

УДК 661.66
DOI 10.17223/19988621/53/7

**П.А. Глазунов, В.П. Решетиловский, В.Н. Манжай,
П.Н. Зятиков, В.В. Соловьев**

ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ БРИКЕТИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ КОКСА И КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Предложено физическое моделирование процессов брикетирования на основе отходов полидисперсных частиц кокса и криогелей поливинилового спирта, а также проведение лабораторных исследований и разработка способа утилизации отходов коксохимического производства. Рассмотрены механизмы гелеобразования поливинилового спирта, а также влияние характеристик полимера и режимов обработки на структуру и физико-химические свойства получаемых криогелей. Приведены сведения об особенностях замерзания концентрированных растворов поливинилового спирта. Получены топливные брикеты из частиц кокса, структурированные криогелями поливинилового спирта. Изучены упругие и прочностные свойства брикетов, а также исследованы их механические и теплофизические свойства. Техническим результатом предлагаемого исследования является создание из углеродсодержащих отходов кокса высокопрочных топливных брикетов, что обеспечивает его высокую технологичность и более низкую себестоимость производства брикетов. Брикеты обладают высокими энергетическими характеристиками, могут транспортироваться на любые расстояния, и технологичны при хранении. Они могут эффективно использоваться в малой энергетике и бытовом использовании. Предложена технологическая схема получения топливных брикетов, заключающаяся в брикетировании твердых частиц кокса с применением криогелей поливинилового спирта.

Ключевые слова: *отходы полидисперсных частиц кокса, криогель, брикеты, поливиниловый спирт, физическое моделирование процессов.*

Переработка отходов в полезные продукты и изделия часто бывает сложным и дорогостоящим процессом, а иногда вовсе экономически бесперспективна. Поэтому поиск оптимальных путей утилизации отходов является одной из задач развития современных энерго- и ресурсосберегающих технологий. Отходы полидисперсных частиц кокса и угля являются одним из существенных источников загрязнения почвы, водоемов и грунтовых вод и требуют квалифицированного подхода к их утилизации. Для приготовления углеродных брикетов служит мелочь из сухих и плохо спекающихся частиц. Чтобы получить прочные брикеты, к угольной пыли часто добавляют различные вещества природного или синтетического происхождения (древесную или нефтяную смолу, лигносульфонат, декстрин, белок, поливиниловый спирт и другие компоненты), а затем прессуют ее [1–4].

Водные растворы поливинилового спирта (ПВС) после замораживания при отрицательной температуре (ниже 0 °С) и последующего оттаивания при положительной температуре образуют упругие полимерные тела [1, 2], которые называются криогелями. Температура плавления сформированных криогелей превышает 70 °С, т.е. существенно больше температуры плавления льда. Механические свойства криоструктуратов принципиально отличаются от свойств исходных вязкотекучих композиций, что позволяет использовать упругие криогели в качестве

связующего материала. Криогели – нетоксичный и экологически чистый материал – в настоящее время нашли широкое применение в биотехнологиях, медицине и пищевой промышленности [1, 3, 5]. Они являются перспективным материалом для брикетирования любых мелкодисперсных частиц. Введение в исходную полимерную композицию (водный раствор ПВС) модификаторов и наполнителей может в значительной степени изменить (улучшить) физико-механические, а также потребительские свойства конечного продукта [6].

Целью настоящей работы является физическое моделирование процессов брикетирования на основе отходов полидисперсных частиц кокса и криогелей поливинилового спирта, а также проведение лабораторных исследований и разработка способа утилизации отходов коксохимического производства. Сформированные прочные криогелевые брикеты можно в дальнейшем использовать как горючее вещество, которое будет востребовано для производственных и бытовых целей.

Лабораторные исследования

В лабораторных исследованиях использовали образцы ПВС с молекулярной массой $MM = (50-150) \cdot 10^3$. Водные растворы ПВС являются неньютоновскими жидкостями и их вязкость, измеренная на ротационном вискозиметре «RheoStress 600» (Германия), зависит от скорости сдвига (рис. 1). Опытным путем установлено, что образовывать криогели способны растворы при концентрации полимера не ниже 5 %. Эти экспериментальные факты свидетельствуют о том, что в исходных растворах с такой концентрацией уже существует сплошная флуктуационная сетка из взаимно перепутанных макромолекулярных цепей, наличие которой подтверждается проявлением в них эффекта Вайссенберга [2].

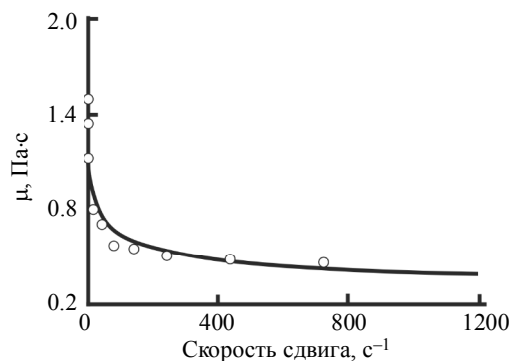


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости (μ) раствора ПВС от скорости сдвига

Fig. 1. Dynamic viscosity of the polyvinyl alcohol solution (μ) as a function of share rate

Для получения криогелей водные растворы ПВС различных концентраций заливали в цилиндрические ячейки и замораживали при температуре $T = -20$ °С в течение суток, после чего размораживали их при комнатной температуре $T = 20$ °С. Затем сформированным эластичным (каучукоподобным) образцам криогелей задавали деформацию (γ) и измеряли упругое напряжение (P), возникающее в материале. Затем по формуле Гука $P = G \cdot \gamma$ рассчитывали модуль упругости (G) [7–10].

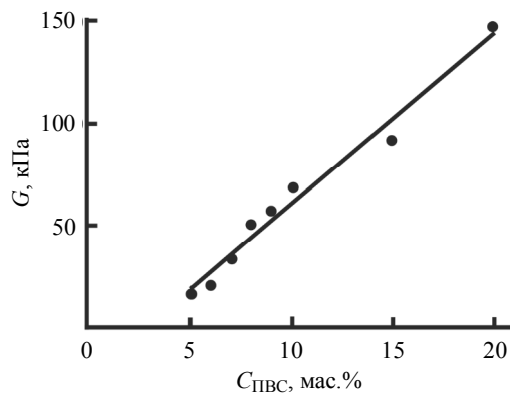


Рис. 2. Зависимость модуля упругости двухкомпонентных криогелей (вода – ПВС) от концентрации поливинилового спирта

Fig. 2. Elasticity modulus of two-component cryogels (water – polyvinyl alcohol) as a function of polyvinyl alcohol concentration

Из рис. 2 следует, что при увеличении концентрации ПВС от 5 до 20 мас.% модуль упругости криогелей возрастает по линейному закону от 10 до 150 кПа. При содержании полимера ниже 5 % из него после цикла замораживания – оттаивания криогели не образуются. С практической и экономической точки зрения, для получения криогелей целесообразно использовать минимальную концентрацию поливинилового спирта, поэтому в дальнейших экспериментах брали водный раствор ПВС, концентрация которого 5 мас.% [11–15].

Для получения криогелей, наполненных частицами кокса ($d \sim 1\text{--}5$ мм), в водный раствор ПВС вносили мелкодисперсный кокс в количестве от 30 до 70 мас.%. После проведения цикла замораживания – оттаивания получали криогели и определяли их упругость (рис. 3).

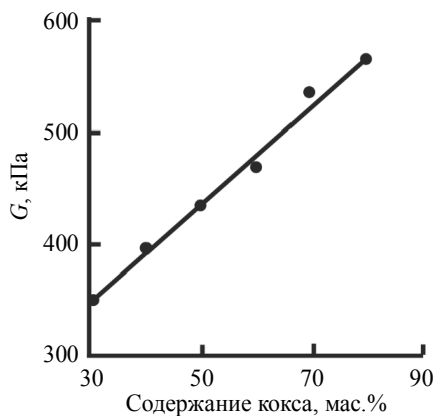


Рис. 3. Зависимость модуля упругости криогеля ($C_{\text{ПВС}} = 5$ мас.%) от содержания кокса

Fig. 3. Elasticity modulus of the cryogel ($C_{\text{PVA}} = 5$ wt.%) as a function of coke content

Из рисунка следует, что увеличение содержания твердых частиц кокса приводит к значительному росту упругости наполненных криогелей, которая обусловлена главным образом наличием механического каркаса, построенного из частичек кокса. Экспериментально установлен температурный предел ($T_{пл} = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$), до которого криогели, наполненные сажей и коксом, сохраняют свою структуру.

Известно, что кокс имеет капиллярно-пористую структуру [4]. Для предотвращения абсорбции воды частицами кокса их предварительно пропитывали минеральным маслом (допустимо и целесообразно использовать отработанное масло), а затем смешивали с водным раствором ПВС. После цикла замораживания – оттаивания формировали криогели, наполненные коксом и маслом [16]. Затем сушили их при комнатной температуре и получали жесткие брикеты. При высоком содержании кокса (более 70 %) наблюдается недостаточное пропитывание частичек раствором ПВС и образование пустот между ними, поэтому полученные криогели данного состава после сушки рассыпались. Экспериментально установлено, что прочные брикеты формируются при содержании кокса до 70 %. Высушенные брикеты, полученные в лабораторных условиях, после их поджигания интенсивно горят (рис. 4).



Рис. 4. Горение сухого брикета
Fig. 4. Burning of the dry briquette

Измерение предела прочности на раздавливание (R) высушенных брикетов, содержащих разное количество кокса, проводили с помощью прибора Crush-ВК (Ma. Tec. Materials Technologies Snc., Italy). Для оценки состава и теплотворной способности компонентов брикетов был использован термический анализ. Исследование проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 С Jupiter фирмы Netzsch (Германия) в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 10 град/мин в интервале температур 25–1000 °С в тиглях из оксида алюминия. Используемая ячейка позволила измерять одновременно температурное изменение массы образца (термогравиметрическая кривая ТГ) и теплового потока (дифференциальная сканирующая калориметрия ДСК).

Анализ термогравиметрических кривых окисления криогелей, наполненных коксом и сажей (рис. 5), свидетельствует о том, что образец мелкодисперсной сажи не содержит неорганических примесей и полностью сгорает в интервале температур от 500 до 750 °С.

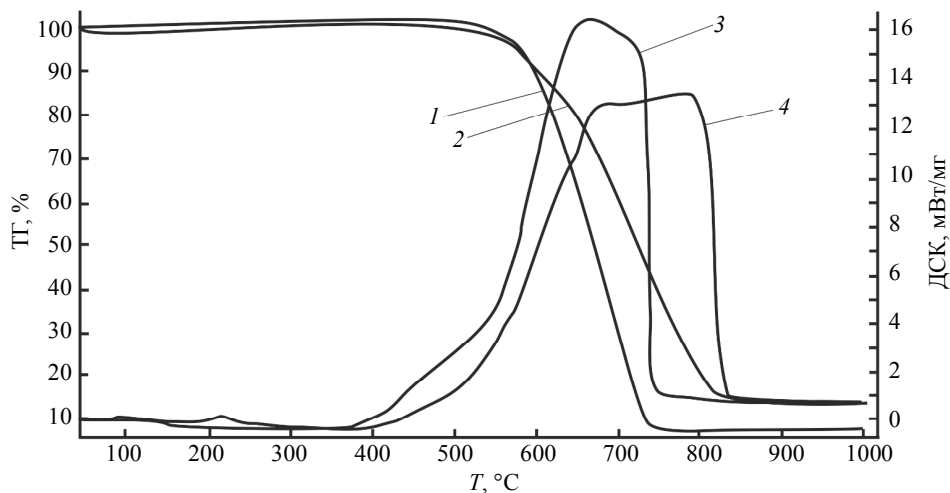


Рис. 5. Термогравиметрические кривые окисления кокса и сажи:

1 – ТГ (сажа); 2 – ТГ (кокс); 3 – ДСК (сажа); 4 – ДСК (кокс)

Fig. 5. Thermogravimetric curves (TC) of the coke and soot oxidation:

1, TC of the soot; 2, TC of the coke; 3, Differential Scanning Calorimetry (DSC) of the soot; and 4, DSC of the coke

Крупнодисперсный кокс имеет зольность ~10 %, поэтому окисляется в более высокотемпературной области от 500 до 850 °С [17]. Состав и физические свойства брикетов представлены в таблице.

Теплотворная способность (Q) всех сухих брикетов, состоящих почти на 80–90 % из кокса, примерно одинакова (~ 29.0 МДж/кг) и практически равна теплоте сгорания чистого кокса. Брикеты имеют высокий предел прочности ($R \sim 27.5$ МПа), т.е. достаточный для их транспортировки без разрушения и использования в технологических процессах.

Наряду с поливиниловым спиртом, коксом и минеральным маслом, которые в реакции окисления (горения) являются восстановителями, при формировании брикетов в качестве наполнителей можно также использовать древесные опилки, торф и другие мелкодисперсные отходы растительного происхождения, дающие после сгорания малую зольность [18–20].

Для изготовления брикетов в промышленных условиях используется специальная технологическая линия, состоящая из смесителя, вибропресса, морозильной камеры, сушилки, автомата-фасовщика (рис. 6).

Технологическая цепочка включает следующие операции:

1. Растворение порошка ПВС в воде при перемешивании.
2. Пропитка маслом частиц кокса.
3. Загрузка дисперсных частиц кокса и угля в ёмкости определенной формы и объёма, с предварительно залитым необходимым объёмом вязкого раствора ПВС.
4. Вибрационное уплотнение расположения частиц в емкости.

5. Замораживание растворов, наполненных дисперсными частицами, на естественном холоде или в криокамерах.
6. Размораживание брикетов в естественных (комнатных) условиях.
7. Дегидратация, т.е. сушка брикетов.

Физико-механические и теплофизические свойства брикетов

Состав исходных композиций для получения криогелей, мас.% Composition of the initial compositions for the preparation of cryogels, mass %	Состав сухих брикетов, мас.% Composition of dry briquettes, mass %	Предел прочности брикетов R , МПа Strength limit of Briquettes R , MPa	Теплотворная способность Q , МДж/кг Calorific capacity Q , MJ/kg
Мелкодисперсный кокс Finely dispersed coke, 100	-	-	29.3
Поливиниловый спирт, 10 Мелкодисперсный кокс Finely dispersed coke, 50 Вода Water, 40	16 84 0	28.1	28.5
Поливиниловый спирт Polyvinyl alcohol, 5 Мелкодисперсный кокс Finely dispersed coke, 30 Вода Water, 65	14 86 0	- 27.6	- 28.5
Поливиниловый спирт Polyvinyl alcohol, 5 Мелкодисперсный кокс Finely dispersed coke, 50 Вода Water, 45	9 91 0	27.6	28.7
Поливиниловый спирт Polyvinyl alcohol, 5 Мелкодисперсный кокс Finely dispersed coke, 70 Вода Water, 25	6 94 0	27.1	28.8
Поливиниловый спирт Polyvinyl alcohol, 5 Мелкодисперсный кокс Finely dispersed coke, 50 Минеральное масло Mineral Oil, 5 Вода Water, 40	8 87 5 0	27.4	29.8

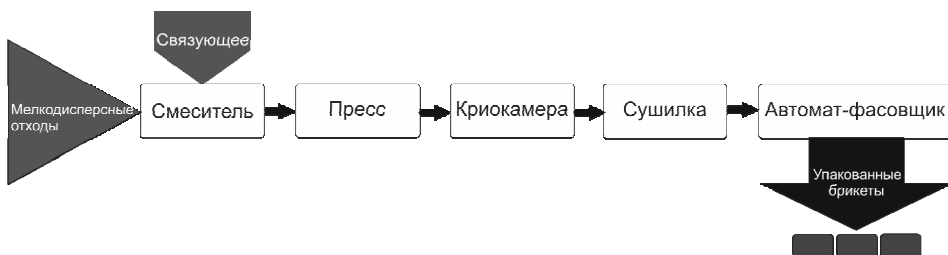


Рис. 6. Технология изготовления брикетов из частиц кокса
Fig. 6. Technique for a briquette manufacturing from coke particles

Процесс брикетирования дисперсных и горючих отходов обладает рядом достоинств:

- а) в результате криоструктурирования и сушки получаются угольные брикеты высокого качества со стандартными показателями, необходимыми потребителю;
- б) пористый брикет состоит из мелких частиц, поэтому он легкий и в отличие от монолитного куска угля при сгорании проницаем для кислорода воздуха;
- в) для увеличения содержания горючего вещества в брикете допускается его прессование;
- г) возможность формирования брикетов заданной формы, объема и массы;
- д) легко реализуемый процесс уменьшения размеров брикетов путем их распиливания;
- е) сформированные брикеты влагоустойчивы и не разрушаются в воде, а криогели с добавками масла обладают гидрофобными свойствами.

Заключение

Таким образом, физическое моделирование процессов брикетирования на основе отходов полидисперсных частиц кокса и криогелей поливинилового спирта и экспериментальные данные позволили разработать способ структурирования объектов любой формы и размеров и формировать прочные брикеты из мелкодисперсных отходов кокса или угля, а также попутно утилизировать другие ингредиенты, обладающие свойствами восстановителей. Предложено техническое решение, которое позволяет утилизацию отходов коксохимического производства и повышение экологической безопасности. Полученные топливные брикеты хорошо горят, выделяя при этом большое количество тепла, поэтому их можно использовать в качестве горючего вещества для бытовых и производственных целей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang G., Sun Y., Xua Y. Review of briquette binders and briquetting mechanism // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. V. 82. No. 1. P. 477–487. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.072>.
2. Манжай В.Н., Фуфаева М.С., Егорова Л.А. Топливные брикеты на основе мелкодисперсных частиц кокса и криогелей поливинилового спирта // *Химия твердого топлива*. 2013. № 1. С. 44–47. DOI: 10.7868/S0023117713010076.
3. Манжай В.Н., Фуфаева М.С. Дисперсность и устойчивость пены, полученной из раствора поливинилового спирта, и свойства сформированных пенокриогелей // *Коллоидный журнал*. 2014. Т. 76. № 4. С. 495–499.
4. Колесникова Е.С., Колосова О.Ю., Лозинский В.И. Криогели поливинилового спирта, содержащие добавки биологически активных веществ // *Успехи в химии и химической технологии*. 2017. Т. 31. № 12. С. 21–23.
5. Podorozhko E.A., Korlyukov A.A., Lozinsky V.I. Cryostructuring of polymer systems. XXX. Poly(vinyl alcohol)-based composite cryogels filled with small disperse oil droplets: A gel system capable of mechanically-induced releasing of the lipophilic constituents // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. V. 117. No. 3. P. 1332–1349.
6. Евтюгин В.Г., Маргулис А.Б., Дамикалн Л.Г. и др. Сорбция микроорганизмов крупнопористыми агарозными криогелями, содержащими привитые алифатические цепи различной длины // *Микробиология*. 2009. Т. 78. № 5. С. 667–673.
7. Лозинский В.И. Новое семейство макропористых и сверхмакропористых материалов биотехнологического назначения – полимерные криогели // *Изв. РАН. Сер. химия*. 2008. № 5. С. 996–1013.

8. Лозинский В.И., Дамикалин Л.Г., Курочкин И.Н., Курочкин И.И. Изучение криоструктурирования полимерных систем. Влияние скорости охлаждения водных растворов поливинилового спирта при их замораживании на физико-химические свойства и пористую морфологию криогелей, получающихся после оттаивания // Коллоидный журнал. 2012. Т. 74. № 3. С. 343–352.
9. Лозинский В.И. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 6. С. 559.
10. Sylvain Deville. Freezing Colloids: Observations, Principles, Control, and Use Applications in Materials Science, Life Science, Earth Science, Food Science, and Engineering. Engineering Materials and Processes. Springer, 2017. P. 598.
11. Petrenko Yu.A., Ivanov R.V., Petrenko A.Yu., Lozinsky V.I. Coupling of gelatin to inner surfaces of pore walls in spongy alginate-based scaffolds facilitates the adhesion, growth and differentiation of human bone marrow mesenchymal stromal cells // J. Mater. Sci., Mater. in Med. 2011. V. 22(6). P. 1529–1540.
12. Podorozhko E.A., Ul'yabaeva G.R., Tikhonov V.E., et al. A study of cryostructuring of systems. 43. Characteristics of microstructure of chitosan-containing complex and composite poly(vinyl alcohol) cryogels // Colloid J. Russian Academy of Sciences. 2017. V. 79. No. 1. P. 94–105.
13. Borowski G., Stepniewski W., Wójcik-Oliveira K. Effect of starch binder on charcoal briquette properties // Int. Agrophys. 2017. V. 31. P. 571–574. DOI: <https://doi.org/10.1515/intag-2016-0077>.
14. Lohmeier R., Schröder H.-W., Repke J.-U., Heckmann H. Briquetting of coal fines for use in smelting reduction processes // BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte. 2013. V. 158. No. 11. P. 451–452. DOI: 10.1007/s00501-013-0193-1
15. Vasiliev N.K., Pronk A.D.C., Shatalina I.N., et al. A review on the development of reinforced ice for use as a building material in cold regions // Cold Regions Science and Technology. 2015. V. 115. P. 56–63. Eindhoven University of Technology, Eindhoven, Netherlands.
16. Manzhai V.N. and Fufaeva M.S. Polyvinyl alcohol cryogels as an efficient spent – oil utilization method // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2015. No. 5. P. 38–41.
17. Скляр М.Г. Интенсификация коксования и качество кокса. М.: Металлургия, 1976. 255 с.
18. Zyatikov P.N., Vasilevsky M.V., Deeva V.C., and Burykin A.N. Separation of particles in channels rotary engine // MATEC Web of Conferences 23, 01011 (2015).
19. Vasilevsky M.V. et al. Separation of particles in swirling flow in coaxial channel [Electronic resource] // European Physical Journal Web of Conferences (EPJ Web of Conferences). 2016. V. 110: Thermophysical Basis of Energy Technologies. [01076, 4 p.]. Title screen. Свободный доступ из сети Интернет.
20. Головин Г.С., Кранчин С.С. Переработка углей – стратегическое направление повышения качества и расширения сфер их использования. М.: НТК «Трек», 2006. 396 с.

Статья поступила 11.04.2018 г.

Glazunov P.A., Reschetilowski V.P., Manzhai V.N., Zyatikov P.N., Solov'ev V.V. (2018) PHYSICAL MODELING OF BRIQUETTING PROCESSES ON THE BASIS OF THE WASTES OF POLYDISPERSE COKE PARTICLES AND CRYOGELS OF A POLYVINYL ALCOHOL. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika* [Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics]. 53. pp. 73–82

DOI 10.17223/19988621/53/7

Keywords: wastes of polydisperse coke particles, cryogel, briquettes, polyvinyl alcohol, physical modeling.

The relevance of this research is caused by necessity, complexity, and expensiveness of a residual product recycling. Wastes of both polyvinyl coke particles and coal are one of the crucial sources of soil, water reservoir, and ground water contamination. Therefore, a competent approach is needed to recover such wastes. The main purpose of the research is to develop a

simple method for recovery of the wastes of coke-chemical industry. The work is aimed to propose the fuel briquettes made from the coke particles structured by cryogels of a polyvinyl alcohol. During experimental study, the aqueous solutions of polyvinyl alcohol are used. Such solutions are non-Newtonian fluids, whose viscosity depends on the shear rate and is measured by rotational viscometer RheoStress 600 (Germany). Industrial producing of the briquettes is implemented using special manufacturing line that consists of a mixer, vibrating press, freezing chamber, dryer, and automated packer. In the framework of this research, the fuel briquettes have been manufactured from the coke particles structured by cryogels of polyvinyl alcohol. A physical modelling of the briquetting based on the wastes of polydisperse coke particles and cryogels of polyvinyl alcohol has been implemented. A laboratory research has been carried out, which allowed one to develop a special technology applied for recovery of the coke wastes. As a result of this study, the elastic and structural behavior of the briquettes has been tested. It has been revealed that the obtained briquettes are characterized by high energetic properties. Such briquettes are easily transported and stored. They can be used in small power engineering facilities, small businesses, and in domestic use.

GLAZUNOV Pavel Anatol'evich (Tomsk Oil and Gas Research and Design Institute, Tomsk, Russian Federation). E-mail: glazunovpa@sibmail.com

RESCHETILOWSKI Vladimir Petrovich (Doctor of Chemical Sciences, Dresden University of Technology, Dresden, Germany). E-mail: wladimir.reschetilowski@tu-dresden.de

MANZHAI Vladimir Nikolaevich (Doctor of Chemical Sciences, Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation). E-mail: mang@ipc.tsc.ru

ZYATIKOV Pavel Nikolaevich (Doctor of Technical Sciences, Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation). E-mail: zpavel@tpu.ru

SOLOV'EV Vasiliy Vasil'evich (Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation). E-mail: solowyevev@gmail.com

REFERENCES

1. Zhang G., Sun Y., Xu Y. (2018) Review of briquette binders and briquetting mechanism. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 82(1). pp. 477–487. DOI: 10.1016/j.rser.2017.09.072.
2. Manzhai V.N., Fufaeva M.S., Egorova L.A. (2013) Toplivnye brikiety na osnove melkodispersnykh chastits koksа i kriogeley polivinilovogo spirtа [Fuel briquettes based on finely dispersed coke particles and polyvinyl alcohol cryogels]. *Solid Fuel Chemistry*. 47(1). pp. 44–47. DOI: 10.7868/S0023117713010076.
3. Manzhai V.N., Fufaeva M.S. (2014) Dispersnost' i ustoychivost' peny, poluchennykh iz rastvora polivinilovogo spirtа, i svoystva sformirovannykh penokriogeley [Dispersity and stability of foams obtained from poly(vinyl alcohol) solution and the properties of resulting foamed cryogels]. *Colloid Journal*. 76(4). pp. 495–499. DOI: 10.7868/S0023291214040090.
4. Kolesnikova E.S., Kolosova O.Yu., Lozinskiy V.I. (2017) Kriogeli polivinilovogo spirtа, soderzhashchie dobavki biologicheskii aktivnykh veshchestv [Cryogels of polyvinyl alcohol containing additives of biologically active substances]. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*. 31(12). pp. 21–23.
5. Podorozhko E.A., Korlyukov A.A., Lozinsky V.I. (2010) Cryostructuring of polymer systems. XXX. Poly(vinyl alcohol)-based composite cryogels filled with small disperse oil droplets: A gel system capable of mechanically-induced releasing of the lipophilic constituents. *J. Appl. Polym. Sci.* 117(3). pp. 1332–1349.
6. Evtugin V.G., Margulis A.B., Damshkaln L.G., et al. (2009) Sorbtsiya mikroorganizmov krupnoporistymi agaroznymi kriogelyami, soderzhashchimi privitye alifatischekie tsepi razlichnoy dliny [Sorption of microorganisms by wide-porous agarose cryogels containing grafted aliphatic chains of different length]. *Microbiology*. 78(5). pp. 667–673.

7. Lozinsky V.I. (2008) Novoe semeystvo makroporistykh i sverkhmakroporistykh materialov biotekhnologicheskogo naznacheniya – polimernye kriogeli [Polymeric cryogels as a new family of macroporous and supermacroporous materials for biotechnological purposes]. *Russian Chemical Bulletin*. 5. pp. 996–1013.
8. Lozinsky V.I., Damshkaln L.G., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I. (2012) Izuchenie kriostukturirovaniya polimernykh sistem. Vliyanie skorosti okhlazhdeniya vodnykh rastvorov polivinilovogo spirta pri ikh zamorazhivanii na fiziko-khimicheskie svoystva i poristuyu morfologiyu kriogeley, poluchayushchikhsya posle ottaivaniya [Study of cryostructuring of polymer systems. Effect of rate of chilling aqueous poly(vinyl alcohol) solutions during their freezing on physicochemical properties and porous structure of resulting cryogels]. *Colloid Journal*. 74(3). pp. 343–352.
9. Lozinsky V.I. (2002) Cryogels on the basis of natural and synthetic polymers: preparation, properties and application. *Russian Chemical Reviews*. 71(6). pp. 489–511. DOI: 10.1070/RC2002v071n06ABEH000720.
10. Deville S. (2017) *Freezing Colloids: Observations, Principles, Control, and Use*. Engineering Materials and Processes. Springer. DOI: 10.1007/978-3-319-50515-2.
11. Petrenko Yu.A., Ivanov R.V., Petrenko A.Yu., Lozinsky V.I. (2011) Coupling of gelatin to inner surfaces of pore walls in spongy alginate-based scaffolds facilitates the adhesion, growth and differentiation of human bone marrow mesenchymal stromal cells. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 22(6). pp. 1529–1540. DOI: 10.1007/s10856-011-4323-6.
12. Podorozhko E.A., Ul'yabaeva G.R., Tikhonov, et al. (2017) A study of cryostructuring of systems.43. Characteristics of microstructure of chitosan-containing complex and composite poly(vinyl alcohol) cryogels. *Colloid Journal*. 79(1). pp. 94–105. DOI: 10.1134/S1061933X16060119.
13. Borowski G., Stepniewski W., Wójcik-Oliveira K. (2017) Effect of starch binder on charcoal briquette properties. *Int. Agrophys.* 31. pp. 571–574. DOI: 10.1515/intag-2016-0077.
14. Lohmeier R., Schröder H.-W., Repke J.-U., Heckmann H. (2013) Briquetting of coal fines for use in smelting reduction processes. *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*. 158(11). pp. 451–452. DOI: 10.1007/s00501-013-0193-1.
15. Vasiliev N.K., Pronk A.D.C., Shatalina I.N., Janssen F.H.M.E., Houben R.W.G. (2015) A review on the development of reinforced ice for use as a building material in cold regions. *Cold Regions Science and Technology*. 115. pp. 56–63. DOI: 10.1016/j.coldregions.2015.03.006.
16. Manzhai V.N., Fufaeva M.S. (2015) Polyvinyl alcohol cryogels as an efficient spent – oil utilization method. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 51(5). pp. 487–492. DOI: 10.1007/s10553-015-0629-2.
17. Sklyar M.G. (1976) *Intensifikatsiya koksovaniya i kachestvo koksa* [Intensification of coking and coke quality]. Moscow: Metallurgiya.
18. Zyatikov P.N., Vasilevsky M.V., Deeva V.C., and Burykin A.N. (2015) Separation of particles in channels rotary engine. *MATEC Web of Conferences*. 23(01011). DOI: 10.1051/mateconf/20152301011.
19. Vasilevsky M.V. (2016) Separation of particles in swirling flow in coaxial channel. *EPJ Web of Conferences*. 110 (01076). DOI: 10.1051/epjconf/201611001076.
20. Golovkin G.S., Krapchin S.S. (2006) *Pererabotka ugley – strategicheskoe napravlenie povyscheniya kachestva i rasshireniya sfer ikh ispol'zovaniya* [Coal processing is a strategic direction for improving the quality and expanding the scope of their use]. Moscow: NTK «Trek».