при их тесном соприкосновении друг с другом при прессовании.

Многочисленные опыты по брикетированию остаточного угля после извлечения гуминовых кислот показали, что брикетируемость его может и улучшаться, и ухудшаться. Опыты по получению прочных брикетов из материалов, не содержащих гуминовые кислоты, например лигнина (отхода гидролизного производства), говорят о том, что гуминовые кислоты не могут являться связующим веществом при брикетировании углей и торфа.

Капиллярная гипотеза рассматривает бурый уголь как затвердевшее коллоидное вещество (гель), пронизанное многочисленными капиллярами, заполненными водой. В угольной мелочи рассматриваются капилляры первичные, имеющиеся в частицах исходного угля, и вторичные, образующиеся между точками соприкосновения отдельных частиц. Количество и размер первичных капилляров зависят от степени углефикации. В молодом угле количество и размер капилляров больше и содержание влаги соответственно выше, чем у старых углей.

При сушке угля вода из вторичных и частично из первичных капилляров испаряется. Под влиянием капиллярных сил, обусловленных поверхностным натяжением оставшейся воды в первичных капиллярах, происходят сжатие и усадка угольных частиц.

При прессовании сушенки часть капилляров разрушается, часть сжимается. При сжатии капилляров часть воды из первичных капилляров выжимается наружу, обволакивает угольные частицы тонкой пленкой и заполняет вторичные капилляры в точках контакта частиц друг с другом. Выжатая из капилляров вода, выполняя роль смазки, способствует более тесному соприкосновению частиц и проявлению между ними молекулярных сил взаимодействия.

После снятия давления с брикета под действием упругих сил сжатых капилляров масса угля несколько расширяется, одна часть выжатой воды втягивается обратно в капилляры, а другая остается в точках контакта частиц, образуя под влиянием сил поверхностного натяжения вогнутые мениски. Под действием возникающих капиллярных сил частицы связываются друг с другом в прочный кусок.

Коллоидная гипотеза объясняет образование брикета действием молекулярных сил сцепления, или когезионных сил Ван-дер-Ваальса. Коллоидная гипотеза рассматривает бурый уголь, как вещество состоящее из двух фаз: твердой и жидкой. Твердая фаза состоит из мельчайших коллоидных гуминовых частиц. При сближении этих частиц под действием давления прессования возникают силы молекулярной когезии (сцепления), обусловленные инопольными группами гумусовых веществ. Эти силы когезии имеют электрическую природу. Они обуславливают связь молекул в жидкости и кристаллах и объединяют коллоидные частицы. Эти силы, называемые силами побочных валентностей, в отличие от сил основных валентностей, обуславливающих истинные химические соединения, меньше, но не насыщены и поэтому поверхность коллоидной частицы является активной к физико-химическим взаимодействиям. Силы побочных валентностей различных углей неодинаковы и зависят от особенностей его природы и степени углефикации.

Сближение коллоидных частиц под влиянием давления прессования обуславливает прочность брикетов. Чем меньше тело, тем больше отношение его поверхности к массе и тем больше величина сил поверхностного сцепления.

Коллоидная гипотеза отрицает влияние на процесс схватывания частиц сил поверхностного натяжения водяных пленок. Вода играет второстепенную, вспомогательную роль и служит только смазкой, облегчающей сближение

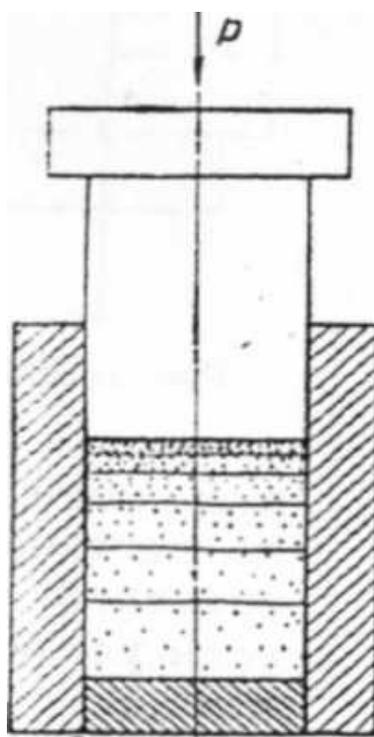
частиц. При недостатке влаги затрудняется сближение частиц, что сказывается на прочности брикета. При избытке влаги увеличивается расстояние между частицами и уменьшается проявление сил взаимодействия между ними; прочность брикетов уменьшается. Содержание влаги, соответствующее наибольшему сближению частиц и проявлению сил сцепления, принимается за оптимальное. Коллоидная гипотеза в известной степени объединяет и дополняет капиллярную и гуминово-кислотную гипотезы и более полно освещает механизм образования брикета. Соединение частиц в брикет по коллоидной гипотезе обусловлено коллоидным строением угля, однако имеются материалы не коллоидного строения (металлические порошки, кристаллические соли и др.), которые хорошо прессуются.

Гипотеза молекулярного прилипания разработана В. М. Наумовичем. Причиной соединения частиц считается явление молекулярного прилипания при их тесном соприкосновении под влиянием давления прессования. Силы молекулярного прилипания зависят от природы частиц и размера соприкасающихся поверхностей. На действие этих сил оказывает влияние находящаяся на поверхностях частиц адсорбционная влага. Наиболее прочное соединение частиц в брикете получается в том случае, когда в спрессованном материале отсутствует капиллярная влага. Наоборот, наличие капиллярно-конденсированной влаги ослабляет силы сцепления между частицами.

Исследованиями последнего времени установлено, что в сушение торфа при влагосодержании до 18% имеется только адсорбционная влага, находящаяся в квазитвердом состоянии под давлением, значительно превышающем давление прессования. Она не может быть отделена от частиц механическим путем и поэтому между частицами не могут возникнуть капиллярные силы.

4. ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ БРИКЕТА

Процесс образования брикета из сыпучего материала происходит в такой последовательности. Материал, засыпанный в пресс-форму, имеет между частицами большое количество пустот, заполненных воздухом. Величина отдельных пустот и их общий объем зависят от крупности частиц и ситового, или гранулометрического состава материала.



материала при прессовании

При наложении давления на штампель (рис. 1) частицы материала сближаются и пустоты уменьшаются, а воздух выдавливается наружу через зазор между штампелем и стенкой пресс-форм. Энергия давления при этом расходуется на преодоление сил трения частиц при их перемещении относительно друг друга и на трение о стенку пресс-формы, а также и на разрушение некоторой части частиц. Поэтому уплотнение материала по высоте засыпки происходит не одинаково. Вначале уплотняется слой материала у самого штампеля, а затем давление передается на нижний слой, причем величина давления и степень уплотнения с глубиной уменьшаются. Таким

образом, давление, испытываемое материалом, и его плотность по высоте засыпки будут уменьшаться. Сближение частиц в каждом слое и уплотнение материала будут возрастать с увеличением усилия на штемпель, называемым давлением прессования. Разница в давлении испытываемом материалом и его уплотнении вверху и внизу засыпки будет уменьшаться с увеличением давления па штемпель и уменьшением первоначальной высоты засыпки. По мере сближения частиц между их поверхностями возникают силы сцепления. Проявление сил сцепления будет тем сильнее, чем больше поверхность соприкосновения частиц, то есть, чем больше будут сближены частицы. Под влиянием давления в результате возникновения сил сцепления между частицами происходит деформация прессуемого материала и образование куска - монолита.

Происходящая при сжатии деформация материала может стать необратимой или остаточной и частично обратимой или упругой. Величина возникающей необратимой и обратимой деформаций и их соотношение зависит от пластических свойств материала и характеризует его способность изменять свою форму и объем под влиянием прикладываемого давления. Упругая деформация восстанавливает систему в прежнее состояние после снятия давления и приводит к нарушению структуры полученного брикета и ослаблению связи между частицами. Упругие деформации могут ослабевать и со временем переходить в остаточные. Это происходит, например, если увеличить время пребывания получаемого брикета под давлением.

Таким образом, формирование брикета является результатом последовательно протекающих процессов уплотнения и упрочнения сыпучего материала под влиянием наложенного давления и ослабления структуры брикета после снятия давления.

При перемещении штампея в пресс-форме по мере сжатия и уплотнения материала, давление на штемпель со стороны материала возрастает (рис. 2). По оси ординат отложено давление на штемпель, или давление прессования, по оси абсцисс ход штампея. Изменение давления па штемпель будет происходить по кривой $0/1$, которая характеризует свойство материала уплотняться при сжатии. Работа, затраченная па процесс сжатия, будет эквивалентна площади P_1 фигуры $ОЛС$.

При снятии давления со штампея под влиянием расширяющегося материала он будет перемещаться в обратную сторону. Изменение давления па штемпель от упругого расширения сжатого материала будет происходить по кривой AB . Площадь фигуры $ВАС$ эквивалентна работе, совершаемой сжатым материалом при его упругом расширении. Величина кривой AB и площадь F_2 фигуры $ВАС$ характеризуют упругие свойства материала, то есть, способность его к расширению после сжатия,

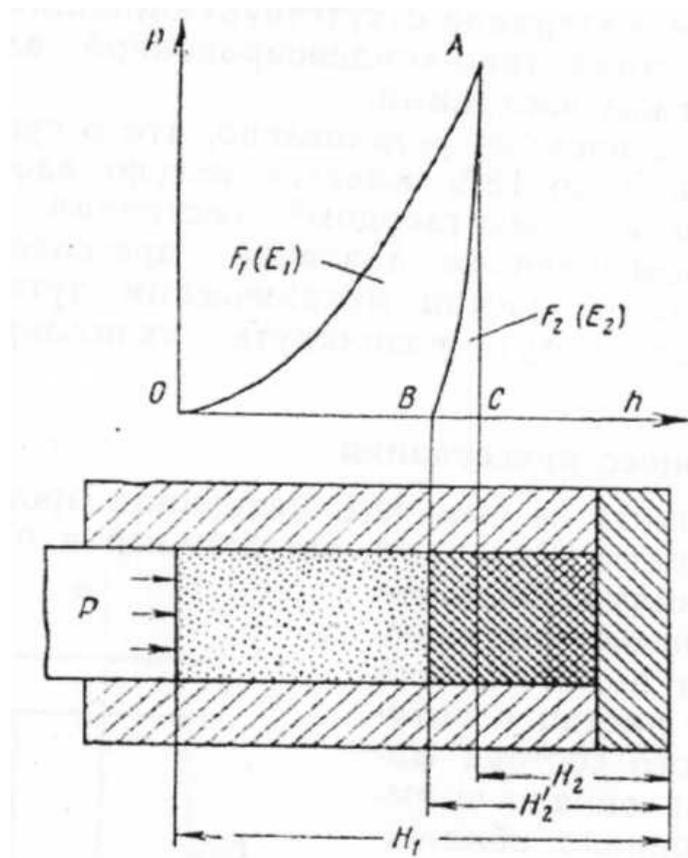


Рисунок 2. Диаграмма прессования

Отношение первоначальной высоты материала H_2 в и прессформе к высоте его под давлением H_1 называется коэффициентом уплотнения

$$K_1 = \frac{H_2}{H_1} .$$

Отношение высоты брикета H'_2 после упругого расширения к высоте его под давлением H_1 называется коэффициентом упругого расширения

$$K_2 = \frac{H'_2}{H_1} .$$

Исходя из условий постоянной массы (веса) материала,

$$K_1 = \frac{H_1}{H_2} = \frac{Y_2}{Y_1} ;$$

$$K_2 = \frac{H'_2}{H_2} = \frac{Y_2}{Y'_2} ,$$

где Y_1 , Y_2 и Y'_2 - объемная масса соответственно сушенки до прессования, в сжатом состоянии и брикета после снятия давления.

По величине K_1 и K_2 можно судить о брикетированности угля. Молодые бурые угли типа украинских и башкирских, обладающие хорошей брикетированностью, при давлении прессования 1000 кгс/см^2 и крупности сушенки 0—6 мм имеют $K_1 = 2 \div 2,3$ и $K_2 = 1,07 \div 1,1$. С ухудшением брикетированности угля коэффициент K_1 уменьшается, а коэффициент K_2 увеличивается.

Значения K_1 и K_2 дают возможность правильно определить необходимый ход штемпеля и расширение выходной прессформы у штемпельного пресса.

Каждый уголь характеризуется своей диаграммой прессования. Кроме характера изменения объема материала при брикетировании, диаграмма прессования говорит о количественном соотношении между полезной энергией E_1 , затрачиваемой на пластические деформации, в результате которых материал уплотняется и упрочняется, и энергией упругих деформаций E_2 сжатого материала при снятии давления, ослабляющих структуру брикета. Поэтому более полно о брикетированности угля можно судить по показателю пластичности

$$K = \frac{F_1}{F_2} = \frac{E_1}{E_2} .$$

Для высокопластичных молодых мягких бурых углей хорошей брикетированности показатель пластичности составляет 14—19 и затем снижается с увеличением твердости угля.

4.1 Технологические параметры брикетирования

Основными технологическими параметрами брикетирования угля являются влажность, крупность прессуемого угля (сушенки), давление прессования, температура сушенки и продолжительность прессования. Эти параметры находятся между собой в определенной зависимости. Для получения заданной прочности брикетов при изменении одного из параметров необходимо производить изменение другого (или нескольких других) параметра.

Зависимость механической прочности брикетов от каждого отдельного параметра брикетирования угля носит, как правило, экстремальный характер. Значение параметра, при котором получается максимальная прочность брикетов, принимается за оптимальное. Для углей хорошей брикетированности эта экстремальная зависимость механической прочности от отдельных

параметров брикетирования имеет более резко выраженный характер, особенно для показателей прочности брикетов на изгиб и сжатие. Абсолютный показатель прочности на изгиб при оптимальных условиях брикетирования молодых бурых углей достигает при этом более 20 кгс/см², на сжатие более 150 кгс/см². Отношение показателей прочности брикетов на сжатие к прочности на изгиб обычно находится в пределах 10. С ухудшением брикетируемости угля экстремальная зависимость изменения прочности брикетов становится менее выраженной, а отношение показателя прочности на сжатие к прочности на изгиб возрастает.

Влажность и давление прессования. Содержащаяся в сушенке влага участвует в механизме образования брикета. Давление прессования создает условия для возникновения сил молекулярного взаимодействия при сближении поверхности угольных частиц. Изменение содержания влаги в сушенке влияет на силы сцепления между частицами угля. При оптимальном содержании влаги более полно проявляются молекулярные силы сцепления угольных частиц. При недостатке влаги уменьшается поверхность частиц, покрытых водяными пленками, обуславливающими максимальную величину сил сцепления, в результате чего снижается прочность брикета. В этом случае необходим более тесный контакт частиц, который можно достигнуть увеличением давления прессования. Однако увеличение давления прессования может происходить только до определенного предела. Чрезмерное увеличение давления может привести к утолщению водных пленок вследствие излишнего выжима влаги из внутренних капилляров, что отрицательно скажется на силах взаимодействия частиц и приведет к так называемой перепрессовке материала. Избыток влаги в сушенке также отрицательно влияет на прочность брикетов, так как обуславливает увеличение толщины водных пленок и уменьшает силы сцепления частиц. Таким образом, данному давлению прессования соответствует определенная оптимальная влажность сушенки, при которой прочность брикетов получается наибольшей (рис.3). [1]

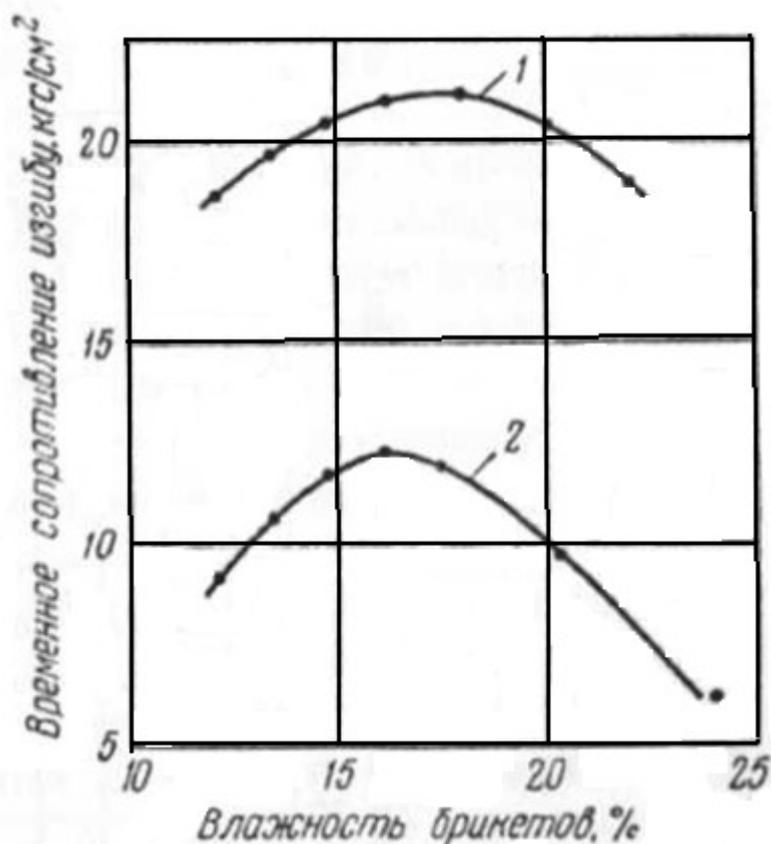


Рис. 3. Зависимость прочности брикетов от содержания влаги:
 1-молодой бурый уголь Сула-Удайского месторождения в Полтавской области; 2 полутвердый уголь Чихезского месторождения в Приморском крае

Оптимальная влажность сушенки, соответствующая наибольшей прочности брикетов, не является постоянной и зависит от давления прессования, крупности сушенки и природы угля. При увеличении давления прессования и уменьшения крупности сушенки, а также при повышении твердости и ухудшении брикетированности угля оптимальная влажность сдвигается в сторону меньших значений.

Зависимость прочности брикетов от влажности сушенки показана на рис. 4. Из приведенных на графиках зависимостей следует, что величина давления прессования тесно связана с влажностью сушенки и они находятся между собой в однозначной зависимости, то есть, каждому определенному давлению прессования соответствует своя оптимальная влажность сушенки и, наоборот, каждому определенному значению влажности сушенки соответствует свое определенное оптимальное давление прессования.

Оптимальное значение влажности можно установить брикетированием сушенки с различной влажностью при постоянном давлении, а оптимальное давление прессования брикетированием сушенки с заданной влажностью при различном давлении.

Зависимость между оптимальной влажностью и давлением прессования для сушенки разной крупности показана на рис. 5. Крупность сушенки влияет на оптимальную влажность главным образом при высоких давлениях прессования.

При малых давлениях разница в оптимальной влажности для сушенки различной крупности незначительна.

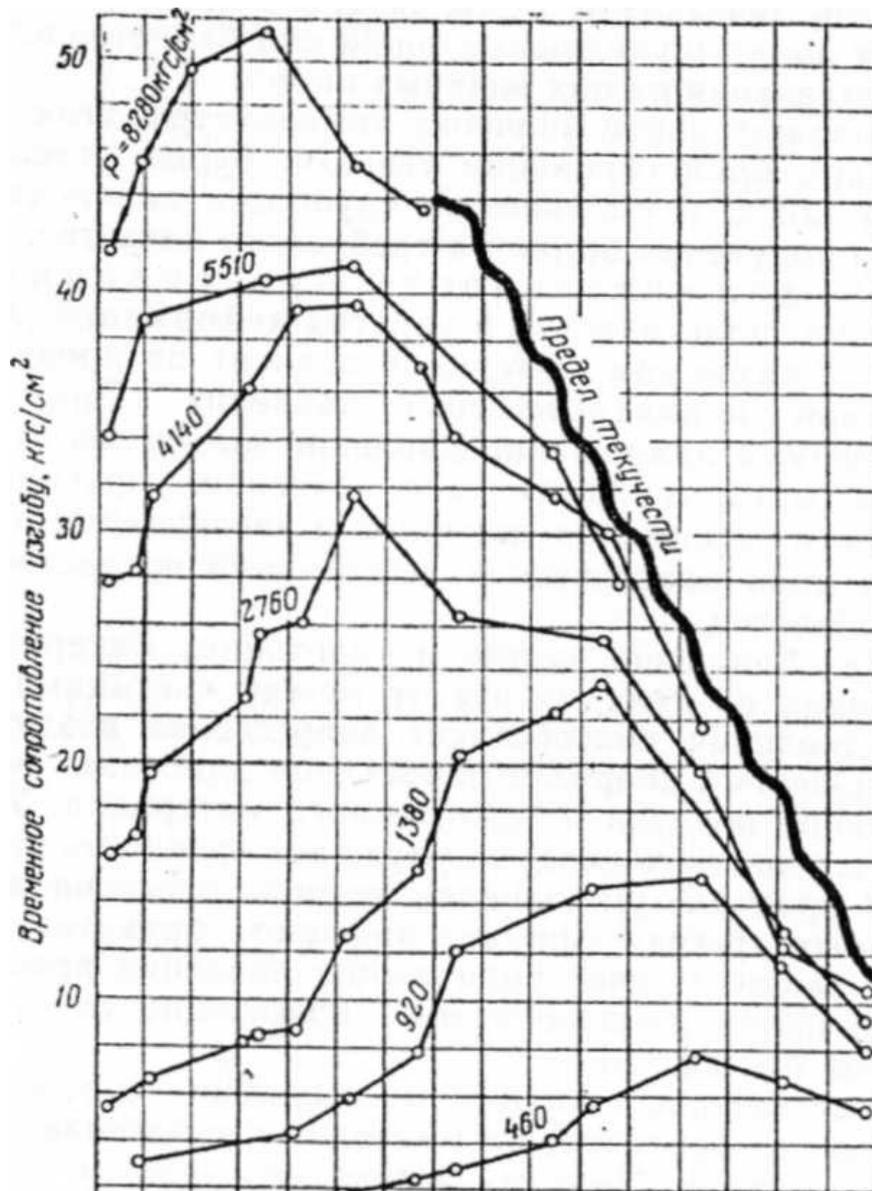
Для молодых бурых углей украинских и башкирских при крупности сушенки 0—4 (6) мм оптимальная влажность брикетов составляет 16—17%.

В практических условиях влажность брикетов, вырабатываемых для энергетических целей, т. е. брикетов, подлежащих продолжительному хранению, принимается исходя из гигроскопических свойств угля. Для землистых бурых углей гигроскопическая точка, или влажность воздушно-сухого угля при нормальных условиях составляет 18—19%, то. есть. немного превышает оптимальную влажность, соответствующую максимальной прочности брикетов. Брикеты из таких углей влажностью ниже их гигроскопической точки при хранении в сырую погоду могут поглощать влагу из атмосферы и прочность их будет снижаться.

Наоборот, значительное увеличение влажности брикетов по сравнению с оптимальной обуславливает их пониженную прочность после изготовления. Поэтому в производственных условиях влажность брикетов из таких углей поддерживается на уровне гигроскопической точки, т. е. равной 18—19%.

Крупность и ситовый состав. При уменьшении крупности брикетируемого материала увеличивается суммарная поверхность частиц и, следовательно, возрастает общая сила сцепления. Кроме того, уменьшение крупности угля способствует более плотной укладке частиц перед прессованием и образованию монолитного брикета, уменьшаются время и количество энергии, затрачиваемые на хрупкие и упругие деформации материала при прессовании, и увеличивается доля энергии и времени на полезные пластические деформации. Следовательно, чем тоньше измельчен уголь, тем в большей степени проявляются силы сцепления частиц и тем прочнее становятся брикеты. Кроме крупности частиц на процесс образования брикетов влияет гранулометрический, или ситовый состав брикетируемого материала, который характеризует соотношение в материале частиц различного размера и влияет на плотность укладки частиц. [2]

При наличии в сушенке повышенного содержания крупных частиц увеличиваются количество и размеры пустот в массе сушенки и часть энергии прессования затрачивается на разрушение некоторой доли крупных угольных зерен и заполнение пустот. Количество энергии, расходуемой на пластические деформации, будет уменьшаться, а прочность получаемых брикетов снижаться.



О102030
Влажность, %

Рис. 4. Зависимость прочности брикетов от влажности сушенки при различных давлениях прессования

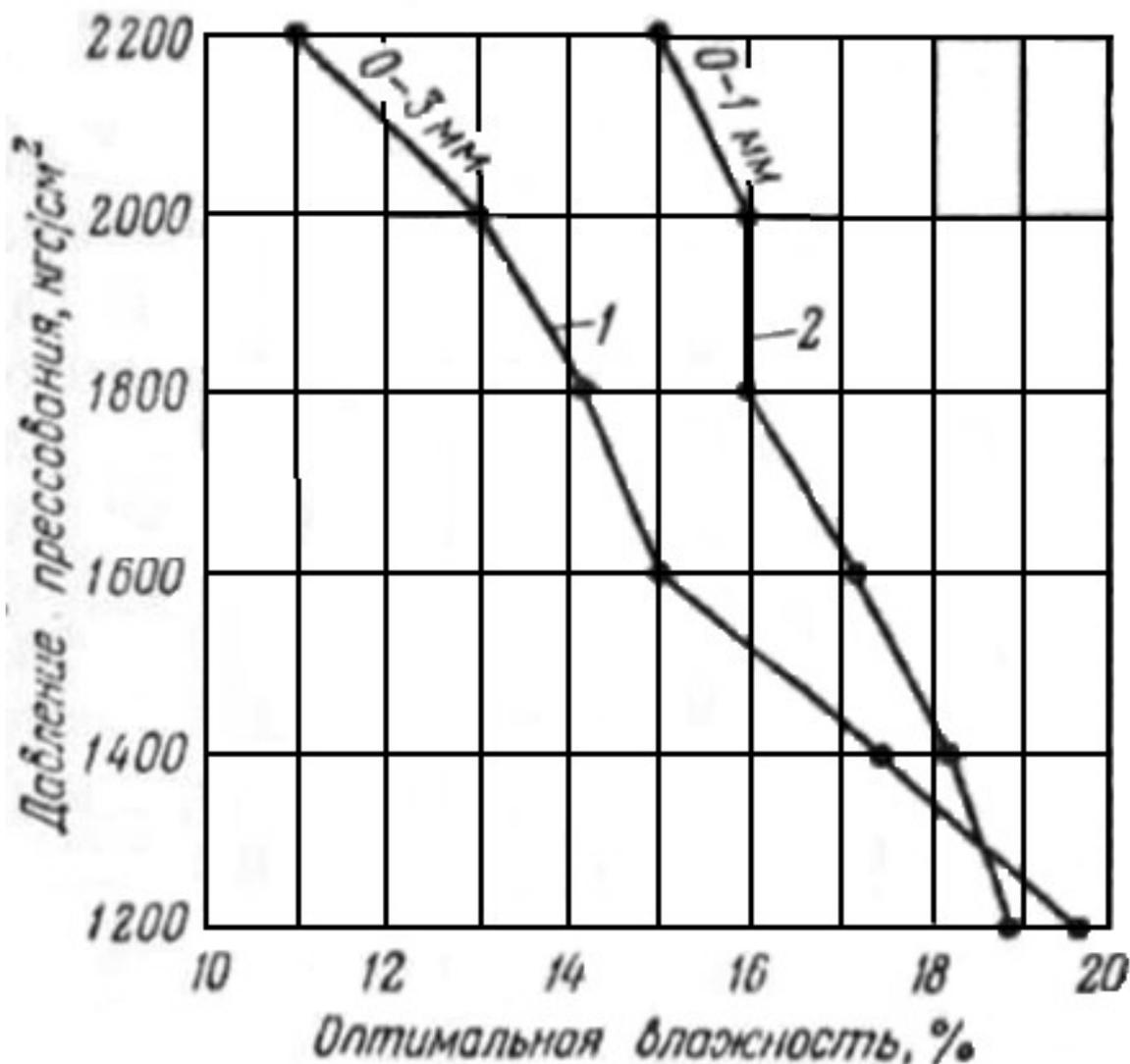


Рис. 5. Зависимость между оптимальной влажностью сушенки и давлением прессования:

1 — крупность сушенки 0—3 мм; 2 — то же, 0—1 мм

Крупность сушенки и ее ситовый состав оцениваются часто по величине среднего диаметра частиц

$$d_{cp} = \frac{\sum(f d_m)}{100}, \text{ мм,}$$

где f — выход каждого класса, %; d_m — среднее арифметическое значение крупности зерен в каждом классе, мм.

При уменьшении крупности угля для получения прочных брикетов требуется уменьшить влажность сушенки и увеличить давление прессования.

Крупные и мелкие частицы угля теряют влагу неодинаково. При сушке крупные частицы не досушиваются и содержание влаги в них выше среднего значения для сушенки, а мелкие частицы пересушиваются и для их прессования требуется давление значительно большее принятого.

Неравномерность в распределении влаги по классам сушенки оценивается по разнице в содержании влаги в сушенке крупностью 0,5 и +4 (6) мм. Условия сушки угля также влияют на неравномерность влагосодержания, которая может достигать до 18—20%. Неравномерное распределение влаги в сушенке снижает прочность брикетов, ухудшает их устойчивость при хранении и термическую стойкость при горении. С уменьшением размера частиц снижается неравномерность влагосодержания в них.

Таким образом, уменьшение крупности угля положительно сказывается на процессе брикетирования и качестве брикетов. Однако получение сушенки более тонкого помола удорожает и усложняет процесс ее подготовки и повышается опасность производства.

4.2. Краткие сведения о влажности материала и механизме процесса сушки

Ископаемые угли имеют капиллярно-пористую структуру, в зависимости от природы они содержат различное количество влаги. Удаление избыточной влаги из угля достигается сушкой, которая представляет собой сложный теплофизический и физико-химический процесс, сопровождающийся тепло- и влагообменом между поверхностью материала и окружающей средой и внутри материала.

На процесс сушки значительно влияет вид связи влаги с материалом. Имеется несколько классификаций видов связи влаги с материалом.

В практике сушки основываясь на классификации П. А. Ребиндера различают:

свободную, или внешнюю, влагу микрокапилляров и влагу смачивания, физико-механически связанную с материалом;

гигроскопическую влагу, физико-химически связанную с материалом, высушенном до воздушно-сухого состояния;

конституционную химически связанную влагу, остающуюся в угле после удаления свободной и гигроскопической влаги.

При сушке углей обычно удаляется влага, связанная с ним физико-механически (свободная) и частично физико-химически.

Влагу, которая может быть удалена из материала при данных условиях сушки и параметрах сушильного агента, называют избыточной.

Когда материал находится в состоянии равновесия с окружающей средой, т.е. когда температура материала равна температуре окружающего воздуха и давление пара у поверхности материала равно парциальному давлению пара воздуха, влажность материала называется равновесной.

Удаление влаги из материала до содержания равновесной влаги называется десорбцией, или сушкой.

Поглощение материалом влаги из окружающей среды, которое может происходить до равновесного состояния, называется сорбцией, или увлажнением.

Материалы, отдающие и поглощающие влагу в зависимости от влажности окружающей среды, называются гигроскопическими. Такими свойствами обладают бурые угли.

Для испарения влаги необходимо, чтобы парциальное давление водяных паров у поверхности материала было больше парциального давления пара в окружающей среде. Чем меньше парциальное давление в окружающей среде, тем интенсивнее процесс сушки. Если парциальное давление у поверхности материала равно парциальному давлению пара в окружающей среде, процесс сушки прекращается. Влагосодержание материала, соответствующее равновесному состоянию, зависит от природы материала, температуры и влагосодержания окружающей среды. При постоянной температуре равновесное состояние зависит только от влажности среды. Влагосодержание материала при различной относительной влажности воздуха при данной температуре образует кривую равновесного влагосодержания, или изотерму сорбции (рис.7), если она получена при поглощении влаги материалом, или изотерму десорбции при потере влаги.

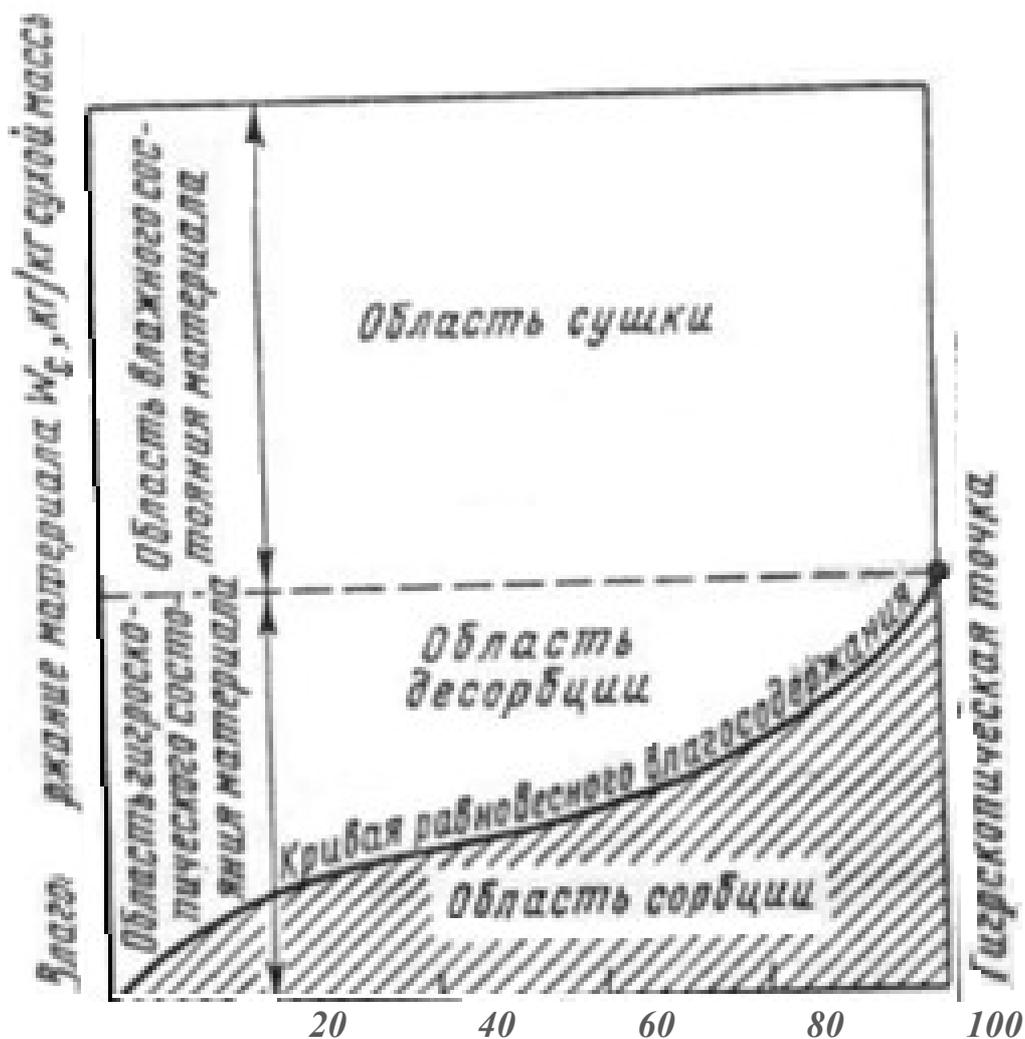
На графике все точки (см. рис. 6), расположенные выше этой кривой, соответствуют состоянию десорбции влаги из материала и, наоборот, точки ниже равновесной кривой состоянию сорбции материалом паров влаги из окружающей среды.

Изотермы сорбции и десорбции имеют большое значение для технологии процесса сушки.

Равновесное содержание влаги, соответствующее 100%-ной относительной влажности воздуха, называется гигроскопической точкой. При влагосодержании выше гигроскопического материал находится во влажном состоянии, при влагосодержании ниже гигроскопического материал будет отдавать или поглощать влагу в зависимости от состояния атмосферы.

Передача тепла материалу при сушке может осуществляться через греющую поверхность (например, в паровых сушилках) или при непосредственном соприкосновении материала с нагретой средой (сушка дымовыми газами), поглощающей водяные пары.

Количество влаги, удаляемой из материала в единицу времени, или скорость сушки, непостоянно и изменяется со временем. Наиболее интенсивные испарения влаги и снижение влажности материала происходят в первую половину времени сушки, затем процесс удаления влаги замедляется.



Относительная влажность воздуха ϕ , %

Рис. 6. Состояние влаги в материале в зависимости от влажности среды. [2]

О характере процесса сушки того или иного материала судят по кривым скорости сушки (рис. 7), представляющим собой зависимость влажности материала или скорости его сушки от времени. Эти кривые получают экспериментально сушкой материала при определенных постоянных условиях сушильного агента (температуре, скорости и относительной влажности). Процесс сушки подразделяется на периоды: на гр е в а , характеризуемого быстрым возрастанием температуры материала и скорости сушки при незначительном изменении его влажности. Скорость сушки при этом возрастает до максимального значения. Продолжительность периода небольшая и зависит от крупности материала и температуры теплоносителя; постоянной скорости, наступающего при достижении максимального значения скорости сушки. В результате более быстрого поступления влаги изнутри зерна материала к его поверхности по сравнению со скоростью перехода ее в окружающий агент сушки образуется избыток влаги на поверхности и она испаряется как со свободной поверхности. Скорость сушки остается постоянной,

равной скорости испарения влаги со свободной поверхности, и зависит только от условий сушки, температуры, влажности и скорости движения агента. Изменение влажности материала на графике (см. рис. 7) в этот период выразится прямой BC . В этот период из угля удаляется основное количество влаги. Температура материала остается постоянной и равной примерно температуре t_m мокрого термометра.

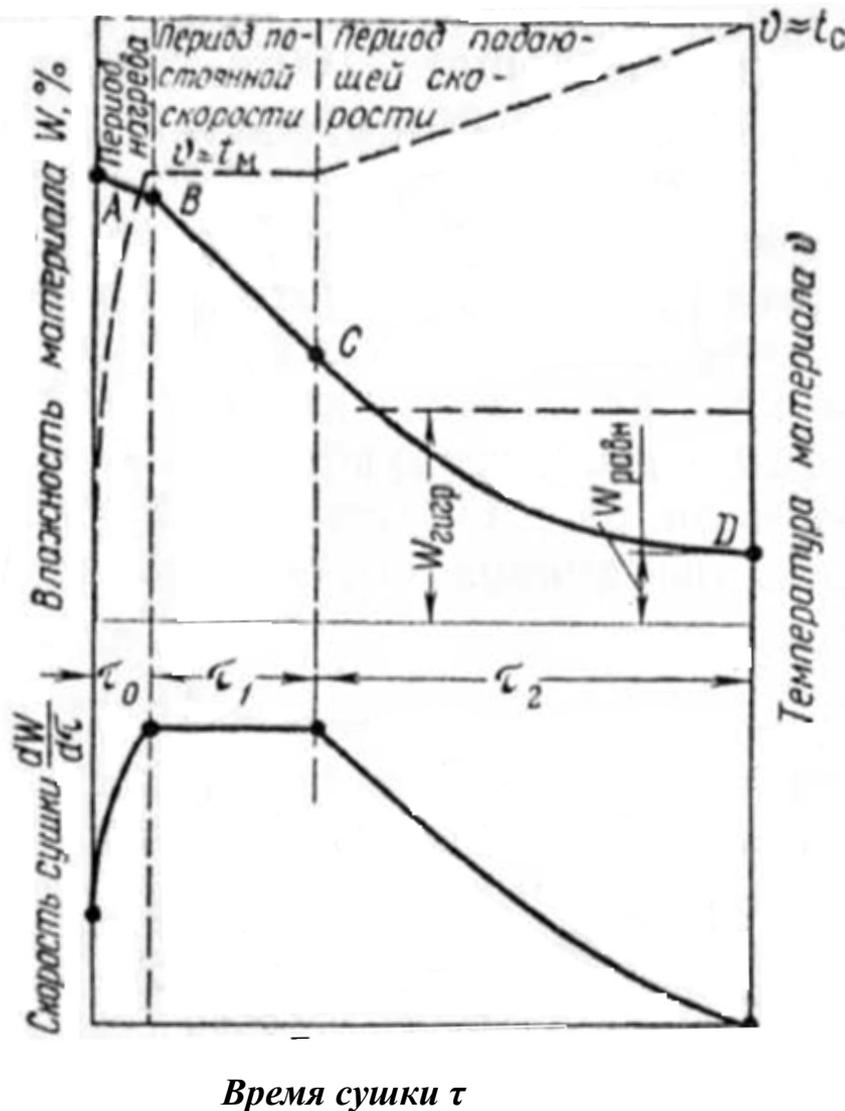


Рис. 7. Кривые изменения скорости сушки, влажности и температуры материала при постоянных условиях сушки. [2]

При достижении равновесного состояния скорость сушки становится равной нулю, а температура материала равной температуре t_c сухого термометра. На скорость и длительность сушки материала большое влияние оказывают природа материала, количество удаляемой влаги,

крупность материала, толщина его слоя, интенсивность перемешивания, температура, влажность и скорость движения агента сушки, конструкция сушильного аппарата.

5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА БРИКЕТИРОВАНИЯ БУРЫХ УГЛЕЙ

Технологическая схема производства брикетов складывается из ряда последовательно протекающих основных операций: прием угля па фабрике, подготовка его к сушке, сушка, контрольная подготовка и охлаждение сушенки, прессование сушенки, охлаждение и погрузка брикетов.

Производство брикетов из бурого угля для энергетических долей осуществляется по схемам, изображенным на рис. 8 и 9.

Бурый уголь из разреза с содержанием влаги 50—58% доставляется на брикетную фабрику в думпкарах или в железнодорожных вагонах и разгружается в приемный бункер 1 (рис. 8). Из приемного бункера через нижнюю разгрузочную щель уголь лопастным питателем 2 подается на сборный конвейер, а затем в крыльчатую дробилку 3, для предварительного крупного дробления. Пройдя дробилку, уголь поступает в дробильно-сортировочный цех фабрики, где подвергается грохочению на грохотах 4 и дроблению до крупности —6 мм в добилке 5, а затем направляется на сушку. Твердые бурые угли перед сушкой измельчаются до —3 (4) мм.

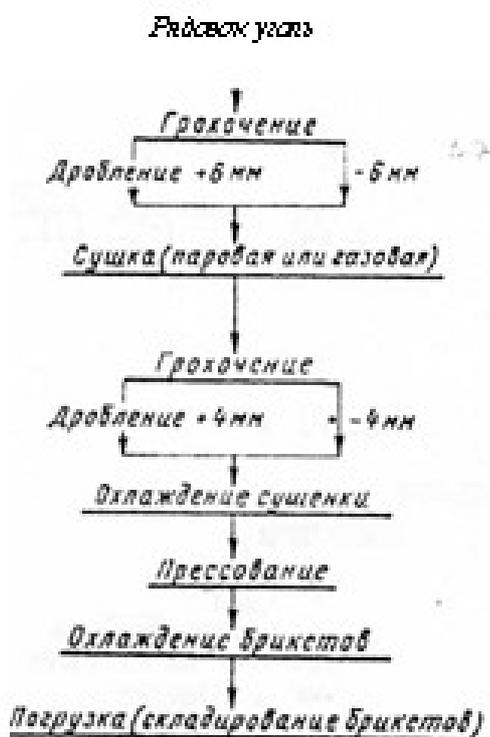


Рис. 8. Технологическая схема производства энергетических брикетов из бурых углей

Для дробления применяются валковые зубчатые и молотковые дробилки, для отсева мелочи валковые грохоты, а при углях с малым содержанием поверхностной влаги, несклонных к налипанию на механизмы, вибрационные грохоты.

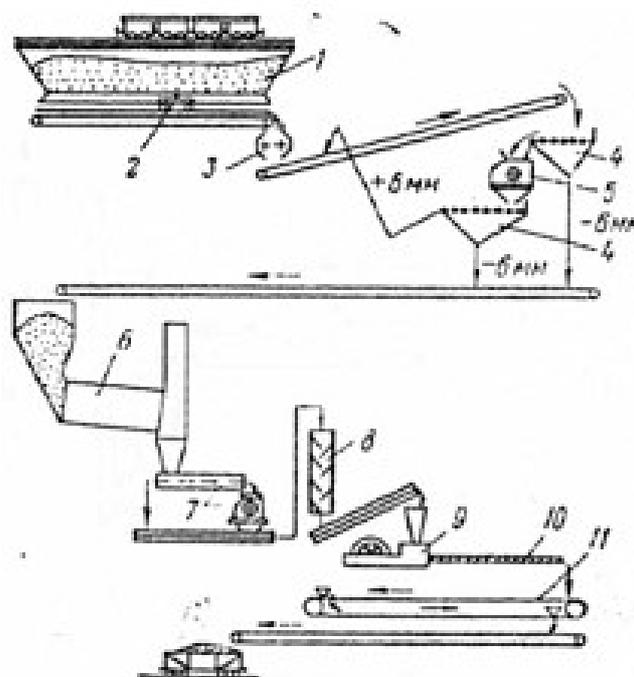


Рис. 9. Схема цепи аппаратов для производства энергетических брикетов из бурых углей

Сушка угля на фабриках осуществляется в паровых трубчатых сушилках или в газовых трубах-сушилках 6.

Уголь из сушилок (сушенка) выходит с температурой 80-100° С, подвергается контрольной подготовке 7 и поступает в охладитель 8. Контрольная подготовка сушенки заключается в отсеве от нее крупных частиц угля и доизмельчении их до принятой крупности. Контрольное грохочение сушенки осуществляется на вибрационных грохотах или просеивающих конвейерах. Для охлаждения сушенки применяются жалюзийные, барабанные или конвейерного типа охладители. После охлаждения сушенка поступает на прессование в штемпельные прессы 9.

При брикетировании мягких бурых углей принимаются крупность сушенки 0—4 мм, влажность 18—19%, температура около 40° С и частота вращения штемпельных прессов 80—100 об/мин. При брикетировании твердых бурых углей крупность сушенки уменьшается до 3 мм, влажность до 9 (12)% и прессование производится без охлаждения сушенки при температуре 70—80° С при частоте вращения пресса 65-75 об/мин.

Выходящие из прессов брикеты из мягких углей с температурой $\sim 65^{\circ}\text{C}$, а из твердых углей с температурой $75-85^{\circ}\text{C}$, подвергаются охлаждению сначала в охладительных лотках 10, а затем на охладительном конвейере до температуры 35°C , после чего их грузят в железнодорожные вагоны. [4]

Технологическая схема и схема цепи аппаратов при производстве брикетов для технологических целей на современных брикетных фабриках незначительно отличаются от схемы производства энергетических брикетов. Отличие заключается в основном в подготовке сушенки перед прессованием и отсутствии охлаждения брикетов. При производстве брикетов для последующего полукоксования уголь подсушивается до влажности 14-15%, сушенка после контрольной подготовки прессуется в штемпельных прессах в неохлажденном состоянии, а брикеты без охлаждения подаются ленточным конвейером непосредственно в полукоксовые печи.

При производстве брикетов для получения металлургического кокса (рис. 10) уголь подсушивается до влажности 12%, сушенка разделяется на три класса: крупностью 0-1 мм влажностью менее 12%, 1-3 мм влажностью 12-13% и +3 мм влажностью 17-18%. Класс 0-1 мм направляется на прессование в штемпельные прессы, класс 1-3 мм измельчается в молотковой дробилке до крупности 1 мм и добавляется к сушенке, поступающей на прессование. Класс +3 мм направляется на досушку, а затем добавляется к прессуемой сушенке. Досушка класса +3 мм осуществляется в паровой трубчатой сушилке при пониженном давлении пара (1,2—1,5 кгс/см² избыточных) и увеличенной скорости движения угля в сушилке за счет удаления спиралей в трубках и повышения частоты вращения барабана сушилки.

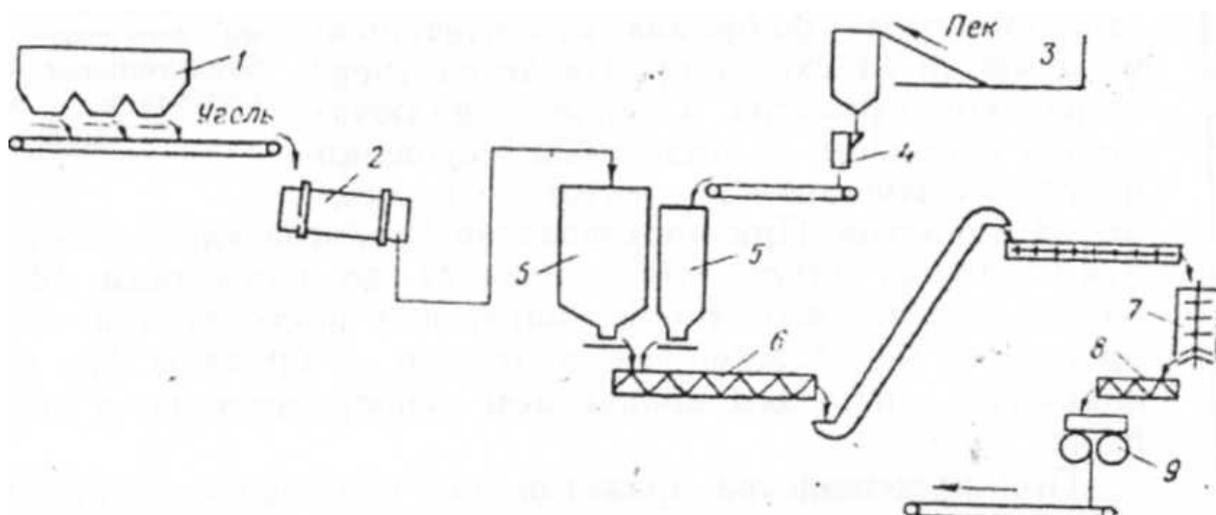
Полутвердые бурые угли, характеризующиеся исходной влажностью 40-15%. брикетируются по схеме мягких (землистых) бурых углей в штемпельных прессах. Уголь дробится до крупности 3 мм и сушится в паровых или газовых сушилках. Если образуются брикеты, имеющие пониженную влагоустойчивость, рекомендуется газовая сушка угля, при которой уголь подвергается поверхностной термической обработке, в результате чего влагоустойчивость брикетов улучшается. Прессование производится без охлаждения сушенки при температуре $65-70^{\circ}\text{C}$.

За рубежом имеются установки для брикетирования твердых бурых углей, имеющих исходную влажность 30-35%. Брикетирование осуществляется в кольцевых прессах при давлении 1800-2000 кгс/см². влажности сушенки 7-8%, крупности 0-2 мм и температуре $70-75^{\circ}\text{C}$. Сушка угля производится в газовых сушилках.

6. БРИКЕТИРОВАНИЕ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ МЕЛОЧИ СО СВЯЗУЮЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Технологическая схема брикетирования каменноугольной мелочи со связующими веществами значительно отличается от технологической схемы брикетирования бурых углей и зависит от характера применяемой связующей добавки.

Брикетирование с каменноугольным пеком.



Брикеты на охлаждение и погрузку

Рис. 10. Схема цепи аппаратов брикетирования с каменноугольным пеком

Поступающие на фабрику отсеvy углей разгружаются в приемные ямы 1 (рис. 11), затем подсушиваются до влажности 3% в газовых барабанных сушилках 2. Гранулированный каменноугольный пек из склада 3 поступает в дробильное отделение 4 и измельчается до 1 мм. Подсушенный уголь и измельченный пек поступают в бункера 5 дозирования. С помощью тарельчатых питателей уголь и пек дозируются в требуемом соотношении и смешиваются в винтовом конвейере 6. Из смесительного конвейера шихта поступает в малаксеры 7 прессовых агрегатов, в которых пропаривается и нагревается до 90-100°С. После охлаждения в шнеке до 80°С шихта поступает на валки 9 пресса и брикетруется. Брикеты после охлаждения до 40°С грузятся в железнодорожные вагоны.

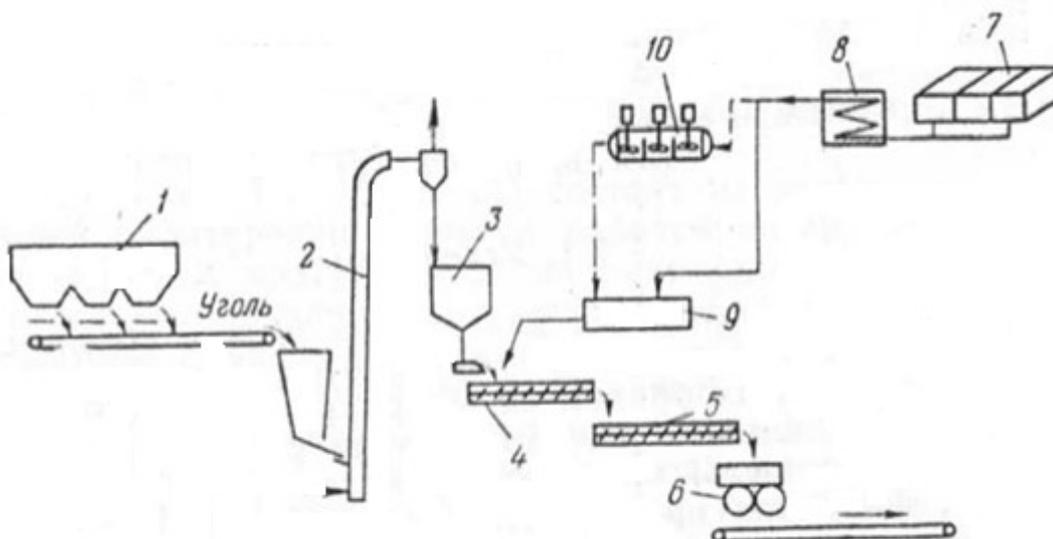


Рис. 11. Схема цепи аппаратов для брикетирования с нефтебитумом

Брикетирование с нефтебитумом.

Поступающая на фабрику угольная мелочь из приемных ям 1 (рис 11) подается в сушильное отделение фабрики, где подсушивается до влажности 3% в трубах-сушилках 2. Сушенка подается в бункера прессовых агрегатов 3, откуда вибродозаторами направляется в двухвальные лопастные смесители 4, в которые подается жидкий нагретый нефтебитум и пар. Брикетная шихта нагревается до температуры 80-90° С и после охлаждения в двухвальном охладителе 5 до температуры 60-65° С брикетируется на вальцовом прессе 6. Брикеты после охлаждения на ленточных конвейерах до 40-45° С грузятся в вагоны.

Применяемый в качестве связующего нефтебитум поступает на брикетную фабрику в битумных бункерах-вагонах и разгружается в битумохранилище 7 откуда в разогретом состоянии подается в трубчатую печь 8, где нагревается до температуры 180 (200)° С и направляется на смешение с углем. [5]

7. ВИДЫ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

7.1 Общие сведения

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

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

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

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

С уменьшением крупности частиц прочность сцепления их в брикете возрастает.

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

Связующее вещество для брикетирования углей должно удовлетворять следующим основным требованиям:

- обладать хорошей связующей способностью и придавать брикетам достаточную прочность при его небольшом расходе;
- иметь хорошие спекающие свойства и придавать брикетам необходимую термическую устойчивость при горении;
- быть устойчивым по отношению к влаге;
- быстро затвердевать и придавать брикетам устойчивость в летнее время года;
- быть безвредным как при производстве брикетов, так и при их употреблении;
- быть недорогим и не усложнять процесс брикетирования;
- не увеличивать содержание балласта в топливе и не понижать его теплоту сгорания, быть недефицитным и находиться в достаточном количестве.

Подобрать связующее, полностью отвечающее перечисленным требованиям, является трудной задачей. В литературе известно много попыток использования для брикетирования углей различных материалов, но они не получили постоянного применения, так как не отвечают полностью перечисленным требованиям. Наибольшее применение для брикетирования мелочи каменных углей нашли каменноугольный пек и нефтебитумы.

7.2 Каменноугольный пек

Связующее представляет собой твердый остаток, получаемый на коксохимических заводах при разгонке каменноугольной коксовой смолы при температуре 350—400° С. Каменноугольный пек - вещество черного цвета, при нормальной температуре хрупкое с раковистым изломом, плотность 1,25—1,30 г/см³.

Пек обладает хорошими связующими и спекающими свойствами, хорошей горючестью, высокой теплотой сгорания (8000 ккал/кг), малой зольностью (0,2—0,6%) и придает брикетам хорошую механическую прочность и термическую устойчивость при горении.

Каменноугольный пек выпускается двух марок: среднетемпературный с температурой размягчения 65—83° С и высокотемпературный с температурой размягчения 135—150° С. Марка среднетемпературного пека разделяется на пек А и пек Б с температурой размягчения соответственно 65—75 и 75 —83° С. С уменьшением температуры размягчения пека хрупкость и дробимость его ухудшаются.

Для брикетирования углей применяется среднетемпературный пек, и присадка его к углю может осуществляться в жидком или твердом измельченном виде.

Применение каменноугольного пека в углебрикетном производстве ограничивается вследствие его канцерогенности и дефицитности. Пек может вызывать воспалительные процессы на коже. Как связующее вещество пек находит широкое применение в других отраслях промышленности, главным образом при производстве электродов для получения алюминия.

Твердый каменноугольный пек вырабатывается в виде гранул диаметром 6—8 мм и длиной 20—30 мм. Доставка пека на брикетные фабрики производится в открытых железнодорожных вагонах.

В теплую погоду при продолжительном воздействии солнечных лучей дробимость пека ухудшается он размягчается и может слипнуться в монолит. Поэтому поступающий на фабрику пек разгружается в крытый склад.

При работе фабрики на твердом иске последний перед брикетированием дробится до крупности 1 мм, чаще всего в дезинтеграторах.

При применении пека в жидком состоянии доставка его на фабрику осуществляется в теплоизолированных вагонах-цистернах или при небольшом расстоянии фабрики от коксохимического завода по трубопроводу. Поступающий на фабрику жидкий пек сливается в подогреваемую приемную емкость и затем насосами подается в прессовый цех.

Оценка качества каменноугольного пека производится по температуре размягчения. Эта температура близка к температуре плавления пека, при которой он переходит в капельно-жидкое состояние, в котором связующее хорошо смачивает уголь и легко с ним смешивается. Поэтому для каменноугольного пека показатель температуры размягчения в достаточной степени полно характеризует свойства связующего в состоянии близком к капельно-жидкому состоянию.

Кроме высокомолекулярных соединений, пек содержит свободный углерод, нерастворяющийся в органических растворителях.

7.3 Связующие органического происхождения

Наиболее распространенными связующими органического происхождения являются высокомолекулярные соединения, полученные при химической переработке нефти, углей, сланцев и других природных полимеров с молекулярной массой тысяча и более. В зависимости от температурных и механических воздействий они могут находиться в трех агрегатных состояниях: стеклообразном, высокоэластичном и текучем.

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

Высокоэластичное состояние определяет особую подвижность макромолекул от температурных воздействий. В этом состоянии связующие обладают способностью к значительным обратным деформациям. Они характеризуются проявлением подвижности отдельных участков макромолекулы при сохранении в целом ее стабильного положения. Высокоэластичное состояние определяется температурой плавления.

Текучее (вязкотекучее) состояние характеризуется необратимыми деформациями, приводящими к истинному течению. Связующими в этом состоянии являются жидкости. Оценка текучего состояния дают по температуре предельно разрушенной структуры и текучести.

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

Пенетрация это величина, характеризующая твердость связующих. Она определяется при заданной температуре (чаще 25° С) по степени

проникновения в связующее стандартной иглы. Единица пенетрации равна 0,1 мм.

Растяжимость — это способность связующих вытягиваться в нити при определенной температуре (чаще 25° С). Единица растяжимости - сантиметр. Растяжимость косвенно характеризует клеящую способность связующих.

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

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

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

Температура предельно разрушенной структуры — это температура, при которой связующие переходят в истинно текучее состояние, т. е. становятся ньютоновскими жидкостями. При этой температуре достигается наиболее эффективное распыление связующих и последующее их растекание по твердой поверхности. Длительное пребывание связующих при такой температуре ухудшает их клеящую способность.

В химическом отношении связующие представляют собой гетероорганические высокомолекулярные соединения (ВМС). Они имеют сложный состав и структуру, образованные из углеводов и их неметаллических производных. Углеводородные комплексы (масла, смолы, асфальтены) определяют групповой химический состав органических высокомолекулярных связующих.

Масла — наиболее низкомолекулярные углеводородные гибриды. Они придают связующим подвижность, текучесть и служат источником образования смол. Адгезионная активность у масел незначительна. Углеводородный состав масел у различных связующих неодинаков.

Смолы — углеводородные соединения, молекулярная масса которых занимает промежуточное положение между маслами и асфальтенами. Они обладают сравнительно высокой поверхностной активностью. С повышением температуры до 200—300° С переходят в асфальтены. Смолы понижают температуру размягчения, повышают эластичность и способствуют термической устойчивости связующих.

Асфальтены — углеводородные соединения, обладающие наивысшей молекулярной массой. Их рассматривают как две-три обобщенные молекулы смол. Основным свойством асфальтенов, придающим им высокую адгезионную активность и эластичность, является способность растворяться в мальтенах (смесь масел и смол). Асфальтены обеспечивают твердость, температурную устойчивость, полярность и спекаемость.

Кроме основных компонентов в органических связующих в том или ином количестве могут присутствовать соединения типа карбонов и карбоидов, а

также свободные кислоты. Карбоны и карбоиды нарушают у связующих однородность, но повышают спекаемость. Кислоты способствуют усилению поверхностной активности адгезидов.

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

Реологические свойства связующих зависят от молекулярных взаимодействий, строения и теплового движения макромолекул. Основные реологические константы связующих - пластическая вязкость и предельное напряжение сдвига.

Для ВМС-связующих характерно резкое снижение вязкости при механическом и тепловом воздействиях с последующим ее возрастанием с наступлением покоя. Такой характер восстановимости указывает на принадлежность связующих к тиксотропным веществам с коагуляционной структурой.

Тиксотропия — это способность ВМС обратимо разжижаться при интенсивных механических и температурных воздействиях и твердеть в состоянии покоя. В целом тиксотропия связующих выражается в переходе их из условно-упругой области в область пластической ползучести.

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

Реологические свойства связующих во многом зависят от релаксационных процессов. Они вызывают изменение напряженного состояния ВМС при переходе от неравновесного расположения элементов структуры к равновесному. Основная роль в этих процессах принадлежит упругой, высокоэластичной и пластической деформациям. Все три вида деформаций отвечают стеклообразному, высокоэластичному и вязкотекучему состоянию. Напряженный адгезив может не только деформироваться, но и разрушаться. Разрушение связующих связано с термодеструкцией, зависящей от температуры, сдвиговых напряжений и времени их действия.

Спекающие свойства связующих характеризуют их термическую устойчивость в период воздействий высоких температур. Спекаемость — особенность связующих, проявляющаяся в их способности образовывать коксовую сетку, не допускающую распад брикетов. Коксование связующих определяет устойчивое горение угольных брикетов. Его оценивают по цементирующему остатку от спекания асфальтенов, смол карбонов и карбоидов. Характер коксообразования связующих определяется природой сырья и технологией его переработки. Преобладание ароматических

углеводородов и повышенная термичность крекирования сырья со строгим регламентом его окисления являются основой высокого выхода кокса.

Нефтесвязующие — представляют собой тяжелый остаток от переработки смолистых нефтей, обладающий характерными свойствами ВМС. Нефтесвязующие при температуре окружающего воздуха находятся в твердом состоянии. Имеют цвет черного до темно-бурого. Основные физико-механические характеристики их приведены в табл. 1.1. Химические компоненты нефтесвязующих следующие. Масляная фракция представляет собой смесь парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов с небольшим количеством гетероорганических и сернистых соединений. Углеводороды в маслах находятся в виде молекулярного раствора. Гетероорганические соединения включают смолисто-асфальтовые вещества, нафтеновые кислоты и фенолы. Смолы — полужидкие, нейтральные соединения различных углеводородов. Под действием света, повышенных температур и сильных кислот смолы переходят в асфальтены.

Таблица 1.1. Основные физико-механические характеристики нефтесвязующих и каменноугольного пека

Параметр	Нефтесвязующие	Каменноугольный пек
Плотность, кг/м ³	1045—1060	1250—1290
Пенетрация при 25° С, мм	15—20	1—3
Растяжимость при 25° С, см	5-7	0
Когезия при 25° С, Н/м ²	(1,55—1.65)·10 ⁵	(2,2—2,4) · 10 ⁵
Температура, °С:		
размягчения	70—75	80—85
плавления	102—103	105—108
предельно разрушенной структуры	180—200	210—220
вспышки	210—220	230—240
Вязкость, Па·с:		
при 100° С	50-80	30—50
при 200° С	0,5-1	0,8—1

Асфальтены — порошок темно-бурого или черного цвета. В химическом отношении они высоко ароматичны. Асфальтены при взаимодействии с мальтенами переходят в коллоидный раствор. Их растворимость связана с набуханием в растворителе, т. е. его поглощением. Асфальтены при определенных условиях переходят в смолы и даже в масла.

Карбены и карбоиды внешне напоминают асфальтены, но содержат больше углерода. Их можно рассматривать как слабый кокс. В нефтесвязующих

содержание карбоновых (нафтенных) и асфальтогеновых кислот незначительно. Они придают связующим поверхностную активность. Примерный групповой химический состав нефтесвязующих приведен в табл. 1.2. Соотношение отдельных компонентов группового химического состава нефтесвязующих определяют характер коагуляционной структуры. В основном она отвечает структуре аморфных полимеров. Для нее характерно наличие асфальтенов, пептизированных (расщепленных) в смолах и диспергированных в мальтеновой среде. В зависимости от интенсивности внутримакромолекулярных взаимодействий нефтесвязующие приобретают ту или иную прочность и эластичность. Направленно изменять структурную организацию нефтесвязующих можно путем структурно-химической модификации.

Спекаемость нефтесвязующих тесно связана с коксообразованием, которое зависит от температурно-временных режимов окисления сырья и интенсивности его термической обработки. Коксовое число, показатель спекаемости и нефтесвязующих, колеблется в пределах 20—30%.

Для получения нефтесвязующих, отвечающих требованиям брикетного производства, очень важен выбор сырья. В качестве сырьевых продуктов наиболее целесообразно применять крекинг-остатки, а также асфальты деасфальтизации, экстракты фенольной очистки и др.

Крекинг-остатки — это тяжелые продукты переработки мазутов на установках термического крекинга. В химическом отношении они относятся к полициклическим ароматическим углеводородам с высоким содержанием гетероорганических соединений. При хранении быстро окисляются, повышают вязкость, теряют реакционную способность. Наличие у них большого числа непредельных углеводородов способствует получению нефтесвязующих с высокой адгезионной и спекающей способностью.

Каменноугольный пек. Это твердый, хрупкий продукт черного цвета с раковистым изломом. Он относится к тяжелым остаткам перегонки каменноугольной смолы коксования, полученных при температуре 360—380° С. В химическом отношении это сложная структурированная гетерогенная система. Она состоит из находящихся во взаимосвязи высококонденсированных и гетероциклических соединений и продуктов их уплотнения.

Наиболее важной составляющей пека являются асфальтены. К ним относятся химические соединения, характеризующиеся наличием ароматического углерода, упорядоченного в слои, образующие «пакет». Асфальтены пека состоят из смеси ненасыщенных полициклических соединений, содержащих наряду с углеродом и водородом серу и кислород.

Таблица 1.2. Групповой химический состав нефтесвязующих и каменноугольного пека, %

Компоненты	Нефтесвязующее	Каменноугольный пек
Карбены и карбоиды	0,1- 0,3	28—31
Асфальтены	20—25	3—6
Смолы	28—30	28—35
Масла:		
парафинонафтеновые	13,5—19,5	1,5—2,5
углеводороды		
ароматические углеводороды:		
легкие и средние	20,1—23,5	21—24
тяжелые	8—11	8—11
Асфальтогеновые кислоты	1,3—1,6	—
Ангидриды асфальтогеновых	0,1	—
кислот		
Неорганические соединения	0,1—0,2	0,2—0,3
(зола)		

Структура каменноугольного пека во многом определяется присутствием в нем обособленных высококонденсированных углеродистых соединений типа карбенов и карбоидов. Пронизывая всю дисперсионную среду, эти компоненты выступают в качестве активных зародышеобразователей. Вокруг них концентрируется наиболее высокомолекулярная часть макромолекул — коагуляционный комплекс. Можно считать, что каменноугольный пек — это комплексное высокомолекулярное соединение, находящееся в аморфно-кристаллическом состоянии. Степень кристалличности повышается от мягких к средним и далее к твердым пекам.

Каменноугольный пек обладает высокой спекаемостью. Его коксовое число (выход кокса при коксовании продуктов углей нефтехимической переработки) находится в пределах 37—42%. Брикетты, изготовленные на пеке, отличаются в высокой термоустойчивостью. Процесс коксообразования у этого связующего близок к механизму спекания нефтесвязующих.

В качестве сырья для производства каменноугольного пека применяют каменноугольную смолу. В отдельных случаях смола может использоваться как связующее. Каменноугольная смола — это черно-бурая вязкая жидкость, содержащая до 10% свободного углерода в виде карбенов и карбоидов; остальная доля - сложные ароматические и гетероциклические соединения с небольшим включением непредельных углеводородов. В результате термического крекинга смола разделяется на самостоятельные фракции, конечная из которых — пек.

Направленное модифицирование каменноугольного пека осуществляют путем компаундирования (смешения) с дистиллятами и отводами

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

Сульфит-спиртовая барда (ССБ). Это побочный продукт (отход) при переработке измельченной древесины на целлюлозу, содержащий не более 20-30% воды. В химическом отношении высокая вяжущая способность ССБ обусловлена наличием кальциевых, натриевых и аммониевых солей лигносульфоновых кислот — активных ПАВ.

Физико-химические свойства ССБ зависят от качества древесины и технологии ее переработки. Наиболее эффективны жидкие бардяные концентраты (КБЖ) из сульфит-дрожжевой бражки с содержанием сухих ССБ 44—50% и твердые бардяные концентраты (КБТ), в которых содержание последних достигает 80%. Общая характеристика концентратов ССБ приводится в табл. 1.3. Как жидкие, так и твердые ССБ хорошо растворимы в воде. Водный раствор ССБ имеет кислую реакцию (рН среды не выше 4—5). Содержание веществ, нерастворимых в воде, составляет не более 1%.

Таблица 1.3. Техническая характеристика концентратов ССБ

Параметр	КБЖ	КБТ
Плотность, кг/м ³	1275—1300	1400
Зольность, %	8-9	14—16
Содержание, %:		
серы	5—10	5—10
сухих веществ	45—55	75-85
СаО	3—4,5	7,5—9
Влажность, %	45—48	17—20
Выход летучих веществ, %		65-70
Теплота сгорания, кДж/кг	12 000	21 000
Цвет	Бурый	Темно-бурый

Наличие в ССБ большого числа различных функциональных групп способствует активному закреплению этого связующего на твердой поверхности, быстрому высыханию и тонкослоевому растеканию по поверхности субстрата с образованием прочных адсорбционных связей. Эти процессы активизируются при нагреве. Однако применение сульфит-спиртовой барды в качестве связующих ограничено. Брикетты, изготовленные из этих связующих, неводоустойчивы и высокосернисты. Первое обстоятельство связано с чрезмерной растворимостью ССБ в воде. Повысить водоустойчивость брикетов можно присадкой к брикетной смеси небольших количеств каустического магнетита MgO, сухогашеной извести (пушонки) CaOH, гидроксида глинозема Al(OH)₃ или глины.

Сера в ССБ отрицательно влияет на последующую переработку рудных и угольных брикетов. Поэтому, если расход связующего велик, ССБ необходимо обессеривать путем медленной упарки.

Прочие связующие угле- и сланцевой переработки. Гуматы являются продуктом извлечения гуминовых кислот из угля. Как связующие хорошо зарекомендовали себя гуматы натрия и аммония.

Гуматы натрия получают высаливанием гуминовых кислот хлористым натрием. Для этого в щелочной раствор гуминовых кислот вносят хлористый натрий. В результате химических реакций гуматы натрия выпадают в осадок (высаливаются). Последний отделяют фильтрованием.

Гуматы аммония представляют собой продукт аммиачной вытяжки окисленных каменных или бурых углей. Промышленная технология их получения основана на реакции взаимодействия водного раствора аммиака с углем.

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

Брикеты, полученные на гуматах, отличаются хорошей водо- и термоустойчивостью, имеют высокую механическую прочность.

Сланцевые битумы — это остаточный продукт комплексной переработки смолы, получаемой при газификации горючих сланцев. Сланцевая смола, пройдя вакуумную отгонку, образует различные продукты фракционирования. При температуре выше 325° С образуются сланцевые мазуты и тяжелый остаток — битумы. Последний обладает свойствами, близкими к нефтяным битумам и каменноугольным пекам. Эти связующие отличаются высокой клеящей способностью, твердостью (когезия равна $1,9 \cdot 10^5$ Н/м²) и гидрофобностью. Плотность сланцевых битумов составляет 1090—1200 кг/м³, пенетрация при 25° С равна 1—2 мм, температура размягчения по КиШ 70—75° С, теплота сгорания 36 700 кДж/кг. Брикеты, полученные на сланцевых битумах, отличаются повышенной прочностью, водо- и термоустойчивостью.

Хорошими связующими свойствами, обладают сланцевые пиробитумы. Они являются тяжелым продуктом термической переработки при температуре 340—380° С обогащенных горючих сланцев.

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

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

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

Фусы полукоксования это отходы углехимического производства при полукоксовании. Они представлены на 50% смолами тяжелых фракций и твердых углеродистых включений. Образуются фусы при конденсации парогазовых продуктов в предварительных холодильниках полукоксования углей. Фусы относятся к категории отходов продуктов, выход которых составляет около 1% массы перерабатываемого угля. По внешнему виду фусы густая вязкая смола темно-коричневого цвета. Их химический состав определяется смесью смол и углеродистых продуктов. Это соотношение зависит от температуры парогазовой смеси на выходе из предварительных холодильников печей полукоксования. Фусы отличаются низкой температурой размягчения. Легко окисляются. Этому способствует наличие у них большого количества полукоксовой пыли с развитой пористой поверхностью.

Для повышения адгезионной способности фусы дополнительно термически перерабатывают или окисляют кислородом воздуха. Снижается содержание легких фракций. Повышается доля непредельных углеводородов и асфальтенов. Выделяются твердые остатки. Фусы приобретают повышенную вязкость и температуру размягчения. Наилучшие результаты окисления фусов достигнуты при температуре 220—240° С, времени и скорости продувки воздуха соответственно 2 ч и 1,5 л/мин.

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

Хорошими связующими являются различные смеси органических веществ. Компаундированием достигается получение связующих, обладающих высокими специфическими свойствами. Бездымное связующее можно получить из смеси нефте- и углехимических отходов с отходами полистирола. Такая смесь обрабатывается 3—4 ч при температуре 300°-400° С и давлении 0,5—1,5 МПа.

Из образующейся массы отгоняют фракцию с температурой кипения менее 420°С и разбавляют высокоароматичной масляной фракцией. Получается компаунд-связующее с температурой размягчения по КиШ 70—80°С. При смешении дорожного битума с эпоксидной смолой и небольшим количеством полиаминов можно получить связующее с высокой прочностью на разрыв и хорошими водоотталкивающими свойствами.

Переработка нефтяного битума при температуре 160°С в течение нескольких часов с отходами производства каучука и тяжелыми фракциями ароматических углеводородов нефти в соотношении соответственно 85—95; 3—15 и 3—5% позволяет получить качественное брикетное связующее. Иногда вместо ароматических углеводородов добавляют в смесь аминосодержащие соединения. В качестве компаундсмеси применяют различные фракции каменноугольной смолы в композиции с дивинилстиролом, синтетическим латексом, твердыми остатками нефтепереработки, отходами резино-технического производства. Известны связующие на основе нитрохлопка и ацетата целлюлозы, смеси сульфитного щелока и сырого крахмала, тяжелого остатка переработки таллового масла (терпек), смеси поливинилового смолы с полиуретаном, продукта взаимодействия галогенгидрида с полиамидамином.

7.4. Неорганические связующие

Связующие неорганического (минерального) происхождения, как правило, вступают с брикетируемым полезным ископаемым в химическую реакцию. Интенсивность структурообразования зависит от скорости и полноты химических реакций, а также давления прессования. В качестве минеральных связующих наибольшее распространение нашли известь, растворимое (жидкое) стекло, цементы, каустический магнезит и доломит, чугунная стружка, глины, гипс и др. [6]

Известь. Этот продукт является одним из наиболее распространенных минеральных связующих. Она состоит преимущественно из оксида кальция и магния, что позволяет одновременно использовать ее в качестве флюса при металлургической переработке брикетов.

Известь - продукт, получаемый обжигом известняка, содержащий минимальное количество вредных примесей кремнезема, фосфора, серы. Обжиг известняка осуществляют в шахтных печах при температуре 900—1200°С. При этом происходит диссоциация CaCO_3 (обратимая химическая реакция) с затратами значительного количества тепла

Температура реакции зависит от парциального давления углекислого газа CO_2 . Поэтому в процессе обжига необходим постоянный вывод CO_2 из печи. Согласно техническим требованиям, готовая известь должна содержать не менее 85% $\text{CaO} + \text{MgO}$ и не более 2—3% глинистых примесей. Она должна обладать высокой химической активностью и равномерным по всей массе химическим составом.

В качестве связующих - флюсов применяют как гашеную, так и негашеную известь. Последняя кроме вышеперечисленных требований -должна иметь равномерный гранулометрический состав. Для брикетирования наиболее приемлема свежееобожженная известь. Такая известь имеет чисто белый или слегка сероватый цвет. Желтизна или бурый оттенок указывают на некачественное приготовление и (или) неудовлетворительный химический состав. Плотность извести примерно 3000 кг/м^3 .

В зависимости от расхода воды, участвующей в гашении, образуется то или иное количество пушонки и известкового молока. Пушонка — связующее, а известковое молоко используется в основном для строительства.

Перед употреблением пушонку отсеивают от непогасившихся зерен. Недопустимо длительное ее хранение даже в закрытой емкости, так как атмосферная влага приводит к гидратации поверхности и потере вяжущих свойств.

Искусственная карбонизация брикетов связана с замедленной их сушкой при невысоких температурах. Для интенсификации процесса сушки рекомендуется вводить (до 0,1% массы) ПАВ (сульфит-спиртовая барда, сульфитные щелочи, растворимые хлориды и др.).

Автоклавирование — процесс гидротермальной обработки, при котором гель кремнезема, содержащийся в руде, взаимодействует с $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В результате образуются гидросиликаты или гидроферриты кальция, цементирующие структуру брикета.

Автоклавирование проводят при давлении 0,7—0,8 МПа и температуре около 175°C . Кроме того, одно из обязательных условий автоклавирования большая доля кремнезема в брикетируемой руде.

В качестве связующего используется гидравлическая известь, получаемая путем измельчения неспекшихся мергелистых известняков. Одним из таких продуктов является романцемент, обладающий высокими вяжущими свойствами. Он успешно конкурирует с портландцементом. Гидравлическая известь применяется в гашеном и негашеном виде.

Растворимое стекло представляет собой стекловидный прозрачный сплав с цветовыми оттенками от голубоватого до желтого. Оно состоит из смеси различных щелочных силикатов переменного состава общей формулы $\text{R}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, где R — натрий или калий; n — число молекул SiO_2 , приходящихся на одну молекулу щелочных металлов.

Растворимое стекло известно под названием силикат-глыба, а его водные растворы — жидкое стекло. Плотность силикат-глыбы 2400 кг/м^3 . Температура размягчения его находится в пределах $1000\text{—}1100^\circ \text{C}$. При ударе силикат-глыба разламывается как обычное стекло. Имеет такую же твердость, хрупкость и эластичность, как стекло, при резких изменениях температуры рассыпается на мелкие кусочки. Плохо подвержена действию кислот. Быстро не окисляется, но в течение месячного пребывания на открытом воздухе покрывается пленкой Na_2CO_3 .

Для брикетирования нашло применение натриевое растворимое стекло $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$. Это связующее получают обжигом смеси кварцевого песка с содой или сульфатом натрия при температуре 1300—1400° С. После охлаждения расплава он превращается в силикат-глыбу, которую затем растворяют водой.

Нейтральное растворимое стекло содержит повышенное количество коллоидного кремнезема, который придает ему высокую адгезию.

В зависимости от способа производства в растворимом стекле содержание основных химических компонентов различно. Технические условия на силикат-глыбу приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4. Техническая характеристика силикат-глыбы

Параметр	Способ производства		
	содовый	содово-сульфатный	сульфатный
Содержание, %; не более: SiO_2	71,5—73	70—72,5	70—72,5
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	0,7	1,2	1,5—2
CaO	0,4	0,6	0,8
SO_2	0,36	0,6	0,8
Na_2O	26—27,5	25—27,5	25—27,5

Растворы жидкого стекла смачиваются водой в любых соотношениях, определяя их вязкость. Последняя падает со снижением содержания SiO_2 , ростом температуры и вводом в раствор едкой щелочи, но возрастает с добавкой раствора поваренной соли.

Растворимое стекло затвердевает на воздухе. Процесс этот связан с испарением воды, увеличением степени коллоидности SiO_2 , его коагуляции, уплотнения и твердения под воздействием воздуха. Затвердевание идет сравнительно медленно. Для его ускорения вводят добавки типа кремнефтористого натрия, хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов и веществ с большим содержанием двухкальциевого силиката.

Интенсификация цементации растворимого стекла может быть осуществлена сушкой брикетов при температуре 150—250° С или карбонизацией. Сушка способствует быстрейшему испарению влаги и последующему затвердеванию растворимого стекла.

Модификацией бокситового цемента является связующее с примесью до 20% железной руды. Оно обладает высокой основностью. Брикетты, полученные на бокситном цементе, наиболее полно удовлетворяют металлургической плавке.

Рудный цемент содержит оксид железа. Его получают с участием железной руды или глинистых колчеданных огарков. В рудном цементе содержатся, %:

чистое железо и его оксид 35—50; оксид кальция 40—45; кремнезем 5—10. Это связующее отличается высокой механической прочностью, водостойчивостью и кислотоупорностью.

Процесс твердения цементов — связующих в брикетах может идти по трем основным направлениям — естественному, ускоренному и автоклавному упрочению. Естественное твердение идет при температурах окружающего воздуха в воздушно-влажной среде. Оно завершается через несколько недель. Ускоренное упрочение цементов осуществляется при температуре 60—100° С в той же воздушно-влажной среде в течение нескольких часов. Эту обработку можно выполнить паром, увлажненным воздухом или другими способами нагрева (электро- или радиационный). Общее упрочение брикетов после завершения тепловой обработки не превышает 2 ч.

Автоклавное упрочение предполагает гидратацию цементного связующего при температуре 175—200° С и избыточном давлении (0,8—1,4 МПа) в течение 5—8 ч. Общее время пребывания брикетов в автоклаве не превышает 2 ч. Брикет, выходящий из автоклава, отвечает высокой механической прочности. Они пригодны для последующей переработки в металлургическом процессе.

Расход цементных связующих для брикетирования железных руд и их концентратов колеблется от 3 до 20%. Наименьшие расходы связующих требуются при брикетировании на портландцементе и бокситовом цементе. Железистый (рудный) цемент расходуется в количествах до 20%. Цементы в качестве связующих могут использоваться для брикетирования угольной мелочи с расходом до 5%. Угольные брикеты на цементной связке отличаются высокой механической прочностью, термической устойчивостью и бездымностью.

Каустический магнезит и доломит. Каустический магнезит MgO представляет собой продукт обжига природного магнезита MgCO₃, содержащего его более 43%. Обжиг осуществляется при температурах 650—850° С.

Начальный распад MgCO₃ проявляется уже при 180° С. Диссоциация зависит от температуры и свойств природного магнезита, в первую очередь оказывают влияние структура, плотность и состав примесей в MgCO₃. Очень важно обжиг вести равномерно. Благодаря этому достигается постоянство вяжущей способности каустического магнезита. Эффективная технология обжига позволяет получить каустический магнезит в виде амфорной рыхлой объемистой массы плотностью 3200—3400 кг/м³. Такая плотность соответствует наиболее высокой вяжущей способности.

Цементирующие свойства усиливаются с увеличением тонины измельчения обожженного продукта. Крупное измельчение отрицательно сказывается на твердении, удлиняется период схватывания. Химический состав каустического магнезита, % MgO не менее 83; CaO 2,5—4,5; Fe₂O₃ + Al₂O₃ до 2,5. Это связующее химически нейтральное.

Свойствами близкими к каустическому магнезиту, обладает пылевая фракция металлургического магнезита. Последний получается в результате обжига $MgCO_3$ при температурах 1500—1700° С. [7]

Каустический магнезит тонкого измельчения и пылевая фракция металлургического магнезита основные составляющие магнезиальных цементов. Они, смачиваясь растворами солей хлористых металлов и их сульфатов, образуют камнеподобную прочную цементную массу.

Цементация интенсифицируется с ростом температуры.

Каустический магнезит может быть использован в качестве связующего при брикетировании руд черных и цветных металлов. Его расход колеблется в зависимости от вида сырья и усилий прессования и составляет 2—5%. Брикетты отличаются высокой механической прочностью и водостойкостью.

Плотность каустического доломита составляет 2800—2850 кг/м³. Вяжущая способность у этого материала ниже, чем у каустического магнезита. Цементация идет медленнее. Это вызывает повышенные расходы связующего при брикетировании. Каустический доломит гигроскопичен. Его следует хранить в закрытых емкостях.

Гипсовые связующие. Гипс в сыром виде $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и обожженном (алебастр) $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ применяется для брикетирования в цветной металлургии. Для окускования железных руд гипсовые связующие непригодны, так как повышают содержание серы в металле. Расход гипсовых связующих не превышает 10%.

Гипсовые связующие в зависимости от интенсивности обезвоживания при обжиге имеют ряд модификаций. Так, при температуре обжига до 120° С удаляется около 50% кристаллизационной влаги. Образуется крупнокристаллический альфа-гипс в виде полупрозрачных призм. При смещении с водой альфа-гипс переходит в плотную массу большой прочности. При температуре обжига 170° С испаряется почти 75% воды. Возникает мелкокристаллическая структура полугидрата - бета-гипс. С увеличением температуры до 350—400° С образуется растворимый гипсовый ангидрит. Он медленно застывает, но дает весьма твердую прочную массу. При 450—750° С гипсовый ангидрит уже полностью обезвоженный и плохо растворимый в воде не обладает вяжущими свойствами. При температурах выше 750° С $CaSO_4$ разлагается, приобретая вновь вяжущие свойства. Продукт переработки называется высокообжиговый гипс (эстрих-гипс).

Наиболее распространен как связующее полугидрат гипса. Его качество может быть улучшено вводом специальных добавок, замедляющих растворение гипса. Прочность гипса возрастает с вводом в связующее извести. Водостойкость гипсовых связующих повышается при добавлении в гипсовое «тесто» гидрофобизирующих добавок, например сульфит-спиртовой барды. [7]

Глины. Наибольшее распространение из глин в качестве связующего получил бентонит. Бентонитовые глины - морские осадочные породы, возникшие из лав, пеплов и туфов. Химический состав этих глин

характеризуется наличием SiO_2 (45—80%) Al_2O_3 (10—15%), MgO , CaO (до 8% каждого). Основу бентонита составляет монтмориллонит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, содержание которого иногда превышает 80%. По своим коллоидным характеристикам это связующее способно к значительному расширению кристаллической решетки и изменению молекулярной структуры. Набухаемость бентонита столь велика, что он способен при увлажнении увеличиваться в объеме в 30 раз. Максимальная скорость набухания достигается у щелочных бентонитов. Для приготовления бентонитового связующего глину сушат до влажности 5—8% и измельчают до крупности менее 0,1 мм. Хранят связующее в специальных мешках. Качество бентонита оценивают по электрокинетическому потенциалу и содержанию монтмориллонита. Первый показатель характеризует катионный обмен в бентонитовом комплексе при взаимодействии с водой. Наличие монтмориллонита способствует набухаемости. Для улучшения свойств бентонита-связующего его модифицируют различными добавками (натриевые соли, соли алюминия, некоторые щелочи, сода и др.). Расход бентонита при брикетировании железорудных концентратов не выше 1%, никелевых до 10%. В брикетную смесь с бентонитом добавляют до 7—12% воды.

Бентонит весьма дорогостоящее вещество с ограниченными залежами. В качестве заменителей бентонита как связующего используют жирную глину и отходы углеобогащения, содержащие повышенные количества монтмориллонита. Последние необходимо активизировать щелочными добавками.

Чугунная стружка представляет собой тонкоизмельченный железистый продукт. Связующие свойства ее проявляются в процессе коррозии и гидратации с брикетируемым железорудным сырьем. Чугунную стружку (5—10% брикетируемой массы) смешивают в присутствии катализатора с рудой и прессуют в брикеты. В качестве катализатора используют водные растворы NaCl (0,5—1% общей массы).

В результате электрохимических процессов взаимодействия компонентов шихты начинается активное корродирование. Возникает гальванопары, растворяющие чугунную стружку с образованием продуктов коррозии. Интенсивность образования последних зависит от электропроводности брикетируемой руды. При невысоких электрических сопротивлениях руды возникает больше гальванопар. Активней идет коррозия связующего. Возрастает число точек цементации брикетов. Коррозия усиливается с приложением давления прессования и временем его действия.

Скрепление брикетов замедляется при избытке в шихте влаги, содержание которой не должно превышать 10%. Значительное содержание воды приводит к обильному поглощению тепла и снижению температуры шихты. Ухудшается прессование, замедляется упрочение брикетов. Цементация завершается лишь через несколько суток.

При нормальном течении коррозионных реакций брикеты приобретают оптимальную прочность уже после 1 суток вылеживания. На связующие

свойства чугунной стружки оказывает влияние ее химический состав. Примерное содержание нежелезистых компонентов качественной чугунной стружки следующее, %: углерод около 4; кремний около 2; фосфор и сера соответственно не более 0,1 и 0,01; марганец до 0,5.

Для брикетирования с чугунной стружкой следует применять мелкие руды крупностью не более 0,5 мм. Наилучшие показатели достигаются при окусковании магнетитовых и гематитовых руд.

Вместо чугунной стружки можно использовать губчатое железо. Его получают частичным восстановлением руды до порошкообразного металлического железа. Губчатое железо более эффективное связующее. Оно отличается повышенной химической активностью, большой удельной поверхностью порошка, высокой крупностью. Перечисленные качества способствуют уменьшению расхода связующего по сравнению с чугунной стружкой до 3—4%. Особенно эффективно применение губчатого железа при брикетировании руд крупностью менее 0,15 мм. Брикеты с губчатым железом цементируются полно и быстро. Однако губчатое железо дороже, чем чугунная стружка. Для его получения требуется специальная термическая обработка железной руды при температурах 1100—1300° С.

7.5. Комбинированные связующие

Комбинированные связующие это соединения, свойства которых направленно изменены. Комбинированные связующие позволяют использовать материалы, обладающие ограниченными клеящими возможностями. Объединение таких веществ в определенных пропорциях позволяет получить связующие со строго заданными свойствами.

Отдельные компоненты комбинированных связующих должны иметь несовпадающие температурные интервалы размягчения; легко смешиваться друг с другом; обладать хорошей сыпучестью или текучестью для обеспечения точного дозирования; соответствовать оптимальным значениям специфического свойства, недостающего остальным компонентам; обеспечивать в совокупности высокие механические, термические и физико-химические свойства брикетов; не вносить вредных примесей в состав брикетной шихты.

Наиболее, эффективными комбинированными связующими следует считать различные модификации с известью: композицию из извести-пушонки и сульфата натрия в соотношении 10:1 в присутствии воды (5—10% массы брикетной шихты); смесь извести с кварцевыми материалами (молотый кварц, трепел, флотационные отходы с большим содержанием кремнезема) в соотношении 1:1.

Брикеты на основе такого связующего для полного упрочения требуют автоклавной обработки. Смесь негашеной извести и 10%-го раствора хлористого, кальция (магния) позволяет перевести известь в хлориды. Последние при температуре 400—500° С способствуют высокопрочной цементации брикетов. Тот же эффект достигается медленной сушкой при

температуре 150° С. Известь в смеси с 10%-м раствором сульфит-спиртовой барды при соотношении названных компонентов 1:1 позволяет ускорить карбонизацию брикетов без изменения технологических свойств. [6]

Смешение извести и пирита способствует цементации брикетов за счет образования гидросиликата кальция. Этот процесс сопровождается обязательной гидротермальной обработкой брикетов. Применение смеси извести и сидерита дает возможность цементации брикетов за счет гидроксида железа. Образование последнего связано со взаимодействием карбонатов железа и гидроксида кальция. Расход комбинированного связующего не превышает 15%, в том числе 13,5% сидерита и 1,5% извести. Брикетты упрочаются вылеживанием с последующей пропаркой. Известна технология цементации брикета со смесью известкового молока и CO_2 , основанного на образовании структурной сетки из карбоната кальция. [6]

Комбинация каустического магнезита с доменным шлаком или сульфатными щелоками позволяет получить качественные брикетты. В первом случае при соотношении каустического магнезита и шлака 1:4 (2:3) образуются брикетты высокой степени цементации, водо- и термоустойчивые. Сульфитный щелок в смеси с магнезиальным цементом способствует получению прочного брикета уже при выходе из пресса. Брикетты полностью цементируются при кратковременной сушке или гидротермальной обработке.

В качестве связующих можно использовать смесь различных шлаков, хлористого кальция и хлористого натрия. Например, 15% гранулированных шлаков металлургических заводов и 0,5—2,5% CaCl_2 и NaCl в соотношении 1:3.

Комбинированные связующие на основе неорганических веществ применяют для брикетирования руд черных и цветных металлов. Для брикетирования угля используют комбинированные связующие на основе органических соединений, а также с добавками цементирующих неорганических связующих.

При смешении каменноугольного пека или нефтяного битума с сульфит-спиртовой бардой или сульфитным щелоком в соотношении (1—2): (5—6) получают качественные угольные и рудные брикетты.

Эти органические связующие можно смешивать с кальцинированной содой, каустическим магнезитом, растворимым стеклом мергелем и другими добавками.

Эмульсии и пасты являются разновидностью комбинированных связующих. Эмульсии представляют собой механическую смесь органических связующих в воде, стабилизированную эмульгатором — ПАВ. Использование связующих в эмульгированном состоянии позволяет снизить расход основного связующего, улучшить его растекание по поверхности брикетируемого материала. Эмульсия хорошо распыляется, не вызывает сложности в дозировке. Эмульсия значительно эффективней, чем не эмульгированное связующее при брикетировании тонкозернистых веществ. Тонкослойное распределение

эмульсионной клеевой пленки позволяет значительно увеличить механическую прочность брикетов.

Наибольшее распространение в брикетировании получили прямые битумные эмульсии — эмульсии, где дисперсионная среда — вода, а дисперсная фаза — связующее. Они отличаются высокой устойчивостью и возможностью длительного хранения. Качественные прямые битумные эмульсии получают по специальной технологии. Эмульгатором служит сульфит-спиртовая барда, предварительно растворенная в строго определенном объеме воды. В подготовленный эмульгатор постепенно небольшими порциями добавляют 80—90 массовых частей жидкого битумного связующего. Температура смеси находится в пределах 60—80° С. В течение 5—10-минутного перемешивания происходит тонкое диспергирование битума и образуется однородная концентрированная стабильная прямая эмульсия. Готовая эмульсия обладает высокой подвижностью. Использование битумной эмульсии в качестве связующего позволяет исключить из процесса дорогостоящую сушку и нагрев брикетируемых материалов. Брикетты отличаются высокой механической прочностью, водо- и термоустойчивостью.

Битумную эмульсию можно получать в коллоидных мельницах. В работающую мельницу одновременно дозируют два компонента нагретое до 160-180° С нефтесвязующее и готовый раствор эмульгатора. Необходимо, чтобы дисперсионная среда имела рН не менее 11-12. После нескольких минут смешения образуется устойчивая однородная тонкодисперсная эмульсия.

Для приготовления эмульсии из каменноугольного пека используют смесь, состоящую из основного связующего, антраценового масла, сульфитного щелока и воды. Последние три компонента берутся в соотношении 1:1:1. Антрацитовое масло пластифицирует каменноугольный пек, способствуя его лучшему диспергированию. Сульфитный щелок - эмульгатор. Эмульсию получают в высокоскоростных мешалках - диспергаторах. Расход эмульгированного каменноугольного пека на 10% меньше, чем неэмульгированного. Брикетты обладают высокими технологическими качествами.

Одно из существенных условий получения устойчивой эмульсии связующего это правильный выбор эмульгатора. В качестве эмульгаторов обычно используют катион- или анионоактивные ПАВ типа соединений полимераминов, алкилфенолов или других синтетических материалов. При брикетировании руд допускается применять неорганические твердые эмульгаторы, например бентонит.

Пасты это механическая смесь органических связующих нефтяного и угольного происхождения с тонкодисперсными твердыми материалами. Последние в большинстве случаев также обладают вяжущими свойствами. Так, например, битумно-глинистые пасты готовят путем смешения нагретого до 100° С бентонита, нефтесвязующего, находящегося при температуре 160—180° С, и кипящей воды. Состав пасты следующий: нефтебитум одна часть, бентонит — одна часть, вода — две части. Аналогично

приготавливаются битумно-известковые пасты. Для этого известь смешивают с водой до получения тестообразной массы. Битум, имеющий температуру 160—180° С, вводят в известь в момент наиболее активного гашения. Смесь перемешивается до получения устойчивой однородной массы— пасты. Состав такой пасты: битум 25—45%, известь 10—25%, остальное- вода. Брикетты, полученные с применением паст-связующих, отличаются высокими технологическими свойствами. Пасту с успехом можно применять для брикетирования любых полезных ископаемых. [8]

8. БРИКЕТИРОВАНИЕ

Мы рассмотрим 3 вида углей нашего региона. Это угли шеберкульского, майкубенского угольных разрезов, а так же, в виду наиболее частого применения, уголь экибастузский. Экспериментировать, уделяя особое внимание, следует именно с ним, так как именно этот уголь и является наиболее востребованным и, практически, единственным топливом для котельных региона и коммунально-бытовых нужд.

Таблица 2.1. Характеристики угля Майкубенского месторождения, состав, %

Влажность	18
Зольность	23
Содержание углерода	34,8
Содержание водорода	4,7
Содержание азота	1
Содержание серы	0,5
Содержание кислорода	18
Зольность на сухую массу	26,5
Низшая теплота сгорания	13900кДж/кг

Таблица 2.2. Характеристики угля Сарыкольского месторождения, состав, %

Влажность	23,5
Зольность	23
Содержание углерода	40,1
Содержание водорода	2,75
Содержание азота	0,5
Содержание серы	0,5
Содержание кислорода	9,7
Зольность на сухую массу	30
Низшая теплота сгорания	14530кДж/кг

Таблица 2.2. Характеристики угля Экибастузского месторождения, состав, %

Влажность	6,5
Зольность	36,9
Содержание углерода	44,8
Содержание водорода	3
Содержание азота	0,8
Содержание серы	0,7
Содержание кислорода	7,3
Зольность на сухую массу	39,5
Низшая теплота сгорания	17380кДж/кг

Следует так же учитывать что угольная мелочь, в достатке получаемая в следствии применимой технологии добычи, а так же при транспортировке и перегрузке, существенно снизит затраты на измельчение топлива в процессе подготовки. А при мелко- и среднемасштабном производстве на месте добычи, при обычном грохочении, сведёт затраты на измельчение к минимуму, так как для получения брикетов можно будет использовать отсев необходимого размера. Из данных ситового анализа Экибастузского угля видно что количество наиболее часто применяемой фракции, а это размер частицы 0-6 мм, для получения брикета составляет 53 %, что позволит, в случае производства брикетов на месте добычи, обходиться грохочением и просеиванием при производстве брикета.

Так же следует уделить особое внимание составу брикета, процентному содержанию связующего и угля. Связующий компонент не должен сильно, или отрицательно, влиять на эксплуатационные характеристики топочных устройств, так как это может привести к преждевременному выходу его из строя (прогорание поверхностей нагрева, изменение геометрии и, как следствие, образование течи), засорению дымохода (в случае избытка битумных связующих или конструктивно обусловленной неадекватности воздуха).

И в виду того что при укрупнении брикетируемой фракции в массиве брикета могут появиться полости, сравнимые по размеру с размером частицы топлива, которые при неудачном перемешивании или неправильно подобранному соотношению могут оказаться заполненными этим связующими. А это, в свою очередь может повлечь за собой как перерасход компонента так и, в случае применения в качестве связующего нефтепродуктов, увеличение вредных выбросов и снижению КПД установки. Так же, наряду с однородностью, необходимо добиться минимально возможного использования любого применимого связующего, как в целях экономии, так и в целях повышения КПД котла, однако, не стоит забывать что есть такие требования как ударо- и жаропрочность, способность противостоять давлению, тряске и простому выветриванию.

Результаты ситового анализа Экибастузского угля.

Класс (фракции мм)			После помола
	грамм	%	%
50 – 100	150	3,0	-
25 - 50	100	14,0	-
13 - 25	650	13,0	-
6 - 13	850	17,0	-
3 - 6	800	16,0	-
1 - 3	600	12,0	-
1,5 - 1	450	9,0	10,0
0,25 – 0,5	350	7,0	50,0
0,125 – 0,25	250	5,0	30,0
0,063 – 0,125	150	3,0	9,0
0 – 0,063	50	1,0	1,0
Итого	5000	100	100

Для изготовления пробной партии брикетов был изготовлен гидравлический пресс с диаметром штампея 30 мм и рабочей высотой пресс-формы 63 мм.

Максимальное усилие при прессовании 705 кг/см². Загрузка осуществляется через отодвигающийся затвор в верхней части пресс-формы. После сжатия через эту же верхнюю часть происходит выдавливание готового брикета наружу. Высота пресс-формы не фиксирована. Это сделано для возможности изменять высоту загрузки сырьем, варьировать размер брикета, и, соответственно, его плотность, так как уплотнение материала при прессовании происходит не равномерно по всему объему пресс-формы. Материал уплотняется сильнее от подвижной части пресс-формы (штампеля) и далее, по ниспадающей, к неподвижной.

Для получения брикетов были выбраны наиболее распространенные бытовые угли нашего региона, майкубеньский и сарыкольский, а также основное топливо котельных - уголь экибастузский.

В ходе работы были получены брикеты всех трех видов углей. В качестве связующего были опробованы мазут, жидкое стекло и отработка машинного масла. В ходе эксперимента все связующие были пробованы в различных пропорциях, от 3 % жидкого стекла до 10 % мазута. Была опытным путём выведена величина процентного соотношения для каждого из опробованных связующих, с учётом фракционного состава и размера получаемого

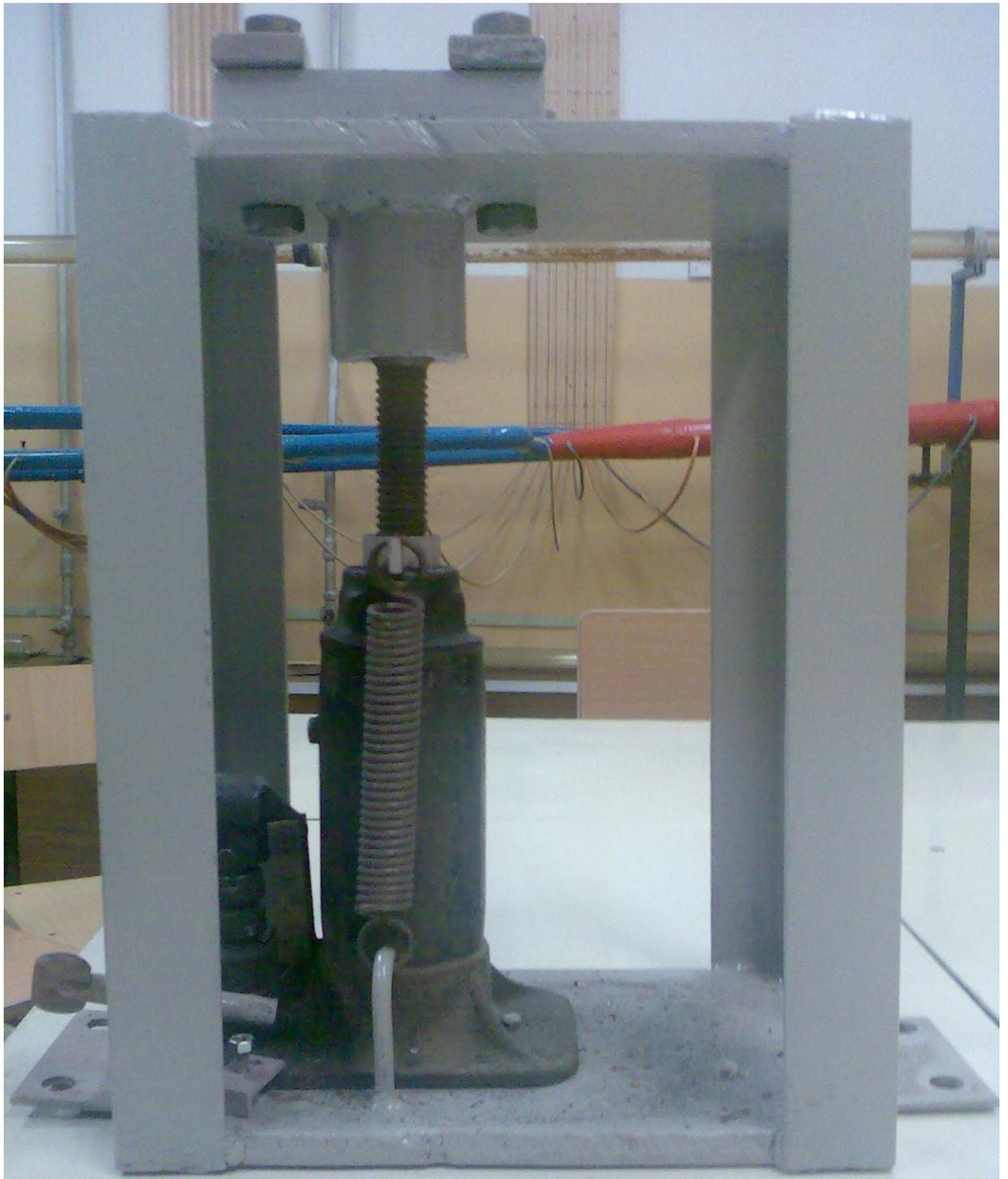


Фото 1. Пресс для брикетирования. Вид сбоку.

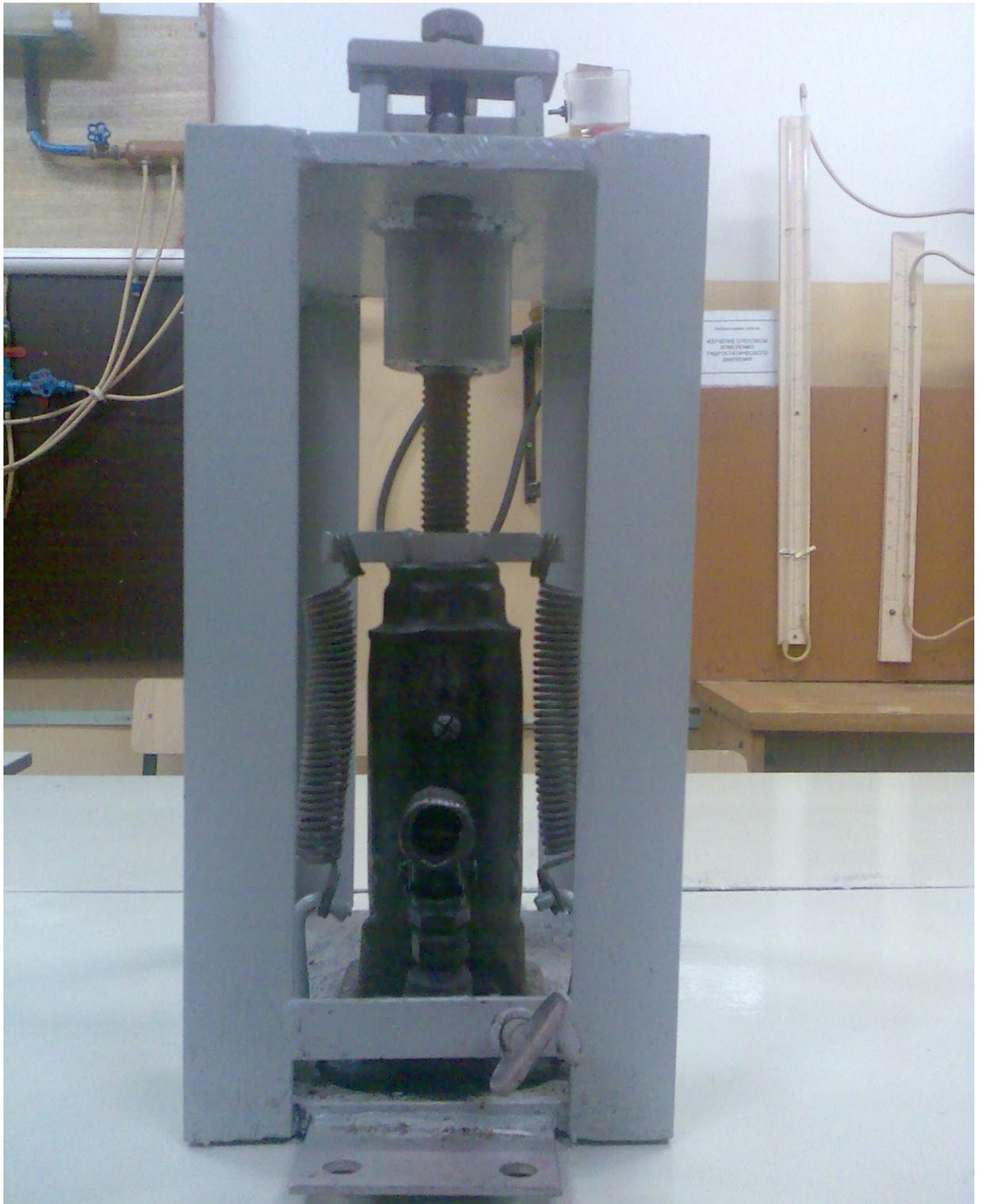


Фото 2. Пресс для брикетирования. Вид спереди.



Фото 3. Пресс для брикетирования. Вид сверху. Затвор неподвижной части штемпеля, через который производится загрузка сырья.



Фото 4. Брикет экибастузского угля. Высота загрузки пресс-формы максимальная (63 мм), в качестве связующего применен мазут марки 100

Первые же опыты показали, что не просушенное и не нагретое топливо брикетуется плохо. Брикет не имеет прочности, его можно разрушить нажатием пальца. На фото 4 представлен брикет из экибастузского угля. В качестве связующего использовалось отработанное машинное масло. Загрузка пресс-формы была полной (63 мм), давление на штемпеле 700 кг/см^2 . После извлечения из пресс-формы на брикете, в результате упругого расширения массы топлива, появляются поперечные трещины, по которым брикет можно разделить на 2-3 части без особого приложения усилий. Так же повели себя и другие угли. Майкубенский уголь начинал крошиться после извлечения из пресс-формы, а сарыкольский уже на стадии извлечения брикета.

Ситуация меняется кардинально после того как все 3 вида брикетов были помещены на 1 час в сушильный шкаф при температуре 60°C . Причем процент

удаленной влаги колеблется не только в зависимости от вида топлива но и от вида связующего.

Таблица 2.4 . Вес брикетов до и после нагрева в сушильной камере.

связующее	Экибастузский		майкубеньский		сарыкольский	
	до сушки	после	до сушки	после	до сушки	после
Жидкое стекло	22,45	21,95	19,45	18,65	17,55	16,6
	24,6	24,1	18,9	18,2	18,8	18,25
	26,2	25,7	21,4	20,4	21,5	20,9
мазут	21,7	21,1	24,7	24,15	24,3	24,0
	23,0	22,4	26,5	26,15	22,8	22,6
	23,2	22,6	25,3	24,85	23,7	23,2
отработка	24,15	23,60	22,15	21,6	23,4	22,9
	23,5	22,9	23,9	23,5	22,15	21,7
	22,9	22,45	24,8	24,4	21,5	21,05

На фото 2 представлен брикет из сарыкольского угля. В качестве связующего применено жидкое стекло, 5 % по массе. Хорошо видно что уголь крошится. После просушки цвет брикета утратил блеск и приобрел сероватый оттенок. Готовый разрушиться брикет стал куском. В последствии, чтобы избежать разрушения брикета на стадии извлечения из пресс-формы, количество связующего было увеличено до 7 %, что и позволило избавиться от раскрашивания.

Уголь экибастузский, наоборот, при брикетировании даже с малым количеством связующего (3 %) имеет гладкую поверхность и не крошится, хотя и не имеет прочности. Брикет, полученные при помощи отработанного машинного масла во всем диапазоне пропорций связующего (от 3 % до 8 %) не имеет прочности и разрушается при приложении не больших усилий. Полностью отсутствует ударопрочность. Брошенный, с высоты 50 см на твердую поверхность, брикет разрушается, раскрашиваясь и ломаясь. Прочность возрастает незначительно и после просушки брикета .

При брикетировании сарыкольского и майкубеньского углей опытным путем было установлено что смесь связующего и угля необходимо подвергать брикетированию сразу же после ее получения, так как в виду так называемой высокой капиллярности, а так же высокой абсорбирующей способности этих углей, брикет, полученный из одного и того же сырья, с разницей в 15 минут очень сильно отличаются не только визуально но и не одинаково ведут себя во время горения. Брикеты полученные первой партией, сразу после приготовления смеси, имеют меньше видимых частиц угля и более гладкую поверхность. Брикеты изготовленные с задержкой в 15-20 минут после приготовления смеси имеют поверхность с явно просматривающимися частицами топлива, не имеют прочности в связи с явно выраженной рыхлостью.



Фото 5. Брикет сарыкольского угля полученный с применением жидкого стекла (5 %). Выдержка между приготовлением смеси и процессом брикетирования 15 минут.

Особенно это касается брикетирования с помощью жидкого стекла. Временной промежуток не должен быть более 3-5 минут после приготовления смеси, так как для получения брикета необходимо оставить штемпель под давлением на 1-1,5 минуты, иначе при извлечении неизбежно разрушение и расквашивание. Однако во время горения у таких брикетов отсутствует так называемая вялость, они лучше загораются и сгорают за более короткий промежуток времени, в сравнении с более плотными и гладкими брикетами. На фото 6 представлен брикет сарыкольского угля изготовленный непосредственно после приготовления смеси, той же партии что и на фото 5.



Фото 6. Брикет сарыкольского угля полученный с применением жидкого стекла (5 %) непосредственно после приготовления смеси

При брикетировании экибастузского угля с помощью мазута и отработанного машинного масла временные рамки использования готовой смеси расширяются до нескольких часов. Так как уголь имеет выраженные адсорбционные свойства задержка при использовании смеси идет только на пользу. Поверхность угля пропитывается на большую глубину, тем самым увеличивая площадь поверхности соприкосновения частиц в брикете за счет размягчения поверхности. Так же после выдержки в 15-20 минут не наблюдается выдавленного на поверхность брикета связующего. Но при составе смеси от 7 %, мазута или отработанного машинного масла, и выше, необходимо увеличить временной разрыв, так как после брикетирования 3-4 брикетов подряд так называемые излишки связующего, не успевшие впитаться в поверхность угольных частиц, выдавливаются наружу. Этого не происходит при составе связующего менее 7 %, так как даже в случае максимального сжатия

смеси выступившее связующее как бы всасывается обратно в брикет при упругом расширении массы топлива.

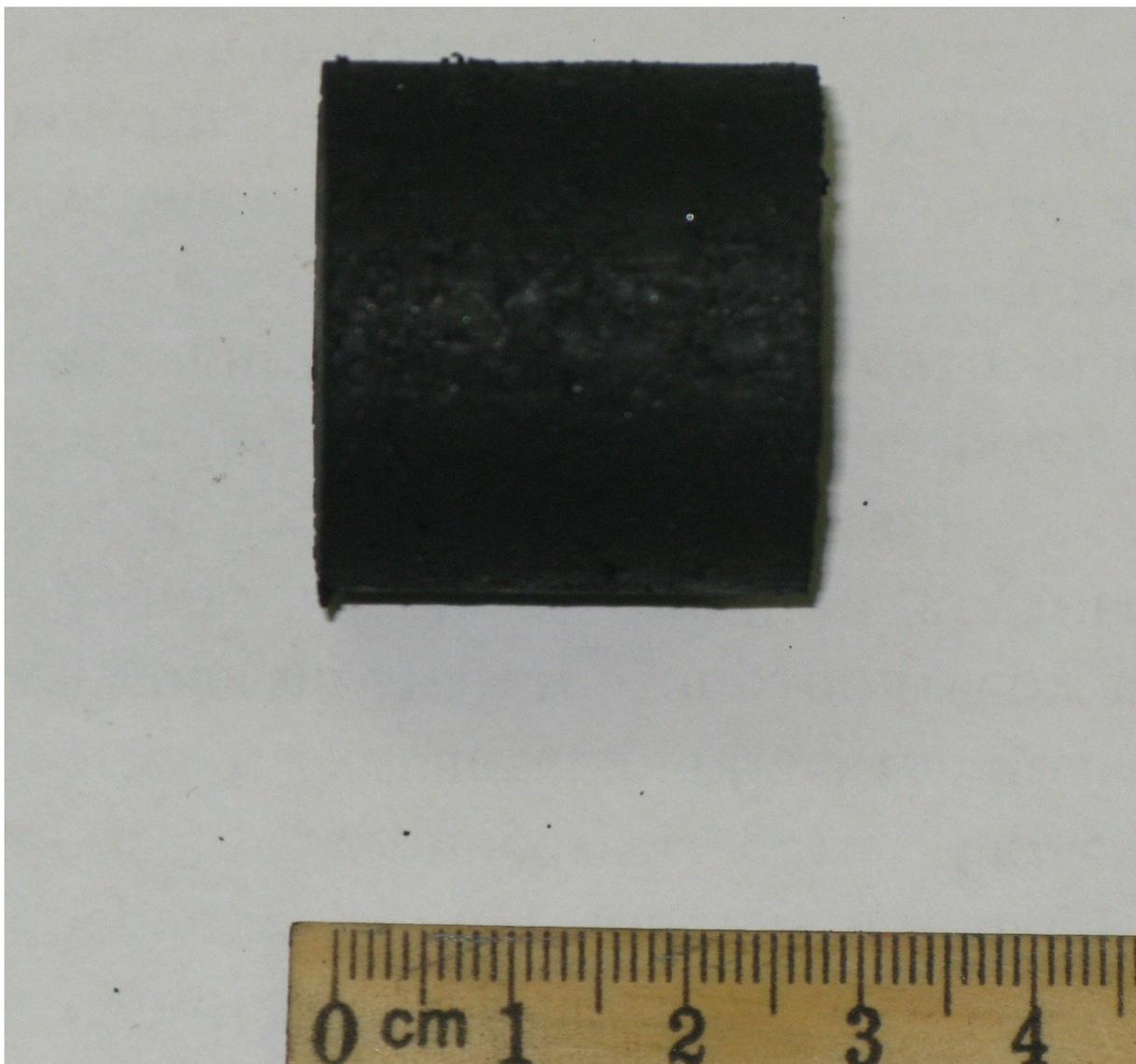


Фото 7. Брикет экибастузского угля. Связующее мазут в составе 7 %

На всем протяжении опытов, при использовании мазута 7 % и менее, выступления капелек на поверхности брикета не наблюдалось. На фото 7 представлен брикет экибастузского угля, полученный сразу же после приготовления смеси. Хорошо видна «сухая» поверхность брикета.

Для получения более плотных брикетов высота загрузки пресс-формы была снижена до величины 43мм для всех типов топлива и всех видов связующего. В результате прочностные качества брикетов возросли, особенно жаропрочность. Опытные образцы перестали разрушаться при горении, а брикеты экибастузского угля стали «вспучиваться», что хорошо видно на фото 8. Брикеты сарыкольского угля не изменяются в размерах при горении.

Майкубенский уголь осыпается с брикета по мере сгорания, с интенсивностью зависящей от связующего и его количества.



Фото 8. Не догоревший брикет экибастузского угля.

Следует так же отметить что при брикетировании с помощью мазута теплота сгорания брикета повышается в сравнении с брикетом полученным при помощи жидкого стекла. При применении мазута в качестве связующего в размере 7-10 % теплота сгорания соответственно возрастет . теплотворность такой смеси топлив при количестве связующего 7 % по массе будет равно: 18897 кДж/кг, тогда как у обычного экибастузского угля она равна 17380 кДж/кг.

Таблица 2.5. Низшая теплота сгорания смеси мазута и угля в зависимости от процентного соотношения.

уголь	при 3 %, кДж/кг	при 10 %, кДж/кг
экибастузский	18030	19548

майкубенский	16320	18108
сарыкольского	15265	16983

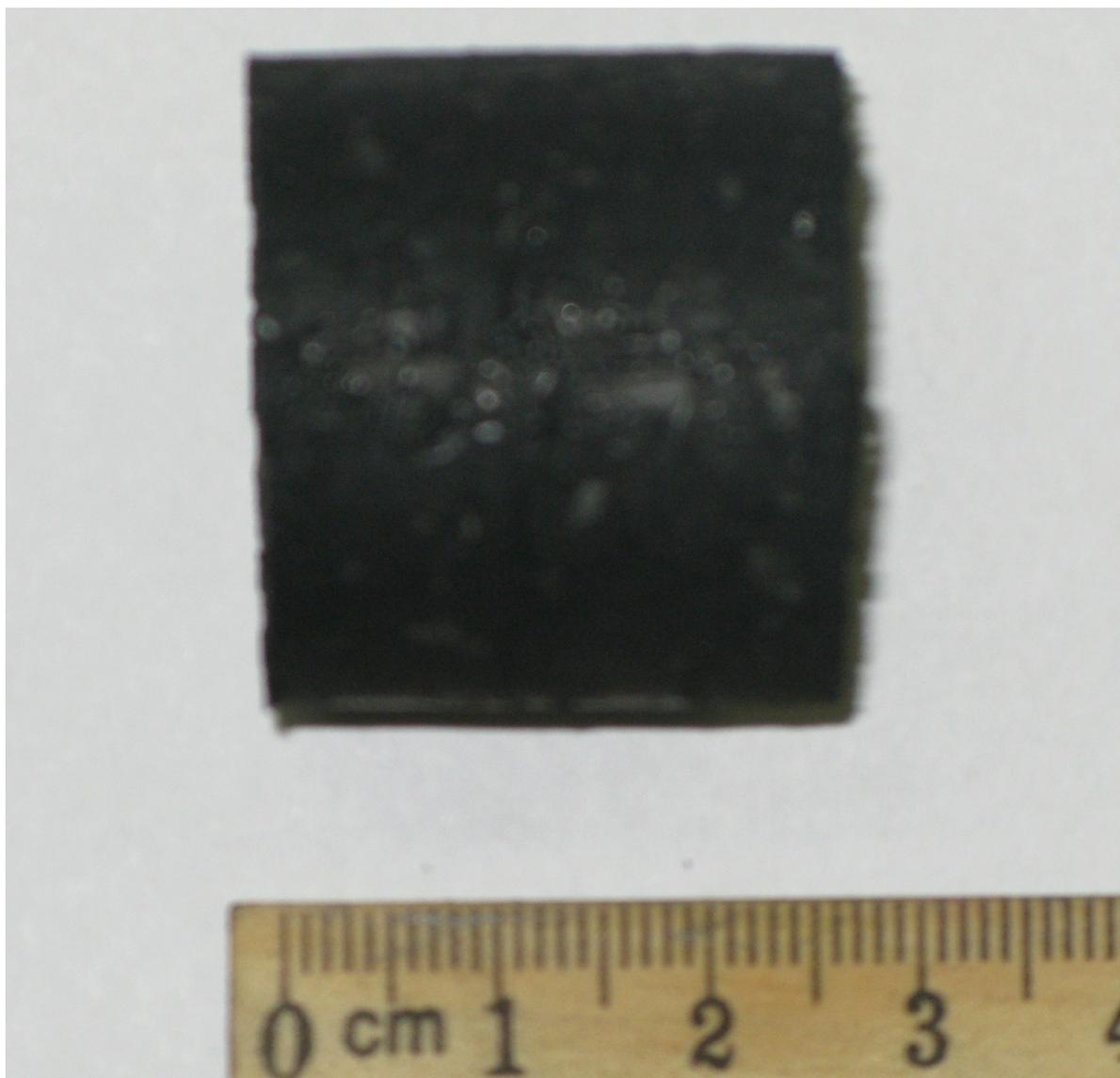


Фото 9. Брикет майкубенского угля. В качестве связующего использовалось жидкое стекло (7 %).

Опытным путем была установлена зольность топливных брикетов, как с мазутом в качестве связующего, так и с жидким стеклом. Зольность мазутных брикетов не изменяется и находится в пределах характеристик углей.

Таблица 2.6. Зольность брикетов с мазутным связующим

Уголь	зола, %
Экибастузский уголь	39,5
Майкубенский	29,5

Сарыкольский	30
--------------	----

Брикеты, полученные при помощи жидкого стекла так же не значительно прибавляют в остатке золы, взвешенном сразу же после сжигания, пока зола не остыла и не набрала влаги из воздуха.

Таблица 2.7. Зольность брикетов с жидким стеклом в качестве связующего (5%)

Уголь	Средний вес брикета, г	Средний вес золы, г	Зольность, %
Экибастузский	23,92	9,9	41,39
майкубенский	19,08	5,51	28,87
сарыкольский	18,58	6,07	32,67



Фото 10. зола брикета майкубенского угля. В качестве связующего применено жидкое стекло (5 %).

Наиболее прочные брикеты получены с применением жидкого стекла. Опытные образцы с большим количества связующего (были изготовлены образцы с 10 %) приобретают, в особенности после сушки, прочность. Брикет с

7 % жидкого стекла не уступает по прочности цельному куску угля такого же размера, а в случае с бурыми углями превосходит их. Например, при ударе о твердую поверхность с высоты 50 см, в случае если брикет падает на острую кромку, происходит раскрашивание на глубину в 1-2 мм.

ВЫВОДЫ

В настоящее время развиваются новые виды источников тепла. Уголь остается одним из основных природных ресурсов, используемых в качестве топлива, как для бытовых, так и промышленных нужд. Треть добываемого угля – это угольная мелочь, которая на текущий момент мало используется в бытовых нуждах или не используется вовсе.

В результате экспериментов можно сделать заключение о пригодности всех видов углей для производства брикетов. В зависимости от нужд и требований можно варьировать состав брикета, а так же его размер. А при необходимости, как показала практическая часть исследования, можно регулировать и плотность брикета, делая его в случае необходимости более «рыхлым».

Брикеты из каменного угля могут применяться для отопления промышленных объектов малой и средней мощности, объектов социально-бытового назначения (административных зданий, школ, больниц), для бытовых нужд населения. Угли экибастузского бассейна, хотя и являются каменными, подходят для брикетирования наилучшим образом в виду того что являются слабо спекающимися, энергетическими, а так же в виду лучшей пожаробезопасности. Угольные брикеты не токсичны, являются удобным, эргономичным в использовании и экологически безопасным видом топлива.

При применении в качестве связующего мазута, любой из углей можно использовать в котельных. При применении для брикетирования жидкого стекла брикеты будут пригодны в бытовом использовании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крохин В.Н. «Брикетирование углей».-М.: «Недра», 1974.-216 с.
2. Елишевич А.Т. «Брикетирование полезных ископаемых».- Донецк ДПИ, 1985.-294 с.;
3. Равич Б.М. «Брикетирование руд». М.: «Недра», 1982
4. Святец И.Е. Технологическое использование бурых углей. М.: «недра», 1985
5. Елишевич А.Т. «Брикетирование углей со связующими». М.: .: «Недра», 1972
6. Менковский М.А., Равич Б.М., Окладников В.П. «Связующие вещества в процессах окусковывания горных пород». М.: .: «Недра», 1977
7. Равич Б.М. «Брикетирование руд и рудно-топливной шихты». М.: «Недра», 1968
8. Лазарев А.В., Глыкин В.Г, Демьянов Е. С. « Технология производства торфяных брикетов» . М.: «Недра», 1984
9. Под ред. В.М. Щадова «Новые подходы к стандартизации методов оценки качества углей в системе технического урегулирования».- М.: НТК «Трек», 2007. – 288 с.;
10. Артемьев В.Б. «Антрациты: особый класс ископаемых углей». – М.: «Недро коммуникейшенс ЛТД», 2001.-464 с;
11. Августевич И.В., Броновец Т.М., Головин Г.С., Сидорук Е.И., Шуляковская Л.В. «Стандартные методы испытания углей». - М.: НТК «Трек», 2008.-368 с
12. Сеть Интернет http://www.chipk.ru/conf4/k07bogo_maik.pdf
13. Филлипов В.А. «Техника и технология сушки угля». «Недра», 1975
14. Грязнов Н.С. «Основы теории коксования». М.: «Металлургия» 1976

15. Городов А.И. «Прессовщик штемпельных прессов буроугольных брикетных фабрик». М.: Углетехиздат, 1952
16. Елишевич А.Т. «Брикетирование каменного угля с нефтяным связующими». М.: .: «Недра», 1968
17. Тайц Е.М., Равич Б.М., Андреева И.А., «Получение окускованного бездымного топлива». М.: .: «Недра», 1970

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
ИННОВАЦИОННЫЙ ЕВРАЗИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 621.1

РАЗРАБОТКА СХЕМЫ БРИКЕТИРОВАНИЯ УГЛЕЙ ДЛЯ СЖИГАНИЯ В СЛОЕВЫХ
ТОПКАХ

Магистерская диссертация на соискание
академической степени магистра теплоэнергетики
по специальности 6N0717 - ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА

ПАВЛОДАР 2010

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
ИННОВАЦИОННЫЙ ЕВРАЗИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Допущен к защите:

зав. кафедрой теплоэнергетики и металлургии,

доктор технических наук, профессор _____ А. С. Никифоров

(подпись)

« ___ » _____ 200__ г.

Магистерская диссертация

РАЗРАБОТКА СХЕМЫ БРИКЕТИРОВАНИЯ УГЛЕЙ ДЛЯ СЖИГАНИЯ В СЛОЕВЫХ
ТОПКАХ

специальность 6N0717 - ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА

Магистрант _____ В. А. Нецвитайло

(подпись)

Научный руководитель,

доктор технических наук _____ А. С. Никифоров

(подпись)

ПАВЛОДАР 2010

СОДЕРЖАНИЕ:

	стр.
Введение	4
1. Брикетты и требования к ним	6
2. Брикетируемость углей	8
3. Гипотезы брикетирования	9
4. Процесс образования брикета	11
4.1. Технологические параметры брикетирования	14
4.2. Краткие сведения о влажности материала и механизме процесса сушки	20
5. Технологическая схема брикетирования бурых углей	26
6. Брикетирование каменноугольной мелочи со связующими веществами	29
7. Виды связующих веществ и их применение	31
7.1. Общие сведения	31
7.2. Каменноугольный пек	32
7.3. Связующие органического происхождения	33
7.4. Неорганические связующие	42
7.5. Комбинированные связующие	48
8. Брикетирование	50
9. Выводы	64
10. Литература	65

ВВЕДЕНИЕ

Уже на протяжении достаточно долгого количества времени данная тема не утрачивает своей актуальности. И в настоящее время, с нарастающим дефицитом энергоносителей, вопрос становится всё актуальней в виду того что сжигание в слоевой топке как минимум позволяет сократить вредные выбросы в атмосферу и, тем самым, улучшить экологическую ситуацию.

Как известно, сжигание сильно измельчённого топлива характеризуется высоким коэффициентом избытка воздуха, чего нет в слоевых топках. Брикетирование углей с характеристиками не подходящими для сжигания в промышленных установках в виду большого содержания летучих или недостаточной калорийности позволило бы найти им применение в бытовом секторе, а так же позволило бы сэкономить на энергоносителях небольшим котельным. Ведь потери угля, особенно в небольших сельских котельных, с физическим недожогом составляют 15-20%, доходя при определённых условиях или в связи с конструктивными особенностями котла, до 30-35%. Мелкая фракция угля просто просыпается сквозь колосники и вывозится на свалку, что в свою очередь ведет к загрязнению окружающей среды, ведь эта зола состоит из собственно золы и несгоревшего угля. Так же возникает вопрос о дальнейшем использовании этой золы в строительных целях, точнее о невозможности использования. Сжигание брикетов позволит полностью избавиться от этой проблем. Так же неоспоримым плюсом является сам процесс горения брикета. В виду своего размера и объёма сквозь слой горящего брикетированного топлива воздух проходит практически беспрепятственно, что в свою очередь даст возможность не пользоваться поддувом и дымососом в штатных режимах, что благоприятно отразится на межремонтном ресурсе данного оборудования и позволит экономить электроэнергию.

Брикет - это заданных размеров, формы и веса кусок материала заданного состава с требуемыми полезными свойствами. Компоненты, включаемые в составы брикетируемых смесей, способы воздействия на эти компоненты и смеси определяют свойства брикетов и сферы их применения:

- использование брикетов в виде энергоносителей,
- энергоносителей-восстановителей,
- сорбентов и технологического сырья.

Во всём мире уже накоплено и продолжает накапливаться огромное количество отходов, которые занимают значительные территории и загрязняют воздушный бассейн, водные объекты, землю и тем самым ухудшают качество среды обитания человека, например, накоплены в местах лесопереработки огромные количества опилок, лигнина, лигносульфонатов; в угольных регионах накоплены миллионы тонн угольных шламов; близ городов накоплены большие объёмы осадков от очистки сточных вод и другие отходы. Эти отходы занимают огромные территории, выделяют в воздух вредные ингредиенты, с дождевыми и

вешними водами из хранилищ отходов они попадают в реки, озера, пруды. В то же время эти энергонесущие отходы могут служить сырьем для производства топливных брикетов. При этом во всём мире все более ощущается дефицит дешевого сортового топлива для коммунально-бытовых нужд. За рубежом занимаются и брикетированием отходов, однако информацию об этих технологиях стараются не распространять и достаточно строго охраняют. Необходимо заметить, что зарубежные брикетные производства, даже использующие не отходы, а полноценное сырье, высокорентабельны. В развитых странах брикетированию постоянно уделяется самое пристальное внимание. Инвестируются значительные средства в научные и технологические разработки, в строительство новых и совершенствование существующих брикетных производств, особенно использующих отходы или низкосортное сырье. В Англии, Франции, Германии, Чехии, Польше, Турции, США, Австралии и других странах по различным технологиям производят брикеты на базе угольной мелочи в больших объемах. Это обусловлено тем, что при сжигании угольных брикетов, по сравнению с сжиганием рядового угля, повышается на 25-35% КПД топочных устройств, снижаются на 15-20% выбросы сернистого газа, более чем вдвое снижаются выбросы твердых веществ с дымовыми газами, а также на 15-20% снижается недожег горючих компонентов.

В нашей стране и на территории постсоветского пространства угольные брикеты производятся, продается и оборудование для их производства, но технология производства, как правило, продается только вместе с оборудованием, и в большинстве случаев «привязана» к определенной марке угля. В случае отклонения от заданного состава либо связующего, либо угля, происходит резкое снижение качества брикетов. Целью экспериментальной части исследования было выяснить оптимальный состав и вид связующего при брикетировании экибастузского угля.

Актуальность темы исследования состоит в следующем. Используя отходы и угольную мелочь в процессе брикетирования, можно существенно экономить энергетические и сырьевые ресурсы, снижать загрязнение окружающей среды, а также создавать новые, эффективные рабочие места и за счет рентабельной работы брикетных производств пополнять местные бюджеты. Отсюда очевидно, что брикетирование отходов полностью отвечает целям и ситуации на рынке энергоресурсов, в частности, при нынешнем росте цен на уголь угольной отрасли имеет смысл создавать брикетные производства для переработки отходов в угольных регионах.

1. БРИКЕТЫ И ТРЕБОВАНИЯ К НИМ

Брикетирование углей представляет собой процесс механической переработки угольной мелочи в кусковое топливо – брикеты, имеющие определённые геометрическую форму, размеры и массу. Брикетированию подвергаются бурые угли, торф, отсеvy каменных углей и антрацитов, коксовая и полукоксовая мелочь и другие углеродистые материалы. Процесс брикетирования применяется также для окусковывания различного рода руд и рудных концентратов, комбикормов и других материалов.

Имеются два способа брикетирования углей: без связующего вещества при повышенном давлении прессования (при давлении выше 800 кгс/см²) и с добавкой связующего вещества при малых давлениях прессования (150-250 кгс/см²). По первому способу брикетируются молодые (мягкие) бурые угли и торф, по второму способу – мелочь каменных углей, антрацитовый штыб, полукоксовая и коксовая мелочь.

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

Свежедобытые молодые бурые угли имеют высокую влажность 50—58%, не образуют прочного куска, не устойчивы при хранении и, быстро теряя влагу, распадаются в мелочь и пыль. В связи с высоким содержанием влаги такие угли имеют небольшую теплоту сгорания (200—2200 ккал/кг), перевозка их на дальние расстояния нерентабельна. В процессе брикетирования бурые угли подсушиваются до содержания влаги 18—19%, в результате чего теплота сгорания угля возрастает в 2—2,3 раза и перевозка такого топлива становится выгодной.

На процесс брикетирования большое влияние оказывает твёрдость угля. Молодые бурые угли влажностью 50—58% являются

мягкими углями. Более старые угли влажностью 40—45% относятся к полутвёрдым углям и угли влажностью 30—35% — к твёрдым.

Брикеты из бурых углей как бытовое топливо имеют ряд преимуществ: однородную форму кусков, что делает их удобными в обращении, легкую загораемость (не требуется большое количество растопки), хорошую реакционную способность, отсутствие копоти при горении, высокий к. п. д. бытовых тонок (свыше 80%) и пригодность для топочных устройств любой конструкции.

В некоторых зарубежных странах брикетирование молодых бурых углей производится с целью последующей технологической переработки брикетов путем полукоксования и коксования.

Большое применение за рубежом для технологических целей получили брикеты из бурых углей. Буроугольные брикеты подвергаются полукоксованию. Получающиеся при этом жидкие продукты перерабатываются в моторное топливо и различные химические материалы, а полукокк и газ эффективно сжигаются на электростанциях.

На базе малозольных молодых бурых углей создано производство металлургического кокса. Уголь подсушивается до влажности 12—13%, измельчается перед брикетированием до крупности 0—1 мм и затем прессуется в брикеты, которые подвергаются коксованию.

В последнее время процесс брикетирования находит широкое применение в производстве бездымного топлива. Отсевы каменных углей и антрацитов или полукоксования и коксовая мелочь брикетируются со связующими веществами. Получаемые брикеты подвергаются затем термической обработке, в результате которой получается прочное кусковое и бездымное топливо с хорошими реакционными свойствами.

Угольные брикеты должны иметь необходимую прочность и выдерживать различного рода механические нагрузки.

Брикеты, которые применяются как энергетическое топливо и после изготовления транспортируются или продолжительное время хранятся на топливных складах и у потребителя, кроме механической прочности, должны обладать еще определенной устойчивостью и не изменять свою прочность под влиянием атмосферных условий.

Способность угольных брикетов противостоять воздействию влаги зависит главным образом от природы угольного вещества и выражается в свойствах брикетов впитывать влагу.

В результате поглощения влаги связь между частицами угля в брикете нарушается, а это ведет к понижению их механической прочности и к разрушению брикетов.

Наряду с бурыми углями, образующими брикеты хорошей водоустойчивости и практически неперетерпевающими изменений качества и течение продолжительного воздействия влаги, часто встречаются угли, брикеты из которых быстро разрушаются при соприкосновении с водой или при поглощении влаги из атмосферы.

Как правило, брикеты, изготовленные из бурых углей с большим содержанием смолистых веществ и дающие повышенный выход битумов и первичной смолы, имеют хорошую влагоустойчивость.

Влагоустойчивость брикетов оказывают влияние также их минеральные составляющие. Так, в большинстве случаев плохая водоустойчивость присуща брикетам из углей, содержащих глину и гуматы кальция, которые набухают при соприкосновении с водой.

Кроме механической прочности и влагоустойчивости, угольные брикеты должны обладать термической устойчивостью, то есть сохранить необходимую прочность и кусковую форму в топке при горении. Также слой брикетного топлива должен иметь достаточную газопроницаемость.

Брикеты, изготавливаемые со связующим веществом, не должны слипаться в вагоне и при длительном хранении в штабеле под открытым небом.

2. БРИКЕТИРУЕМОСТЬ УГЛЕЙ

Брикетиrowание углей основано на свойствах рыхлых сыпучих материалов уплотняться и упрочняться под действием давления. Возникающие при этом силы сцепления между сближаемыми частицами обуславливают образование прочного куска брикета.

Сущность технологии брикетиrowания бурых углей без связующих веществ состоит в том, что уголь измельчается до определенной крупности, подсушивается до требуемой влажности и прессуется.

Способности углей окусковываться в брикеты и качество получаемых брикетов зависят от их свойств: твёрдости, хрупкости, упругости, пластичности, структуры, степени углефикации, зольности, содержания смолистых веществ и технологических параметров брикетиrowания: крупности, влажности, температуры сушки, давления прессования.

В настоящее время нет способа оценки брикетиrowаемости угля с помощью одного какого-либо показателя и соответственно классификации углей по этому показателю. Поэтому для определения брикетиrowаемости угля производится комплексное исследование его химических, физических, физико-химических и петрографических свойств, а затем проводятся лабораторные исследования на брикетиrowаемость и испытание качества получаемых брикетов.

Оценка брикетиrowаемости угля по результатам лабораторного брикетиrowания сводится к определению зависимости механической прочности получаемых брикетов от условий прессования, а также к определению их водостойчивости и термической устойчивости при горении. На основании полученных зависимостей устанавливаются оптимальные условия брикетиrowания угля, при которых получаются брикеты, удовлетворяющие требованиям по качеству.

На основании результатов, полученных в лабораторных условиях, проводятся полупромышленные или промышленные испытания углем на брикетиrowаемость, то есть, брикетиrowание угля на оборудовании и в условиях близких к существующим на брикетных фабриках.

Многолетней практикой установлено, что хорошо брикетиrowаются без добавки связующих веществ молодые бурые угли третичного возраста (марка Б1).

3. ГИПОТЕЗЫ БРИКЕТИРОВАНИЯ

Битумная гипотеза объясняет образование брикета склеивающим действием битумов, содержащих в угле.

Битумами называются вещества, извлекаемые из угля органическими растворителями и их смесями (спиртом, бензолом, дихлорэтаном, бензином и др.) и представляют собой смесь продуктов превращения смолистой части растений: смол, восков и жирных кислот.

Битумы бурых углей состоят из углеводородов, спиртов, жирных кислот, эфиров и восков. Выход битумов из молодых бурых углей может быть более 20%. У старых бурых углей он уменьшается до 3%. Бурые угли, дающие выход битума более 6%, как правило, хорошо брикетируются.

При температуре 70—90 °С битумы размягчаются, плавятся, превращаясь в пластическую массу, и согласно битумной гипотезе склеивают частицы угля, выполняя при этом роль связующего вещества. Содержащаяся в угле вода, согласно этой гипотезе, уменьшает трение между частицами, облегчая их сближение и, кроме того, предохраняет битумы от чрезмерного перегрева и разложения.

При уменьшении крупности брикетируемого угля улучшаются нагрев его частиц и размягчение битумов и образуются более прочные брикеты.

Битумная гипотеза наиболее старая и её несостоятельность была доказана экспериментально.

Гуминово-кислотная гипотеза объясняет сцепление частиц при брикетировании наличием в угле свободных гуминовых кислот, представляющих собой коллоиды и имеющие сильно выраженный полярный характер.

Гуминовые кислоты—это вещества извлекаемые из углей слабыми растворами щелочей. Наибольший выход гуминовых кислот у молодых бурых углей. Он уменьшается с увеличением степени углефикации. Чем больше выход гуминовых кислот, тем лучше брикетируется уголь.

Согласно этой гипотезе молекулы гуминовых кислот, обладая сильными диполями, способствуют проявлению молекулярных сил сцепления между частицами при их тесном соприкосновении друг с другом при прессовании.

Многочисленные опыты по брикетированию остаточного угля после извлечения гуминовых кислот показали, что брикетируемость его может и улучшаться, и ухудшаться. Опыты по получению прочных брикетов из материалов, не содержащих гуминовые кислоты, например лигнина (отхода гидролизного производства), говорят о том, что гуминовые кислоты не могут являться связующим веществом при брикетировании углей и торфа.

Капиллярная гипотеза рассматривает бурый уголь как затвердевшее коллоидное вещество (гель), пронизанное многочисленными капиллярами, заполненными водой. В угольной мелочи рассматриваются капилляры первичные, имеющиеся в частицах исходного угля, и вторичные, образующиеся между точками соприкосновения отдельных частиц. Количество и размер первичных капилляров зависят от степени углефикации. В молодом угле количество и размер капилляров больше и содержание влаги соответственно выше, чем у старых углей.

При сушке угля вода из вторичных и частично из первичных капилляров испаряется. Под влиянием капиллярных сил, обусловленных поверхностным натяжением оставшейся воды в первичных капиллярах, происходят сжатие и усадка угольных частиц.

При прессовании сушенки часть капилляров разрушается, часть сжимается. При сжатии капилляров часть воды из первичных капилляров выжимается наружу, обволакивает угольные частицы тонкой пленкой и заполняет вторичные капилляры в точках контакта частиц друг с другом. Выжатая из капилляров вода, выполняя роль смазки, способствует более тесному соприкосновению частиц и проявлению между ними молекулярных сил взаимодействия.

После снятия давления с брикета под действием упругих сил сжатых капилляров масса угля несколько расширяется, одна часть выжатой воды втягивается обратно в капилляры, а другая остается в точках контакта частиц, образуя под влиянием сил поверхностного натяжения вогнутые мениски. Под действием возникающих капиллярных сил частицы связываются друг с другом в прочный кусок.

Коллоидная гипотеза объясняет образование брикета действием молекулярных сил сцепления, или когезионных сил Ван-дер-Ваальса. Коллоидная гипотеза рассматривает бурый уголь, как вещество состоящее из двух фаз: твердой и жидкой. Твердая фаза состоит из мельчайших коллоидных гуминовых частиц. При сближении этих частиц под действием давления прессования возникают силы молекулярной когезии (сцепления), обусловленные инопольными группами гумусовых веществ. Эти силы когезии имеют электрическую природу. Они обуславливают связь молекул в жидкости и кристаллах и объединяют коллоидные частицы. Эти силы, называемые силами побочных валентностей, в отличие от сил основных валентностей, обуславливающих истинные химические соединения, меньше, но не насыщены и поэтому поверхность коллоидной частицы является активной к физико-химическим взаимодействиям. Силы побочных валентностей различных углей неодинаковы и зависят от особенностей его природы и степени углефикации.

Сближение коллоидных частиц под влиянием давления прессования обуславливает прочность брикетов. Чем меньше тело, тем больше отношение его поверхности к массе и тем больше величина сил поверхностного сцепления.

Коллоидная гипотеза отрицает влияние на процесс схватывания частиц сил поверхностного натяжения водяных пленок. Вода играет второстепенную, вспомогательную роль и служит только смазкой, облегчающей сближение

частиц. При недостатке влаги затрудняется сближение частиц, что сказывается на прочности брикета. При избытке влаги увеличивается расстояние между частицами и уменьшается проявление сил взаимодействия между ними; прочность брикетов уменьшается. Содержание влаги, соответствующее наибольшему сближению частиц и проявлению сил сцепления, принимается за оптимальное. Коллоидная гипотеза в известной степени объединяет и дополняет капиллярную и гуминово-кислотную гипотезы и более полно освещает механизм образования брикета. Соединение частиц в брикет по коллоидной гипотезе обусловлено коллоидным строением угля, однако имеются материалы не коллоидного строения (металлические порошки, кристаллические соли и др.), которые хорошо прессуются.

Гипотеза молекулярного прилипания разработана В. М. Наумовичем. Причиной соединения частиц считается явление молекулярного прилипания при их тесном соприкосновении под влиянием давления прессования. Силы молекулярного прилипания зависят от природы частиц и размера соприкасающихся поверхностей. На действие этих сил оказывает влияние находящаяся на поверхностях частиц адсорбционная влага. Наиболее прочное соединение частиц в брикете получается в том случае, когда в спрессованном материале отсутствует капиллярная влага. Наоборот, наличие капиллярно-конденсированной влаги ослабляет силы сцепления между частицами.

Исследованиями последнего времени установлено, что в сушение торфа при влагосодержании до 18% имеется только адсорбционная влага, находящаяся в квазитвердом состоянии под давлением, значительно превышающем давление прессования. Она не может быть отделена от частиц механическим путем и поэтому между частицами не могут возникнуть капиллярные силы.

4. ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ БРИКЕТА

Процесс образования брикета из сыпучего материала происходит в такой последовательности. Материал, засыпанный в пресс-форму, имеет между частицами большое количество пустот, заполненных воздухом. Величина отдельных пустот и их общий объем зависят от крупности частиц и ситового, или гранулометрического состава материала.

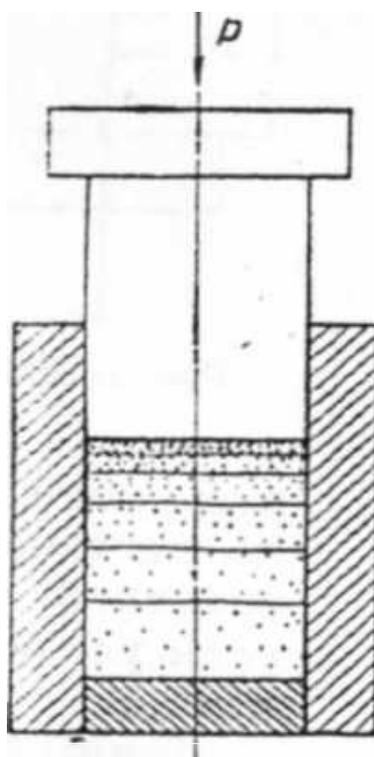


Рисунок 1 Схема уплотнения материала при прессовании

При наложении давления на штампель (рис. 1) частицы материала сближаются и пустоты уменьшаются, а воздух выдавливается наружу через зазор между штампелем и стенкой пресс-форм. Энергия давления при этом расходуется на преодоление сил трения частиц при их перемещении относительно друг друга и на трение о стенку пресс-формы, а также и на разрушение некоторой части частиц. Поэтому уплотнение материала по высоте засыпки происходит не одинаково. Вначале уплотняется слой материала у самого штампеля, а затем давление передается на нижний слой, причем величина давления и степень уплотнения с глубиной уменьшаются. Таким

образом, давление, испытываемое материалом, и его плотность по высоте засыпки будут уменьшаться. Сближение частиц в каждом слое и уплотнение материала будут возрастать с увеличением усилия на штемпель, называемым давлением прессования. Разница в давлении испытываемом материалом и его уплотнении вверху и внизу засыпки будет уменьшаться с увеличением давления па штемпель и уменьшением первоначальной высоты засыпки. По мере сближения частиц между их поверхностями возникают силы сцепления. Проявление сил сцепления будет тем сильнее, чем больше поверхность соприкосновения частиц, то есть, чем больше будут сближены частицы. Под влиянием давления в результате возникновения сил сцепления между частицами происходит деформация прессуемого материала и образование куска - монолита.

Происходящая при сжатии деформация материала может стать необратимой или остаточной и частично обратимой или упругой. Величина возникающей необратимой и обратимой деформаций и их соотношение зависит от пластических свойств материала и характеризует его способность изменять свою форму и объем под влиянием прикладываемого давления. Упругая деформация восстанавливает систему в прежнее состояние после снятия давления и приводит к нарушению структуры полученного брикета и ослаблению связи между частицами. Упругие деформации могут ослабевать и со временем переходить в остаточные. Это происходит, например, если увеличить время пребывания получаемого брикета под давлением.

Таким образом, формирование брикета является результатом последовательно протекающих процессов уплотнения и упрочнения сыпучего материала под влиянием наложенного давления и ослабления структуры брикета после снятия давления.

При перемещении штампея в пресс-форме по мере сжатия и уплотнения материала, давление на штемпель со стороны материала возрастает (рис. 2). По оси ординат отложено давление на штемпель, или давление прессования, по оси абсцисс ход штампея. Изменение давления па штемпель будет происходить по кривой $0/1$, которая характеризует свойство материала уплотняться при сжатии. Работа, затраченная па процесс сжатия, будет эквивалентна площади P_1 фигуры $ОЛС$.

При снятии давления со штампея под влиянием расширяющегося материала он будет перемещаться в обратную сторону. Изменение давления па штемпель от упругого расширения сжатого материала будет происходить по кривой AB . Площадь фигуры $ВАС$ эквивалентна работе, совершаемой сжатым материалом при его упругом расширении. Величина кривой AB и площадь F_2 фигуры $ВАС$ характеризуют упругие свойства материала, то есть, способность его к расширению после сжатия,

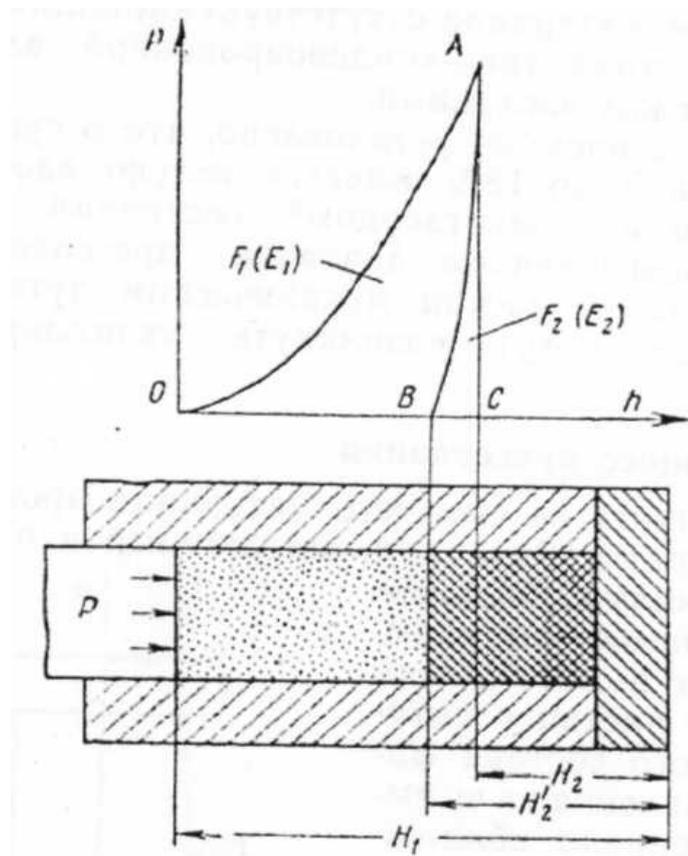


Рисунок 2. Диаграмма прессования

Отношение первоначальной высоты материала H_2 в и прессформе к высоте его под давлением H_1 называется коэффициентом уплотнения

$$K_1 = \frac{H_2}{H_1} .$$

Отношение высоты брикета H_2' после упругого расширения к высоте его под давлением H_1 называется коэффициентом упругого расширения

$$K_2 = \frac{H_2'}{H_1} .$$

Исходя из условий постоянной массы (веса) материала,

$$K_1 = \frac{V_1}{V_2} = \dots ;$$

$$K_2 = \frac{V_2}{V_1} = \dots ,$$

где V_1 , V_2 и V_3 - объемная масса соответственно сушенки до прессования, в сжатом состоянии и брикета после снятия давления.

По величине K_1 и K_2 можно судить о брикетированности угля. Молодые бурые угли типа украинских и башкирских, обладающие хорошей брикетированностью, при давлении прессования 1000 кгс/см² и крупности сушенки 0—6 мм имеют $K_1 = 2 \div 2,3$ и $K_2 = 1,07 \div 1,1$. С ухудшением брикетированности угля коэффициент K_1 уменьшается, а коэффициент K_2 увеличивается.

Значения K_1 и K_2 дают возможность правильно определить необходимый ход штемпеля и расширение выходной прессформы у штемпельного пресса.

Каждый уголь характеризуется своей диаграммой прессования. Кроме характера изменения объема материала при брикетировании, диаграмма прессования говорит о количественном соотношении между полезной энергией E_1 , затрачиваемой на пластические деформации, в результате которых материал уплотняется и упрочняется, и энергией упругих деформаций E_2 сжатого материала при снятии давления, ослабляющих структуру брикета. Поэтому более полно о брикетированности угля можно судить по показателю пластичности

$$K = \frac{E_1}{E_2} = \dots .$$

Для высокопластичных молодых мягких бурых углей хорошей брикетированности показатель пластичности составляет 14—19 и затем снижается с увеличением твердости угля.

4.1 Технологические параметры брикетирования

Основными технологическими параметрами брикетирования угля являются влажность, крупность прессуемого угля (сушенки), давление прессования, температура сушенки и продолжительность прессования. Эти параметры находятся между собой в определенной зависимости. Для получения заданной прочности брикетов при изменении одного из параметров необходимо производить изменение другого (или нескольких других) параметра.

Зависимость механической прочности брикетов от каждого отдельного параметра брикетирования угля носит, как правило, экстремальный характер. Значение параметра, при котором получается максимальная прочность брикетов, принимается за оптимальное. Для углей хорошей брикетированности эта экстремальная зависимость механической прочности от отдельных параметров брикетирования имеет более резко выраженный характер, особенно

для показателей прочности брикетов на изгиб и сжатие. Абсолютный показатель прочности на изгиб при оптимальных условиях брикетирования молодых бурых углей достигает при этом более 20 кгс/см², на сжатие более 150 кгс/см². Отношение показателей прочности брикетов на сжатие к прочности на изгиб обычно находится в пределах 10. С ухудшением брикетируемости угля экстремальная зависимость изменения прочности брикетов становится менее выраженной, а отношение показателя прочности на сжатие к прочности на изгиб возрастает.

Влажность и давление прессования. Содержащаяся в сушенке влага участвует в механизме образования брикета. Давление прессования создает условия для возникновения сил молекулярного взаимодействия при сближении поверхности угольных частиц. Изменение содержания влаги в сушенке влияет на силы сцепления между частицами угля. При оптимальном содержании влаги более полно проявляются молекулярные силы сцепления угольных частиц. При недостатке влаги уменьшается поверхность частиц, покрытых водяными пленками, обуславливающими максимальную величину сил сцепления, в результате чего снижается прочность брикета. В этом случае необходим более тесный контакт частиц, который можно достигнуть увеличением давления прессования. Однако увеличение давления прессования может происходить только до определенного предела. Чрезмерное увеличение давления может привести к утолщению водных пленок вследствие излишнего выжима влаги из внутренних капилляров, что отрицательно скажется на силах взаимодействия частиц и приведет к так называемой перепрессовке материала. Избыток влаги в сушенке также отрицательно влияет на прочность брикетов, так как обуславливает увеличение толщины водных пленок и уменьшает силы сцепления частиц. Таким образом, данному давлению прессования соответствует определенная оптимальная влажность сушенки, при которой прочность брикетов получается наибольшей (рис.3). [1]

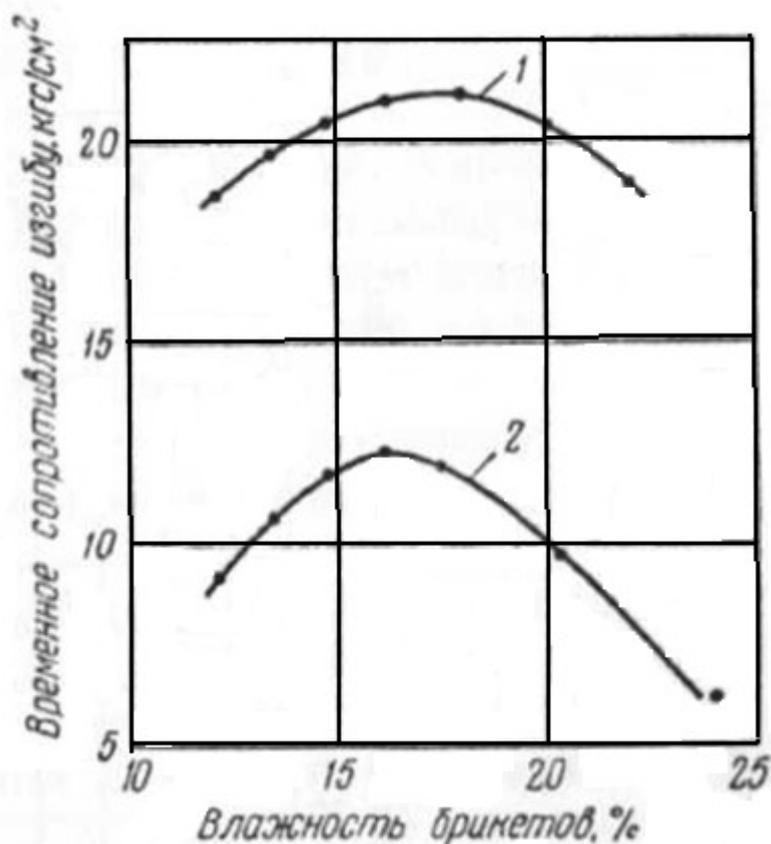


Рис. 3. Зависимость прочности брикетов от содержания влаги:

1-молодой бурый уголь Сула-Удайского месторождения в Полтавской области; 2 полутвердый уголь Чихезского месторождения в Приморском крае

Оптимальная влажность сушенки, соответствующая наибольшей прочности брикетов, не является постоянной и зависит от давления прессования, крупности сушенки и природы угля. При увеличении давления прессования и уменьшения крупности сушенки, а также при повышении твердости и ухудшении брикетированности угля оптимальная влажность сдвигается в сторону меньших значений.

Зависимость прочности брикетов от влажности сушенки показана на рис. 4. Из приведенных на графиках зависимостей следует, что величина давления прессования тесно связана с влажностью сушенки и они находятся между собой в однозначной зависимости, то есть, каждому определенному давлению прессования соответствует своя оптимальная влажность сушенки и, наоборот, каждому определенному значению влажности сушенки соответствует свое определенное оптимальное давление прессования.

Оптимальное значение влажности можно установить брикетированием сушенки с различной влажностью при постоянном давлении, а оптимальное давление прессования брикетированием сушенки с заданной влажностью при различном давлении.

Зависимость между оптимальной влажностью и давлением прессования для сушенки разной крупности показана на рис. 5. Крупность сушенки влияет на оптимальную влажность главным образом при высоких давлениях прессования.

При малых давлениях разница в оптимальной влажности для сушенки различной крупности незначительна.

Для молодых бурых углей украинских и башкирских при крупности сушенки 0—4 (6) мм оптимальная влажность брикетов составляет 16—17%.

В практических условиях влажность брикетов, вырабатываемых для энергетических целей, т. е. брикетов, подлежащих продолжительному хранению, принимается исходя из гигроскопических свойств угля. Для землистых бурых углей гигроскопическая точка, или влажность воздушно-сухого угля при нормальных условиях составляет 18—19%, то есть немного превышает оптимальную влажность, соответствующую максимальной прочности брикетов. Брикеты из таких углей влажностью ниже их гигроскопической точки при хранении в сырую погоду могут поглощать влагу из атмосферы и прочность их будет снижаться.

Наоборот, значительное увеличение влажности брикетов по сравнению с оптимальной обуславливает их пониженную прочность после изготовления. Поэтому в производственных условиях влажность брикетов из таких углей поддерживается на уровне гигроскопической точки, т. е. равной 18—19%.

Крупность и ситовый состав. При уменьшении крупности брикетируемого материала увеличивается суммарная поверхность частиц и, следовательно, возрастает общая сила сцепления. Кроме того, уменьшение крупности угля способствует более плотной укладке частиц перед прессованием и образованию монолитного брикета, уменьшаются время и количество энергии, затрачиваемые на хрупкие и упругие деформации материала при прессовании, и увеличивается доля энергии и времени на полезные пластические деформации. Следовательно, чем тоньше измельчен уголь, тем в большей степени проявляются силы сцепления частиц и тем прочнее становятся брикеты. Кроме крупности частиц на процесс образования брикетов влияет гранулометрический, или ситовый состав брикетируемого материала, который характеризует соотношение в материале частиц различного размера и влияет на плотность укладки частиц. [2]

При наличии в сушенке повышенного содержания крупных частиц увеличиваются количество и размеры пустот в массе сушенки и часть энергии прессования затрачивается на разрушение некоторой доли крупных угольных зерен и заполнение пустот. Количество энергии, расходуемой на пластические деформации, будет уменьшаться, а прочность получаемых брикетов снижаться.

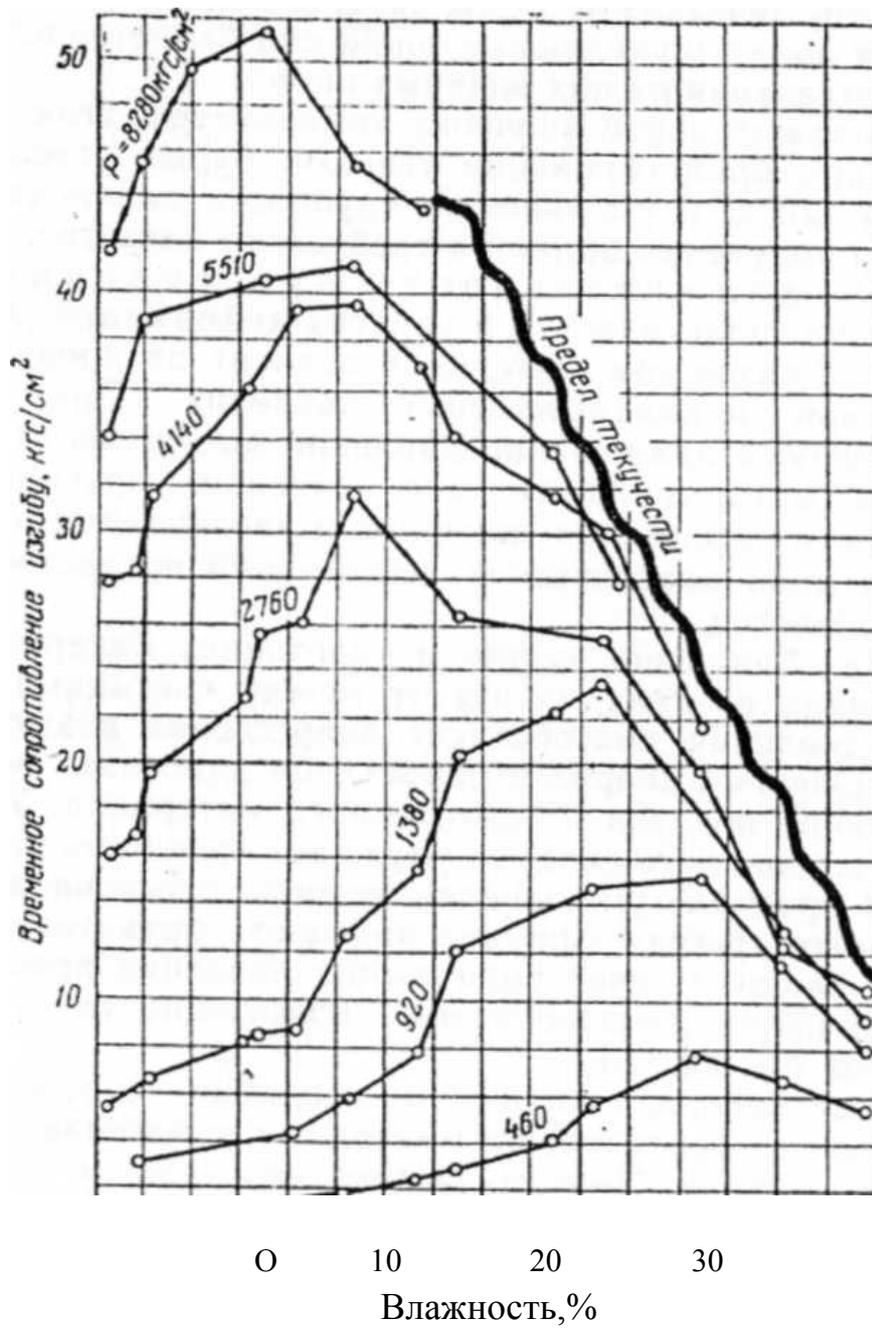


Рис. 4. Зависимость прочности брикетов от влажности сушенки при различных давлениях прессования

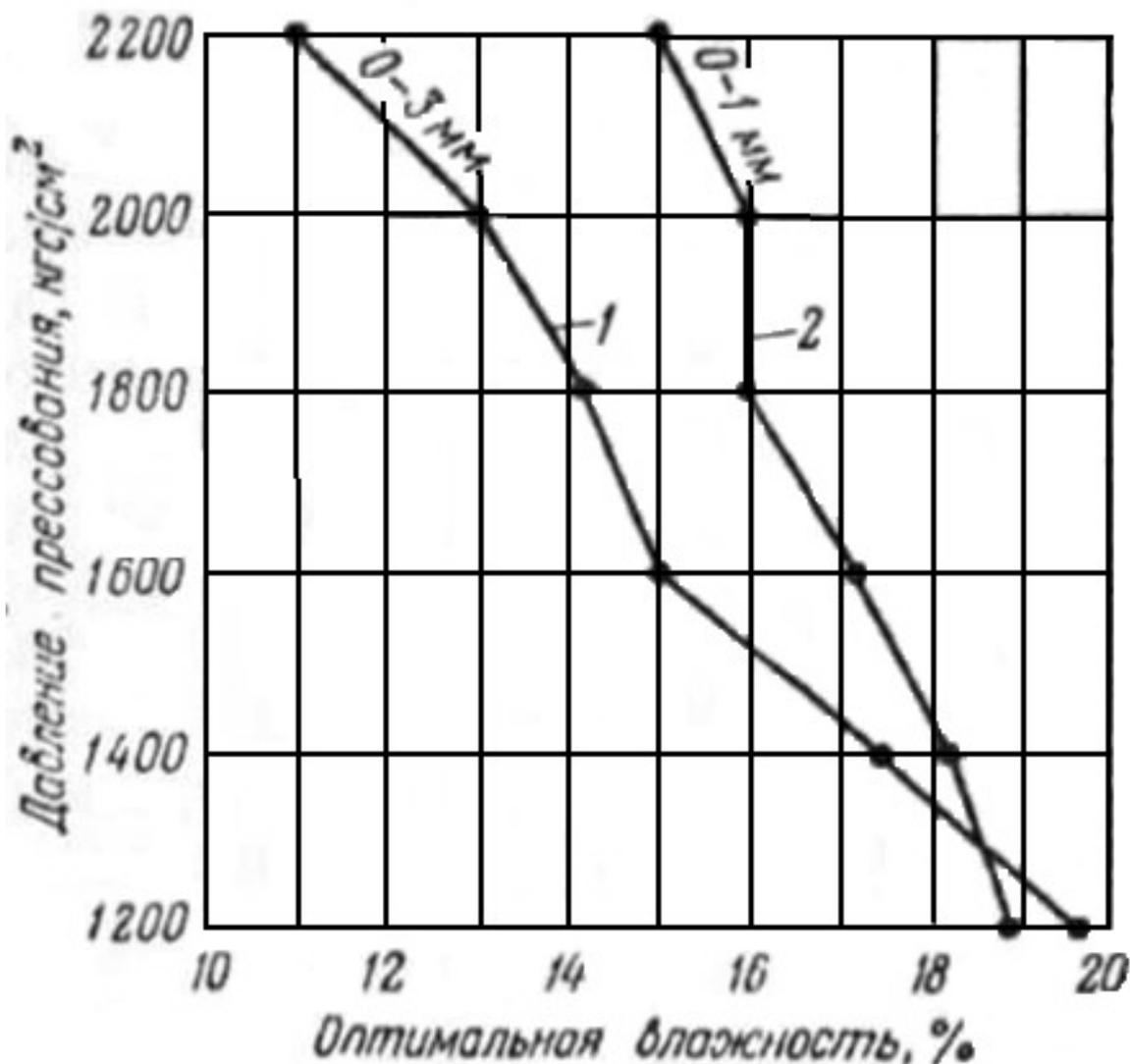


Рис. 5. Зависимость между оптимальной влажностью сушенки и давлением прессования:

1 — крупность сушенки 0—3 мм; 2 — то же, 0—1 мм

Крупность сушенки и ее ситовый состав оцениваются часто по величине среднего диаметра частиц

$$d_{cp} = \frac{\sum f}{1}, \text{ мм},$$

где f — выход каждого класса, %; d_m — среднее арифметическое значение крупности зерен в каждом классе, мм.

При уменьшении крупности угля для получения прочных брикетов требуется уменьшить влажность сушенки и увеличить давление прессования.

Крупные и мелкие частицы угля теряют влагу неодинаково. При сушке крупные частицы не досушиваются и содержание влаги в них выше среднего значения для сушенки, а мелкие частицы пересушиваются и для их прессования требуется давление значительно большее принятого.

Неравномерность в распределении влаги по классам сушенки оценивается по разнице в содержании влаги в сушенке крупностью 0,5 и +4 (6) мм. Условия сушки угля также влияют на неравномерность влагосодержания, которая может достигать до 18—20%. Неравномерное распределение влаги в сушенке снижает прочность брикетов, ухудшает их устойчивость при хранении и термическую стойкость при горении. С уменьшением размера частиц снижается неравномерность влагосодержания в них.

Таким образом, уменьшение крупности угля положительно сказывается на процессе брикетирования и качестве брикетов. Однако получение сушенки более тонкого помола удорожает и усложняет процесс ее подготовки и повышается опасность производства.

4.2. Краткие сведения о влажности материала и механизме процесса сушки

Ископаемые угли имеют капиллярно-пористую структуру, в зависимости от природы они содержат различное количество влаги. Удаление избыточной влаги из угля достигается сушкой, которая представляет собой сложный теплофизический и физико-химический процесс, сопровождающийся тепло- и влагообменом между поверхностью материала и окружающей средой и внутри материала.

На процесс сушки значительно влияет вид связи влаги с материалом. Имеется несколько классификаций видов связи влаги с материалом.

В практике сушки основываясь на классификации П. А. Ребиндера различают:

свободную, или внешнюю, влагу микрокапилляров и влагу смачивания, физико-механически связанную с материалом;

гигроскопическую влагу, физико-химически связанную с материалом, высушенном до воздушно-сухого состояния;

конституционную химически связанную влагу, остающуюся в угле после удаления свободной и гигроскопической влаги.

При сушке углей обычно удаляется влага, связанная с ним физико-механически (свободная) и частично физико-химически.

Влагу, которая может быть удалена из материала при данных условиях сушки и параметрах сушильного агента, называют избыточной.

Когда материал находится в состоянии равновесия с окружающей средой, т.е. когда температура материала равна температуре окружающего воздуха и давление пара у поверхности материала равно парциальному давлению пара воздуха, влажность материала называется равновесной.

Удаление влаги из материала до содержания равновесной влаги называется десорбцией, или сушкой.

Поглощение материалом влаги из окружающей среды, которое может происходить до равновесного состояния, называется сорбцией, или увлажнением.

Материалы, отдающие и поглощающие влагу в зависимости от влажности окружающей среды, называются гигроскопическими. Такими свойствами обладают бурые угли.

Для испарения влаги необходимо, чтобы парциальное давление водяных паров у поверхности материала было больше парциального давления пара в окружающей среде. Чем меньше парциальное давление в окружающей среде, тем интенсивнее процесс сушки. Если парциальное давление у поверхности материала равно парциальному давлению пара в окружающей среде, процесс сушки прекращается. Влагосодержание материала, соответствующее равновесному состоянию, зависит от природы материала, температуры и влагосодержания окружающей среды. При постоянной температуре равновесное состояние зависит только от влажности среды. Влагосодержание материала при различной относительной влажности воздуха при данной температуре образует кривую равновесного влагосодержания, или изотерму сорбции (рис.7), если она получена при поглощении влаги материалом, или изотерму десорбции при потере влаги.

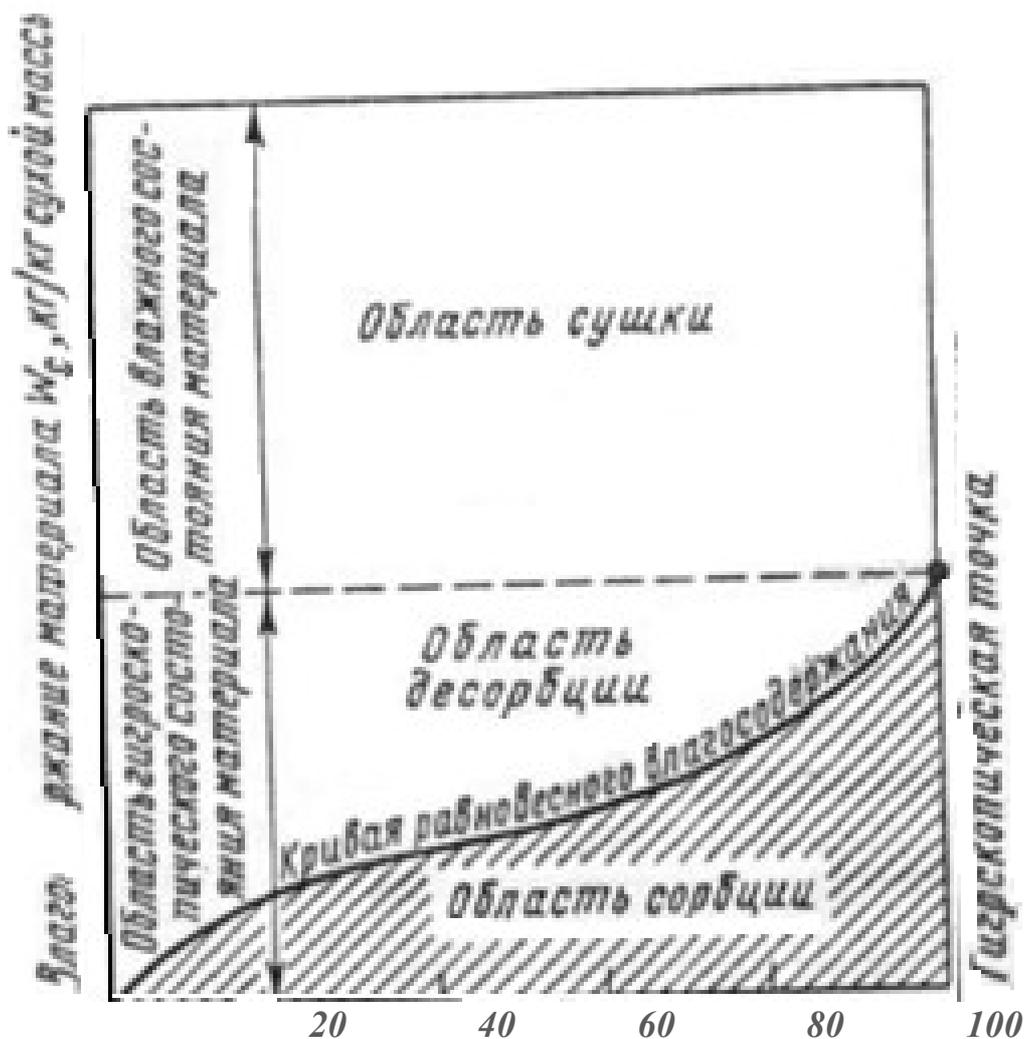
На графике все точки (см. рис. 6), расположенные выше этой кривой, соответствуют состоянию десорбции влаги из материала и, наоборот, точки ниже равновесной кривой состоянию сорбции материалом паров влаги из окружающей среды.

Изотермы сорбции и десорбции имеют большое значение для технологии процесса сушки.

Равновесное содержание влаги, соответствующее 100%-ной относительной влажности воздуха, называется гигроскопической точкой. При влагосодержании выше гигроскопического материал находится во влажном состоянии, при влагосодержании ниже гигроскопического материал будет отдавать или поглощать влагу в зависимости от состояния атмосферы.

Передача тепла материалу при сушке может осуществляться через греющую поверхность (например, в паровых сушилках) или при непосредственном соприкосновении материала с нагретой средой (сушка дымовыми газами), поглощающей водяные пары.

Количество влаги, удаляемой из материала в единицу времени, или скорость сушки, непостоянно и изменяется со временем. Наиболее интенсивные испарения влаги и снижение влажности материала происходят в первую половину времени сушки, затем процесс удаления влаги замедляется.



Относительная влажность воздуха ϕ , %

Рис. 6. Состояние влаги в материале в зависимости от влажности среды. [2]

О характере процесса сушки того или иного материала судят по кривым скорости сушки (рис. 7), представляющим собой зависимость влажности материала или скорости его сушки от времени. Эти кривые получают экспериментально сушкой материала при определенных постоянных условиях сушильного агента (температуре, скорости и относительной влажности). Процесс сушки подразделяется на периоды: нагрева, характеризуемого быстрым возрастанием температуры материала и скорости сушки при незначительном изменении его влажности. Скорость сушки при этом возрастает до максимального значения. Продолжительность периода небольшая и зависит от крупности материала и температуры теплоносителя; постоянной скорости, наступающей при достижении максимального значения скорости сушки. В результате более быстрого поступления влаги изнутри зерна материала к его поверхности по сравнению со скоростью перехода ее в окружающий агент сушки образуется избыток влаги на поверхности и она испаряется как со свободной поверхности. Скорость сушки остается постоянной,

равной скорости испарения влаги со свободной поверхности, и зависит только от условий сушки, температуры, влажности и скорости движения агента. Изменение влажности материала на графике (см. рис. 7) в этот период выразится прямой BC . В этот период из угля удаляется основное количество влаги. Температура материала остается постоянной и равной примерно температуре мокрого термометра.

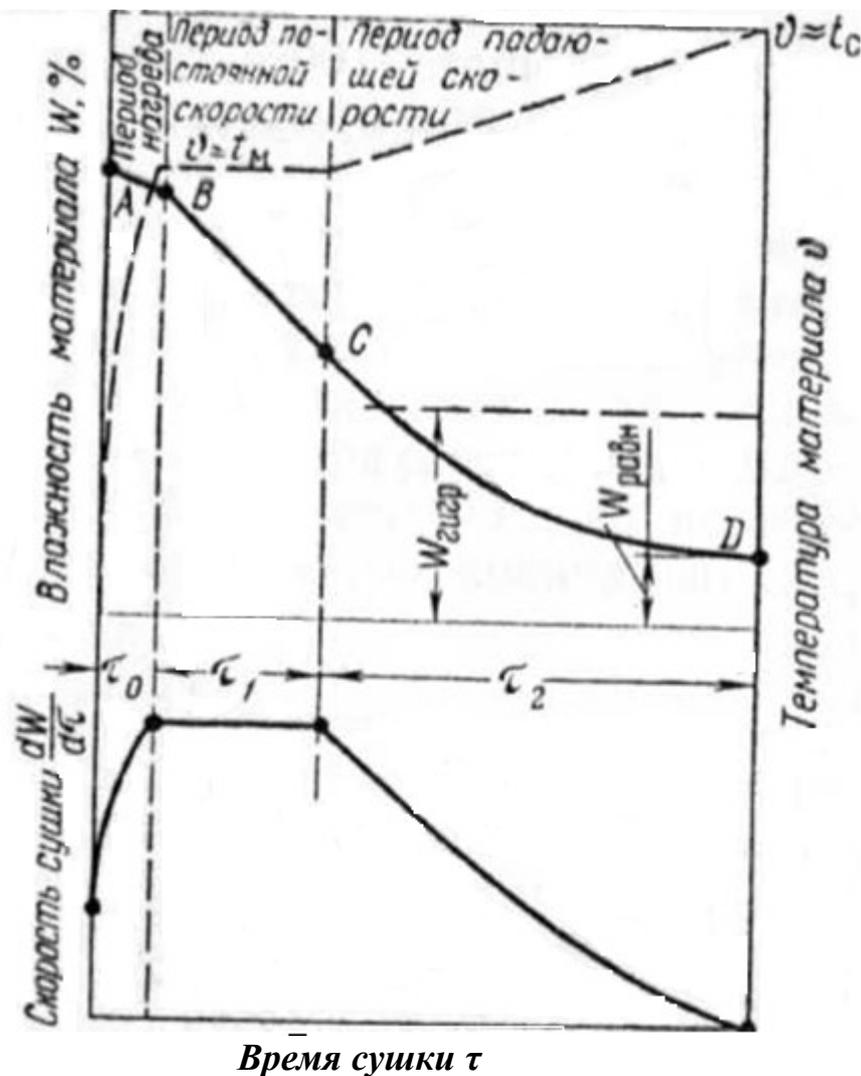


Рис. 7. Кривые изменения скорости сушки, влажности и температуры материала при постоянных условиях сушки. [2]

При достижении равновесного состояния скорость сушки становится равной нулю, а температура материала равной температуре сухого термометра. На скорость и длительность сушки материала большое влияние оказывают природа материала, количество удаляемой влаги, крупность материала, толщина его слоя, интенсивность перемешивания,

температура, влажность и скорость движения агента сушки, конструкция сушильного аппарата.

5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА БРИКЕТИРОВАНИЯ БУРЫХ УГЛЕЙ

Технологическая схема производства брикетов складывается из ряда последовательно протекающих основных операций: прием угля на фабрике, подготовка его к сушке, сушка, контрольная подготовка и охлаждение сушенки, прессование сушенки, охлаждение и погрузка брикетов.

Производство брикетов из бурого угля для энергетических долей осуществляется по схемам, изображенным на рис. 8 и 9.

Бурый уголь из разреза с содержанием влаги 50—58% доставляется на брикетную фабрику в думпкарах или в железнодорожных вагонах и разгружается в приемный бункер 1 (рис. 8). Из приемного бункера через нижнюю разгрузочную щель уголь лопастным питателем 2 подается на сборный конвейер, а затем в крыльчатую дробилку 3, для предварительного крупного дробления. Пройдя дробилку, уголь поступает в дробильно-сортировочный цех фабрики, где подвергается грохочению на грохотах 4 и дроблению до крупности —6 мм в добилке 5, а затем направляется на сушку. Твердые бурые угли перед сушкой измельчаются до —3 (4) мм.

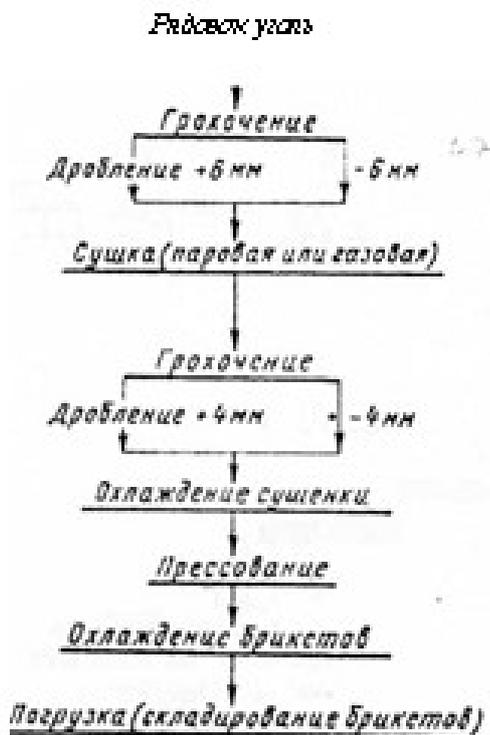


Рис. 8. Технологическая схема производства энергетических брикетов из бурых углей

Для дробления применяются валковые зубчатые и молотковые дробилки, для отсева мелочи валковые грохоты, а при углях с малым содержанием

поверхностной влаги, несклонных к налипанию на механизмы, вибрационные грохоты.

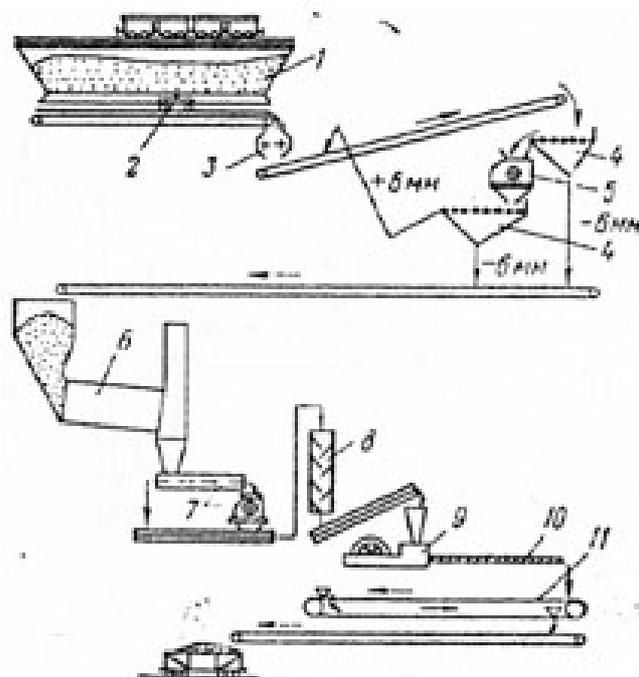


Рис. 9. Схема цепи аппаратов для производства энергетических брикетов из бурых углей

Сушка угля на фабриках осуществляется в паровых трубчатых сушилках или в газовых трубах-сушилках 6.

Уголь из сушилок (сушенка) выходит с температурой 80-100° С, подвергается контрольной подготовке 7 и поступает в охладитель 8. Контрольная подготовка сушенки заключается в отсеивании от нее крупных частиц угля и доизмельчении их до принятой крупности. Контрольное грохочение сушенки осуществляется на вибрационных грохотах или просеивающих конвейерах. Для охлаждения сушенки применяются жалюзийные, барабанные или конвейерного типа охладители. После охлаждения сушенка поступает на прессование в штемпельные прессы 9.

При брикетировании мягких бурых углей принимаются крупность сушенки 0—4 мм, влажность 18—19%, температура около 40° С и частота вращения штемпельных прессов 80—100 об/мин. При брикетировании твердых бурых углей крупность сушенки уменьшается до 3 мм, влажность до 9 (12)% и прессование производится без охлаждения сушенки при температуре 70—80° С при частоте вращения прессы 65-75 об/мин.

Выходящие из прессов брикеты из мягких углей с температурой ~ 65° С, а из твердых углей с температурой 75-85° С, подвергаются охлаждению сначала в

охлаждающих лотках 10, а затем на охлаждающем конвейере до температуры 35° С, после чего их грузят в железнодорожные вагоны. [4]

Технологическая схема и схема цепи аппаратов при производстве брикетов для технологических целей на современных брикетных фабриках незначительно отличаются от схемы производства энергетических брикетов. Отличие заключается в основном в подготовке сушенки перед прессованием и отсутствии охлаждения брикетов. При производстве брикетов для последующего полукоксования уголь подсушивается до влажности 14-15%, сушенка после контрольной подготовки прессуется в штемпельных прессах в неохлажденном состоянии, а брикеты без охлаждения подаются ленточным конвейером непосредственно в полукоксовые печи.

При производстве брикетов для получения металлургического кокса (рис. 10) уголь подсушивается до влажности 12%, сушенка разделяется на три класса: крупностью 0-1 мм влажностью менее 12%, 1-3 мм влажностью 12-13% и +3 мм влажностью 17-18%. Класс 0-1 мм направляется на прессование в штемпельные прессы, класс 1-3 мм измельчается в молотковой дробилке до крупности 1 мм и добавляется к сушенке, поступающей на прессование. Класс +3 мм направляется на досушку, а затем добавляется к прессуемой сушенке. Досушка класса +3 мм осуществляется в паровой трубчатой сушилке при пониженном давлении пара (1,2—1,5 кгс/см² избыточных) и увеличенной скорости движения угля в сушилке за счет удаления спиралей в трубках и повышения частоты вращения барабана сушилки.

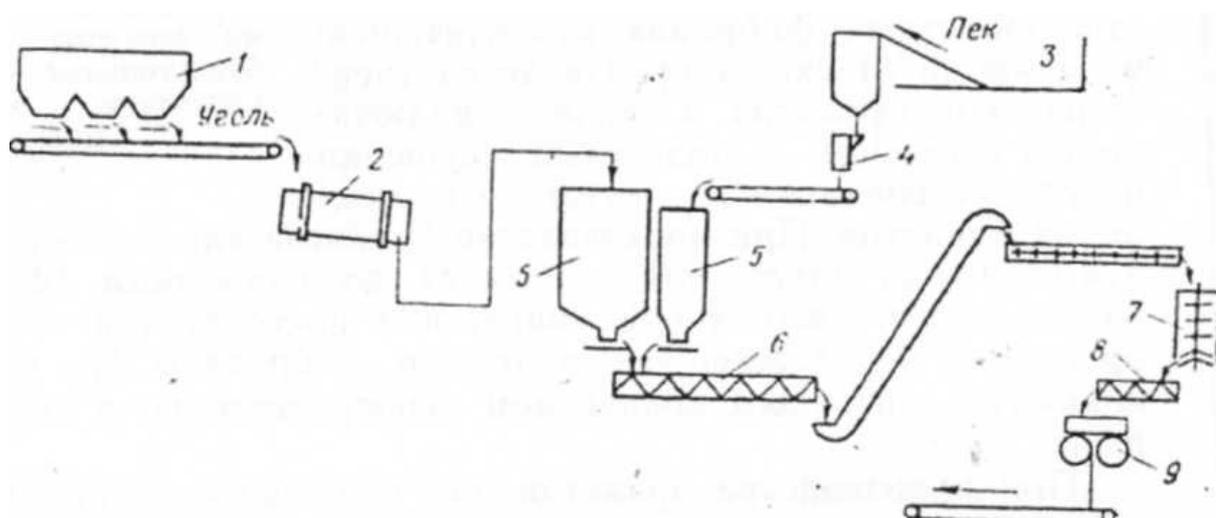
Полутвердые бурые угли, характеризующиеся исходной влажностью 40-15%, брикетируются по схеме мягких (землистых) бурых углей в штемпельных прессах. Уголь дробится до крупности 3 мм и сушится в паровых или газовых сушилках. Если образуются брикеты, имеющие пониженную влагоустойчивость, рекомендуется газовая сушка угля, при которой уголь подвергается поверхностной термической обработке, в результате чего влагоустойчивость брикетов улучшается. Прессование производится без охлаждения сушенки при температуре 65-70° С.

За рубежом имеются установки для брикетирования твердых бурых углей, имеющих исходную влажность 30-35%. Брикетирование осуществляется в кольцевых прессах при давлении 1800-2000 кгс/см². влажности сушенки 7-8%, крупности 0-2 мм и температуре 70-75° С. Сушка угля производится в газовых сушилках.

6. БРИКЕТИРОВАНИЕ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ МЕЛОЧИ СО СВЯЗУЮЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Технологическая схема брикетирования каменноугольной мелочи со связующими веществами значительно отличается от технологической схемы брикетирования бурых углей и зависит от характера применяемой связующей добавки.

Брикетирование с каменноугольным пеком.



Брикеты на охлаждение и погрузку

Рис. 10. Схема цепи аппаратов брикетирования с каменноугольным пеком

Поступающие на фабрику отсеvy углей разгружаются в приемные ямы 1 (рис. 11), затем подсушиваются до влажности 3% в газовых барабанных сушилках 2. Гранулированный каменноугольный пек из склада 3 поступает в дробильное отделение 4 и измельчается до 1 мм. Подсушенный уголь и измельченный пек поступают в бункера 5 дозирочного отделения. С помощью тарельчатых питателей уголь и пек дозируются в требуемом соотношении и смешиваются в винтовом конвейере 6. Из смесительного конвейера шихта поступает и малаксеры 7 прессовых агрегатов, в которых пропаривается и нагревается до 90-100° С. После охлаждения в шнеке до 80° С шихта поступает на валки 9 пресса и брикуется. Брикеты после охлаждения до 40° С грузятся в железнодорожные вагоны.

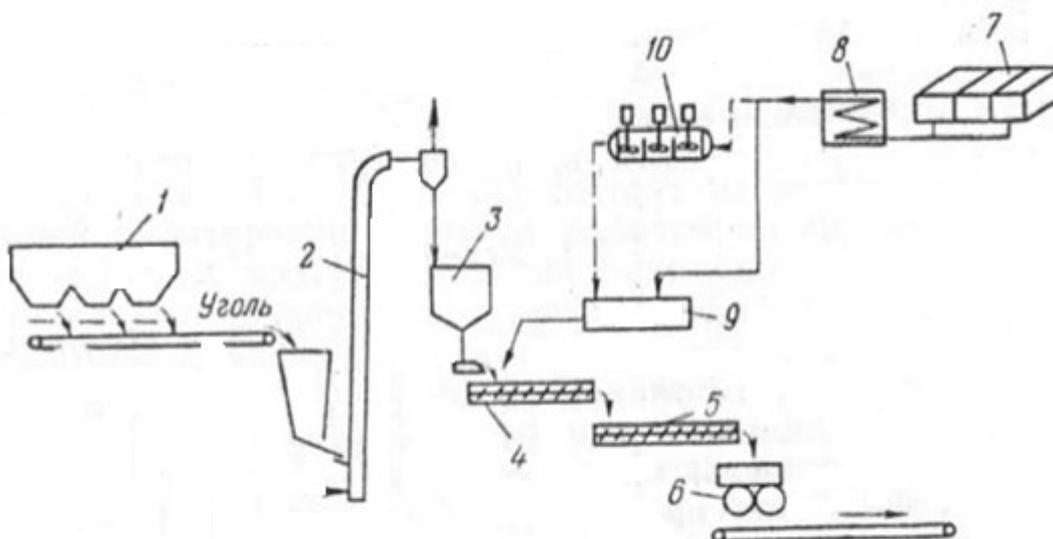


Рис. 11. Схема цепи аппаратов для брикетирования с нефтесбитумом

Брикетирование с нефтесбитумом.

Поступающая на фабрику угольная мелочь из приемных ям 1 (рис 11) подается в сушильное отделение фабрики, где подсушивается до влажности 3% в трубах-сушилках 2. Сушенка подается в бункера прессовых агрегатов 3, откуда вибродозаторами направляется в двухвальные лопастные смесители 4, в которые подается жидкий нагретый нефтесбитум и пар. Брикетная шихта нагревается до температуры 80-90° С и после охлаждения в двухвальном охладителе 5 до температуры 60-65° С брикетуется на вальцовом прессе 6. Брикеты после охлаждения па ленточных конвейерах до 40-45° С грузятся в вагоны.

Применяемый в качестве связующего нефтесбитум поступает на брикетную фабрику в битумных бункерах-вагонах и разгружается в битумохранилище 7 откуда в разогретом состоянии подается в трубчатую печь 8, где нагревается до температуры 180 (200)° С и направляется на смешение с углем. [5]

7. ВИДЫ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

7.1 Общие сведения

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

адсорбции связующего вещества брикетируемым материалом и образования на поверхности частиц тонкой пленки связующего;

прессования шихты;

затвердевания брикета при охлаждении.

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

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

С уменьшением крупности частиц прочность сцепления их в брикете возрастает.

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

Связующее вещество для брикетирования углей должно удовлетворять следующим основным требованиям:

обладать хорошей связующей способностью и придавать брикетам достаточную прочность при его небольшом расходе;

иметь хорошие спекающие свойства и придавать брикетам необходимую термическую устойчивость при горении;

быть устойчивым по отношению к влаге;

быстро затвердевать и придавать брикетам устойчивость в летнее время года;

быть безвредным как при производстве брикетов, так и при их употреблении;

быть недорогим и не усложнять процесс брикетирования;

не увеличивать содержание балласта в топливе и не понижать его теплоту сгорания, быть недефицитным и находиться в достаточном количестве.

Подобрать связующее, полностью отвечающее перечисленным требованиям, является трудной задачей. В литературе известно много попыток использования для брикетирования углей различных материалов,

но они не получили постоянного применения, так как не отвечают полностью перечисленным требованиям. Наибольшее применение для брикетирования мелочи каменных углей нашли каменноугольный пек и нефтебитумы.

7.2 Каменноугольный пек

Связующее представляет собой твердый остаток, получаемый на коксохимических заводах при разгонке каменноугольной коксовой смолы при температуре 350—400° С. Каменноугольный пек - вещество черного цвета, при нормальной температуре хрупкое с раковистым изломом, плотность 1,25—1,30 г/см³.

Пек обладает хорошими связующими и спекающими свойствами, хорошей горючестью, высокой теплотой сгорания (8000 ккал/кг), малой зольностью (0,2—0,6%) и придает брикетам хорошую механическую прочность и термическую устойчивость при горении.

Каменноугольный иск выпускается двух марок: среднетемпературный с температурой размягчения 65—83° С и высокотемпературный с температурой размягчения 135—150° С. Марка среднетемпературного пека разделяется на пек А и пек Б с температурой размягчения соответственно 65—75 и 75 —83° С. С уменьшением температуры размягчения пека хрупкость и дробимость его ухудшаются.

Для брикетирования углей применяется среднетемпературный пек, и присадка его к углю может осуществляться в жидком или твердом измельченном виде.

Применение каменноугольного пека в углебрикетном производстве ограничивается вследствие его канцерогенности и дефицитности. Пек может вызывать воспалительные процессы на коже. Как связующее вещество пек находит широкое применение в других отраслях промышленности, главным образом при производстве электродов для получения алюминия.

Твердый каменноугольный иск вырабатывается в виде гранул диаметром 6—8 мм и длиной 20—30 мм. Доставка пека на брикетные фабрики производится в открытых железнодорожных вагонах.

В теплую погоду при продолжительном воздействии солнечных лучей дробимость пека ухудшается он размягчается и может слипнуться в монолит. Поэтому поступающий на фабрику пек разгружается в крытый склад.

При работе фабрики на твердом иске последний перед брикетированием дробится до крупности 1 мм, чаще всего в дезинтеграторах.

При применении пека в жидком состоянии доставка его на фабрику осуществляется в теплоизолированных вагонах-цистернах или при небольшом расстоянии фабрики от коксохимического завода по

трубопроводу. Поступающий на фабрику жидкий пек сливается в подогреваемую приемную емкость и затем насосами подается в прессовый цех.

Оценка качества каменноугольного пека производится по температуре размягчения. Эта температура близка к температуре плавления пека, при которой он переходит в капельно-жидкое состояние, в котором связующее хорошо смачивает уголь и легко с ним смешивается. Поэтому для каменноугольного пека показатель температуры размягчения в достаточной степени полно характеризует свойства связующего в состоянии близком к капельно-жидкому состоянию.

Кроме высокомолекулярных соединений, пек содержит свободный углерод, нерастворяющийся в органических растворителях.

7.3 Связующие органического происхождения

Наиболее распространенными связующими органического происхождения являются высокомолекулярные соединения, полученные при химической переработке нефти, углей, сланцев и других природных полимеров с молекулярной массой тысяча и более. В зависимости от температурных и механических воздействий они могут находиться в трех агрегатных состояниях: стеклообразном, высокоэластичном и текучем.

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

Высокоэластичное состояние определяет особую подвижность макромолекул от температурных воздействий. В этом состоянии связующие обладают способностью к значительным обратным деформациям. Они характеризуются проявлением подвижности отдельных участков макромолекулы при сохранении в целом ее стабильного положения. Высокоэластичное состояние определяется температурой плавления.

Текучее (вязкотекучее) состояние характеризуется необратимыми деформациями, приводящими к истинному течению. Связующими в этом состоянии являются жидкости. Оценку текучего состояния дают по температуре предельно разрушенной структуры и текучести.

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

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

Растяжимость — это способность связующих вытягиваться в нити при определенной температуре (чаще 25° С). Единица растяжимости - сантиметр. Растяжимость косвенно характеризует клеящую способность связующих.

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

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

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

Температура предельно разрушенной структуры — это температура, при которой связующие переходят в истинно текучее состояние, т. е. становятся ньютоновскими жидкостями. При этой температуре достигается наиболее эффективное распыление связующих и последующее их растекание по твердой поверхности. Длительное пребывание связующих при такой температуре ухудшает их клеящую способность.

В химическом отношении связующие представляют собой гетероорганические высокомолекулярные соединения (ВМС). Они имеют сложный состав и структуру, образованные из углеводов и их неметаллических производных. Углеводородные комплексы (масла, смолы, асфальтены) определяют групповой химический состав органических высокомолекулярных связующих.

Масла — наиболее низкомолекулярные углеводородные гибриды. Они придают связующим подвижность, текучесть и служат источником образования смол. Адгезионная активность у масел незначительна. Углеводородный состав масел у различных связующих неодинаков.

Смолы — углеводородные соединения, молекулярная масса которых занимает промежуточное положение между маслами и асфальтенами. Они обладают сравнительно высокой поверхностной активностью. С повышением температуры до 200—300° С переходят в асфальтены. Смолы понижают температуру размягчения, повышают эластичность и способствуют термической устойчивости связующих.

Асфальтены — углеводородные соединения, обладающие наивысшей молекулярной массой. Их рассматривают как две-три обобщенные молекулы смол. Основным свойством асфальтенов, придающим им высокую адгезионную активность и эластичность, является способность растворяться в мальтенах (смесь масел и смол). Асфальтены обеспечивают твердость, температурную устойчивость, полярность и спекаемость.

Кроме основных компонентов в органических связующих в том или ином количестве могут присутствовать соединения типа карбонов и карбоидов, а также свободные кислоты. Карбоны и карбоиды нарушают у связующих

однородность, но повышают спекаемость. Кислоты способствуют усилению поверхностной активности адгезидов.

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

Реологические свойства связующих зависят от молекулярных взаимодействий, строения и теплового движения макромолекул. Основные реологические константы связующих - пластическая вязкость и предельное напряжение сдвига.

Для ВМС-связующих характерно резкое снижение вязкости при механическом и тепловом воздействиях с последующим ее возрастанием с наступлением покоя. Такой характер восстановимости указывает на принадлежность связующих к тиксотропным веществам с коагуляционной структурой.

Тиксотропия — это способность ВМС обратимо разжижаться при интенсивных механических и температурных воздействиях и твердеть в состоянии покоя. В целом тиксотропия связующих выражается в переходе их из условно-упругой области в область пластической ползучести.

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

Реологические свойства связующих во многом зависят от релаксационных процессов. Они вызывают изменение напряженного состояния ВМС при переходе от неравновесного расположения элементов структуры к равновесному. Основная роль в этих процессах принадлежит упругой, высокоэластичной и пластической деформациям. Все три вида деформаций отвечают стеклообразному, высокоэластичному и вязкотекучему состоянию. Напряженный адгезив может не только деформироваться, но и разрушаться. Разрушение связующих связано с термодеструкцией, зависящей от температуры, сдвиговых напряжений и времени их действия.

Спекающие свойства связующих характеризуют их термическую устойчивость в период воздействий высоких температур. Спекаемость — особенность связующих, проявляющаяся в их способности образовывать коксовую сетку, не допускающую распад брикетов. Коксование связующих определяет устойчивое горение угольных брикетов. Его оценивают по цементирующему остатку от спекания асфальтенов, смол карбонов и карбоидов. Характер коксообразования связующих определяется природой сырья и технологией его переработки. Преобладание ароматических

углеводородов и повышенная термичность крекирования сырья со строгим регламентом его окисления являются основой высокого выхода кокса.

Нефтесвязующие — представляют собой тяжелый остаток от переработки смолистых нефтей, обладающий характерными свойствами ВМС. Нефтесвязующие при температуре окружающего воздуха находятся в твердом состоянии. Имеют цвет черного до темно-бурого. Основные физико-механические характеристики их приведены в табл. 1.1. Химические компоненты нефтесвязующих следующие. Масляная фракция представляет собой смесь парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов с небольшим количеством гетероорганических и сернистых соединений. Углеводороды в маслах находятся в виде молекулярного раствора. Гетероорганические соединения включают смолисто-асфальтовые вещества, нафтеновые кислоты и фенолы. Смолы — полужидкие, нейтральные соединения различных углеводородов. Под действием света, повышенных температур и сильных кислот смолы переходят в асфальтены.

Таблица 1.1. Основные физико-механические характеристики нефтесвязующих и каменноугольного пека

Параметр	Нефтесвязующие	Каменноугольный пек
Плотность, кг/м ³	1045—1060	1250—1290
Пенетрация при 25° С, мм	15—20	1—3
Растяжимость при 25° С, см	5-7	0
Когезия при 25° С, Н/м ²	(1,55—1.65)·10 ⁵	(2,2—2,4) · 10 ⁵
Температура, °С:		
размягчения	70—75	80—85
плавления	102—103	105—108
предельно разрушенной структуры	180—200	210—220
вспышки	210—220	230—240
Вязкость, Па·с:		
при 100° С	50-80	30—50
при 200° С	0,5-1	0,8—1

Асфальтены — порошок темно-бурого или черного цвета. В химическом отношении они высоко ароматичны. Асфальтены при взаимодействии с мальтенами переходят в коллоидный раствор. Их растворимость связана с набуханием в растворителе, т. е. его поглощением. Асфальтены при определенных условиях переходят в смолы и даже в масла.

Карбены и карбоиды внешне напоминают асфальтены, но содержат больше углерода. Их можно рассматривать как слабый кокс. В нефтесвязующих

содержание карбоновых (нафтенных) и асфальтогеновых кислот незначительно. Они придают связующим поверхностную активность. Примерный групповой химический состав нефтесвязующих приведен в табл. 1.2. Соотношение отдельных компонентов группового химического состава нефтесвязующих определяют характер коагуляционной структуры. В основном она отвечает структуре аморфных полимеров. Для нее характерно наличие асфальтенов, пептизированных (расщепленных) в смолах и диспергированных в мальтеновой среде. В зависимости от интенсивности внутримакумолекулярных взаимодействий нефтесвязующие приобретают ту или иную прочность и эластичность. Направленно изменять структурную организацию нефтесвязующих можно путем структурно-химической модификации.

Спекаемость нефтесвязующих тесно связана с коксообразованием, которое зависит от температурно-временных режимов окисления сырья и интенсивности его термической обработки. Коксовое число, показатель спекаемости и нефтесвязующих, колеблется в пределах 20—30%.

Для получения нефтесвязующих, отвечающих требованиям брикетного производства, очень важен выбор сырья. В качестве сырьевых продуктов наиболее целесообразно применять крекинг-остатки, а также асфальты деасфальтизации, экстракты фенольной очистки и др.

Крекинг-остатки — это тяжелые продукты переработки мазутов на установках термического крекинга. В химическом отношении они относятся к полициклическим ароматическим углеводородам с высоким содержанием гетероорганических соединений. При хранении быстро окисляются, повышают вязкость, теряют реакционную способность. Наличие у них большого числа непредельных углеводородов способствует получению нефтесвязующих с высокой адгезионной и спекающей способностью.

Каменноугольный пек. Это твердый, хрупкий продукт черного цвета с раковистым изломом. Он относится к тяжелым остаткам перегонки каменноугольной смолы коксования, полученных при температуре 360—380° С. В химическом отношении это сложная структурированная гетерогенная система. Она состоит из находящихся во взаимосвязи высококонденсированных и гетероциклических соединений и продуктов их уплотнения.

Наиболее важной составляющей пека являются асфальтены. К ним относятся химические соединения, характеризующиеся наличием ароматического углерода, упорядоченного в слои, образующие «пакет». Асфальтены пека состоят из смеси ненасыщенных полициклических соединений, содержащих наряду с углеродом и водородом серу и кислород.

Таблица 1.2. Групповой химический состав нефтесвязующих и каменноугольного пека, %

Компоненты	Нефтесвязующее	Каменноугольный пек
Карбены и карбоиды	0,1- 0,3	28—31
Асфальтены	20—25	3—6
Смолы	28—30	28—35
Масла:		
парафинонафтеновые	13,5—19,5	1,5—2,5
углеводороды		
ароматические углеводороды:		
легкие и средние	20,1—23,5	21—24
тяжелые	8—11	8—11
Асфальтогеновые кислоты	1,3—1,6	—
Ангидриды асфальтогеновых	0,1	—
кислот		
Неорганические соединения	0,1—0,2	0,2—0,3
(зола)		

Структура каменноугольного пека во многом определяется присутствием в нем обособленных высококонденсированных углеродистых соединений типа карбенов и карбоидов. Пронизывая всю дисперсионную среду, эти компоненты выступают в качестве активных зародышеобразователей. Вокруг них концентрируется наиболее высокомолекулярная часть макромолекул — коагуляционный комплекс. Можно считать, что каменноугольный пек — это комплексное высокомолекулярное соединение, находящееся в аморфно-кристаллическом состоянии. Степень кристалличности повышается от мягких к средним и далее к твердым пекам.

Каменноугольный пек обладает высокой спекаемостью. Его коксовое число (выход кокса при коксовании продуктов углей нефтехимической переработки) находится в пределах 37—42%. Брикетты, изготовленные на пеке, отличаются в высокой термоустойчивостью. Процесс коксообразования у этого связующего близок к механизму спекания нефтесвязующих.

В качестве сырья для производства каменноугольного пека применяют каменноугольную смолу. В отдельных случаях смола может использоваться как связующее. Каменноугольная смола — это черно-бурая вязкая жидкость, содержащая до 10% свободного углерода в виде карбенов и карбоидов; остальная доля - сложные ароматические и гетероциклические соединения с небольшим включением непредельных углеводородов. В результате термического крекинга смола разделяется на самостоятельные фракции, конечная из которых — пек.

Направленное модифицирование каменноугольного пека осуществляют путем компаундирования (смешения) с дистиллятами и отводами

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

Сульфит-спиртовая барда (ССБ). Это побочный продукт (отход) при переработке измельченной древесины на целлюлозу, содержащий не более 20-30% воды. В химическом отношении высокая вяжущая способность ССБ обусловлена наличием кальциевых, натриевых и аммониевых солей лигносульфоновых кислот — активных ПАВ.

Физико-химические свойства ССБ зависят от качества древесины и технологии ее переработки. Наиболее эффективны жидкие бардяные концентраты (КБЖ) из сульфит-дрожжевой бражки с содержанием сухих ССБ 44—50% и твердые бардяные концентраты (КБТ), в которых содержание последних достигает 80%. Общая характеристика концентратов ССБ приводится в табл. 1.3. Как жидкие, так и твердые ССБ хорошо растворимы в воде. Водный раствор ССБ имеет кислую реакцию (рН среды не выше 4—5). Содержание веществ, нерастворимых в воде, составляет не более 1%.

Таблица 1.3. Техническая характеристика концентратов ССБ

Параметр	КБЖ	КБТ
Плотность, кг/м ³	1275—1300	1400
Зольность, %	8-9	14—16
Содержание, %:		
серы	5—10	5—10
сухих веществ	45—55	75-85
СаО	3—4,5	7,5—9
Влажность, %	45—48	17—20
Выход летучих веществ, %		65-70
Теплота сгорания, кДж/кг	12 000	21 000
Цвет	Бурый	Темно-бурый

Наличие в ССБ большого числа различных функциональных групп способствует активному закреплению этого связующего на твердой поверхности, быстрому высыханию и тонкослоевому растеканию по поверхности субстрата с образованием прочных адсорбционных связей. Эти процессы активизируются при нагреве. Однако применение сульфит-спиртовой барды в качестве связующих ограничено. Брикетты, изготовленные из этих связующих, неводоустойчивы и высокосернисты. Первое обстоятельство связано с чрезмерной растворимостью ССБ в воде. Повысить водоустойчивость брикетов можно присадкой к брикетной смеси небольших количеств каустического магнетита MgO, сухогашеной извести (пушонки) CaOH, гидроксида глинозема Al(OH)₃ или глины.

Сера в ССБ отрицательно влияет на последующую переработку рудных и угольных брикетов. Поэтому, если расход связующего велик, ССБ необходимо обессеривать путем медленной упарки.

Прочие связующие угле- и сланцевой переработки. Гуматы являются продуктом извлечения гуминовых кислот из угля. Как связующие хорошо зарекомендовали себя гуматы натрия и аммония.

Гуматы натрия получают высаливанием гуминовых кислот хлористым натрием. Для этого в щелочной раствор гуминовых кислот вносят хлористый натрий. В результате химических реакций гуматы натрия выпадают в осадок (высаливаются). Последний отделяют фильтрованием.

Гуматы аммония представляют собой продукт аммиачной вытяжки окисленных каменных или бурых углей. Промышленная технология их получения основана на реакции взаимодействия водного раствора аммиака с углем.

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

Брикеты, полученные на гуматах, отличаются хорошей водо- и термоустойчивостью, имеют высокую механическую прочность.

Сланцевые битумы — это остаточный продукт комплексной переработки смолы, получаемой при газификации горючих сланцев. Сланцевая смола, пройдя вакуумную отгонку, образует различные продукты фракционирования. При температуре выше 325° С образуются сланцевые мазуты и тяжелый остаток — битумы. Последний обладает свойствами, близкими к нефтяным битумам и каменноугольным пекам. Эти связующие отличаются высокой клеящей способностью, твердостью (когезия равна $1,9 \cdot 10^5$ Н/м²) и гидрофобностью. Плотность сланцевых битумов составляет 1090—1200 кг/м³, пенетрация при 25° С равна 1—2 мм, температура размягчения по КиШ 70—75° С, теплота сгорания 36 700 кДж/кг. Брикеты, полученные на сланцевых битумах, отличаются повышенной прочностью, водо- и термоустойчивостью.

Хорошими связующими свойствами, обладают сланцевые пиробитумы. Они являются тяжелым продуктом термической переработки при температуре 340—380° С обогащенных горючих сланцев.

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

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

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

Фусы полукоксования это отходы углехимического производства при полукоксовании. Они представлены на 50% смолами тяжелых фракций и твердых углеродистых включений. Образуются фусы при конденсации парогазовых продуктов в предварительных холодильниках полукоксования углей. Фусы относятся к категории отходов продуктов, выход которых составляет около 1% массы перерабатываемого угля. По внешнему виду фусы густая вязкая смола темно-коричневого цвета. Их химический состав определяется смесью смол и углеродистых продуктов. Это соотношение зависит от температуры парогазовой смеси на выходе из предварительных холодильников печей полукоксования. Фусы отличаются низкой температурой размягчения. Легко окисляются. Этому способствует наличие у них большого количества полукоксовой пыли с развитой пористой поверхностью.

Для повышения адгезионной способности фусы дополнительно термически перерабатывают или окисляют кислородом воздуха. Снижается содержание легких фракций. Повышается доля непредельных углеводородов и асфальтенов. Выделяются твердые остатки. Фусы приобретают повышенную вязкость и температуру размягчения. Наилучшие результаты окисления фусов достигнуты при температуре 220—240° С, времени и скорости продувки воздуха соответственно 2 ч и 1,5 л/мин.

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

Хорошими связующими являются различные смеси органических веществ. Компаундированием достигается получение связующих, обладающих высокими специфическими свойствами. Бездымное связующее можно получить из смеси нефте- и углехимических отходов с отходами полистирола. Такая смесь обрабатывается 3—4 ч при температуре 300°-400° С и давлении 0,5—1,5 МПа.

Из образующейся массы отгоняют фракцию с температурой кипения менее 420° С и разбавляют высокоароматичной масляной фракцией. Получается компаунд-связующее с температурой размягчения по КиШ 70—80°С. При смешении дорожного битума с эпоксидной смолой и небольшим количеством полиаминов можно получить связующее с высокой прочностью на разрыв и хорошими водоотталкивающими свойствами.

Переработка нефтяного битума при температуре 160°С в течение нескольких часов с отходами производства каучука и тяжелыми фракциями ароматических углеводородов нефти в соотношении соответственно 85—95; 3—15 и 3—5% позволяет получить качественное брикетное связующее. Иногда вместо ароматических углеводородов добавляют в смесь аминосодержащие соединения. В качестве компаундсмеси применяют различные фракции каменноугольной смолы в композиции с дивинилстиролом, синтетическим латексом, твердыми остатками нефтепереработки, отходами резино-технического производства. Известны связующие на основе нитрохлопка и ацетата целлюлозы, смеси сульфитного щелока и сырого крахмала, тяжелого остатка переработки таллового масла (терпек), смеси поливинилового смолы с полиуретаном, продукта взаимодействия галогенгидрида с полиамидамином.

7.4. Неорганические связующие

Связующие неорганического (минерального) происхождения, как правило, вступают с брикетируемым полезным ископаемым в химическую реакцию. Интенсивность структурообразования зависит от скорости и полноты химических реакций, а также давления прессования. В качестве минеральных связующих наибольшее распространение нашли известь, растворимое (жидкое) стекло, цементы, каустический магнезит и доломит, чугунная стружка, глины, гипс и др. [6]

Известь. Этот продукт является одним из наиболее распространенных минеральных связующих. Она состоит преимущественно из оксида кальция и магния, что позволяет одновременно использовать ее в качестве флюса при металлургической переработке брикетов.

Известь - продукт, получаемый обжигом известняка, содержащий минимальное количество вредных примесей кремнезема, фосфора, серы. Обжиг известняка осуществляют в шахтных печах при температуре 900—1200° С. При этом происходит диссоциация CaCO_3 (обратимая химическая реакция) с затратами значительного количества тепла

Температура реакции зависит от парциального давления углекислого газа CO_2 . Поэтому в процессе обжига необходим постоянный вывод CO_2 из печи. Согласно техническим требованиям, готовая известь должна содержать не менее 85% $\text{CaO} + \text{MgO}$ и не более 2—3% глинистых примесей. Она должна обладать высокой химической активностью и равномерным по всей массе химическим составом.

В качестве связующих - флюсов применяют как гашеную, так и негашеную известь. Последняя кроме вышеперечисленных требований -должна иметь равномерный гранулометрический состав. Для брикетирования наиболее приемлема свежееобожженная известь. Такая известь имеет чисто белый или слегка сероватый цвет. Желтизна или бурый оттенок указывают на некачественное приготовление и (или) неудовлетворительный химический состав. Плотность извести примерно 3000 кг/м^3 .

В зависимости от расхода воды, участвующей в гашении, образуется то или иное количество пушонки и известкового молока. Пушонка — связующее, а известковое молоко используется в основном для строительства.

Перед употреблением пушонку отсеивают от непогасившихся зерен. Недопустимо длительное ее хранение даже в закрытой емкости, так как атмосферная влага приводит к гидратации поверхности и потере вяжущих свойств.

Искусственная карбонизация брикетов связана с замедленной их сушкой при невысоких температурах. Для интенсификации процесса сушки рекомендуется вводить (до 0,1% массы) ПАВ (сульфит-спиртовая барда, сульфитные щелочи, растворимые хлориды и др.).

Автоклавирование — процесс гидротермальной обработки, при котором гель кремнезема, содержащийся в руде, взаимодействует с $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В результате образуются гидросиликаты или гидроферриты кальция, цементирующие структуру брикета.

Автоклавирование проводят при давлении 0,7—0,8 МПа и температуре около 175°C . Кроме того, одно из обязательных условий автоклавирования большая доля кремнезема в брикетируемой руде.

В качестве связующего используется гидравлическая известь, получаемая путем измельчения неспекшихся мергелистых известняков. Одним из таких продуктов является романцемент, обладающий высокими вяжущими свойствами. Он успешно конкурирует с портландцементом. Гидравлическая известь применяется в гашеном и негашеном виде.

Растворимое стекло представляет собой стекловидный прозрачный сплав с цветовыми оттенками от голубоватого до желтого. Оно состоит из смеси различных щелочных силикатов переменного состава общей формулы $\text{R}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, где R — натрий или калий; n — число молекул SiO_2 , приходящихся на одну молекулу щелочных металлов.

Растворимое стекло известно под названием силикат-глыба, а его водные растворы — жидкое стекло. Плотность силикат-глыбы 2400 кг/м^3 . Температура размягчения его находится в пределах $1000\text{—}1100^\circ \text{C}$. При ударе силикат-глыба разламывается как обычное стекло. Имеет такую же твердость, хрупкость и эластичность, как стекло, при резких изменениях температуры рассыпается на мелкие кусочки. Плохо подвержена действию кислот. Быстро не окисляется, но в течение месячного пребывания на открытом воздухе покрывается пленкой Na_2CO_3 .

Для брикетирования нашло применение натриевое растворимое стекло $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$. Это связующее получают обжигом смеси кварцевого песка с содой или сульфатом натрия при температуре 1300—1400° С. После охлаждения расплава он превращается в силикат-глыбу, которую затем растворяют водой.

Нейтральное растворимое стекло содержит повышенное количество коллоидного кремнезема, который придает ему высокую адгезию.

В зависимости от способа производства в растворимом стекле содержание основных химических компонентов различно. Технические условия на силикат-глыбу приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4. Техническая характеристика силикат-глыбы

Параметр	Способ производства		
	содовый	содово-сульфатный	сульфатный
Содержание, %; не более: SiO_2	71,5—73	70—72,5	70—72,5
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	0,7	1,2	1,5—2
CaO	0,4	0,6	0,8
SO_2	0,36	0,6	0,8
Na_2O	26—27,5	25—27,5	25—27,5

Растворы жидкого стекла смачиваются водой в любых соотношениях, определяя их вязкость. Последняя падает со снижением содержания SiO_2 , ростом температуры и вводом в раствор едкой щелочи, но возрастает с добавкой раствора поваренной соли.

Растворимое стекло затвердевает на воздухе. Процесс этот связан с испарением воды, увеличением степени коллоидности SiO_2 , его коагуляции, уплотнения и твердения под воздействием воздуха. Затвердевание идет сравнительно медленно. Для его ускорения вводят добавки типа кремнефтористого натрия, хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов и веществ с большим содержанием двухкальциевого силиката.

Интенсификация цементации растворимого стекла может быть осуществлена сушкой брикетов при температуре 150—250° С или карбонизацией. Сушка способствует быстрейшему испарению влаги и последующему затвердеванию растворимого стекла.

Модификацией бокситового цемента является связующее с примесью до 20% железной руды. Оно обладает высокой основностью. Брикеты, полученные на бокситном цементе, наиболее полно удовлетворяют металлургической плавке.

Рудный цемент содержит оксид железа. Его получают с участием железной руды или глинистых колчеданных огарков. В рудном цементе содержатся, %:

чистое железо и его оксид 35—50; оксид кальция 40—45; кремнезем 5—10. Это связующее отличается высокой механической прочностью, водоустойчивостью и кислотоупорностью.

Процесс твердения цементов — связующих в брикетах может идти по трем основным направлениям — естественному, ускоренному и автоклавному упрочению. Естественное твердение идет при температурах окружающего воздуха в воздушно-влажной среде. Оно завершается через несколько недель. Ускоренное упрочение цементов осуществляется при температуре 60—100° С в той же воздушно-влажной среде в течение нескольких часов. Эту обработку можно выполнить паром, увлажненным воздухом или другими способами нагрева (электро- или радиационный). Общее упрочение брикетов после завершения тепловой обработки не превышает 2 ч.

Автоклавное упрочение предполагает гидратацию цементного связующего при температуре 175—200° С и избыточном давлении (0,8—1,4 МПа) в течение 5—8 ч. Общее время пребывания брикетов в автоклаве не превышает 2 ч. Брикет, выходящий из автоклава, отвечает высокой механической прочности. Они пригодны для последующей переработки в металлургическом процессе.

Расход цементных связующих для брикетирования железных руд и их концентратов колеблется от 3 до 20%. Наименьшие расходы связующих требуются при брикетировании на портландцементе и бокситовом цементе. Железистый (рудный) цемент расходуется в количествах до 20%. Цементы в качестве связующих могут использоваться для брикетирования угольной мелочи с расходом до 5%. Угольные брикеты на цементной связке отличаются высокой механической прочностью, термической устойчивостью и бездымностью.

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

Начальный распад $MgCO_3$ проявляется уже при 180° С. Диссоциация зависит от температуры и свойств природного магнезита, в первую очередь оказывают влияние структура, плотность и состав примесей в $MgCO_3$. Очень важно обжиг вести равномерно. Благодаря этому достигается постоянство вяжущей способности каустического магнезита. Эффективная технология обжига позволяет получить каустический магнезит в виде амфорной рыхлой объемистой массы плотностью 3200—3400 кг/м³. Такая плотность соответствует наиболее высокой вяжущей способности.

Цементирующие свойства усиливаются с увеличением тонины измельчения обожженного продукта. Крупное измельчение отрицательно сказывается на твердении, удлиняется период схватывания. Химический состав каустического магнезита, % MgO не менее 83; CaO 2,5—4,5; $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ до 2,5. Это связующее химически нейтральное.

Свойствами близкими к каустическому магнезиту, обладает пылевая фракция металлургического магнезита. Последний получается в результате обжига $MgCO_3$ при температурах 1500—1700° С. [7]

Каустический магнезит тонкого измельчения и пылевая фракция металлургического магнезита основные составляющие магнезиальных цементов. Они, смачиваясь растворами солей хлористых металлов и их сульфатов, образуют камнеподобную прочную цементную массу.

Цементация интенсифицируется с ростом температуры.

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

Плотность каустического доломита составляет 2800—2850 кг/м³. Вяжущая способность у этого материала ниже, чем у каустического магнезита. Цементация идет медленнее. Это вызывает повышенные расходы связующего при брикетировании. Каустический доломит гигроскопичен. Его следует хранить в закрытых емкостях.

Гипсовые связующие. Гипс в сыром виде $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и обожженном (алебастр) $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ применяется для брикетирования в цветной металлургии. Для окускования железных руд гипсовые связующие непригодны, так как повышают содержание серы в металле. Расход гипсовых связующих не превышает 10%.

Гипсовые связующие в зависимости от интенсивности обезвоживания при обжиге имеют ряд модификаций. Так, при температуре обжига до 120° С удаляется около 50% кристаллизационной влаги. Образуется крупнокристаллический альфа-гипс в виде полупрозрачных призм. При смещении с водой альфа-гипс переходит в плотную массу большой прочности. При температуре обжига 170° С испаряется почти 75% воды. Возникает мелкокристаллическая структура полугидрата - бета-гипс. С увеличением температуры до 350—400° С образуется растворимый гипсовый ангидрит. Он медленно застывает, но дает весьма твердую прочную массу. При 450—750° С гипсовый ангидрит уже полностью обезвоженный и плохо растворимый в воде не обладает вяжущими свойствами. При температурах выше 750° С $CaSO_4$ разлагается, приобретая вновь вяжущие свойства. Продукт переработки называется высокообжиговый гипс (эстрих-гипс).

Наиболее распространен как связующее полугидрат гипса. Его качество может быть улучшено вводом специальных добавок, замедляющих растворение гипса. Прочность гипса возрастает с вводом в связующее извести. Водостойкость гипсовых связующих повышается при добавлении в гипсовое «тесто» гидрофобизирующих добавок, например сульфит-спиртовой барды. [7]

Глины. Наибольшее распространение из глин в качестве связующего получил бентонит. Бентонитовые глины - морские осадочные породы, возникшие из лав, пеплов и туфов. Химический состав этих глин

характеризуется наличием SiO_2 (45—80%) Al_2O_3 (10—15%), MgO , CaO (до 8% каждого). Основу бентонита составляет монтмориллонит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, содержание которого иногда превышает 80%. По своим коллоидным характеристикам это связующее способно к значительному расширению кристаллической решетки и изменению молекулярной структуры. Набухаемость бентонита столь велика, что он способен при увлажнении увеличиваться в объеме в 30 раз. Максимальная скорость набухания достигается у щелочных бентонитов. Для приготовления бентонитового связующего глину сушат до влажности 5—8% и измельчают до крупности менее 0,1 мм. Хранят связующее в специальных мешках. Качество бентонита оценивают по электрокинетическому потенциалу и содержанию монтмориллонита. Первый показатель характеризует катионный обмен в бентонитовом комплексе при взаимодействии с водой. Наличие монтмориллонита способствует набухаемости. Для улучшения свойств бентонита-связующего его модифицируют различными добавками (натриевые соли, соли алюминия, некоторые щелочи, сода и др.). Расход бентонита при брикетировании железорудных концентратов не выше 1%, никелевых до 10%. В брикетную смесь с бентонитом добавляют до 7—12% воды.

Бентонит весьма дорогостоящее вещество с ограниченными залежами. В качестве заменителей бентонита как связующего используют жирную глину и отходы углеобогащения, содержащие повышенные количества монтмориллонита. Последние необходимо активизировать щелочными добавками.

Чугунная стружка представляет собой тонкоизмельченный железистый продукт. Связующие свойства ее проявляются в процессе коррозии и гидратации с брикетируемым железорудным сырьем. Чугунную стружку (5—10% брикетируемой массы) смешивают в присутствии катализатора с рудой и прессуют в брикеты. В качестве катализатора используют водные растворы NaCl (0,5—1% общей массы).

В результате электрохимических процессов взаимодействия компонентов шихты начинается активное корродирование. Возникает гальванопара, растворяющие чугунную стружку с образованием продуктов коррозии. Интенсивность образования последних зависит от электропроводности брикетируемой руды. При невысоких электрических сопротивлениях руды возникает больше гальванопар. Активней идет коррозия связующего. Возрастает число точек цементации брикетов. Коррозия усиливается с приложением давления прессования и временем его действия.

Скрепление брикетов замедляется при избытке в шихте влаги, содержание которой не должно превышать 10%. Значительное содержание воды приводит к обильному поглощению тепла и снижению температуры шихты. Ухудшается прессование, замедляется упрочение брикетов. Цементация завершается лишь через несколько суток.

При нормальном течении коррозионных реакций брикеты приобретают оптимальную прочность уже после 1 суток вылеживания. На связующие

свойства чугунной стружки оказывает влияние ее химический состав. Примерное содержание нежелезистых компонентов качественной чугунной стружки следующее, %: углерод около 4; кремний около 2; фосфор и сера соответственно не более 0,1 и 0,01; марганец до 0,5.

Для брикетирования с чугунной стружкой следует применять мелкие руды крупностью не более 0,5 мм. Наилучшие показатели достигаются при окусковании магнетитовых и гематитовых руд.

Вместо чугунной стружки можно использовать губчатое железо. Его получают частичным восстановлением руды до порошкообразного металлического железа. Губчатое железо более эффективное связующее. Оно отличается повышенной химической активностью, большой удельной поверхностью порошка, высокой крупностью. Перечисленные качества способствуют уменьшению расхода связующего по сравнению с чугунной стружкой до 3—4%. Особенно эффективно применение губчатого железа при брикетировании руд крупностью менее 0,15 мм. Брикетты с губчатым железом цементируются полно и быстро. Однако губчатое железо дороже, чем чугунная стружка. Для его получения требуется специальная термическая обработка железной руды при температурах 1100—1300° С.

7.5. Комбинированные связующие

Комбинированные связующие это соединения, свойства которых направленно изменены. Комбинированные связующие позволяют использовать материалы, обладающие ограниченными клеящими возможностями. Объединение таких веществ в определенных пропорциях позволяет получить связующие со строго заданными свойствами.

Отдельные компоненты комбинированных связующих должны иметь несовпадающие температурные интервалы размягчения; легко смешиваться друг с другом; обладать хорошей сыпучестью или текучестью для обеспечения точного дозирования; соответствовать оптимальным значениям специфического свойства, недостающего остальным компонентам; обеспечивать в совокупности высокие механические, термические и физико-химические свойства брикеттов; не вносить вредных примесей в состав брикетной шихты.

Наиболее, эффективными комбинированными связующими следует считать различные модификации с известью: композицию из извести-пушонки и сульфата натрия в соотношении 10:1 в присутствии воды (5—10% массы брикетной шихты); смесь извести с кварцевыми материалами (молотый кварц, трепел, флотационные отходы с большим содержанием кремнезема) в соотношении 1:1.

Брикетты на основе такого связующего для полного упрочения требуют автоклавной обработки. Смесь негашеной извести и 10%-го раствора хлористого, кальция (магния) позволяет перевести известь в хлориды. Последние при температуре 400—500° С способствуют высокопрочной цементации брикеттов. Тот же эффект достигается медленной сушкой при

температуре 150° С. Известь в смеси с 10%-м раствором сульфит-спиртовой барды при соотношении названных компонентов 1:1 позволяет ускорить карбонизацию брикетов без изменения технологических свойств. [6]

Смешение извести и пирита способствует цементации брикетов за счет образования гидросиликата кальция. Этот процесс сопровождается обязательной гидротермальной обработкой брикетов. Применение смеси извести и сидерита дает возможность цементации брикетов за счет гидроксида железа. Образование последнего связано со взаимодействием карбонатов железа и гидроксида кальция. Расход комбинированного связующего не превышает 15%, в том числе 13,5% сидерита и 1,5% извести. Брикетты упрочаются вылеживанием с последующей пропаркой. Известна технология цементации брикета со смесью известкового молока и CO_2 , основанного на образовании структурной сетки из карбоната кальция. [6]

Комбинация каустического магнезита с доменным шлаком или сульфатными щелочами позволяет получить качественные брикетты. В первом случае при соотношении каустического магнезита и шлака 1:4 (2:3) образуются брикетты высокой степени цементации, водо- и термоустойчивые. Сульфитный щелок в смеси с магнезиальным цементом способствует получению прочного брикета уже при выходе из пресса. Брикетты полностью цементируются при кратковременной сушке или гидротермальной обработке.

В качестве связующих можно использовать смесь различных шлаков, хлористого кальция и хлористого натрия. Например, 15% гранулированных шлаков металлургических заводов и 0,5—2,5% CaCl_2 и NaCl в соотношении 1:3.

Комбинированные связующие на основе неорганических веществ применяют для брикетирования руд черных и цветных металлов. Для брикетирования угля используют комбинированные связующие на основе органических соединений, а также с добавками цементирующих неорганических связующих.

При смешении каменноугольного пека или нефтяного битума с сульфит-спиртовой бардой или сульфитным щелочом в соотношении (1—2): (5—6) получают качественные угольные и рудные брикетты.

Эти органические связующие можно смешивать с кальцинированной содой, каустическим магнезитом, растворимым стеклом мергелем и другими добавками.

Эмульсии и пасты являются разновидностью комбинированных связующих. Эмульсии представляют собой механическую смесь органических связующих в воде, стабилизированную эмульгатором — ПАВ. Использование связующих в эмульгированном состоянии позволяет снизить расход основного связующего, улучшить его растекание по поверхности брикетируемого материала. Эмульсия хорошо распыляется, не вызывает сложности в дозировке. Эмульсия значительно эффективней, чем не эмульгированное связующее при брикетировании тонкозернистых веществ. Тонкослоеое распределение

эмульсионной клеевой пленки позволяет значительно увеличить механическую прочность брикетов.

Наибольшее распространение в брикетировании получили прямые битумные эмульсии — эмульсии, где дисперсионная среда — вода, а дисперсная фаза — связующее. Они отличаются высокой устойчивостью и возможностью длительного хранения. Качественные прямые битумные эмульсии получают по специальной технологии. Эмульгатором служит сульфит-спиртовая барда, предварительно растворенная в строго определенном объеме воды. В подготовленный эмульгатор постепенно небольшими порциями добавляют 80—90 массовых частей жидкого битумного связующего. Температура смеси находится в пределах 60—80° С. В течение 5—10-минутного перемешивания происходит тонкое диспергирование битума и образуется однородная концентрированная стабильная прямая эмульсия. Готовая эмульсия обладает высокой подвижностью. Использование битумной эмульсии в качестве связующего позволяет исключить из процесса дорогостоящую сушку и нагрев брикетируемых материалов. Брикетты отличаются высокой механической прочностью, водо- и термоустойчивостью.

Битумную эмульсию можно получать в коллоидных мельницах. В работающую мельницу одновременно дозируют два компонента нагретое до 160-180° С нефтесвязующее и готовый раствор эмульгатора. Необходимо, чтобы дисперсионная среда имела рН не менее 11-12. После нескольких минут смешения образуется устойчивая однородная тонкодисперсная эмульсия.

Для приготовления эмульсии из каменноугольного пека используют смесь, состоящую из основного связующего, антраценового масла, сульфитного щелока и воды. Последние три компонента берутся в соотношении 1:1:1. Антрацитовое масло пластифицирует каменноугольный пек, способствуя его лучшему диспергированию. Сульфитный щелок - эмульгатор. Эмульсию получают в высокоскоростных мешалках - диспергаторах. Расход эмульгированного каменноугольного пека на 10% меньше, чем неэмульгированного. Брикетты обладают высокими технологическими качествами.

Одно из существенных условий получения устойчивой эмульсии связующего это правильный выбор эмульгатора. В качестве эмульгаторов обычно используют катион- или анионоактивные ПАВ типа соединений полимераминов, алкилфенолов или других синтетических материалов. При брикетировании руд допускается применять неорганические твердые эмульгаторы, например бентонит.

Пасты это механическая смесь органических связующих нефтяного и угольного происхождения с тонкодисперсными твердыми материалами. Последние в большинстве случаев также обладают вяжущими свойствами. Так, например, битумно-глинистые пасты готовят путем смешения нагретого до 100° С бентонита, нефтесвязующего, находящегося при температуре 160—180° С, и кипящей воды. Состав пасты следующий: нефтебитум одна часть, бентонит — одна часть, вода — две части. Аналогично

приготавливаются битумно-известковые пасты. Для этого известь смешивают с водой до получения тестообразной массы. Битум, имеющий температуру 160—180° С, вводят в известь в момент наиболее активного гашения. Смесь перемешивается до получения устойчивой однородной массы— пасты. Состав такой пасты: битум 25—45%, известь 10—25%, остальное- вода. Брикетты, полученные с применением паст-связующих, отличаются высокими технологическими свойствами. Пасту с успехом можно применять для брикетирования любых полезных ископаемых. [8]

8. БРИКЕТИРОВАНИЕ

Мы рассмотрим 3 вида углей нашего региона. Это угли шеберкульского, майкубенского угольных разрезов, а так же, в виду наиболее частого применения, уголь экибастузский. Экспериментировать, уделяя особое внимание, следует именно с ним, так как именно этот уголь и является наиболее востребованным и, практически, единственным топливом для котельных региона и коммунально-бытовых нужд.

Таблица 2.1. Характеристики угля Майкубенского месторождения, состав, %

Влажность	18
Зольность	23
Содержание углерода	34,8
Содержание водорода	4,7
Содержание азота	1
Содержание серы	0,5
Содержание кислорода	18
Зольность на сухую массу	26,5
Низшая теплота сгорания	13900кДж/кг

Таблица 2.2. Характеристики угля Сарыкольского месторождения, состав, %

Влажность	23,5
Зольность	23
Содержание углерода	40,1
Содержание водорода	2,75
Содержание азота	0,5
Содержание серы	0,5
Содержание кислорода	9,7
Зольность на сухую массу	30
Низшая теплота сгорания	14530кДж/кг

Таблица 2.2. Характеристики угля Экибастузского месторождения, состав, %

Влажность	6,5
Зольность	36,9
Содержание углерода	44,8
Содержание водорода	3
Содержание азота	0,8
Содержание серы	0,7
Содержание кислорода	7,3
Зольность на сухую массу	39,5
Низшая теплота сгорания	17380кДж/кг

Следует так же учитывать что угольная мелочь, в достатке получаемая в следствии применимой технологии добычи, а так же при транспортировке и перегрузке, существенно снизит затраты на измельчение топлива в процессе подготовки. А при мелко- и среднемасштабном производстве на месте добычи, при обычном грохочении, сведёт затраты на измельчение к минимуму, так как для получения брикетов можно будет использовать отсев необходимого размера. Из данных ситового анализа Экибастузского угля видно что количество наиболее часто применяемой фракции, а это размер частицы 0-6 мм, для получения брикета составляет 53 %, что позволит, в случае производства брикетов на месте добычи, обходиться грохочением и просеиванием при производстве брикета.

Так же следует уделить особое внимание составу брикета, процентному содержанию связующего и угля. Связующий компонент не должен сильно, или отрицательно, влиять на эксплуатационные характеристики топочных устройств, так как это может привести к преждевременному выходу его из строя (прогорание поверхностей нагрева, изменение геометрии и, как следствие, образование течи), засорению дымохода (в случае избытка битумных связующих или конструктивно обусловленной неадекватности воздуха).

И в виду того что при укрупнении брикетируемой фракции в массиве брикета могут появиться полости, сравнимые по размеру с размером частицы топлива, которые при неудачном перемешивании или неправильно подобранному соотношению могут оказаться заполненными этим связующими. А это, в свою очередь может повлечь за собой как перерасход компонента так и, в случае применения в качестве связующего нефтепродуктов, увеличение вредных выбросов и снижению КПД установки. Так же, наряду с однородностью, необходимо добиться минимально возможного использования любого применимого связующего, как в целях экономии, так и в целях повышения КПД котла, однако, не стоит забывать что есть такие требования как ударо- и жаропрочность, способность противостоять давлению, тряске и простому выветриванию.

Результаты ситового анализа Экибастузского угля.

Класс (фракции мм)			После помола
	грамм	%	%
50 – 100	150	3,0	-
25 - 50	100	14,0	-
13 - 25	650	13,0	-
6 - 13	850	17,0	-
3 - 6	800	16,0	-
1 - 3	600	12,0	-
1,5 - 1	450	9,0	10,0
0,25 – 0,5	350	7,0	50,0
0,125 – 0,25	250	5,0	30,0
0,063 – 0,125	150	3,0	9,0
0 – 0,063	50	1,0	1,0
Итого	5000	100	100

Для изготовления пробной партии брикетов был изготовлен гидравлический пресс с диаметром штемпеля 30 мм и рабочей высотой пресс-формы 63 мм.

Максимальное усилие при прессовании 705 кг/см^2 . Загрузка осуществляется через отодвигающийся затвор в верхней части пресс-формы. После сжатия через эту же верхнюю часть происходит выдавливание готового брикета наружу. Высота пресс-формы не фиксирована. Это сделано для возможности изменять высоту загрузки сырьем, варьировать размер брикета, и, соответственно, его плотность, так как уплотнение материала при прессовании происходит не равномерно по всему объему пресс-формы. Материал уплотняется сильнее от подвижной части пресс-формы (штемпеля) и далее, по ниспадающей, к неподвижной.

Для получения брикетов были выбраны наиболее распространенные бытовые угли нашего региона, майкубенский и сарыкольский, а также основное топливо котельных - уголь экибастузский.

В ходе работы были получены брикеты всех трех видов углей. В качестве связующего были опробованы мазут, жидкое стекло и отработка машинного масла. В ходе эксперимента все связующие были пробованы в различных пропорциях, от 3 % жидкого стекла до 10 % мазута. Была опытным путём выведена величина процентного соотношения для каждого из опробованных связующих, с учётом фракционного состава и размера получаемого

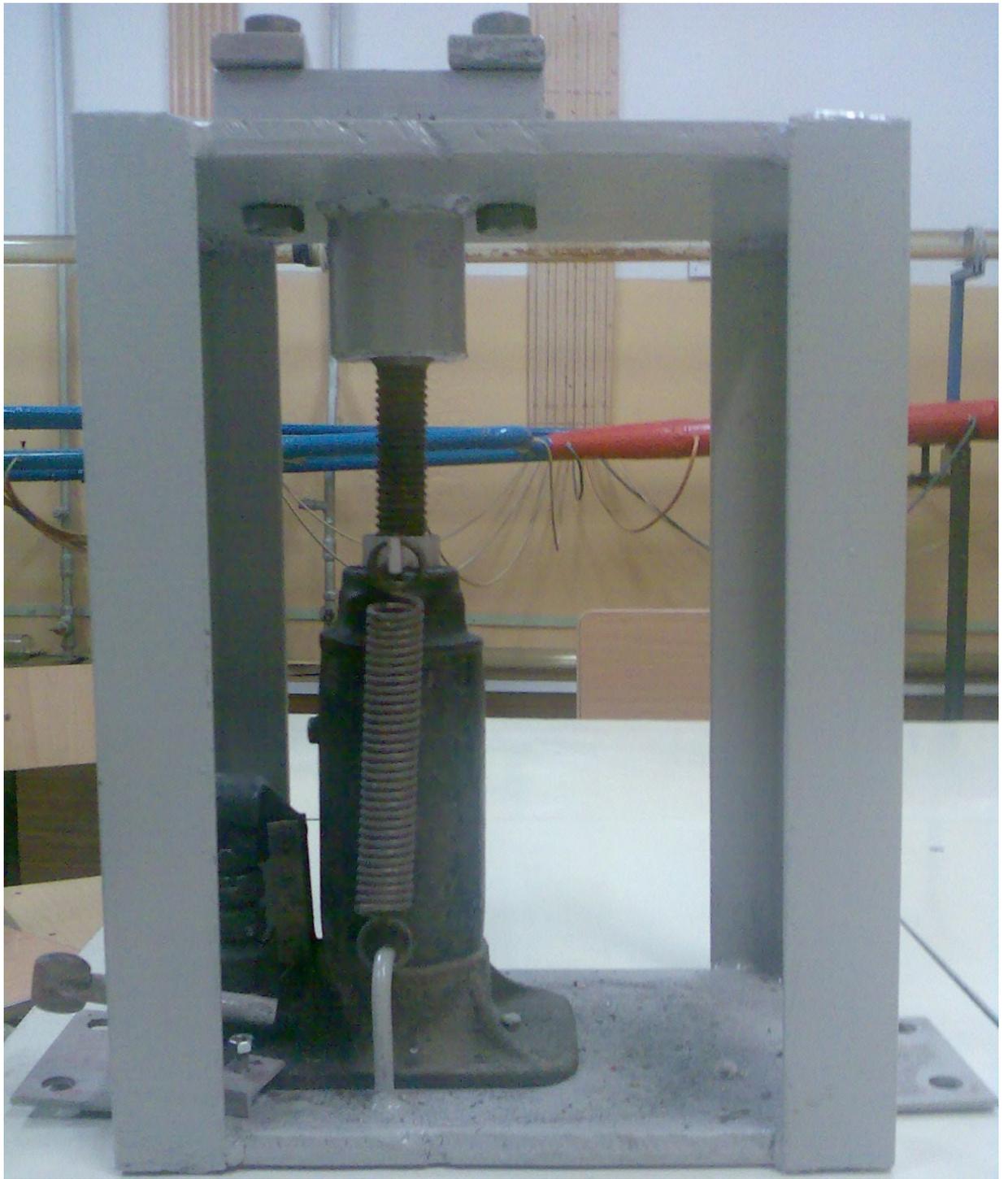


Фото 1. Пресс для брикетирования. Вид сбоку.

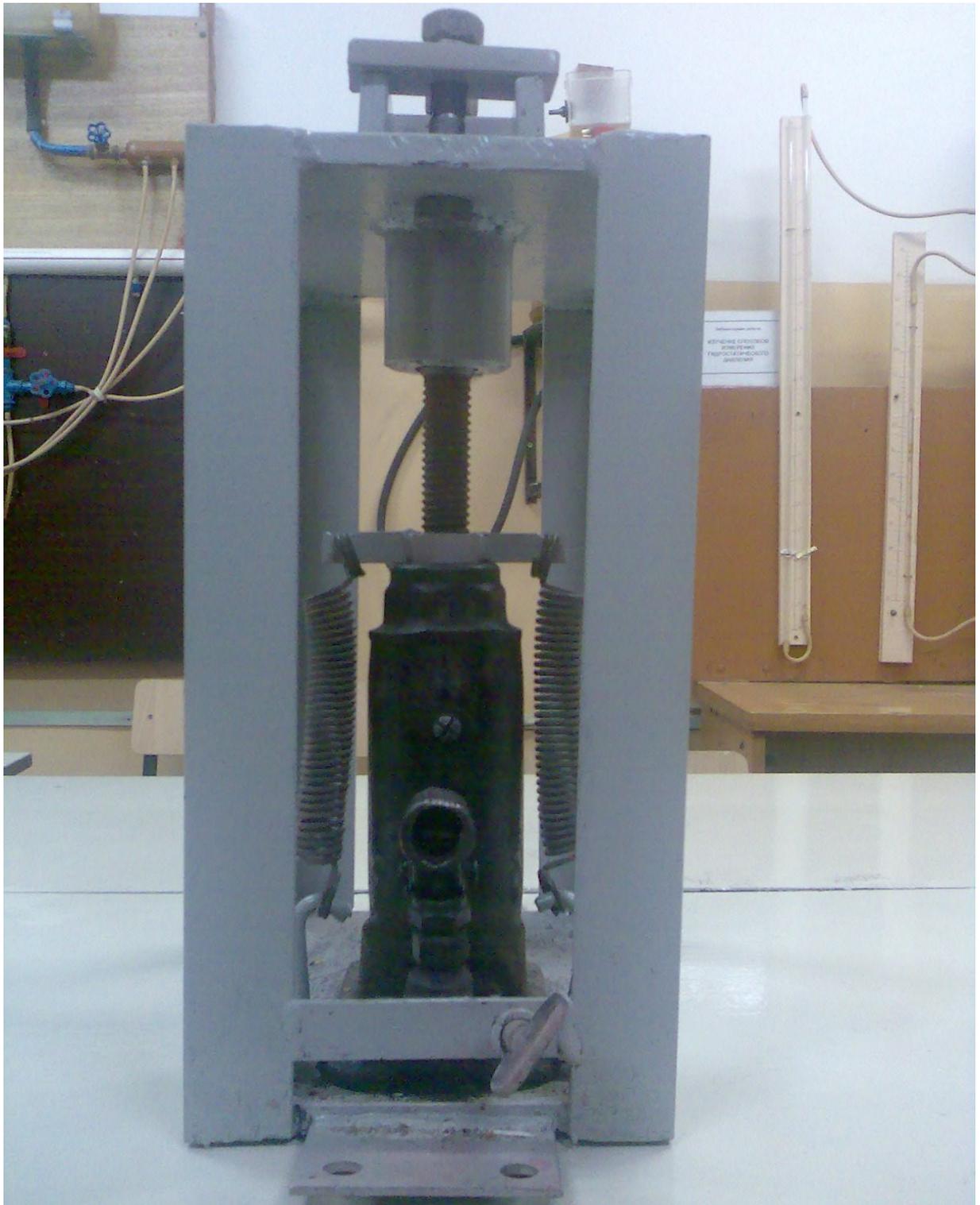


Фото 2. Пресс для брикетирования. Вид спереди.



Фото 3. Пресс для брикетирования. Вид сверху. Затвор неподвижной части штемпеля, через который производится загрузка сырья.



Фото 4. Брикет экибастузского угля. Высота загрузки пресс-формы максимальная (63 мм), в качестве связующего применен мазут марки 100

Первые же опыты показали, что не просушенное и не нагретое топливо брикетируется плохо. Брикет не имеет прочности, его можно разрушить нажатием пальца. На фото 4 представлен брикет из экибастузского угля. В качестве связующего использовалось отработанное машинное масло. Загрузка пресс-формы была полной (63 мм), давление на штемпеле 700 кг/см^2 . После извлечения из пресс-формы на брикете, в результате упругого расширения массы топлива, появляются поперечные трещины, по которым брикет можно разделить на 2-3 части без особого приложения усилий. Так же повели себя и другие угли. Майкубенский уголь начинал крошиться после извлечения из пресс-формы, а сарыкольский уже на стадии извлечения брикета.

Ситуация меняется кардинально после того как все 3 вида брикетов были помещены на 1 час в сушильный шкаф при температуре 60°C . Причем процент

удаленной влаги колеблется не только в зависимости от вида топлива но и от вида связующего.

Таблица 2.4 . Вес брикетов до и после нагрева в сушильной камере.

связующее	Экибастузский		майкубеньский		сарыкольский	
	до сушки	после	до сушки	после	до сушки	после
Жидкое стекло	22,45	21,95	19,45	18,65	17,55	16,6
	24,6	24,1	18,9	18,2	18,8	18,25
	26,2	25,7	21,4	20,4	21,5	20,9
мазут	21,7	21,1	24,7	24,15	24,3	24,0
	23,0	22,4	26,5	26,15	22,8	22,6
	23,2	22,6	25,3	24,85	23,7	23,2
отработка	24,15	23,60	22,15	21,6	23,4	22,9
	23,5	22,9	23,9	23,5	22,15	21,7
	22,9	22,45	24,8	24,4	21,5	21,05

На фото 2 представлен брикет из сарыкольского угля. В качестве связующего применено жидкое стекло, 5 % по массе. Хорошо видно что уголь крошится. После просушки цвет брикета утратил блеск и приобрел сероватый оттенок. Готовый разрушиться брикет стал куском. В последствии, чтобы избежать разрушению брикета на стадии извлечения из пресс-формы, количество связующего было увеличено до 7 %, что и позволило избавиться от раскрашивания.

Уголь экибастузский, наоборот, при брикетировании даже с малым количеством связующего (3 %) имеет гладкую поверхность и не крошится, хотя и не имеет прочности. Брикеты, полученные при помощи отработанного машинного масла во всем диапазоне пропорций связующего (от 3 % до 8 %) не имеет прочности и разрушается при приложении не больших усилий. Полностью отсутствует ударопрочность. Брошенный, с высоты 50 см на твердую поверхность, брикет разрушается, раскрашиваясь и ломаясь. Прочность возрастает незначительно и после просушки брикета .

При брикетировании сарыкольского и майкубеньского углей опытным путем было установлено что смесь связующего и угля необходимо подвергать брикетированию сразу же после ее получения, так как в виду так называемой высокой капиллярности, а так же высокой абсорбирующей способности этих углей, брикет, полученный из одного и того же сырья, с разницей в 15 минут очень сильно отличаются не только визуально но и не одинаково ведут себя во время горения. Брикеты полученные первой партией, сразу после приготовления смеси, имеют меньше видимых частиц угля и более гладкую поверхность. Брикеты изготовленные с задержкой в 15-20 минут после приготовления смеси имеют поверхность с явно просматривающимися частицами топлива, не имеют прочности в связи с явно выраженной рыхлостью.



Фото 5. Брикет сарыкольского угля полученный с применением жидкого стекла (5 %). Выдержка между приготовлением смеси и процессом брикетирования 15 минут.

Особенно это касается брикетирования с помощью жидкого стекла. Временной промежуток не должен быть более 3-5 минут после приготовления смеси, так как для получения брикета необходимо оставить штампель под давлением на 1-1,5 минуты, иначе при извлечении неизбежно разрушение и раскрашивание. Однако во время горения у таких брикетов отсутствует так называемая вялость, они лучше загораются и сгорают за более короткий промежуток времени, в сравнении с более плотными и гладкими брикетами. На фото 6 представлен брикет сарыкольского угля изготовленный непосредственно после приготовления смеси, той же партии что и на фото 5.



Фото 6. Брикет сарыкольского угля полученный с применением жидкого стекла (5 %) непосредственно после приготовления смеси

При брикетировании экибастузского угля с помощью мазута и отработанного машинного масла временные рамки использования готовой смеси расширяются до нескольких часов. Так как уголь имеет выраженные адсорбционные свойства задержка при использовании смеси идет только на пользу. Поверхность угля пропитывается на большую глубину, тем самым увеличивая площадь поверхности соприкосновения частиц в брикете за счет размягчения поверхности. Так же после выдержки в 15-20 минут не наблюдается выдавленного на поверхность брикета связующего. Но при составе смеси от 7 %, мазута или отработанного машинного масла, и выше, необходимо увеличить временной разрыв, так как после брикетирования 3-4 брикетов подряд так называемые излишки связующего, не успевшие впитаться в поверхность угольных частиц, выдавливаются наружу. Этого не происходит при составе связующего менее 7 %, так как даже в случае максимального сжатия

смеси выступившее связующее как бы всасывается обратно в брикет при упругом расширении массы топлива.

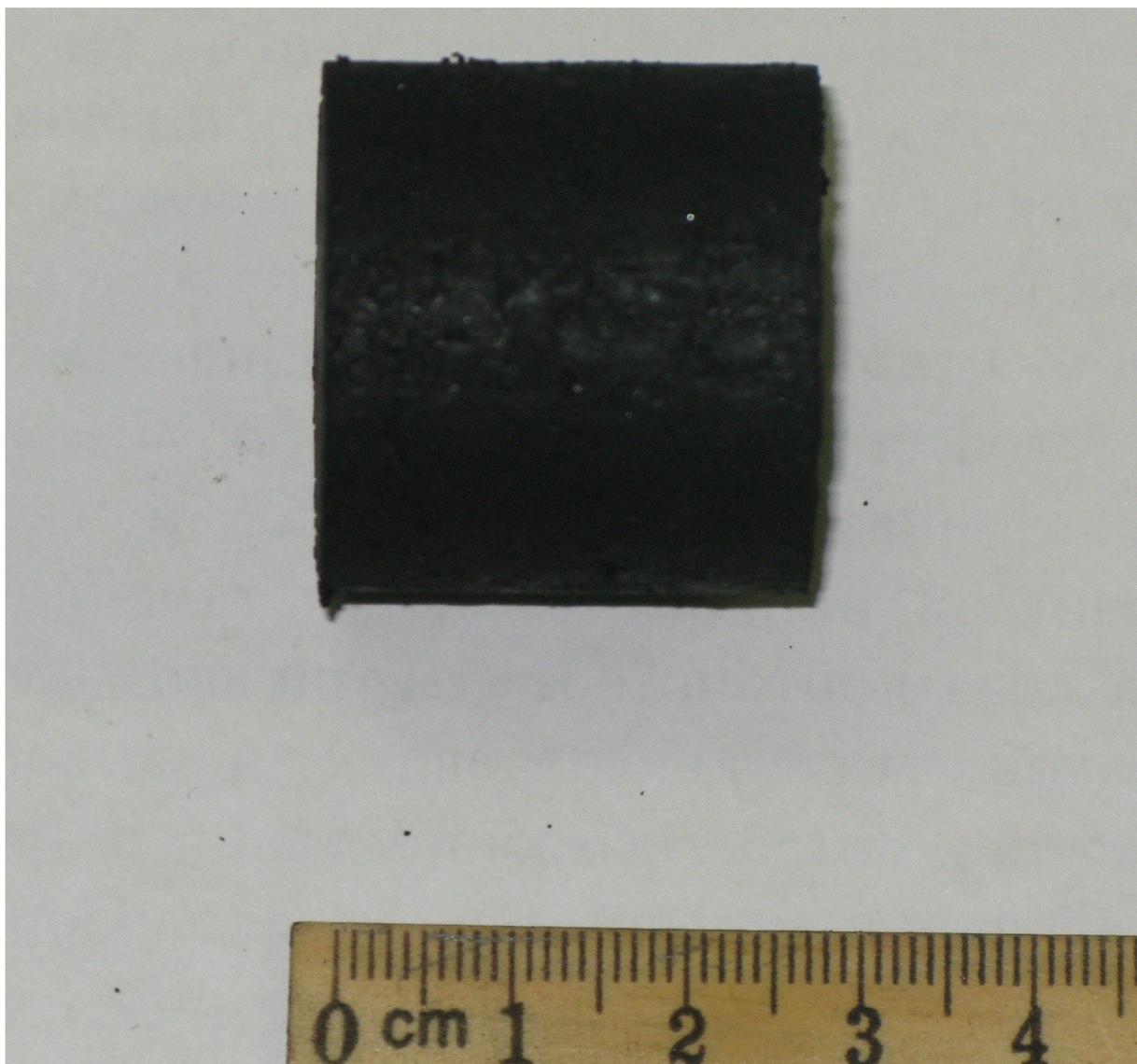


Фото 7. Брикет экибастузского угля. Связующее мазут в составе 7 %

На всем протяжении опытов, при использовании мазута 7 % и менее, выступания капелек на поверхности брикета не наблюдалось. На фото 7 представлен брикет экибастузского угля, полученный сразу же после приготовления смеси. Хорошо видна «сухая» поверхность брикета.

Для получения более плотных брикетов высота загрузки пресс-формы была снижена до величины 43мм для всех типов топлива и всех видов связующего. В результате прочностные качества брикетов возросли, особенно жаропрочность. Опытные образцы перестали разрушаться при горении, а брикеты экибастузского угля стали «вспучиваться», что хорошо видно на фото 8. Брикеты сарыкольского угля не изменяются в размерах при горении.

Майкубенский уголь осыпается с брикета по мере сгорания, с интенсивностью зависящей от связующего и его количества.



Фото 8. Не догоревший брикет экибастузского угля.

Следует так же отметить что при брикетировании с помощью мазута теплота сгорания брикета повышается в сравнении с брикетом полученным при помощи жидкого стекла. При применении мазута в качестве связующего в размере 7-10 % теплота сгорания соответственно возрастет . теплотворность такой смеси топлив при количестве связующего 7 % по массе будет равно: 18897 кДж/кг, тогда как у обычного экибастузского угля она равна 17380 кДж/кг.

Таблица 2.5. Низшая теплота сгорания смеси мазута и угля в зависимости от процентного соотношения.

уголь	при 3 %, кДж/кг	при 10 %, кДж/кг
экибастузский	18030	19548

майкубенский	16320	18108
сарыкольского	15265	16983

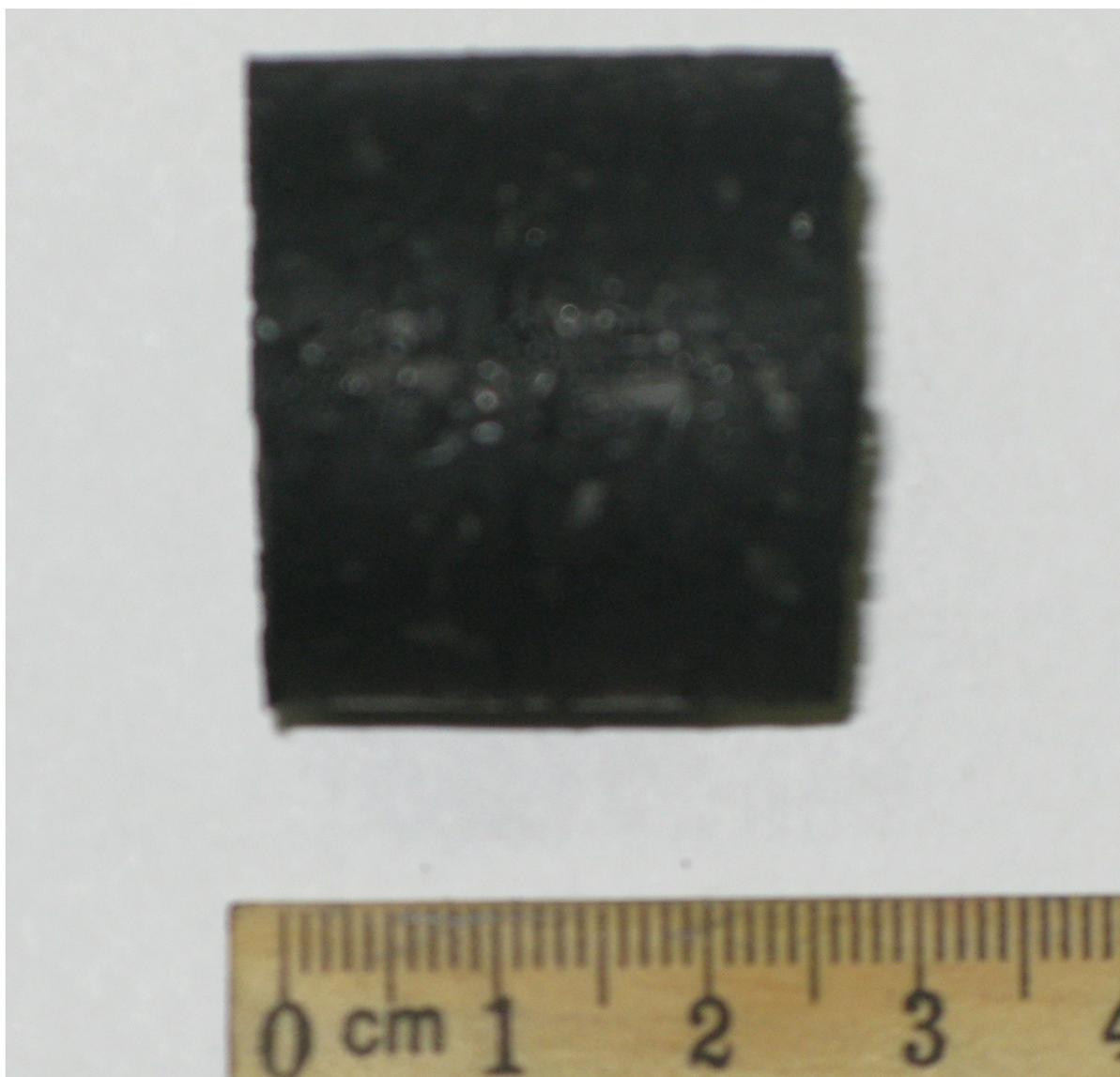


Фото 9. Брикет майкубенского угля. В качестве связующего использовалось жидкое стекло (7 %).

Опытным путем была установлена зольность топливных брикетов, как с мазутом в качестве связующего, так и с жидким стеклом. Зольность мазутных брикетов не изменяется и находится в пределах характеристик углей.

Таблица 2.6. Зольность брикетов с мазутным связующим

Уголь	зола, %
Экибастузский уголь	39,5
Майкубенский	29,5
Сарыкольский	30

Брикеты, полученные при помощи жидкого стекла так же не значительно прибавляют в остатке золы, взвешенном сразу же после сжигания, пока зола не остыла и не набрала влаги из воздуха.

Таблица 2.7. Зольность брикетов с жидким стеклом в качестве связующего (5%)

Уголь	Средний вес брикета, г	Средний вес золы, г	Зольность, %
Экибастузский	23,92	9,9	41,39
майкубенский	19,08	5,51	28,87
сарыкольский	18,58	6,07	32,67



Фото 10. зола брикета майкубенского угля. В качестве связующего применено жидкое стекло (5 %).

Наиболее прочные брикеты получены с применением жидкого стекла. Опытные образцы с большим количества связующего (были изготовлены образцы с 10 %) приобретают, в особенности после сушки, прочность. Брикет с 7 % жидкого стекла не уступает по прочности цельному куску угля такого же размера, а в случае с бурыми углями превосходит их. Например, при ударе о

твердую поверхность с высоты 50 см, в случае если брикет падает на острую кромку, происходит расквашивание на глубину в 1-2 мм.

ВЫВОДЫ

В настоящее время развиваются новые виды источников тепла. Уголь остается одним из основных природных ресурсов, используемых в качестве топлива, как для бытовых, так и промышленных нужд. Треть добываемого угля – это угольная мелочь, которая на текущий момент мало используется в бытовых нуждах или не используется вовсе.

В результате экспериментов можно сделать заключение о пригодности всех видов углей для производства брикетов. В зависимости от нужд и требований можно варьировать состав брикета, а так же его размер. А при необходимости, как показала практическая часть исследования, можно регулировать и плотность брикета, делая его в случае необходимости более «рыхлым».

Брикеты из каменного угля могут применяться для отопления промышленных объектов малой и средней мощности, объектов социально-бытового назначения (административных зданий, школ, больниц), для бытовых нужд населения. Угли экибастузского бассейна, хотя и являются каменными, подходят для брикетирования наилучшим образом в виду того что являются слабо спекающимися, энергетическими, а так же в виду лучшей пожаробезопасности. Угольные брикеты не токсичны, являются удобным, эргономичным в использовании и экологически безопасным видом топлива.

При применении в качестве связующего мазута, любой из углей можно использовать в котельных. При применении для брикетирования жидкого стекла брикеты будут пригодны в бытовом использовании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крохин В.Н. «Брикетирование углей».-М.: «Недра», 1974.-216 с.
2. Елишевич А.Т. «Брикетирование полезных ископаемых».- Донецк ДПИ, 1985.-294 с.;
3. Равич Б.М. «Брикетирование руд». М.: «Недра», 1982
4. Святец И.Е. Технологическое использование бурых углей. М.: «недра», 1985
5. Елишевич А.Т. «Брикетирование углей со связующими». М.: .: «Недра», 1972
6. Менковский М.А., Равич Б.М., Окладников В.П. «Связующие вещества в процессах окусковывания горных пород». М.: .: «Недра», 1977
7. Равич Б.М. «Брикетирование руд и рудно-топливной шихты». М.: «Недра», 1968
8. Лазарев А.В., Глыкин В.Г, Демьянов Е. С. « Технология производства торфяных брикетов» . М.: «Недра», 1984
9. Под ред. В.М. Щадова «Новые подходы к стандартизации методов оценки качества углей в системе технического урегулирования».- М.: НТК «Трек», 2007. – 288 с.;
10. Артемьев В.Б. «Антрациты: особый класс ископаемых углей». – М.: «Недро коммуникейшенс ЛТД», 2001.-464 с;
11. Августевич И.В., Броновец Т.М., Головин Г.С., Сидорук Е.И., Шуляковская Л.В. «Стандартные методы испытания углей». - М.: НТК «Трек», 2008.-368 с
12. Сеть Интернет http://www.chipk.ru/conf4/k07bogo_maik.pdf
13. Филлипов В.А. «Техника и технология сушки угля». «Недра», 1975
14. Грязнов Н.С. «Основы теории коксования». М.: «Металлургия» 1976
15. Городов А.И. «Прессовщик штемпельных прессов буроугольных брикетных фабрик». М.: Углетехиздат, 1952

16. Елишевич А.Т. «Брикетирование каменного угля с нефтяным связующими». М.: .: «Недра», 1968

17. Тайц Е.М., Равич Б.М., Андреева И.А., «Получение окускованного бездымного топлива». М.: .: «Недра», 1970