

Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук –  
обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного  
учреждения Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр Сибирского  
отделения Российской академии наук»

*На правах рукописи*

СОЛОВЬЕВ ТУСКУЛ МИХАЙЛОВИЧ

**КОМПОЗИТНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ БРИКЕТЫ НА ОСНОВЕ БУРЫХ УГЛЕЙ  
КАНГАЛАССКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ**

Специальность 2.6.12 –  
«Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат технических наук  
Буренина Ольга Николаевна

Якутск - 2022

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ОСОБЕННОСТИ УГОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РЕСПУБЛИКИ САХА (ЯКУТИЯ) И РАЗВИТИЯ БРИКЕТИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ.....	9
1.1 Состояние угольной промышленности Республики Саха (Якутия).....	9
1.2 Характеристика Кангаласского бурогоугольного месторождения .....	15
1.3 История развития брикетирования угля .....	17
1.4 Брикетирование углей без применения связующих веществ.....	19
1.4.1 Теоретические представления о механизме брикетирования углей без связующих веществ.....	19
1.4.2 Исследования и разработки в области брикетирования углей без связующих веществ .....	26
1.5 Брикетирование углей с применением связующих веществ .....	31
1.5.1 Теоретические представления о механизме брикетирования углей с применением органических связующих веществ .....	32
1.5.2 Исследования и разработки в области брикетирования углей с применением связующих веществ.....	34
Выводы по главе.....	40
ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	42
2.1 Отбор и подготовка проб.....	42
2.2 Методы исследований состава и свойств бурых углей.....	43
2.3 Термические исследования .....	49
2.4 Методы исследования вязкоупругих свойств древесины.....	52
2.5 Методы исследований физико-механических и технических свойств композитных брикетов .....	54
ГЛАВА 3 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	60
3.1 Состав и свойства бурых углей Кангаласского месторождения.....	60
3.2 Характеристика древесного сырья .....	66

Выводы по главе.....	75
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ НА ОСНОВЕ БУРЫХ УГЛЕЙ КАНГАЛАССКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.....	77
4.1 Влияние содержание древесного сырья на прочность при сжатии брикетов...	78
4.2 Влияние температуры прессования на прочность при сжатии брикетов .....	81
4.3 Влияние давления прессования и влажности брикетной смеси на показатели прочности брикетов .....	84
4.4 Технология брикетирования бурых углей Кангаласского месторождения .....	91
Выводы по главе.....	93
ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ БРИКЕТОВ .....	95
5.1 Технические свойства композитных брикетов .....	95
5.2 Климатические испытания композитных брикетов .....	97
5.3 Способы повышения водостойкости композитных брикетов.....	101
5.4 Исследования термических свойств композитных брикетов.....	105
Выводы по главе.....	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	110
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	112
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	126
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	127

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность работы**

Кангаласское буроугольное месторождение является одним из важнейших минерально-сырьевых баз Якутии, обеспечивающий центральные районы республики твердым коммунально-бытовым топливом. Добываемые угли характеризуются высокой влажностью, низкой механической прочностью, склонностью к самовозгоранию и растрескиванию. Перечисленные особенности бурых углей Кангаласского месторождения создают определенные проблемы во время их хранения и транспортировки (образование значительного количества углей мелкого класса, снижение эффективности при сжигании и т.д.). Одним из направлений повышения качества и устойчивости к хранению таких углей является их брикетирование. Однако, данные бурые угли по своим технологическим свойствам относятся к трудно брикетируемым, и могут брикетироваться только с добавлением связующих веществ.

Среди существующих технологий окусковывания угля, в настоящее время, к перспективным относятся способы получения композитных топливных продуктов с применением вторичных растительных ресурсов. Преимуществом таких технологий является то, что добавка биомассы к углю, с учетом особенностей ее химического состава, позволяет значительно уменьшить или отказаться от использования дорогостоящих связующих.

В настоящей работе при брикетировании бурого угля предлагается использовать в качестве наполнителя измельченную древесину. Деревообрабатывающая промышленность в Якутии в последние годы входит в число наиболее быстроразвивающихся отраслей экономики республики, а технологии утилизации и переработки образующихся древесных отходов практически не применяются.

В связи с этим, изучение физико-химических и физико-механических процессов, протекающих при совместной переработке угля с древесным

наполнителем, является актуальной научной задачей, направленной на разработку технологии получения окускованного твердого топлива на основе бурых углей Кангаласского месторождения.

**Цель работы** – научное обоснование и разработка технологии изготовления топливных брикетов на основе бурого угля Кангаласского месторождения и древесных отходов.

**Идея работы.** Использование адгезионной способности термопластичных полимерных компонентов древесины для улучшения взаимодействия на границе контакта угольных и древесных частиц, приводящий к повышению прочности получаемых брикетов.

**Основные научные положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. Особенности технологических свойств, вещественного состава и характера термохимической деструкции в инертной среде бурых углей пластов «Верхний» и «Нижний» Кангаласского месторождения;

2. Оптимальные технологические условия получения композитного брикета такие, как температура и давление прессования, влажность брикетной смеси, содержание древесного сырья, обеспечивающие высокие прочностные свойства;

3. Качественные показатели композитных брикетов такие, как механическая прочность, теплота сгорания, и их изменяемость в процессе климатических испытаний, а также характер термохимической деструкции композитных брикетов в инертной среде.

**Обоснованность и достоверность** научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается: представительным объемом экспериментальных исследований; применением стандартных методов испытаний и апробированных методик; современного испытательного оборудования, обеспечивающих высокий уровень точности измерений; хорошей сходимостью и воспроизводимостью результатов экспериментальных исследований.

**Методы исследований.** Для исследования состава и свойств бурого угля были использованы стандартные методы технического, элементного и

петрографического анализа. Определение в углях содержания фтора, мышьяка, селена и ртути также проводились по стандартным методикам, а содержание остальных макро- микрокомпонентов угля выявлялось методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES). Исследование особенностей поведения во время сжигания бурых углей Кангаласского месторождения и брикетов на их основе проводилось с помощью термогравиметрического анализа. Исследование вязкоупругих свойств древесины проводилось с помощью динамического механического анализа на приборе DMA 242C (Netzsch). Сравнительный анализ структурных изменений древесины до и после термообработки был произведен по изображениям, полученных на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7800F. Прочностные свойства композитных брикетов определялись стандартными методами путем сжатия и сбрасывания. Теплотворные свойства брикетов были выявлены методом сжигания на калориметрической бомбе.

**Научная новизна работы заключается в следующем:**

1. Установлено, что бурые угли «Нижнего» пласта обладают более высокой термической устойчивостью в инертной среде, чем угли «Верхнего» пласта. Это обусловлено тем, что бурые угли «Нижнего» пласта в своем петрографическом составе имеют более высокое содержание мацералов группы инертинита на фоне меньшего содержания липтинита;

2. Установлено, что добавление мелкофракционной древесины при брикетировании бурого угля и повышение температуры прессования до 80-100°C приводит к увеличению пластических и уменьшению упругих видов деформаций, что позволяет существенно повысить прочность брикета;

3. Установлено, что физико-химические процессы, протекающие при формировании структуры композитного брикета, определяют особенности его термохимической деструкции. Основная стадия термохимической деструкции брикетов протекает при более низких температурах, по сравнению с бурым углем и смесью угля и древесины.

### **Практическая значимость полученных результатов.**

Разработаны рецептура и оптимальные технологические режимы брикетирования буроугольного сырья, обеспечивающие повышение его технических характеристик и привлечение в переработку вторичного возобновляемого растительного сырья – древесных отходов. Оригинальность разработанной технологии подтверждена патентом РФ №2645218 «Способ получения угольных брикетов».

Разработан и утвержден нормативный документ «Технические условия. Брикеты из углей бурых Кангаласских. ТУ 19.30.12-001-03534081980004-2019».

**Апробация работы.** Основные результаты и отдельные ее положения были представлены на следующих международных и российских конференциях: 13-я научно-техническая конференция «Современные проблемы теплофизики и теплоэнергетики в условиях Крайнего Севера», Якутск, 2017 г.; Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Лаврентьевские чтения», Якутск, 2017 и 2018 гг.; Международный симпозиум по инновационным технологиям в г. Цзинань (КНР), 2017 г.; Международная научная конференция «Far East Con», Владивосток, 2018 г.; VIII Евразийский симпозиум по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата: Eurastrencold-2018, Якутск; Всероссийская молодежная научно-практическая конференция «Геонауки: проблемы, достижения и перспективы развития», Якутск, 2018 г.; XX Юбилейная всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов в г. Нерюнгри, с международным участием, 2019 г.; Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием: Теплофизика и энергетика арктических и субарктических территорий, Якутск, 2019 г.; II Всероссийская конференция «Физико-технические проблемы добычи, транспорта и переработки органического сырья в условиях холодного климата», Якутск, 2019 г.; Международная конференция «Целостность и ресурс в экстремальных условиях» ЦРЭУ-2019, Якутск; VI Всероссийская научно-практическая конференция «Геомеханические и геотехнологические проблемы эффективного

освоения месторождений твердых полезных ископаемых северных и северо-восточных регионов России», Якутск, 2021 г.; X Международный российско-казахстанский симпозиум «Углекислотная и экология Кузбасса», Кемерово, 2021 г.; Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Полимерные и композиционные материалы в условиях Севера», Якутск, 2021 г.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 19 научных работ, в том числе 3 – в научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 1 статья в журнале, индексируемой в базе данных Web of Science, 5 статей в журналах, индексируемых в базе данных Scopus, 1 патент РФ, 1 нормативно-технический документ.

**Структура диссертационной работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитируемой литературы из 127 источников, 2 приложений, изложена на 137 страницах, содержит 30 рисунков и 18 таблиц.

Автор выражает искреннюю благодарность и признательность за научное консультирование при подготовке диссертации д.т.н., профессору, руководителю научно-учебной испытательной лаборатории «Физико-химии углей» НИТУ МИСиС Эпштейн С.А., за помощь в проведении экспериментов руководителю лаборатории химии полимеров Байкальского института природопользования СО РАН к.т.н. Аюровой О.Ж., г.н.с, д.х.н., профессору Могнонову Д.М., а также ведущему инженеру Института геологии алмаза и благородных металлов СО РАН Емельяновой Н.Н., за ценные замечания, советы и конструктивную критику при написании диссертации д.т.н., профессору Заровняеву Б.Н., д.т.н., профессору Попову С.Н.. Автор благодарит всех сотрудников научно-учебной испытательной лаборатории «Физико-химии углей» НИТУ МИСиС за помощь и содействие в проведении исследований физико-химических свойств бурого угля Кангаласского месторождения, а также коллег Института проблем нефти и газа СО РАН за неоценимую помощь и поддержку.



# **ГЛАВА 1 ОСОБЕННОСТИ УГОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РЕСПУБЛИКИ САХА (ЯКУТИЯ) И РАЗВИТИЯ БРИКЕТИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ**

## **1.1 Состояние угольной промышленности Республики Саха (Якутия)**

Якутия, являясь самым крупным субъектом (3,1 млн км<sup>2</sup>) Российской Федерации, относится к важнейшим минерально-сырьевым и горнопромышленным регионам Российской Федерации. Разнообразный ресурсный потенциал территории республики имеет не только российское, но и мировое значение. Территория республики расположена в нескольких природных зонах: арктические пустыни, тундра, лесотундра и тайга. Значительную часть Якутии занимают обширные горные системы, нагорья и плоскогорья. Республика также богата водными ресурсами. В число крупных рек входят: Лена, Вилюй, Алдан, Колыма, Индигирка и Олекма. Практически вся территория республики находится в зоне вечной мерзлоты с суровым, резко континентальным климатом, а свыше 40% ее территории расположено за пределами Северного полярного круга [1].

В связи с особенностями природно-климатических и географических характеристик республики, энерго- и теплоснабжение населения, промышленных объектов является социально и экономически важной задачей. Среди основных факторов, влияющих на топливно-энергетическую структуру Якутии, стоит отметить [1; 2]:

- большую площадь обслуживания – более 3 млн. км<sup>2</sup>;
- экстремальные климатические условия с большой сезонной разницей температур (от + 35°С летом и минус 50°С зимой);
- низкую плотность населения – в среднем 1 человек на 3 км<sup>2</sup>;
- очаговое развитие промышленности;

•отсутствие на большинстве территории республики круглогодичных дорог, что приводит к сезонности завоза топлива, дополнительным материально-техническим затратам и т.д.

Традиционно, основными видами топлива на территории Якутии выступают уголь и газ, при этом уровень газификации населения, в настоящее время, составляет 37,6 %, в том числе уровень газификации городов и поселков городского типа – 43,9 %, уровень газификации сельской местности – 32,7 %. В ближайшем будущем, согласно региональной программы социальной газификации населенных пунктов Республики Саха (Якутия) на 2021-2030 годы, планируется повышение данного показателя до 38,6% [3]. Однако, большая часть Якутии входит в так называемую «децентрализованную» систему энергоснабжения, и выработка электро- и теплоэнергии происходит за счет работы малой энергетики, где основным сырьем является уголь [4; 5].

В свою очередь, уголь широко распространен на территории Якутии: всего по категориям А+В+С<sub>1</sub> запасов угля имеется 9,8 млрд. т, что составляет 48,3% от общего запаса Дальневосточного федерального округа (таблица 1) [1].

Таблица 1 – Запасы угля Республики Саха (Якутия), млрд. т

Регион, субъект РФ	Категория запасов		
	А+В+С <sub>1</sub>	С <sub>2</sub>	А+В+С <sub>1</sub> +С <sub>2</sub>
ДФО, всего	20,3	96,3	116,6
Республика Саха (Якутия)	9,8	4,6	14,4
% от запасов по ДФО	48,3	4,8	12,4

На территории Республики Саха (Якутии) располагаются четыре угленосных бассейна: Южно-Якутский, Ленский, Зырянский и Тунгусский (восточная часть). Кроме того, на Северо-востоке республики имеются месторождения углей, не входящие в какие-либо крупные бассейны (рисунок 1). От суммарного запаса угля 45,6% представлены бурыми углями, а 54,4 % –

каменными, при этом значительная часть запасов каменного угля (77,5%) является коксующимися (таблица 2) [1].



Рисунок 1 – Угольные бассейны и месторождения Республики Саха (Якутия)

Таблица 2 – Запасы угля Якутии по видам, млн т

Показатель, уголь	Категория запасов		
	A+B+C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	A+B+C <sub>1</sub> +C <sub>2</sub>
Запасы, всего	9759,8	4626,2	14 386,0
в том числе:			
Бурый	4453,2	1551,6	6005,2
Каменный, всего	5306,7	3074,6	8381,3
Из него коксующийся	4112,6	2614,0	6726,6
Из него особо ценные марки	4088,8	2607,4	6696,2

В Южно-Якутском и Зырянском бассейнах распространены только каменные угли. В Ленском бассейне преобладающая часть месторождений содержит пласты бурых углей (Кангаласское, Кировское, Кемпендяйское), и только месторождения, расположенные в Приверхоянском краевом прогибе, содержат каменные угли (Сангарское, Джебарики-Хая, Харбалахское). Наименее метаморфизованные угли (марки Б1) встречены на месторождениях, геологически обособленных от крупных бассейнов (Куларское, Уяндинское) [1].

Сводным отчетным балансом запасов угля Республики Саха (Якутия) по состоянию на 01.01.2016 г. учитывается 48 месторождений угля, из которых в настоящее время разрабатываются 11 [6]. Угледобывающие предприятия республики по критериям транспортной доступности и основным рынкам сбыта условно разделяют на две группы: северную и южную [7].

Работа угледобывающих предприятий юга республики в основном ориентирована на поставку угля за пределы республики, в том числе и на экспорт.

В отличие от южной группы, группа северных угледобывающих предприятий работает на внутренний рынок. Динамика добычи угля северной группы угледобывающих предприятий в период 2015-2019 гг. представлена в таблице 3 [8].

В таблице 3 выделяются показатели добычи угледобывающего предприятия АО ХК Якутуголь» «Угольный разрез «Джебарики-Хая», объемы добычи угля которого значительно выше, чем уровни добычи остальных предприятий. Это обусловлено тем, что данное предприятие снабжает твердым топливом помимо близлежащих районов, также Арктические регионы Якутии. Реализация объемов добываемых углей из остальных месторождений, особенно из бурогоугольных, носит локальный характер, и, главным образом, направлена на обеспечение местного населения коммунально-бытовым топливом.

Низкий спрос на бурые угли обусловлен их качеством. Бурые угли характеризуются высокой влажностью, низкой устойчивостью при хранении, склонны к выветриванию и самовозгоранию.

Таблица 3 – Динамика добычи угля северными угледобывающими предприятиями в 2015-2019 гг

Предприятие	Вид угля	2015	2016	2017	2018	2019
Филиал АО ХК «Якутуголь» «Разрез «Кангаласский» (Кангаласское м/р)	Б	145,0	170,3	159,8	167,1	176,6
Филиал АО ХК «Якутуголь» Угольный разрез «Джебарики-Хая» (Джебарики-Хайское м/р)	К	542,0	398,0	157,0	420,0	321,4
АО «Зырянский угольный разрез» (Надеждинское м/р)	К	124,0	151,0	148,0	282,0	27,8
ОАО «Телен» (Харбалахское м/р)	К	129,0	134,0	162,0	192,0	33,9
АО «Кировский угольный разрез» (Кировское м/р)	Б	23,0	25,1	23,2	25,0	225,7
ООО «Сунтарцеолит» (Кемпендяйское м/р)	Б	25,0	26,0	25,0	44,0	196,5
ООО «Сангарский угольный разрез» (Белогорское м/р)	Б	-	-	-	24,0	59,3
Добыто угля, всего, тыс. тонн		988,0	904,4	675,0	1 154,0	1 041,2
в том числе	каменный	795,0	683,0	467,0	894,0	383,1
	бурый	193,0	221,4	208,0	260,1	658,1

Одной из ключевых проблем в угольной промышленности Якутии на протяжении долгих лет остается снижение количественных и качественных потерь во время перевозки угля до потребителей [9; 10]. Отдельно стоит выделить проблему доставки угля в Арктические районы Якутии.

Как было отмечено выше, уголь в Арктические районы доставляется из каменноугольного месторождения Джебарики-Хая, который расположен на северо-востоке Якутии на берегу р. Алдан, из месторождения Надеждинское (АО «Зырянский угольный разрез»), которое также находится в непосредственной близости от русла реки, а именно от р. Колыма (рисунок 2). Если же АО «Зырянский угольный разрез» обеспечивает потребителей, находящихся около бассейнов рек Колыма и Индигирка, то «Угольный разрез «Джебарики-Хая» обеспечивает углем районы, которые расположены в низовьях р. Лена и бассейна р. Яна. При этом сроки поставок угля от месторождения Джебарики-Хая, начиная от его добычи до доставки топлива до конечного пункта, составляют от 6 до 30 месяцев, во время которых уголь проходит через несколько перевалочных

пунктов и накопительных промежуточных складов [9]. Проблема осложняется еще тем, что уголь реализуется в рядовом виде, без какой-либо сортировки. В результате чего происходит не только существенное снижение качественных и количественных характеристик угля, но и значительное удорожание конечной стоимости закупаемого угля за счет дополнительных транспортных расходов.

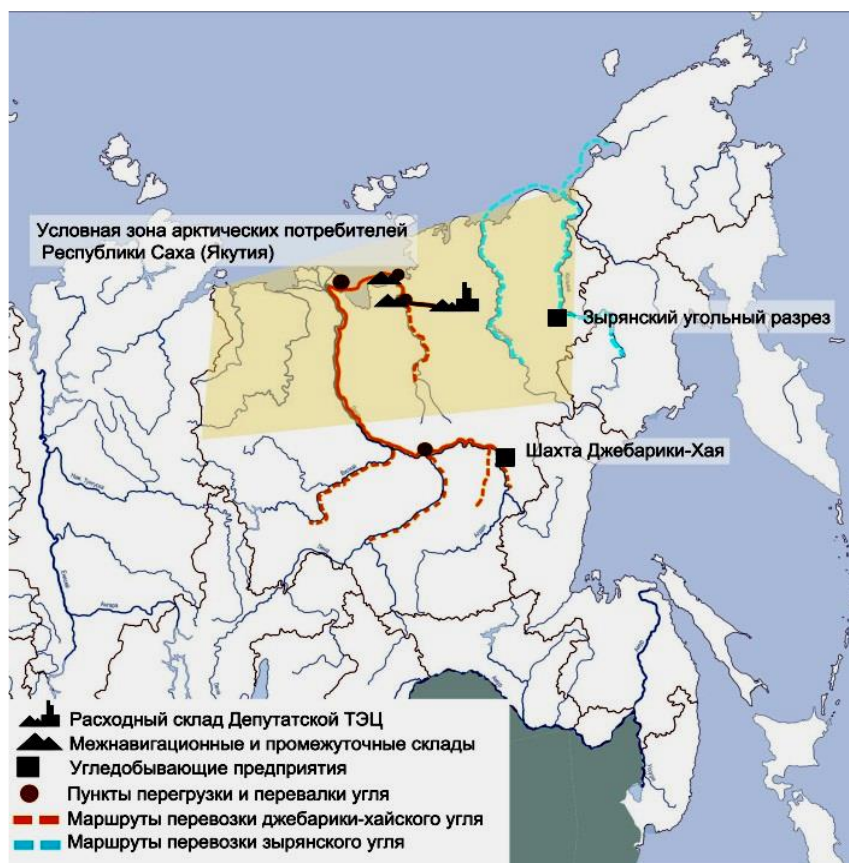


Рисунок 2 – Маршруты доставки джебарики-хайского и зырянского углей водным транспортом [9]

Стоит отметить, что в настоящее время, во всех отопительных котлах, эксплуатируемых на территории Якутии, используется слоевой вид сжигания топлива. В свою очередь, эффективность данного вида сжигания зависит не только от показателей влажности и зольности топлива, но и от его гранулометрического состава. Было отмечено, что при сжигании рядового угля с повышенным содержанием мелкой фракции, КПД котлов падает до 30-40%, так как мелкофракционный уголь проваливается через колосниковую решетку в зольное отделение и не участвует в процессе горения [11]. Также необходимо

отметить, что использование рядового угля при слоевом сжигании, из-за его неравномерного гранулометрического состава, не позволяет применять котлы с автоматической подачей сырья, и требует сложной механической ручной работы. Данную проблему можно решить вводом этапа сортировки угля по крупности на угледобывающих месторождениях, а оставшийся мелкофракционный уголь перерабатывать в брикетированное топливо.

Проведенный анализ показал, что на топливно-энергетическую структуру Якутии основное влияние оказывают суровые климатические условия, низкая плотность населения и неразвитая транспортно-логистическая структура, что в итоге сильно сказывается на качестве и конечную стоимость твердого топлива. Несмотря на достаточное количество разведанных запасов каменного угля, существует необходимость расширения сбыта, имеющего ограниченный за счет низкого качества спрос, бурого угля.

## **1.2 Характеристика Кангаласского буроугольного месторождения**

Кангаласское буроугольное месторождение Ленского угольного бассейна по своим разведанным запасам, показателям качества углей, а также благодаря удобному расположению вблизи г. Якутска, является одним из перспективных угольных месторождений Республики Саха (Якутия) [12]. Суммарные запасы месторождения по категориям А+В+С оцениваются в более 17 млн. т. Кангаласское месторождение было открыто в 1736 г. немецким естествоиспытателем, путешественником Иоганном Гмелиным. Первые разработки на месторождении начались в 1898 г [13].

Согласно [12; 14] бурые угли Кангаласского месторождения в соответствии с ГОСТ 25543-2013 относятся к марке ЗБ и могут быть использованы для пылевидного и слоевого сжигания, для производства синтетического жидкого топлива, для полукоксования, а также при производстве различных строительных материалов. Исследование углей методом деструктивной гидрогенизации

позволило оценить выход жидких и газообразных продуктов из данных углей: выход жидких продуктов составило 78,7-87,5%, газов – 6,7-13,8% [15].

Кроме того, показано, что бурые угли Кангаласского месторождения можно рассматривать как сырьё для получения гуминовых веществ и углеродных сорбентов [16–18]. Выход свободных гуминовых кислот из данных углей составляет 17,9-27,4%. Однако, путем использования специальных методик, разработанных сотрудниками Института горного дела Севера СО РАН, их выход можно увеличить в 2-3 раза [19; 20].

Исследований по определению содержания макро- и микроэлементов в бурых углях Кангаласского месторождения и в отходах их сжигания, которые затрагивают экологические аспекты угольной промышленности, и необходимы для оценки экологического воздействия на окружающую среду, практически не проводились. Тем не менее, предварительные исследования, проведенные в 1980-х и 1990-х годах, показали, что товарные угли Кангаласского месторождения потенциально рудоносны по таким элементам, как стронций, ниобий, рений и висмут [21].

Несмотря на достаточно большое количество работ, посвященных различным технологиям использования бурых углей Кангаласского месторождения, особенности их петрографического и минерального состава, а также характера термохимических превращений в различных условиях практически не отражены в литературе. В свою очередь, отсутствие таких данных не позволяет оценивать возможные направления использования углей, ценность и безопасность образующихся при их переработке отходов.

В настоящее время на месторождении открытым способом разрабатывают два пласта («Верхний» и «Нижний»). Средняя мощность пласта «Нижний» составляет 5,2 м, а пласта «Верхний» – 11,1 м. Кровля и почва пластов состоят, в основном, из песчано-глинистых образований. Мощность породных прослоек незначительна (0,1-0,2 м). Добываемый уголь используется для обеспечения коммунальных и бытовых нужд населения центральных районов Якутии.



Добываемые угли не устойчивы при хранении и склонны к самовозгоранию [22; 23].

Одним из направлений повышения качества и устойчивости к хранению таких углей является их брикетирование. В свое время исследования по брикетированию бурых углей Кангаласского месторождения проводились сотрудниками Института обогащения твердого топлива, Института горного дела Севера СО РАН, Института проблем нефти и газа СО РАН и Нерюнгринского филиала Якутского государственного университета [24; 25]. По результатам исследований было сделано заключение, что бурые угли Кангаласского месторождения могут брикетироваться только с добавлением связующих веществ. В качестве связующего предлагалось использовать смесь нефтебитумов (70%) и сульфидно-дрожжевой бражки (30%), которые должны были завозиться издалека. Из-за высокой стоимости нефтебитумов и больших экономических затрат на доставку связующего сырья, а также по экологическим соображениям, были предложены альтернативные варианты брикетирования бурых углей Кангаласского месторождения [26–28]. С экономической и экологической точек зрения наиболее перспективными выглядят технологии брикетирования бурого угля Кангаласского месторождения с применением добавок, повышающих прочность брикета, такими как торф и древесные отходы.

### **1.3 История развития брикетирования угля**

Угольная промышленность – одна из отраслей современного топливно-энергетического комплекса, существует уже не одно столетие. За все время существования она проходила различные этапы развития. Изменялись условия труда, структура себестоимости, рентабельности добычи и использования угля. Промышленный переворот конца XVIII – начала XIX в. послужил стимулом к увеличению добычи минерального сырья как основы энергии в промышленном производстве развитых стран. Расширилась сфера использования угля. Уголь стали использовать в качестве топлива для паровых котлов водного и

железнодорожного транспорта, а в 1880 г. уголь был впервые использован для выработки электроэнергии. За это время мировое потребление угля достигало порядка 2 миллиардов тонн в год. С развитием угольной промышленности, стали уделять большое внимание качеству добываемого угля, появились основные операции обогащения: дробление, сортировка, измельчение. В результате чего стали образовываться большие отложения отсеянных мелкофракционных углей. При этом возникла проблема утилизации угольных отсеков. В угледобывающих странах Европы, где цены на уголь стали резко повышаться, началось развитие окускования угольной мелочи.

Окускование — это превращение мелкозернистых полезных ископаемых за счет механических и (или) термических воздействий с применением специальных добавок или без них в кусковой продукт с определенной формой и размером [29]. В настоящее время, различают 3 вида окускования полезных ископаемых: брикетирование, пеллетирование и гранулирование. Пеллеты и топливные гранулы имеют цилиндрическую и округлую формы и небольшие размеры: их длина составляет 5-30 мм, а диаметр 6-8 мм. В свою очередь, брикеты больше по размеру, и обычно имеют цилиндрическую и прямоугольную форму с длиной 150-350 мм [30].

Разница в габаритах топливных продуктов сказывается на выборе технологии их сжигания. Для эффективной эксплуатации топливных пеллет и гранул обычные твердотопливные котлы не подходят. Поэтому для их сжигания требуются специальные пеллетные котлы, которые имеют определенные конструкционные особенности, и должны быть оборудованы горелками факельного или ретортного типов [31; 32]. В то время как брикеты более универсальны и могут быть использованы в обычных котлах и бытовых печах без их замены и модернизации.

Первые попытки брикетирования начались преимущественно в Европе в начале 19 века. В Бельгии, Франции, Великобритании каменноугольную мелочь брикетировали с добавлением связующих, в то время как в Германии

брикетировали торф, бурый уголь без добавления связующих. В России развитие брикетирования угля началось с исследований Вишнякова А.П. в 1830-х годах, который разработал метод брикетирования из отходов древесного и каменного угля с использованием связующих веществ. Полученный продукт носил название «карболеин» [33]. Таким образом, примерно в одинаковый период времени зародились две разные технологии брикетирования угольной мелочи: брикетирование с добавлением связующих веществ и без применения связующих.

## **1.4 Брикетирование углей без применения связующих веществ**

### **1.4.1 Теоретические представления о механизме брикетирования углей без связующих веществ**

Весомый вклад в развитие теоретических представлений о брикетировании углей внесли работы Крохина В.Н. [34; 35], Хотунцева Л.Л. [36], Лурье Л.А. [37], Наумовича В.М. [38], Елишевича А.Т. [29], Ремесникова И.Д. [33], Святец Б.М. [39]. Среди зарубежных авторов можно отметить работы Франка [40], Кегеля [41], Рампфа [42], Вольфгана Питсча [43].

В настоящее время существует несколько гипотез о механизме упрочнения угольных брикетов: битумная, гуминово-кислотная, капиллярная, коллоидная, молекулярная.

Битумная теория предполагает, что образование угольного брикета происходит за счет связывающей способности собственных битумных веществ. Битумы — это твердые или вязкие органические вещества, которые при высоких температурах способны размягчаться и проявлять свойства жидкости, а при охлаждении обратно переходят в твердое состояние [44]. Благодаря данному свойству битумы могут эффективно выполнять функцию связующего вещества.

Несостоятельность данной теории показал ряд проведенных экспериментов. Опровержение битумной теории было доказано тем, что экстрагирование битумов из угля не только не снижало прочностные показатели брикета, но в ряде случаев даже их повышало [45]. Авторы работы объяснили, что увеличение прочности

брикетов в результате извлечения битумов из угля происходит по причине роста пористости и повышения пластичности угля. Другой эксперимент показал [38], что во время прессования угольных частиц без нагрева, температура внутри смеси повышается лишь на несколько градусов, не достигая до нужной для размягчения битумов температуры. Процесс плавления битумов имеет место быть лишь только на поверхности брикета, которая трется об металлическую стенку, о чем свидетельствует образование блестящей поверхности на брикете. Безусловно, содержание в углях битумных веществ оказывает влияние на его брикетируемость, но объяснить механизм брикетирования углей, опираясь лишь на связующее действие битумных веществ, содержащихся в угле, не представляется возможным.

Гуминово-кислотная теория подобно битумной теории объясняет брикетируемость углей содержанием в них свободных гуминовых кислот. Предпосылкой появления данной теории послужила наблюдаемая закономерность: с увеличением степени углефикации от торфа и бурого угля к антрациту способность углей брикетироваться без связующих веществ снижалась. А свободные гуминовые кислоты, как известно, больше всего содержатся в торфе и в буром угле, и их содержание в процессе углефикации также уменьшается [46].

Гуминовые кислоты – сложная смесь высокомолекулярных органических соединений ароматической природы с большим количеством кислородсодержащих функциональных групп. Кроме того, гуминовые вещества обогащены стабильными свободными радикалами. Совокупность функциональных групп и свободных радикалов гуминовых веществ обуславливает не только кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства, но также указывает на их высокую физико-химическую активность и способность образовывать различные межмолекулярные связи [19].

Таким образом, данная теория объясняет, что процесс связывания угольных частиц происходит за счет высокой физико-химической активности свободных гуминовых веществ.

Однако, как и в случае с битумной теорией, ряд проведенных экспериментов показал несостоятельность данной теории. Эксперименты в основном были проведены с торфами, которые наиболее богаты гуминовыми веществами. Были рассмотрены различные варианты влияния гуминовых кислот на прочностные показатели брикетов: его удаление из сырья, наоборот добавление в сырье гуминовых веществ в чистом виде. В итоге были получены неоднозначные результаты: в некоторых случаях увеличение гуминовых веществ способствовало упрочнению брикетов, а в других – наоборот прочность падала [33].

Кроме того, существенным недостатком битумной и гуминово-кислотной теорий является то, что роль воды в них отводится на второй план. Влияние содержания воды в углях на процесс их брикетирования в данных теориях не раскрыта. Хотя всегда неотъемлемым условием для получения прочных брикетов из углей было наличие оптимального содержания воды в прессуемом сырье. Доведение содержания влаги до его оптимального значения являлся важнейшим условием получения прочного окучкованного продукта [38].

Роль содержания воды на процесс брикетирования углей раскрывает капиллярная теория. Согласно данной теории, связывание частиц происходит за счет действия сил поверхностного натяжения, которое возникает как в порах самого угля, так и во вторичных порах, которые образуются в результате уплотнения угольных частиц. Это теория довольно хорошо объясняет необходимость доведения влаги в углях до оптимального содержания. В пересушенном состоянии воды в углях не хватает для того, чтобы полностью заполнить все капилляры, что в итоге приводит к уменьшению капиллярных сил. И наоборот, при избытке воды излишняя влага препятствует образованию более плотной упаковки угольных частиц [38].

По современным представлениям влага в углях находится в различных состояниях. Различают влагу адсорбционно-связанную, капиллярную и гидратную [47]. Адсорбционно-связанная вода образует тонкую пленку на

внутренней и внешней поверхностях угля. Наиболее прочную связь образует мономолекулярный слой воды, сила которого с увеличением толщины слоя постепенно ослабевает. Адсорбционный слой воды в углях образуется за счет сил молекулярного взаимодействия, и поэтому ее свойства отличаются от свойств обычной воды. Она находится в «квазитвердом» состоянии, и ей характерны такие свойства, как пониженная упругость пара, повышенная плотность, низкая температура замерзания, неспособность растворять электролиты. С увеличением количества слоев сила молекулярного взаимодействия ослабевает, и такая вода считается уже свободной или капиллярной. А что касается гидратной воды, то она химически связана с минеральной частью угля, и находится в виде кристаллогидратов. Она обычным высушиванием не удаляется, и может быть выделена только при разложении минеральной части. По этим соображениям, данный вид влаги не включают для характеристики влажности угля.

Таким образом, исходя из того, что в углях вода находится в различных состояниях, нельзя однозначно утверждать то, что капиллярная вода играет основную роль в формировании прочного брикета. Так как адсорбционная вода находится в «квазитвердом» состоянии, она не может быть вытеснена при обычном уплотнении угольных частиц. Иными словами, она не участвует в заполнении вторичных капилляров. В свою очередь, отсутствие четких границ между адсорбционно-связанной, капиллярной и свободной влаги препятствует точному количественному определению их содержания. Данный факт не позволяет четко определить их влияние на процесс связывания угольных частиц.

Коллоидная теория дополняет гуминово-кислотную и капиллярную теории, и рассматривает угольные частицы в виде коллоидных гелей. Эта теория объясняет процесс упрочнения и уплотнения угольных частиц при прессовании проявлением в точках контакта сил межмолекулярного взаимодействия, которое происходит под влиянием гуминовых веществ, выступающих в качестве активных дипольных центров. Понятие о молекулярных силах широко применяется во многих областях науки для объяснения явлений и процессов, которые протекают

в природе и при производстве различных видов материалов (строительных, керамических, полимерных, композитных и др.).

Межмолекулярное взаимодействие – нехимическое взаимодействие, которое не приводит к образованию новых валентных связей, а возникает между молекулами низкомолекулярных соединений или макромолекул полимеров за счет электростатических сил притяжения и отталкивания (диполь-дипольное, индукционное, дисперсионное) или за счет образования слабых водородных связей [38; 48]. Для высокомолекулярных соединений межмолекулярное взаимодействие играет особую роль, так как из-за наличия большого числа структурных звеньев суммарный эффект энергии межмолекулярного взаимодействия оказывается очень высоким, превышающим энергию отдельных ковалентных связей. Это приводит к образованию различных типов надмолекулярных организаций, что придает высокомолекулярным соединениям отличительные структурные, физико-химические свойства.

Сила межмолекулярного взаимодействия величина аддитивная и зависит от всех возникающих видов взаимодействия. Эту величину также называют энергией когезии или энергией адгезии. Мы говорим о когезионном взаимодействии, когда взаимодействие возникает в объеме однокомпонентного вещества, между его молекулами, а о адгезионном – когда взаимодействие происходит в поликомпонентной системе на границе раздела их фаз.

Однако, для проявления межмолекулярного взаимодействия, обеспечивающего прочную связь между угольными частицами, необходим тесный контакт и большая удельная поверхность соприкосновения. Таким образом, согласно коллоидной теории, давление прессования и дисперсность угля оказывают наибольшее влияние на прочность получаемого брикета [49].

В данной теории воде также отводится второстепенная функция. Адсорбционная пленка воды в основном действует как источник смазки между угольными частицами, уменьшая трение между ними во время прессования. Однако, при избыточном содержании, вода негативно влияет на прочность

брикета, так как она препятствует сближению угольных частиц на расстояние, необходимое для проявления молекулярных сил сцепления, но в данном случае, образование брикета возможно под действием поверхностного натяжения при участии капиллярной влаги.

Основным недостатком данной теории, как и всех рассмотренных теорий, является то, что они не полностью раскрывают влияние физико-химических свойств углей таких, как твердость, хрупкость, пластичность и т.д. Брикетирование угля – это сложный физико-химический и физико-механический процесс, и объяснить механизм связывания угольных частиц опираясь только на особенности вещественного состава угля или на силу поверхностного натяжения, возникающую за счет капиллярной воды, довольно сложно.

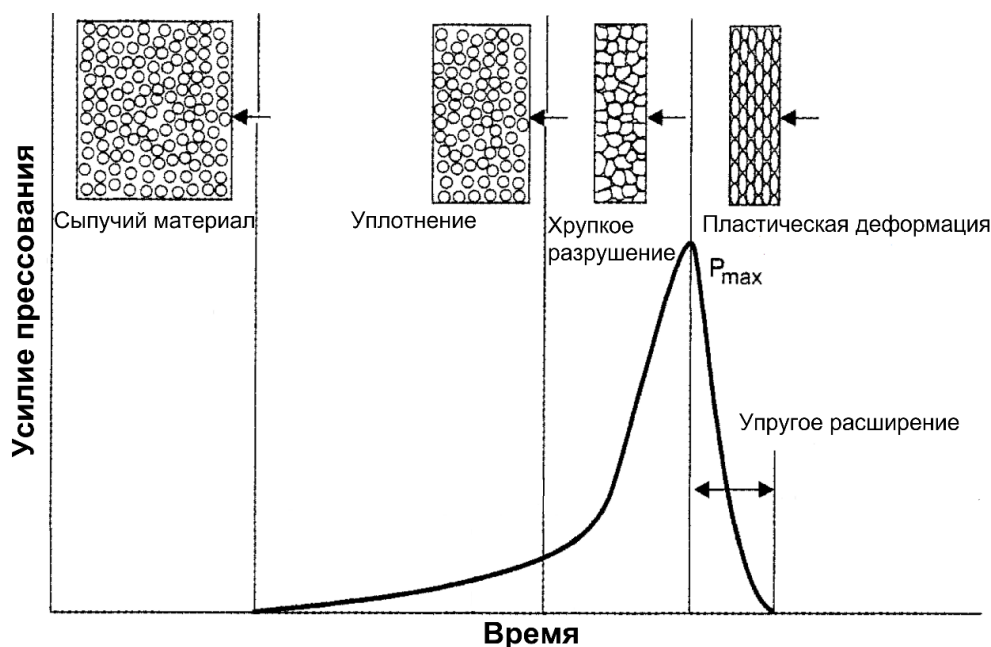


Рисунок 3 – Схематическое представление механизма окучковывания сыпучих веществ [43]

Более комплексный подход в теоретическом объяснении процесса брикетирования угля показан в работе Ремесникова Д.И. [33]. Автор в своей работе объясняет механизм брикетирования угля исходя из оценки пластических и упругих видов деформаций, возникающих во время формирования структуры угольного брикета (рисунок 3). Представленная на рисунке 3 схема является



универсальной, и широко применяется для объяснения механизма получения различных окускованных продуктов таких, как кормовые гранулы, лекарственные таблетки, топливные брикеты и пеллеты и т.д.

Согласно данной схеме, образование брикета происходит под действием необратимых и обратимых видов деформаций, таких как хрупкое разрушение, пластическая деформация и упругое расширение. Хрупкое разрушение возникает во время раздавливания и истирания угля при относительном их перемещении, что приводит к более тесному контакту и плотной упаковке угольных частиц. При дальнейшем повышении давления прессования начинают протекать пластические деформации, в результате которых угольные частицы еще сильно уплотняются, что способствует возникновению между ними межмолекулярных взаимодействий. В свою очередь, ослабление структуры брикета вызывает упругое расширение, которое протекает после снятия давления прессования. В итоге, соотношение обратимых и необратимых видов деформаций формирует конечную прочность полученного брикета [33].

Такая формулировка механизма окусковывания углей позволяет оценивать брикетируемость угля по тем показателям, которые отражают его пластические и упругие свойства. В качестве таких показателей могут выступить физико-химические и физико-механические свойства, петрографический состав, а также характеристики угля, определяющие его степень метаморфизма. Стадия метаморфизма угля является важным критерием, определяющий брикетируемость угля, так как многочисленные эксперименты показывают, что только молодые землистые угли, угли ранней стадии метаморфизма, легко брикетируемы без использования дополнительных связующих веществ. Это связано с тем, что в процессе углефикации происходит упорядочивание и уплотнение структуры угля, что, в частности, сопровождается повышением твердости, снижением хрупкости и пластичности углей, что, в свою очередь, приводит к снижению их способности к брикетированию без связующих веществ.

В настоящее время, существует ГОСТ 28663-90 «Угли бурые (угли низкого ранга). Кодификация» устанавливающий кодовую систему показателей качества, отражающих генетические особенности и основные технологические параметры бурых углей. Согласно указанному стандарту, угли, характеризующиеся максимальной влагоемкостью не менее 40%, суммой гелифицированных мацералов не более 59%, суммой инертинитовых мацералов не более 19% и зольностью на сухое состояние не более 19,9%, могут брикетироваться без связующих веществ.

Таким образом, литературный обзор теоретических представлений о брикетировании углей без связующих веществ показал, что брикетируемость углей зависит от многих факторов таких, как стадия метаморфизма, петрографический состав, физико-химические и физико-механические свойства.

#### **1.4.2 Исследования и разработки в области брикетирования углей без связующих веществ**

В России, в период развития брикетного производства, угли по их способности к брикетированию условно делили на 4 группы (таблица 4) [50; 51].

По результатам исследований в первую группу были внесены бурые угли следующих месторождений: Юрковского, Байдаковского, Семеновского, Ахаликского, Чихезского, Нылгинского, Ново-Дмитровского, Бабаевского, Тюльганского, Ворошиловского, Масловского, Матвеевского и др. Угли указанных месторождений относятся к мягким землистым бурым углям. Также, отмечено [51], что данные угли характеризуются высоким содержанием мацералов группы семивитринита. Полученные брикеты обладают высокими прочностными свойствами и отличаются хорошей водостойкостью.

Ко второй группе преимущественно относят угли марки 2Б, которые содержат в своем петрографическом составе небольшие включения фюзинита. Например, это угли месторождений Райчихинское, Шурабское, Ирша-Бородинское, Назаровское, Итатское, Харанорское, Нелидовское и т.д. Для

брикетирования данных углей, в отличие от молодых бурых углей, рекомендуется использовать класс крупности 0-3 мм, и применять более высокие давления прессования (1200-1500 кг/см<sup>2</sup>). Но стоит отметить, что даже при таких условиях брикеты получаются с меньшей прочностью при истирании, чем брикеты из молодых бурых углей.

Таблица 4 – Оптимальные технологические условия брикетирования углей различных марок без связующих веществ, а также характеристики получаемых брикетов

Группы		1 группа	2 группа	3 группа	4 группа
Способность к брикетированию		Хорошая	Средняя	Трудная	Очень трудная
Марка угля		1Б	2Б	2Б, 3Б	3Б, Д
Технологические условия брикетирования	Крупность, мм	0-6	0-3	0-1,5	0-0,5
	Влажность угля, %	10-18	10-18	7-15	2-8
	Температура нагрева, °С	60-100	60-100	60-100	≥120
	Давление прессования, кг/см <sup>2</sup>	1000	1200-1500	1500-2000	2400
Характеристики брикетов	Прочность при сжатии, кг/см <sup>2</sup>	100-300	80-160	100-200	80-130
	Прочность при истирании, %	92-96	80-90	70-90	78-86
	Прочность при сбрасывании, число падений	8-10	4-10	2-10	2-5
	Водостойкость	Устойчивы	Не устойчивы	Не устойчивы	Не устойчивы

К углям труднобрикетируемым относят старые бурые угли или угли, характеризующиеся повышенным содержанием фюзинита. Туда входят угли следующих месторождений: Азейское, Кангаласское, Эгинсайское, Кушмурунское, Ленгерское и т.д. Для получения брикетов с удовлетворительной прочностью из углей третьей группы необходимы еще более жесткие требования к крупности (0-1,5 мм), содержанию влаги (7-15%) и давлению прессования (1500-2000 кг/см<sup>2</sup>).

В четвертую группу включают менее пластичные старые бурые угли переходные к каменным и каменные угли. Их технологический режим брикетирования без применения связующих веществ очень сложный и энергоемкий. Требуется очень тонкое измельчение (0-0,5 мм), сушки до содержания влаги 2-8%, повышенного температурного нагрева и очень высокого давления прессования (до 2400 кг/см<sup>2</sup>). Но даже такие жесткие технологические условия не позволяют обеспечить получение брикета с хорошими прочностными характеристиками. Брикет получается с достаточно низкими показателями прочности при истирании и при сбрасывании. Поэтому угли третьей и четвертой группы рекомендуется брикетировать с использованием связующих веществ.

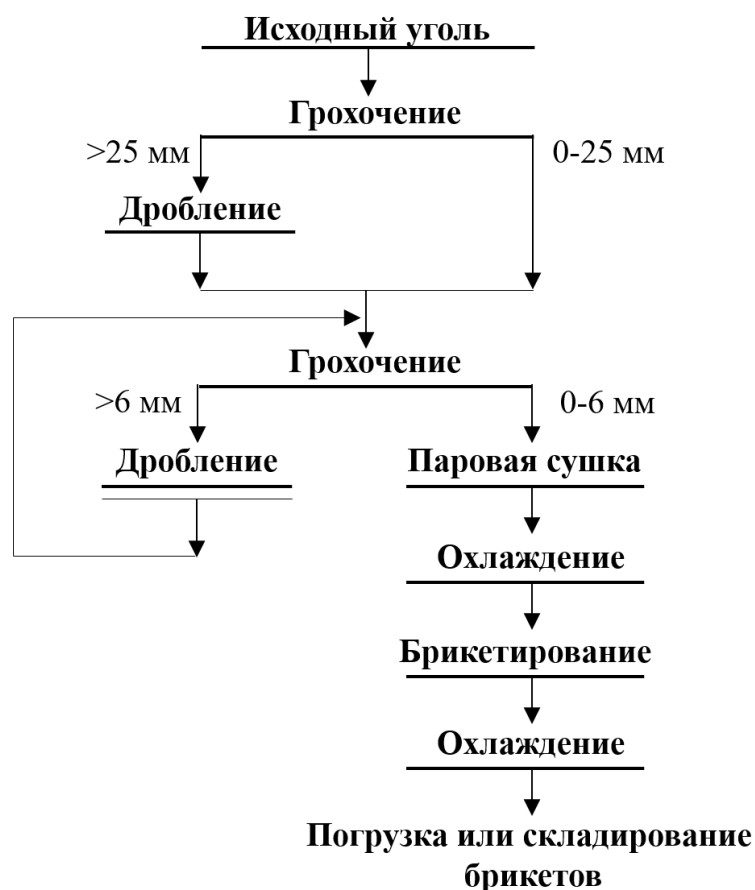


Рисунок 4 – Технологическая схема производства буроугольных брикетов без применения связующих веществ [52]

На рисунке 4 представлена технологическая схема производства топливных брикетов из молодых бурых углей. Подготовка бурого угля к его брикетированию

состоит из этапов дробления до фракции 0-6 мм и сушки до влажности угля 10-18%. При сушке угля в основном применяются паровые или газовые трубчатые сушилки. Основное их отличие состоит в том, что в паровых сушилках в качестве теплоносителя используется перегретый пар, а в газовых – топочные газы [53].

Далее подготовленный уголь охлаждается до необходимой температуры и брикетируется на штемпельных прессах. Образование брикета на штемпельных прессах происходит за счет периодического возвратно-поступательного движения штемпеля. Уголь при движении штемпеля уплотняется и продвигается по формовочному каналу. Штемпельные прессы могут развивать давление прессования в пределах 1000-1400 кг/см<sup>2</sup>.

При брикетировании углей марок 2Б и 3Б или для производства брикетов для коксования и полукоксования используют кольцевые прессы, которые могут обеспечивать давление прессования до 2000 кг/см<sup>2</sup> [52; 53]. Процесс прессования на кольцевых прессах протекает путем непрерывной прокатки угля между каналом прессового кольца и прессующим диском. При вращении кольца сырье продвигается вместе с ним и втягивается под диск, где и происходит прессование угля.

Альтернативным способом получения окускованных продуктов из труднобрикетируемых углей без применения связующих веществ является их термобрикетирувание. В данном случае используется связующая способность собственных смолистых жидких продуктов, выделяющихся при высокотемпературном пиролизе угля. Поэтому термобрикетируванию могут подвергаться спекающиеся угли. Преимущество термобрикетирувания заключается в том, что при этом применяются более низкие давления прессования. Кроме того, в результате брикеты получаются термо- и влагостойкими, малодымными или даже бездымными. К недостаткам следует отнести необходимость обеспечения высокого температурного нагрева углей, узкий температурный диапазон пластического состояния углей, особенно для слабоспекающихся и неспекающихся углей, а также высокую вероятность

растрескивания брикета под влиянием выделяющихся летучих соединений при высокотемпературном нагреве. Для устранения образования трещин во время термобрикетирования углей необходимо установить оптимальный температурный режим прессования, а также рекомендуется проводить выемку брикетов из пресс-формы после их полного охлаждения.

Например [54], для термобрикетирования плотных бурых углей Алмалыкского и Кызыл-Кийского месторождений Киргизии оптимальными условиями являются давление прессования 60-80 МПа; крупность частиц 0-1,5 мм; температурный нагрев в интервале 360-380 °С. По результатам исследований термобрикетирования углей Киргизии выявлена прямая зависимость прочности брикетов от содержания в углях мацералов группы витринита и выхода смолы полукоксования. Наиболее прочные брикеты получены из углей Алмалыкского месторождения, которые характеризуется выходом смолы полукоксования 10,6%, с содержанием мацералов группы витринита 73%. А из углей Сулюктинского месторождения, которые характеризуются выходом смолы полукоксования 5,4%, содержанием мацералов группы витринита 31%, брикеты не получились.

По результатам исследования термобрикетирования бурого угля Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна также было выявлено, что на прочность получаемых термобрикетов значительное влияние оказывает петрографический состав угля. Авторы исследования установили, что наилучшей термобрикетируемостью обладают матовые и полуматовые макролитотипы бурых углей Березовского месторождения, а из блестящих и фюзеновых углей брикеты получают с низкой механической прочностью [55].

Также следует отметить исследования, в которых изучены способы повышения брикетируемости бурых углей. В работах [56; 57] бурые угли Канско-Ачинского бассейна были подвергнуты биопереработке в аэробных условиях в присутствии различных штаммов микроорганизмов. В итоге из биопереработанных бурых углей получились более прочные брикеты, чем из исходных бурых углей. Авторы исследования указывают, что повышение

способности к брикетированию у биопереработанных бурых углей произошло из-за химических и структурных изменений в органической массе угля, увеличения числа полярных кислородсодержащих групп.

Известен способ повышения брикетирующей способности плотных зрелых бурых углей путем электрохимического воздействия [19]. Основной идеей данного способа является то, что в результате электрохимического воздействия на бурый уголь в щелочной среде образуются полярные соединения – гуматы. Авторы отмечают, что гуматы образуются как продукт катодного восстановления органических веществ бурого угля атомарным водородом. Электрохимический метод переработки бурого угля изначально был разработан для получения из бурых углей гуматов. Однако, ввиду положительного влияния содержания гуматов и гуминовых кислот на брикетируемость бурого угля, данный метод также может быть использован с целью повышения способности к брикетированию плотных зрелых бурых углей.

### **1.5 Брикетирование углей с применением связующих веществ**

Технология брикетирования с применением связующих веществ является одним из самых распространенных способов окусковывания плотных зрелых бурых углей, каменных углей и антрацитов. В данном случае образование брикета происходит за счет клеящей способности связующих веществ. Существуют различные виды связующих веществ. К основным требованиям, предъявляемым к связующим веществам, относят [29]:

1. Высокая адгезия к угольным частицам;
2. Способность обеспечивать угольному брикету хорошую водостойкость;
3. Быть термостойким;
4. Иметь низкую зольность;
5. Иметь низкое содержание летучих веществ;
6. Не содержать в своем составе опасных токсичных соединений.

Особой популярностью обладают связующие органического происхождения, такие как каменноугольный пек, битум, гудрон, лигносульфонаты, крахмал и т.д., которые наиболее полно отвечают перечисленным требованиям. Угольные брикеты, полученные с применением органических связующих веществ нефтяного происхождения, обладают высокой механической прочностью, высокой теплотворной способностью, хорошей водостойкостью. Кроме того, существенным преимуществом технологии брикетирования углей совместно с связующими веществами является то, что производство брикетов происходит при низких давлениях прессования (до 50 МПа) с использованием экструдерных или вальцовых прессов.

В данном литературном обзоре более подробно рассмотрен механизм связывания угольных частиц с помощью органических связующих веществ.

#### **1.5.1. Теоретические представления о механизме брикетирования углей с применением органических связующих веществ**

Огромную роль при формировании теоретических представлений о механизме брикетирования углей с применением органических связующих веществ сыграли работы Хотунцева Л.Л. [36], Елишевича А.Т. [29], Дерягина Б.В. [58], Ребиндера П.А. [59] и т.д.

В основе механизма брикетирования угля со связующими веществами лежит явление смачивания. Эффективное смачивание угольных частиц связующим веществом является неотъемлемым условием образования сильного адгезионного взаимодействия на границе контакта уголь-связующее вещество. Эффективность смачивания можно косвенно определить путем оценки поверхностного натяжения и краевого угла смачивания.



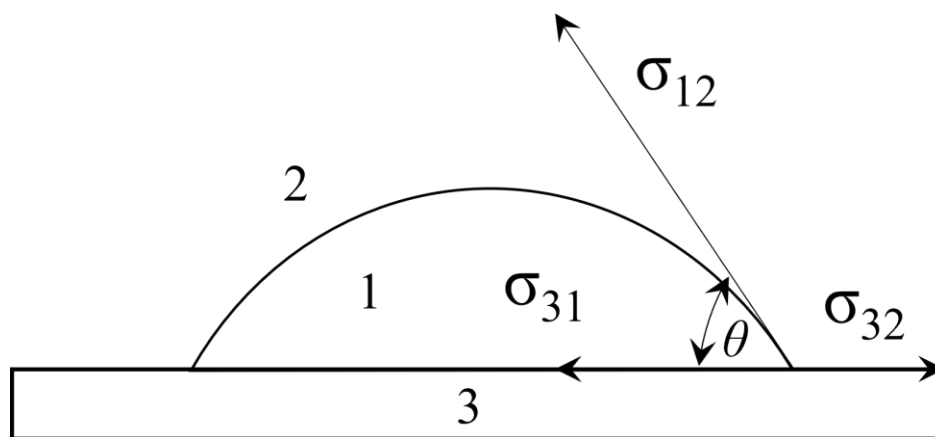


Рисунок 5 – Условия равновесия системы жидкость (1) – газ (2) – твердое (3) при смачивании [29]

Связующее вещество, растекаясь по поверхности твердого тела, образует с ней краевой угол смачивания  $\theta$  (Рисунок 5). При этом также возникает равновесная система газ-жидкость-твердое тело, которая имеет три поверхности раздела. На границе раздела этих фаз возникают поверхностные натяжения ( $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{31}$ ,  $\sigma_{32}$ ). Краевой угол смачивания  $\theta$ , и поверхностные натяжения  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{31}$ ,  $\sigma_{32}$  связываются следующим уравнением:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{32} - \sigma_{31}}{\sigma_{12}} + \frac{f}{\sigma_{12}} \quad (1.1)$$

где,  $f$  – коэффициент, введенный академиком П.А. Ребиндером, для учета силы трения о шероховатую поверхность твердого тела.

Уравнение показывает, что при достижении равновесия угол  $\theta$  зависит только от молекулярной природы поверхности раздела и не зависит от размеров капли адгезива.

Если  $\theta=0^\circ$ , то смачивание полное, если  $\theta>90^\circ$ , то смачивание очень трудное, при  $\theta=180^\circ$  смачивание отсутствует. Например, краевой угол смачивания нефтесвязующих в зависимости от их вязкости и влажности угля колеблется от 0 до  $45^\circ$  [29]. Вязкость связующего легко можно снизить путем разогрева. Также необходимо соблюдать оптимальное содержание влажности угля, так как в присутствии воды величина смачивания нефтесвязующего снижается.

Сила взаимодействия на границе раздела адгезив-твердое тело определяется возникающими адсорбционными связями. Эти связи образуются в результате химических или физических взаимодействий между связующим веществом и компонентами угля. Таким образом, характер и величина адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз зависит от химических и физических свойств связующего вещества и угля, а также от их природной совместимости. Шероховатая поверхность твердого тела, наличие в нем различных пор и трещин за счет увеличения удельной поверхности контакта положительно влияет на адгезию связующего. Кроме того, связующее, заполняя поры и трещины, может заклинивать в них. В таком случае, говорят о механической адгезии. Если рассматривать химическую природу, то соединения, близкие по своей полярности, обладают хорошей химической совместимостью.

Важное значение также имеют технологические условия брикетирования такие, как температура, давление, влажность и крупность угля. Как было отмечено выше, температура прежде всего оказывает влияние на вязкость связующего вещества, а влажность угля на эффективность смачивания угольных частиц связующим веществом. Давление прессования способствует уплотнению и распределению связующего вещества между угольными частицами. Обычно, при брикетировании угля с органическими связующими применяются достаточно низкие давления прессования (25-30 МПа). От гранулометрического состава угля, главным образом, зависит расход связующего вещества при брикетировании. Чем мельче уголь, тем больше связующего вещества необходимо для эффективного связывания угольных частиц, так как со снижением крупности частиц увеличивается их удельная поверхность.

### **1.5.2 Исследования и разработки в области брикетирования углей с применением связующих веществ**

Связующие вещества по их природе разделяют на 3 группы: неорганические, органические и комбинированные связующие [60].

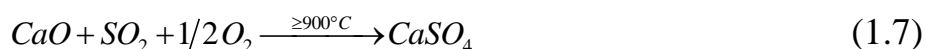
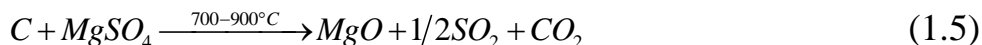
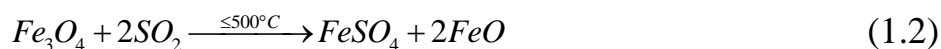
Таблица 5 – Преимущества и недостатки неорганических связующих

Вид связующего	Преимущества	Недостатки
Известняк, глина, бентонит, цемент, щелочные силикаты, гипс т.д.	Хорошая термоустойчивость; Доступность, низкая стоимость; Не токсичность; Способность удерживать серу.	Высокая зольность; Низкая теплотворная способность; Низкая водоустойчивость;

Неорганические связующие прежде всего отличаются доступностью и дешевизной. Например [60], известняк и гипс известны как наиболее ранние связующие вещества, использовавшиеся для получения бытового окускованного топлива из углей. Технология их получения была примитивной, и заключалась в смешении влажного известняка или гипса (25-30%) с углем, полученная смесь затвердевала в естественных условиях в специальной форме, образуя кусковое топливо. Среди неорганических связующих более высокой клеящей способностью обладает бентонит, поэтому при его использовании для брикетирования угля требуется гораздо меньшее содержание (6-8%) [60–62]. Однако, неорганические связующие не получили широкого использования из-за повышения зольности угля и снижения его теплотворной способности. Данные виды связующих веществ эффективно применяются при брикетировании рудного сырья [29].

В настоящее время, неорганические соединения перспективно использовать в виде активных наполнителей. Исследования выявили [63], что оксиды металлов ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  и т.д.), а также их соли ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{BaCO}_3$  и т.д.) во время горения угля, оказывая каталитическое действие, могут способствовать снижению температуры начала термохимической деструкции, повышению скорости реакции, и тем самым, более полному разложению

органической массы угля [64–67]. Кроме того, установлено, что оксиды металлов, вступая в реакцию с  $SO_2$ ,  $NO_x$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , могут оказывать влияние на выход парниковых газов [68–70]. При этом могут протекать следующие виды реакций:



Стоит отметить, что образование сульфатов металлов происходит преимущественно при невысоких температурах, при дальнейшем повышении температуры могут протекать обратные реакции, термическое разложение сульфатов. При температурах выше  $900^\circ C$  сульфаты могут образовываться при взаимодействии оксида кальция и оксида серы в присутствии кислорода.

Поэтому неорганические соединения, особенно гашеная или негашеная известь, могут быть использованы в виде активных наполнителей при брикетировании углей, особенно высокосернистых углей с целью снижения выбросов оксидов серы.

Таблица 6 – Преимущества и недостатки связующих органической природы

Вид связующего	Преимущества	Недостатки
Каменноугольный пек, битумы, гудрон, смолы, полукоксования, лигносульфонаты, меласса, крахмал и т.д.	Обеспечивают высокую механическую прочность, высокую теплоту сгорания и хорошую водостойкость; Низкая зольность;	Низкая термическая устойчивость; Высокая стоимость; Высокий выход летучих веществ.

Органические связующие, обладая высокой смачивающей способностью по отношению к углям, обеспечивают эффективное склеивание угольных частиц. Основные преимущества и недостатки органических связующих перечислены в таблице 6. Угольные брикеты, полученные с использованием органических связующих, характеризуются высокими прочностными свойствами, хорошей водостойкостью, высокой теплотой сгорания. Среди недостатков стоит выделить высокую стоимость, высокий выход летучих веществ, а также низкую термическую стойкость не спечённых брикетов.

Одним из первых органических связующих использовавшийся при брикетировании углей является каменноугольный пек [29]. Каменноугольный пек является продуктом перегонки каменноугольной смолы, и представляет собой смесь высококонденсированных и гетероциклических органических соединений. Его главным недостатком является высокая токсичность. Каменноугольный пек обладает высокой спекаемостью, поэтому полученные брикеты целесообразно термически обрабатывать с целью снижения вредных выбросов и повышения термоустойчивости.

Другим распространенным связующим считается битум. Нашли применение как сланцевые, так и нефтяные битумы. Оптимальное содержание битума при брикетировании угля находится в пределах 7-10%. При этом важным условием является соблюдение температурного режима, при котором происходит размягчение битума и его переход в текучее состояние. Температура размягчения битума зависит от его химического состава. Увеличение содержания смол и асфальтенов приводит к повышению температуры размягчения, а увеличение содержания масел, наоборот, снижает эту температуру. К недостаткам угольных брикетов, полученных с использованием битума, стоит отнести низкую термическую устойчивость из-за плохой спекающей способности битумов, а также высокую стоимость битума.

С целью снижения расхода битумов были разработаны комбинированные составы в виде паст, в которые добавлялись неорганические наполнители

(известняк, глина), а также различные битумные эмульсии [36; 54]. В качестве альтернативы битумам также предлагается использовать гудрон, нефтяные шламы, смолы полукоксования и т.д. [71].

Кроме того, в качестве дешевого связующего вещества могут использоваться отходы бумажного производства – лигносульфонаты. Лигносульфонаты представляют собой смесь, состоящую из сахара, производных лигнина, органических кислот и солей лигносульфоновых кислот. Связующая способность лигносульфонатов обусловлена наличием в своем составе поверхностно-активных веществ. Лигносульфонаты хорошо растворимы в воде, поэтому они не обеспечивают брикетам хорошей водостойкости. Другим значимым их недостатком является высокое содержание серы. Частично данные проблемы можно решить добавлением в брикетную смесь небольшого количества каустического магнезита, гашеной извести, гидрата глинозема и глины.

Существуют разработки применения крахмала для брикетирования углей. Однако, из-за высокой стоимости крахмала, использовать его в чистом виде не целесообразно. Поэтому в работах [72–75] рассмотрены в качестве альтернативы различные сельскохозяйственные отходы, имеющие в своем составе высокое содержание крахмала. Это могут быть отруби кукурузные, пшеничные, рисовые и т.д. Для повышения клеящей способности и снижения температуры клейстеризации крахмала в смесь можно добавлять щелочь.

Другим известным связующим растительного происхождения является меласса – побочный продукт сахарного производства, представляющую собой жидкость темно-бурого цвета. Её обычно применяют как связующую и пищевую добавку при производстве кормовых гранул [76; 77]. Однако, в работах [78–82] показано, что мелассу также можно использовать при брикетировании углей.

В последнее время, также активно ведутся исследования [83–87] в области утилизации термопластичных полимерных отходов в виде связующих добавок для получения топливных брикетов. При этом брикеты получаются водостойкими, с высокими прочностными и теплотворными свойствами. В данном случае

основным возникающим вопросом является насколько безопасно их сжигать, количество выделяющихся опасных летучих веществ. Однако, авторы исследований утверждают [88; 89], что при совместном сжигании биомассы и полимерных отходов (содержание полимерного отхода до 10%) количество опасных выходящих газов таких, как соединения бензофуранов, бифенилов, диоксинов и различных полициклических ароматических углеводородов, находится на низком уровне, и не представляет серьезной экологической угрозы окружающей среде.

Отдельно стоит выделить комбинированные технологии получения окускованного топлива, где сырьем выступают смесевые композиции, состоящие из угля, торфа или биомассы. Основная идея данных технологий заключается в окусковании труднобрикетируемых углей совместно с более пластичными компонентами, такими как торф или биомасса, без добавления дополнительных связующих веществ [28; 82; 90]. Механизм брикетирования по данной технологии подобен механизму брикетирования молодых бурых углей, где упрочнение структуры брикета происходит за счет необратимых пластических деформаций. Добавки в виде торфа или биомассы дают синергетический эффект и увеличивают пластичность брикетной смеси, тем самым повышая прочность брикета. Считается, что при брикетировании растительного сырья, особенно древесных отходов, основную роль при связывании разобщенных частиц играют термопластичные компоненты растительного сырья, такие как лигнин [91; 92].

С экономической и экологической точек зрения более привлекательными выглядят технологии брикетирования углей совместно с растительными отходами, такими как сельскохозяйственные и лесопромышленные отходы, что позволяет не только утилизировать вторичные ресурсы, но и получить высококачественное твердое топливо бытового назначения. Данная технология перспективна, в том числе и в условиях Республики Саха (Якутия), имеющей достаточный запас отходов от переработки древесины, утилизация которой в настоящее время

практически отсутствует. Древесные отходы могут выполнять функцию добавки, повышающей пластичность брикетной смеси.

Таким образом, на основе проведенного литературного анализа для достижения поставленной цели сформулированы основные задачи исследования:

1. Исследовать состав и свойств бурых углей «Верхнего» и «Нижнего» пластов Кангаласского месторождения, в том числе особенности их петрографического и минерального состава, а также термохимических превращений в инертной и окислительной атмосфере.

2. Для научного обоснования выбора оптимального температурного режима брикетирования бурого угля совместно с древесным сырьем исследовать вязкоупругие свойства древесины сосны.

3. Установить зависимости прочностных характеристик образцов композитных брикетов от технологических режимов изготовления: температура и давление прессования, влажность брикетной смеси, содержание древесного сырья.

4. Разработать технологию брикетирования бурого угля Кангаласского месторождения с использованием в качестве наполнителя древесного сырья.

5. Исследовать технические свойства композитных брикетов, их климатическую стойкость, а также особенностей термохимической деструкции в инертной среде.

### **Выводы:**

1. Установлено, что на топливно-энергетическую структуру Якутии основное влияние оказывают суровые климатические условия, низкая плотность населения и неразвитая транспортно-логистическая структура, что сказывается на качестве и конечную стоимость твердого топлива. Несмотря на достаточное количество разведанных запасов каменного угля, существует необходимость расширения сбыта, имеющего ограниченный за счет низкого качества спрос, бурого угля.



2. Несмотря на достаточно большое количество работ, посвященных различным технологиям использования бурых углей Кангаласского месторождения, особенности их петрографического и минерального состава, а также характера термохимических превращений в различных условиях практически не отражены в литературе. В свою очередь, отсутствие таких данных не позволяет оценивать возможные направления использования углей, ценность и безопасность образующихся при их переработке отходов.

3. Рассмотрены теоретические вопросы брикетирования углей, показавшие, что их брикетируемость зависит от степени метаморфизма и особенностей петрографического состава. Наиболее легко брикетируемы молодые бурые угли, характеризующиеся способностью подвергаться значительным необратимым пластичным деформациям во время приложения нагрузки. В то время как, труднобрикетируемые бурые, каменные угли и антрациты брикетируют с применением специальных связующих веществ, чаще – органического нефтяного происхождения.

4. Показано, что с экономической и экологической точек зрения более привлекательными выглядят технологии брикетирования углей совместно с растительными отходами. Данная технология, позволяющая не только утилизировать вторичные ресурсы, но и получить высококачественное твердое топливо бытового назначения, перспективна, в том числе, и в условиях Республики Саха (Якутия), имеющей достаточный запас отходов от переработки древесины, утилизация которой в настоящее время практически отсутствует.

## **ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ**

### **2.1 Отбор и подготовка проб**

Отбор представительных проб бурого угля Нижнего и Верхнего пластов Кангаласского месторождения Республики Саха (Якутия) для проведения соответствующих испытаний был произведен согласно ГОСТ Р 59248-2020 «Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний» из загруженных углем автомашин. Взятые пробы измельчались до крупности менее 2,5 мм, и для усреднения тщательно перемешивались, после чего отбирались представительные пробы для лабораторных исследований. Отдельно отобранные лабораторные пробы были разделены на равные части: часть угля использовалась для определения содержания общей влаги, другая часть – для подготовки аналитической пробы (крупность угля менее 200 мкм). Оставшийся уголь был герметично упакован и промаркирован и в дальнейшем использован для изготовления экспериментальных образцов топливных брикетов.

Древесные опилки сосны были приобретены на крупнейшем лесопромышленном предприятии Республики Саха (Якутия) ООО ЛПК «Алмас». Компания «Алмас» занимается заготовкой и реализацией пиломатериалов из хвойных пород древесины (лиственница, сосна). Её лесосырьевая база сосредоточена в Ленском районе Республики Саха (Якутия). В настоящее время в компании действуют два структурных подразделения: Якутский лесопильный завод и Витимский леспромхоз.

Считается, что для брикетирования древесных опилок оптимальный размер частиц должен составлять не более 2 мм [93]. При прессовании кусков большего размера брикеты получаются недостаточно прочными. Также стоит отметить, что в данной работе древесные опилки выступают в качестве наполнителя при брикетировании бурого угля, поэтому эффективность наполнения и равномерность распределения древесных частиц в объеме угольного брикета

будут иметь наибольший эффект при использовании частиц меньшего размера. Поэтому полученные древесные опилки были просеяны через сита с размером ячеек 1,25 мм.

Из просеянной массы были отобраны представительные пробы для определения содержания общей влаги. Весь оставшийся объем фракционированного древесного сырья был герметично запакован в полиэтиленовый пакет для сохранения исходной влаги и промаркирован.

## **2.2 Методы исследований состава и свойств бурых углей**

### *Определение содержания массовой доли влаги*

Общее содержание влаги ( $W^r$ , %) определяли по ускоренному методу на влагомере Sartorius MA150 согласно ГОСТ 8.649-2015 «Государственная система обеспечения единства измерений. Угли бурые, каменные и антрацит. Инфракрасный термogravиметрический метод определения общей влаги». Расчёт массовой доли влаги на данном приборе происходит автоматически по убыли массы навески угля в результате его быстрого нагрева в кювете при температуре 130°C.

### *Определение содержания массовой доли влаги в аналитической пробе*

Показатель содержания влаги в аналитической пробе ( $W^a$ , %) необходим для пересчета результатов анализа на различные состояния угля, а также для корректировки результатов определения выхода летучих веществ и содержания водорода. Из-за гигроскопичности бурого угля определение массовой доли влаги в аналитической пробе следует выполнять параллельно с проведением других анализов угля. Определение данного показателя проводили по ГОСТ «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе».

Сначала, аналитическую пробу доводят до воздушно-сухого состояния. Для этого пробу раскладывают тонким слоем и оставляют на воздухе при комнатной температуре до установления равновесия между влажностью пробы и влажностью окружающей атмосферы. Далее из доведенного до воздушно-сухого состояния

аналитической пробы отбирают в предварительно взвешенный бюкс с крышкой навеску угля массой  $1,0 \pm 0,1$  г и взвешивают. Взвешенный бюкс помещают в нагретый до  $105-110^\circ\text{C}$  сушильный шкаф и оставляют на 60 мин. Во время высушивания бюкс должен стоять открытым. После окончания сушки бюкс закрывают крышкой внутри сушильного шкафа, вынимают и охлаждают 3-5 мин на воздухе на металлической поверхности, а затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают. После чего в течение 30 мин проводят контрольные высушивания пробы. Контрольные сушки повторяют до тех пор, пока потеря массы не будет превышать 0,001 г.

Массовую долю влаги в аналитической пробе вычисляют по формуле:

$$W^a = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad (2.1)$$

где,  $m_1$  – потеря массы навески угля при сушке, г;

$m$  – масса навески угля, г.

#### *Определение зольности*

Зольность – важный показатель качества угля, который зависит от содержания и состава минеральной массы угля, а также условий его сжигания. Определение зольности бурых углей проводили по ГОСТ Р 55661-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение зольности». Для проведения анализа из аналитической пробы в воздушно-сухом состоянии отбирают в предварительно взвешенный тигель навеску угля массой  $1,0 \pm 0,1$  г, и помещают его в холодную муфельную печь. Температуру в печи постепенно поднимают до  $815 \pm 10^\circ\text{C}$ , и прокаливают пробу в течение 60 мин. После прокаливания тигель вынимают из муфельной печи, охлаждают сначала в течение 10 минут на воздухе, а затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают. После чего проводят контрольное прокаливание в течение 15 мин в муфельной печи, нагретой до  $815 \pm 10^\circ\text{C}$ . Контрольное прокаливание повторяют до достижения постоянной массы золы. Содержание золы в аналитической пробе угля ( $A^a$ , %) и его пересчет на сухое состояние ( $A^d$ , %) осуществляют по следующим формулам:

$$A^a = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad (2.2)$$

$$A^d = A^a \times \frac{100}{100 - W^a} \quad (2.3)$$

где, где,  $m_1$  – масса зольного остатка после прокаливания навески угля, г;  
 $m$  – масса навески угля, г.

#### *Определение выхода летучих веществ*

Выходом летучих веществ называют количество летучих веществ, которое образуется при термическом разложении угля без доступа воздуха в стандартных условиях. Данный показатель характеризует состав и химическое строение органической массы угля и служит для оценки его термической устойчивости.

Определение выхода летучих веществ проведено согласно ГОСТ Р 55660-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ». Для анализа используется аналитическая проба угля в воздушно-сухом состоянии. Навеску угля массой  $1,00 \pm 0,01$  г отбирают в тигель с известной массой и взвешивают. Далее закрытый тигель устанавливают на подставку и помещают в муфельную печь, нагретую до  $900 \pm 5^\circ\text{C}$ , и выдерживают там 7 мин. После прокаливании тигель, не снимая крышку, охлаждают 5 мин сначала на воздухе, а затем в эксикаторе до комнатной температуры. Охлажденный тигель с нелетучим остатком взвешивают и рассчитывают выход летучих веществ из аналитической пробы угля ( $V^a$ , %) по формуле (2.4). Его пересчет на сухое беззольное состояние ( $V^{daf}$ , %) производят по формуле (2.5).

$$V^a = \frac{m_1}{m} \times 100 - W^a \quad (2.4)$$

$$V^{daf} = V^a \times \frac{100}{100 - (W^a + A^a)} \quad (2.5)$$

где,  $m_1$  – потеря массы навески угля после выделения летучих веществ, г;  
 $m$  – масса навески угля, г.

#### *Определение теплоты сгорания*

Теплота сгорания – важнейший показатель качества углей как энергетического топлива, который показывает количество тепла, выделяемое при полном сгорании единицы массы угля. Теплоту сгорания определяют согласно ГОСТ 147-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания». Измерение проводят сжиганием

аналитической пробы угля в калориметрической бомбе под давлением кислорода при постоянном объеме. В этих условиях углерод сгорает до  $\text{CO}_2$ , водород – до  $\text{H}_2\text{O}$ . При этом образующийся пар в конце опыта конденсируется в жидкость. Сера и азот окисляются до  $\text{SO}_3$  и  $\text{NO}_2$  и растворяются в воде, образуя серную и азотную кислоты. Так как процессы окисления азота и оксида серы, их растворение в воде, а также конденсация пара являются экзотермическими процессами, то фактическая теплота сгорания угля в реальных условиях оказывается ниже, чем величина, определяемая в калориметрической бомбе. Поэтому различают теплоту сгорания по бомбе, высшую и низшую. Теплота сгорания по бомбе ( $Q_{s,v}^a$ , ккал/кг) – экспериментальная величина, получаемая при проведении испытания в калориметрической бомбе. Она используется для расчета высшей теплоты сгорания. В величину высшей теплоты сгорания ( $Q_{s,v}^a$ , ккал/кг) входит теплота конденсации пара, образующегося из влаги топлива и за счет водорода органической массы, но не входит теплота образования и растворения серной и азотной кислот. Её рассчитывают по формуле (2.6). В свою очередь, низшая теплота сгорания ( $Q_{i,v}^a$ , ккал/кг) представляет собой значение высшей теплоты сгорания за вычетом теплоты конденсации пара. Расчет низшей теплоты сгорания производят по формуле (2.7).

$$Q_{s,v}^a = Q_o^a - (\beta \cdot S_t^a + \alpha \cdot Q_o^a) \quad (2.6) \quad Q_{i,v}^a = Q_{s,v}^a - 24,42(W^a + 8,94H^a) \quad (2.7)$$

где,  $\beta$  – коэффициент для расчета теплоты образования серной кислоты из  $\text{SO}_2$  и растворения ее в воде.  $\beta=22,5$  ккал/кг на 1% серы, перешедшей при сгорании в бомбе в серную кислоту;

$\alpha$  – коэффициент для расчета теплоты образования и растворения в воде азотной кислоты. Для бурых углей  $\alpha = 0,0015$ ;

$S_t^a$  – общее содержание серы в аналитической пробе;

$H^a$  – массовая доля водорода в аналитической пробе.

24,42 – теплота парообразования при 25С в расчете на 1% воды, выделившийся при горении угля, кДж/кг;

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

Рассчитанные значения высшей и низшей теплоты сгорания также переводят на сухое беззольное состояние.

#### *Определение содержания серы (S)*

Сера в углях содержится в различных состояниях, она может входить в состав органической и минеральной его части. Сера является вредным компонентом угля. При сжигании угля она выделяется в виде оксида серы, загрязняя окружающую среду, уменьшает теплоту сгорания, а также является нежелательной примесью при коксовании.

Определение массовой доли общей серы в аналитической пробе проводили инструментальным методом с помощью прибора SC-144DR (LECO) согласно ГОСТ 32465-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение серы с использованием ИК-спектроскопии». Суть анализа состоит в высокотемпературном (1350-1450°C) сжигании навески угля в токе кислорода. При этом вся сера переходит в  $\text{SO}_2$ , и определяется на детекторе инфракрасного излучения. Полученный результат пересчитывают на сухое состояние угля.

#### *Определение содержания углерода (C) и водорода (H)*

В настоящей работе выявление содержания углерода и водорода в пробах угля проводили на CHN-анализаторе TruSpec (LECO) по ГОСТ 32979-2014 «Топливо твердое минеральное. Инструментальный метод определения углерода, водорода и азота». Углерод и водород в углях определяют одновременно из одной навески аналитической пробы угля путем его полного сжигания в токе кислорода. Продукты сжигания  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  определяются с помощью инфракрасного детектора. Полученные данные пересчитывают на сухое состояние угля.

#### *Определение содержания фтора (F)*

Определение общего содержания фтора проводили согласно ГОСТ Р 59014-2020 «Угли бурые каменные и антрацит. Определение содержания фтора». Суть испытания заключается в сжигании навески аналитической пробы угля в калориметрической бомбе в среде сжатого кислорода в присутствии раствора

гидроксида натрия, который вводится для поглощения паров соединений фтора. После сжигания пробы угля емкость калориметрической бомбы тщательно промывают водой. Весь раствор собирают в химический стакан. В полученном растворе в присутствии цитратного буферного раствора измеряют потенциал фторид-селективного электрода. Определение содержания фторид-ионов проводят по предварительно построенному градуировочному графику.

#### *Определение содержания мышьяка (As) и селена (Se)*

Общее содержание в углях мышьяка и селена определяли по ГОСТ Р 54242-2020 «Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего мышьяка и селена». Метод основан в спекании навески аналитической пробы угля со смесью Эшка в окислительной атмосфере при температуре 800°C до полного удаления сгораемых веществ. Далее соединения мышьяка и селена извлекают из остатка после спекания раствором соляной кислоты. В настоящей работе определение содержания мышьяка и селена в полученном растворе проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на приборе МГА-1000.

#### *Определение содержания ртути (Hg)*

Определение содержания ртути в аналитической пробе угля проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии на анализаторе ртути РА-915М, оснащенном пиролизической приставкой, согласно ГОСТ Р 59176-2020 «Топливо твердое минеральное. Определение содержания ртути на основе прямого сжигания». Сущность метода заключается в термическом разложении пробы угля, в результате которой происходит атомизация ртути. Измерение атомного поглощения ртути происходит на резонансной длине волны 253,7 нм с коррекцией неселективного поглощения на основе эффекта Зеемана.

#### *Определение содержания макро- и микроэлементов*

Определение содержания макро- и микроэлементов, таких как: В, Ве, Са, Со, Cd, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sr, V и Zn в исследуемых углях проводился инструментальным методом. Для этого навеска аналитической пробы угля



медленно озоляется в муфельной печи при температуре 500°C. Полученная зола с помощью смеси неорганических кислот переводилась в раствор, и анализируется на содержание указанных макро- микроэлементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES).

#### *Петрографический анализ*

Петрографические исследования бурых углей пластов «Верхний» и «Нижний» Кангаласского месторождения проводили на аншлиф-брикетах, заготовка и подготовка к исследованию которых проходил согласно ГОСТ Р 55663-2013 «Методы петрографического анализа углей. Часть 2. Методы подготовки проб углей». При получении аншлиф-брикетов из проб бурого угля в качестве связующего был использован шеллак. Определение петрографического состава и величины произвольного показателя отражения витринита бурых углей проводили с помощью модульного микроскопа BX51 OLYMPUS согласно ГОСТ Р 55662-2013 «Методы петрографического анализа углей. Часть 3. Метод определения мацерального состава» и ГОСТ Р 55659-2013 «Методы петрографического анализа углей. Часть 5. Метод определения показателя отражения витринита с помощью микроскопа».

### **2.3 Термические исследования**

#### *Термические исследования бурых углей*

Исследование особенностей поведения во время сжигания бурых углей Кангаласского месторождения проводилось с помощью термогравиметрического анализа на приборе синхронного термического анализа STA 449C Jupiter (Netzsch) в инертной (аргон) и в окислительной (воздух) средах. Термический анализ проводился в диапазоне температур от 30 до 900 °C в корундовых тиглях при скорости нагрева 20°C/мин. Полученные данные (ТГ-кривые изменения массы образца при нагревании, дифференциальные кривые ДТГ) обработаны с помощью специализированного программного комплекса Proteus (Netzsch).

Обработка результатов термического анализа бурых углей обоих пластов Кангаласского месторождения проведена на основании кинетического моделирования по методике, описанной в работах [94; 95]. В основу методики положено предположение о том, что сложный термохимический процесс разложения углей можно разделить на несколько ограниченных стадий ( $i$ ), характеризующихся каким-либо доминирующим процессом, например, удаление влаги, набор массы (сорбция) и горение. Данные стадии легко диагностируемы с использованием ДТГ кривых. Это позволяет рассматривать выявленные стадии по отдельности. А термохимические процессы, протекающие на этих стадиях, можно представить как реакции первого порядка, с кинетикой потери массы  $M_i$  в виде уравнения:

$$\frac{dM_i}{dt} = -k_i M_i(t) \quad (2.8)$$

$$k_i = A_i e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (2.9) \quad T = T_0(1 + at) \quad (2.10)$$

где  $M_i$  – масса  $i$ -ой фракции угля,  $E_i$  – энергия активации,  $A_i$  – предэкспоненциальный множитель,  $R$  – газовая постоянная,  $k_i$  константа скорости разложения  $i$ -ой фракции,  $T_0$  – начальная температура, а уравнение (2.10) показывает зависимость изменения со временем температуры, которая определяется параметром  $a$ .

Скорость терморазложения  $i$ -ой фракции угля в этом случае может быть представлена в виде:

$$W_i = -\frac{dM_i}{dt} = A_i e^{-\frac{E_i}{RT_0(1+at)}} M_i(t) \quad (2.11)$$

Для максимальной скорости термодеструкции  $i$ -ой фракции угля должно выполняться условие  $\frac{dW_i}{dT} = 0$  при  $T = T_{im}$ , где  $T_{im}$  – температура, при которой достигается максимальная скорость термодеструкции  $i$ -ой фракции угля. С учетом данного условия авторы методики установили связь между энергией активации и предэкспоненциальным множителем с величинами  $M_{im}$ ,  $T_{im}$  и  $W_{im}$ , которые

определяются из экспериментальных ТГ-кривых, и вывели следующие равенства для  $M_i(T)$  и  $W_i(T)$ :

$$M_i(T) = M_{i0} A_i \exp \left[ -\frac{A_i}{a} \left( \frac{T}{T_0} \exp \left( -\frac{E_i}{RT} \right) - \exp \left( -\frac{E_i}{RT_0} \right) - \frac{E_i}{RT_0} \text{Ei} \left( 1, -\frac{E_i}{RT} \right) + \frac{E_i}{RT_0} \text{Ei} \left( 1, -\frac{E_i}{RT_0} \right) \right) \right] \quad (2.12)$$

$$W_i(T) = -M_{i0} A_i \exp \left[ \frac{E_i}{RT} - \frac{A_i}{a} \frac{T}{T_0} \exp \left( -\frac{E_i}{RT} \right) + \frac{A_i}{a} \exp \left( -\frac{E_i}{RT_0} \right) + \frac{A_i}{a} \frac{E_i}{RT_0} \left( \text{Ei} \left( 1, -\frac{E_i}{RT} \right) - \text{Ei} \left( 1, -\frac{E_i}{RT_0} \right) \right) \right] \quad (2.13)$$

где  $\text{Ei}(n, x)$  – интегральная показательная функция, определяемая соотношением [96]:

$$\text{Ei}(n, x) = \int_1^{\infty} \frac{\exp(-xt)}{t^n} dt \quad (2.14)$$

Используя указанные уравнения, можно рассчитать для основных стадий термохимической деструкции углей их энергию активации, значения предэкспоненциального множителя и константы скорости реакции.

#### *Термические исследования древесины сосны и композитных брикетов*

Для исследования и сравнительного анализа термохимической деструкции древесины сосны, бурого угля и композитных брикетов был проведен их термогравиметрический анализ на приборе синхронного термического анализа STA 449C Jupiter (Netzsch) в инертной (аргон) среде. Термический анализ проводился в диапазоне температур от 30 до 900 °С в платино-родиевых тиглях при скорости нагрева 10°С/мин. По результатам исследования были получены ТГ-кривые изменения массы образца при нагревании и их дифференциальные кривые. Из-за сложности и многостадийности процессов термохимической деструкции композитных брикетов расчет их кинетических параметров не был произведен.

## 2.4 Методы исследования вязкоупругих свойств древесины

### *Динамический механический анализ*

Основная идея данной работы заключается в получении окускованного твердого топлива из бурого угля и древесных опилок, где древесные опилки выступают в качестве активного наполнителя, повышая пластичность брикетной смеси. Однако наибольший эффект от наполнения древесной массой происходит при горячем прессовании, так как за пластичность древесины прежде всего отвечают его термопластичные высокомолекулярные составляющие, такие как лигнин и гемицеллюлоза. Одной из отличительных и важнейших характеристик термопластичных полимерных соединений, обуславливающей технологию их переработки, является изменение вязкоупругих свойств при повышении температуры. В диапазоне температур, превышающих температуру стеклования полимера, происходит фазовый переход в область высокоэластичного и вязкотекучего состояний, при этом повышается адгезионная способность полимерного соединения [97]. Поэтому для установления оптимального температурного режима прессования было проведено исследование вязкоупругих свойств древесины методом динамического механического анализа с помощью прибора DMA 242C (Netzsch, Германия).

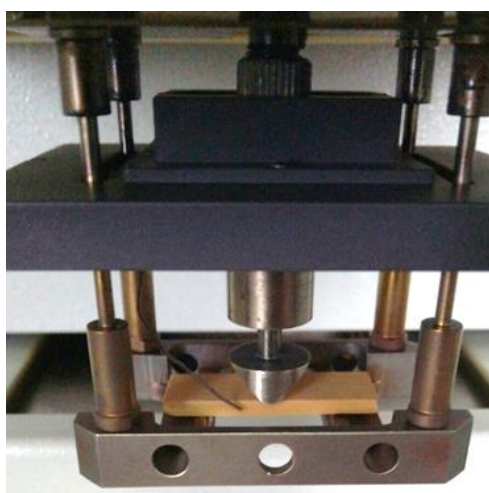


Рисунок 6 – Динамический механический анализ древесной пластины из сосны в режиме трехточечного изгиба

Принцип анализа состоит в воздействии на образец осциллирующей синусоидальной нагрузки и регистрации обратного отклика материала. Полученный сигнал содержит информацию о модуле накопления  $E'$  (упругий модуль), модуле потерь  $E''$  (вязкий модуль), коэффициенте механических потерь  $\tan \delta$  (равен отношению модуля вязкости к модулю упругости):

$$E' = \frac{\sigma^\circ}{\varepsilon^\circ} \cos \delta \quad (2.15)$$

$$E'' = \frac{\sigma^\circ}{\varepsilon^\circ} \sin \delta \quad (2.16)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.17)$$

где  $\sigma^\circ$  и  $\varepsilon^\circ$  – амплитуды напряжения и деформации,  $\delta$  – фаза сдвига между ними. Модуль накопления  $E'$  – характеризует упругость, способность сохранять энергию материала при циклической нагрузке, в то время, как модуль потерь  $E''$  показывает пластичность и способность материала рассеивать энергию в виде тепла. Пластическая деформация отражается в виде потерянной энергии [98].

Испытание проводилось в режиме трехточечного изгиба при постоянной частоте 1 Гц в диапазоне температур от 25°C до 300°C в инертной среде (аргон) (Рисунок 6). Образцы для анализа представляли собой древесные пластинки из сосны (20x10x3мм) Известно, что вода играет роль пластификатора в древесине [99], поэтому в данном исследовании были подвергнуты испытанию «увлажненные» и «сухие» образцы. Для этого часть образцов была помещена в эксикаторы с постоянной влажностью и выдержана там в течение 7 суток. Общий прирост массы образцов составил 10-15%. Часть образцов была высушена до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105°C. По результатам исследования получены температурные зависимости упругого и вязкого модуля «увлажненных» и «сухих» образцов древесины.

#### *Структурные исследования*

Для идентификации структурных изменений, возникающих вследствие изменения вязкоупругих свойств высокомолекулярных компонентов древесины сосны во время горячего прессования, с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7800F проведено исследование поверхности спрессованных древесных образцов, приготовленных при разных температурах

прессования. Образцы были получены при следующих условиях: крупность древесного сырья – менее 1,25мм; влажность сырья – 10%; давление прессования – 50 МПа; температура прессования – 25°C и 100°C. После горячего прессования образцы охлаждались при комнатной температуре и хранились (не менее 1 суток) до полного формирования конечной структуры брикета.

Исследовались как внешняя, так и внутренняя поверхности образцов. Для исследования внутренней поверхности образец был разрезан перпендикулярно направлению приложения давления прессования пополам. Снимки поверхности образцов были получены при увеличениях 150 и 500 раз.

## **2.5 Методы исследований композитных брикетов**

### *Приготовление композитных брикетов*

Для подготовки образцов композитных брикетов был использован бурый уголь «Нижнего» пласта Кангаласского месторождения с крупностью частиц менее 2,5 мм и древесина сосны крупностью менее 1,25 мм. Для установления оптимальных технологических режимов брикетирования были получены зависимости прочности при сжатии брикетов от условий их получения. Варьировались содержание древесного сырья, влажность брикетной смеси, давление прессования, температура прессования. Образцы были изготовлены на гидравлическом прессе в цилиндрических пресс-формах диаметром 2,5 см. Готовые образцы имели размеры 25х25 мм, а также вес  $15 \pm 0,5$  г (рисунок 7).

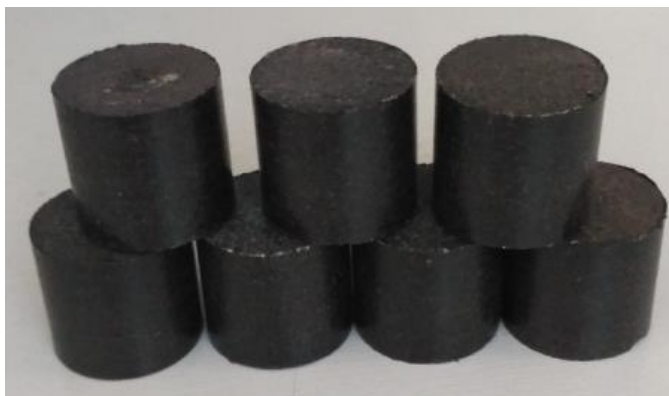


Рисунок 7 – Внешний вид опытных композитных образцов

Технологическая схема изготовления образцов представлена на рисунке 8.



Рисунок 8 – Технологическая схема получения композитных брикетов

#### *Исследование прочностных характеристик композитных брикетов*

Прочность при сжатии образцов ( $\sigma_{сж}$ , МПа) определялась согласно ГОСТ 21289-2018 «Брикеты угольные. Методы определения механической прочности». Данный показатель характеризует максимальное давление, которое способен выдержать брикет без нарушения целостности. Его определяют постепенным сдавливанием брикета на гидравлическом прессе или на универсальной испытательной машине. В настоящей работе была использована универсальная испытательная машина UTS-20. Окончательный результат представляют в виде усредненного значения прочности при сжатии не менее 7 образцов.

Прочность при сбрасывании брикетов определялась по авторской методике, описанной в обзорной статье [100], как более универсальной для исследования образцов с малым весом. Так, для проведения испытаний методом сбрасывания по действующему межгосударственному стандарту ГОСТ 21289-2018 «Брикеты

угольные. Методы определения механической прочности» необходимо не менее 4 кг брикетов, что требует значительных трудо- и энергозатрат для изготовления большого объема образцов. Кроме этого, следует также отметить, что в настоящий момент действующего нормативного документа, регламентирующего прочностные качества окускованного топлива не существует и в данной работе определение прочностных свойств образцов проводилось для установления оптимальных режимов получения топливных брикетов.

Суть испытания брикетов методом сбрасывания по авторской методике заключается в сбрасывании брикета с высоты 1,85 м на металлическую пластину. Сбрасывание производят 4 раза. После четвертого сбрасывания собирают все куски брикета и просеивают через сито с размером ячеек 2,5 мм. Прочность при сбрасывании ( $P_{MC}$ ), в процентах, вычисляют по формуле:

$$P_{MC} = \frac{m}{M} \cdot 100 \quad (2.18)$$

где  $m$  – масса надрешетного продукта с размером частиц более 2,5 мм после испытания;

$M$  – масса брикета, подвергнутого испытанию.

#### *Расчет деформационных характеристик композитных брикетов*

Механизм формирования структуры буроугольного брикета при использовании древесного сырья в качестве активного наполнителя происходит подобно механизму брикетирования молодых бурых углей. Конечная прочность брикета определяется соотношением обратимых (упругое расширение) и необратимых (хрупкое разрушение, пластическая деформация) видов деформаций. На величину обратимых и необратимых видов деформаций помимо физико-химических и физико-механических свойств бурого угля и древесины сосны значительное влияние оказывают технологические условия брикетирования, особенно температура и давление прессования. Поэтому в настоящей работе был оценен характер изменения упругих и пластических деформаций при повышении температуры прессования по изменению значений деформационных



характеристик (коэффициента уплотнения ( $K_1$ ) и коэффициента упругого расширения ( $K_2$ )) исследуемых образцов по методике, описанной в монографии Решетникова И.Д. [33]. Сущность данного метода схематически показана на рисунке 9.

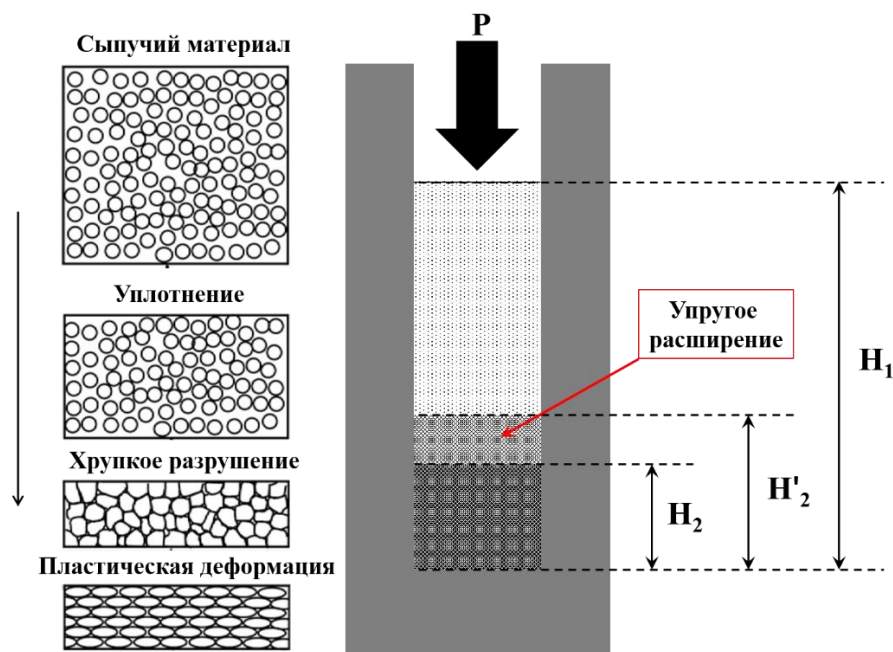


Рисунок 9 – Схематический вид прессования сыпучих материалов

В начале прессования брикетная смесь характеризуется некой первоначальной высотой  $H_1$ , которая зависит от насыпной плотности смеси. В момент максимального давления смесь уплотняется до высоты  $H_2$ , а после снятия давления прессованный материал расширяется до своей конечной высоты  $H'_2$ . Используя эти данные, можно рассчитать величины уплотнения ( $h_1$ ), упругого расширения ( $h_2$ ), коэффициента уплотнения ( $K_1$ ) и коэффициента упругого расширения ( $K_2$ ):

$$h_1 = H_1 - H_2 \quad (2.19)$$

$$h_2 = H'_2 - H_2 \quad (2.20)$$

$$K_1 = \frac{H_1}{H_2} \quad (2.21)$$

$$K_2 = \frac{H'_2}{H_2} \quad (2.22)$$

Данные показатели отражают величину уплотнения, пластических и упругих видов деформации.

### *Климатические испытания композитных брикетов*

С целью определения допустимых сроков хранения композитные брикеты различного состава (содержание древесного сырья – 5 мас. %, 10 мас. % и 15 мас. %), приготовленные при оптимальных технологических условиях (давление прессования 200 МПа, влажность брикетной смеси 10%, температура прессования 100°C) были экспонированы на климатическом полигоне ИПНГ СО РАН (г. Якутск). Часть образцов была защищена от прямого воздействия атмосферных осадков и размещалась под навесом, другая часть размещалась на открытой площадке (рисунок 10). Данные условия имитировали реальные условия хранения топливных брикетов у потребителей продукции.



Рисунок 10 – Образцы брикетов, выставленные на хранение под открытым небом

Экспонирование образцов было начато в июле 2017 г. сроком на 12 месяцев. Во время экспонирования регистрировались изменение массы, прочности при сжатии образцов, а также фиксировались погодные условия. Определение технических характеристик брикетов производилось по следующему графику: спустя 1 месяц, 2 месяца, 3 месяца, 6 месяцев и 12 месяцев.

Так как почти половину срока экспонированные образцы находились при отрицательных температурах, испытания проводились после их полного размораживания. Для этого перед взвешиванием образцы выдерживались при

комнатной температуре в течение 1 часа, а испытание на прочность при сжатии проводилось на следующий день после снятия образцов с экспонирования. Во время теплого периода экспонирования установленные процедуры взвешивания и испытания на прочность при сжатии проводились по той же схеме.

Кроме того, до и после экспонирования была определена теплотворная способность композитных брикетов согласно ГОСТ 147-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания».

## ГЛАВА 3. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 3.1 Состав и свойства бурых углей Кангаласского месторождения

#### *Петрографические характеристики*

Петрографические исследования показали, что бурые угли пластов «Верхний» и «Нижний» Кангаласского месторождения по своему петрографическому составу и стадии метаморфизма между собой достаточно близки. Макроскопически данные угли черного цвета, преимущественно полуматовые и матовые, плотные с линзовидно-полосчатой, штриховатой и однородной структурой. Для них свойственен угловатый, ступенчатый излом, плитчатая отдельность. По генетическому типу относятся к гелитолитовым гумусовым углям. В углях отчетливо выделяются остатки древесины, паренхимных и коровых тканей растений [12].

Таблица 7 – Результаты петрографического анализа Кангаласского месторождения

Пласт	Петрографический состав					$R_{o,r}$ , %
	$Vt$	$Sv$	$I$	$L$	$MM$	
Верхний	91,5	-	2,5	6,0	-	0,36
Нижний	89,0	-	6,0	4,5	0,5	0,37

*Примечание:  $Vt$  – содержание мацералов группы витринита,  $Sv$  – содержание мацералов группы семивитринита,  $I$  – содержание мацералов группы инертинита,  $L$  – содержание мацералов группы липтинита,  $MM$  – содержание минеральных включений,  $R_{o,r}$  - произвольный показатель отражения витринита.*

Петрографический состав бурых углей Кангаласского месторождения представлен в таблице 7. В мацеральном составе преобладает витринит. В

качестве второстепенных компонентов присутствуют мацералы группы инертинита и липтинита. При этом бурые угли «Верхнего» пласта отличаются более высоким содержанием липтинита, чем угли «Нижнего» пласта. В углях низкой степени стадии углефикации липтинит отличается от витринита более высоким содержанием водорода, выходом летучих веществ и смол, а также содержит относительно большое количество алифатических веществ [101]. В ранее проведенных исследованиях [12] было показано, что в бурых углях Кангаласского месторождения липтинит преимущественно представлен резинитом. Резиниты в основном образовались из различных смол и жиров. В химическом отношении резинит относится к группе терпенов, которые имеют эмпирические формулы  $C_{15}H_{24}$  (сесквитерпен),  $C_{33}H_{48}$  (тритерпен). Присутствие в бурых углях резинита может положительно сказаться на процесс брикетирования, так как липоидные вещества могут выполнять как связующую функцию, так и могут выступать в роли смазки, уменьшая трение между частицами в процессе прессования.

#### *Технологические показатели*

Основные технологические показатели бурых углей Кангаласского месторождения представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Характеристики бурых углей Кангаласского месторождения

Пласт	$W^t$ , %	$W^a$ , %	$A^d$ , %	$V^{daf}$ , %	$Q_s^{daf}$ , ккал/кг	$C^d$ , %	$H^d$ , %	$S_t^d$ , %
Верхний	29,0	8,7	14,8	49,0	6807	65,0	4,67	0,24
Нижний	32,7	10,6	12,8	46,1	6729	64,8	4,53	0,33

*Примечание:  $W^t$ , % - общее содержание влаги,  $W^a$ , % - аналитическая влага,  $A^d$ , % - зольность на сухое состояние топлива,  $V^{daf}$ , % - выход летучих веществ (на сухое беззольное состояние топлива),  $Q_s^{daf}$ , ккал/кг – высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние,  $S^d$ , % - содержание серы на сухое состояние топлива,  $C^d$ , % - содержание углерода на сухое состояние,  $H^d$ , % - содержание углерода на сухое состояние*

Исследованные угли характеризуются высоким содержанием общей влаги, сравнительно низкой зольностью, низким содержанием общей серы, высокой теплотой сгорания на сухое беззольное состояние. Уголь пласта «Верхний» отличается меньшим содержанием общей влаги, более высокими значениями выхода летучих веществ и высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние. Содержание водорода и углерода в углях разных пластов практически не различаются.

#### *Содержание макро- и микроэлементов в бурых углях*

Результаты определения в бурых углях Кангаласского месторождения макро- микроэлементов приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Содержание макро- и микроэлементов в пробах бурого угля Кангаласского месторождения (г/т) [102]

Элемент	Верхний пласт	Нижний пласт	Кларк для бурых углей [103]
F	50	45	90±7
Hg	0,030	0,027	0,10±0,01
As	н.п.о. <sup>a</sup>	н.п.о.	7,6±1,3
B	187,7	211,0	56±3
Ba	163,5	278,6	150±20
Be	0,30	0,49	1,2±0,1
Ca	8366,9	13606,7	-
Cd	н.п.о.	н.п.о.	0,24±0,04
Co	3,8	8,3	4,2±0,3
Cr	14,1	11,4	15±1
Fe	5026,4	6237,8	-
Mg	4415,0	1402,0	-
Mn	92,3	136,7	100±6
Ni	6,2	8,0	9,0±0,9
P	11,1	7,1	200±30
Pb	н.п.о.	н.п.о.	6,6±0,4
Se	н.п.о.	н.п.о.	1,0±0,15
Sr	306,2	361,4	120±10
V	16,8	14,2	22±2
Zn	8,0	6,4	18±1

*a – ниже предела обнаружения*

Для сравнения в таблице приведены кларковые значения указанных элементов [103]. Отмечено низкое содержание в углях потенциально опасных элементов, таких как фтор, ртуть, бериллий, а такие элементы как мышьяк, кадмий, свинец и селен в углях обоих пластов Кангаласского месторождения не обнаружены. Содержание технологически вредного вещества – фосфора также значительно ниже, чем его среднемировое кларковое значение.

Стоит отметить высокое содержание кальция, железа, магния и бора. Выбросы бора в атмосферу при углесжигании, а также его выщелачивание из золоотвалов могут создавать некоторые экологические проблемы. Однако, известно [104], что в богатых кальцием золах бурых углей бор становится малоподвижным и не оказывает негативного воздействия на окружающую среду.

Содержание стронция в пробах бурого угля пластов «Верхний» и «Нижний» составило 306,2 г/т и 361,4 г/т, соответственно, что практически втрое превышает среднемировое кларковое значение, но немножко ниже порогового значения, которое необходимо для рассмотрения данных углей как источник рудного сырья [105; 21].

Содержание таких элементов как барий, кобальт, хром, марганец, ванадий, никель находится на уровне кларковых значений. Полученные результаты указывают на отсутствие в углях повышенных концентраций потенциально опасных элементов, которые могут выделяться в окружающую среду при термической переработке и сжигании топлива и приводить к ее загрязнению [104].

### *Результаты термических исследований*

Результаты термогравиметрического анализа углей в инертной и окислительной средах представлены на рисунке 11. Обработка результатов термогравиметрического анализа бурых углей двух пластов Кангаласского месторождения позволила выявить у них 2 стадии термического разложения (фракция 0 – стадия удаления влаги с одновременным термическим разложением, и фракция 2 – стадия интенсивного термического разложения).

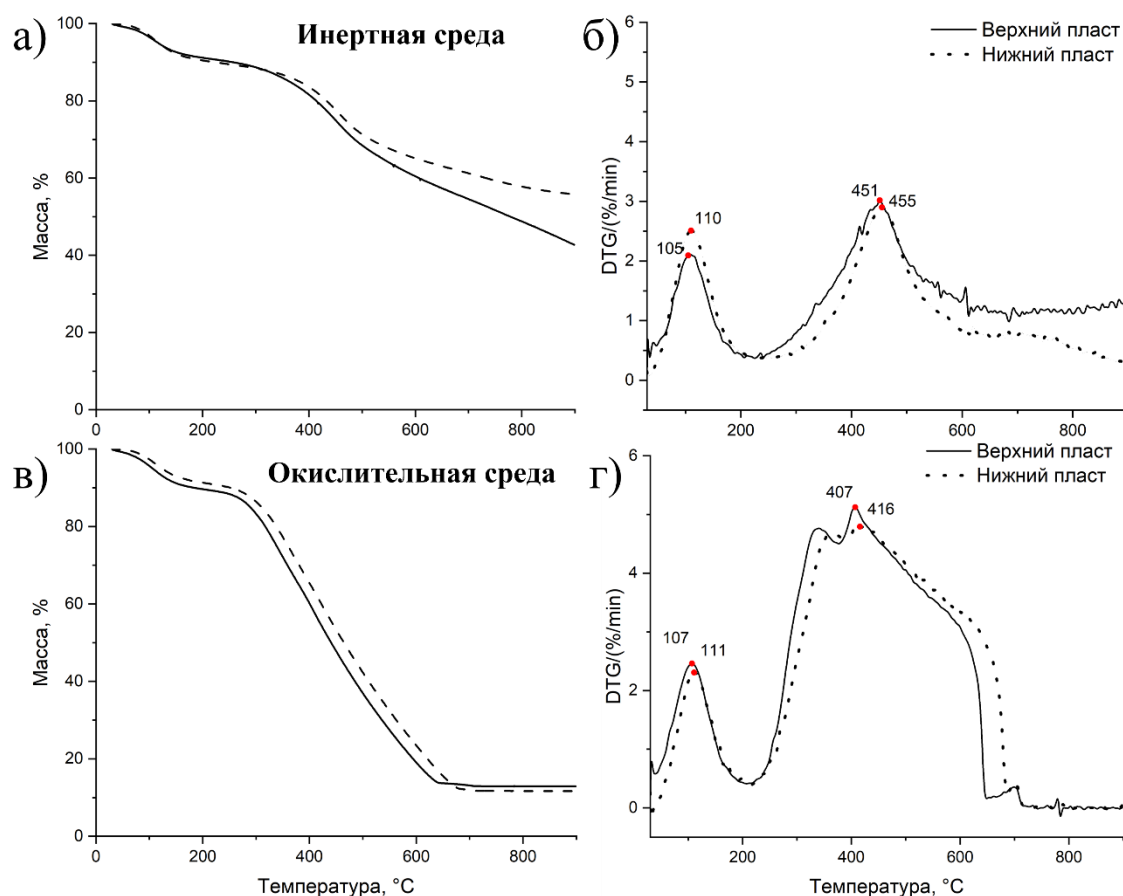


Рисунок 11 – Зависимости потери массы (а, в), и скорости изменения массы (б, г) образцов бурых углей Кангаласского месторождения от температуры нагрева в инертной и окислительной средах [102]

Стоит отметить, что на полученных ТГ-кривых не проявляется стадия, на котором происходят процессы адсорбции и хемосорбции кислорода углем (фракция 1) [95]. Из-за высокой реакционной способности вещества бурого угля, адсорбированные молекулы кислорода, быстро вступая в реакцию, делают практически незаметным приращение массы за счет адсорбата. Эта стадия больше характерна для каменных углей и антрацитов, обладающих более высокой термической стойкостью [95; 106].

Исследования показали, что характер термической деструкции бурых углей разных пластов Кангаласского месторождения в целом близок, особенно в окислительной среде. Однако, отмечено, что уголь «Нижнего» пласта проявляет большую термическую стойкость в инертной среде, что проявляется в смещении



интервала интенсивной деструкции в область более высоких температур. При этом количество разложившегося вещества ( $M_2$ ) в интервале интенсивной деструкции для угля «Нижнего» пласта на 10% ниже, чем для угля «Верхнего» пласта, а сам процесс интенсивной деструкции характеризуется более высокой энергией активации (таблица 10). Полученные результаты хорошо коррелируются с значениями выхода летучих веществ - угли пласта «Нижний» имеют более низкое значение, чем угли пласта «Верхний». Данный показатель также характеризует термическую устойчивость угля: чем выше выход летучих веществ, тем ниже устойчивость угля к нагреванию.

Таблица 10 – Кинетические показатели деструкции углей в инертной среде

Пласт	Т интервал, °С	$M_i$ , %	$k_i$ , 1/мин	$A_i$ , 1/мин	$E_i$ , кДж/ моль
Фракция 0					
Верхний	30-225	8,41	13,3	245,0	33,84
Нижний	30-255	10,52	12,1	78,0	30,68
Фракция 2					
Верхний	225-656	35,06	16,5	2,7	41,98
Нижний	255-630	25,53	23,5	81,2	59,59

*Примечание:  $M_i$  - масса разложившегося вещества,  $k_i$  – константа скорости реакции,  $A_i$  - предэкспоненциальный множитель,  $E_i$  – энергия активации,  $i$  - номер фракции.*

Разная термоустойчивость углей в инертной среде возможно обусловлена различием в их петрографическом составе. В углях пласта «Нижний» отмечено более высокое содержание мацералов группы инертинита на фоне меньшего содержания липтинита. Мацералы групп витринита, инертинита и липтинита по своему составу и свойствам существенно отличаются. Так, мацералы группы инертинита отличаются высоким содержанием углерода, низким содержанием водорода. В свою очередь, мацералы группы липтинита характеризуются более высоким содержанием водорода. Также известно, что при термической деструкции из липтинита образуется значительно больше летучих продуктов, чем из витринита и, особенно, инертинита [101].

Таблица 11 – Кинетические показатели окислительной деструкции углей

Пласт	Т интервал, °С	М <sub>i</sub> , %	к <sub>i</sub> , 1/мин	А <sub>i</sub> , 1/мин	Е <sub>i</sub> , кДж/ моль
Фракция 0					
Верхний	30-212	10,47	10,8	38,0	27,39
Нижний	30-220	8,98	13,2	230,0	34,02
Фракция 2					
Верхний	212-640	75,48	15,1	2,3	38,29
Нижний	220-670	77,77	15,1	1,7	38,92

Если сравнивать поведение углей в разной атмосфере, то видно, что в интервале температур, соответствующих Фракции 0 (30-212°С), для углей пласта «Верхний» в окислительной среде наблюдается большая потеря массы при меньшем значении энергии активации по сравнению с соответствующими значениями, полученными в инертной среде (таблица 11). Это указывает на то, что в диапазоне температур 30-212°С помимо удаления влаги протекают процессы окислительной деструкции. В интервале интенсивной деструкции в окислительной среде (фракция 2) поведение углей разных пластов качественно не различается на что указывают кинетические параметры, приведенные в таблице 11.

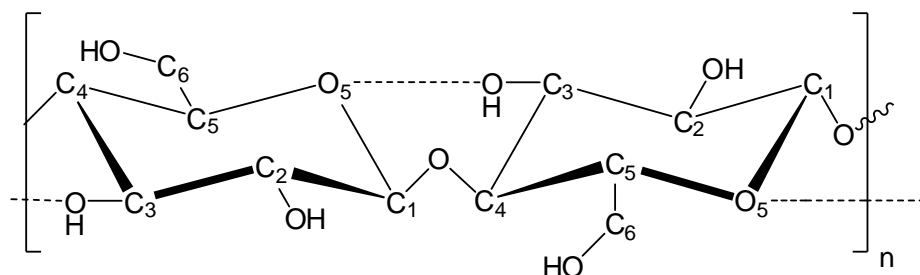
Если сравнивать полученные данные с кинетическими показателями термической деструкции бурых углей других месторождений [95], то видно, что по характеру и глубине процессов термохимических превращений в окислительной и инертной среде угли Кангаласского месторождения близки к бурым углям Канско-Ачинского бассейна.

### 3.2 Характеристика древесного сырья

#### *Состав древесины сосны*

Как известно, основу древесины составляют три высокомолекулярных соединения – целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин, которые и обуславливают её физико-химические и физико-механические свойства. Целлюлоза –полисахарид

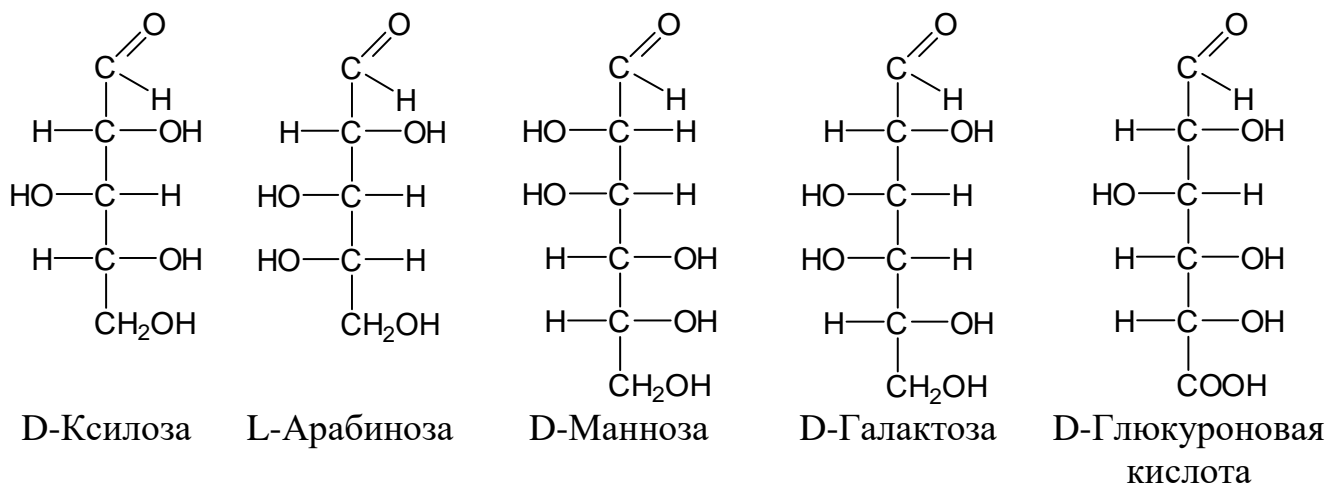
линейного регулярного строения, который образован из мономерных звеньев остатков  $\beta$ -D-глюкозы:



Целлюлоза

На свойства и структуру целлюлозы огромное влияние оказывают внутри- и межмолекулярные водородные связи, которые преимущественно образуются за счет гидроксильных групп. Благодаря множественным водородным связям целлюлоза относится к жесткоцепным полимерам с ориентированной надмолекулярной структурой в форме микрофибрилл [107].

Гемицеллюлоза – тоже полисахарид, но в отличие от целлюлозы, имеет разветвленное нерегулярное строение, элементарные звенья которого образованы из пентозанов (D-Ксилоза и L-Арабиноза) и гексозанов (D-Манноза, D-Галактоза, D-Глюкуроновая кислота) [48]. В большинстве случаев, гемицеллюлоза в древесине встречается в виде смешанных полисахаридов.



Лигнин – высокомолекулярное соединение нерегулярного строения ароматической природы, имеющий трехмерную сетчатую структуру, образованную из фенилпропановых структурных единиц:

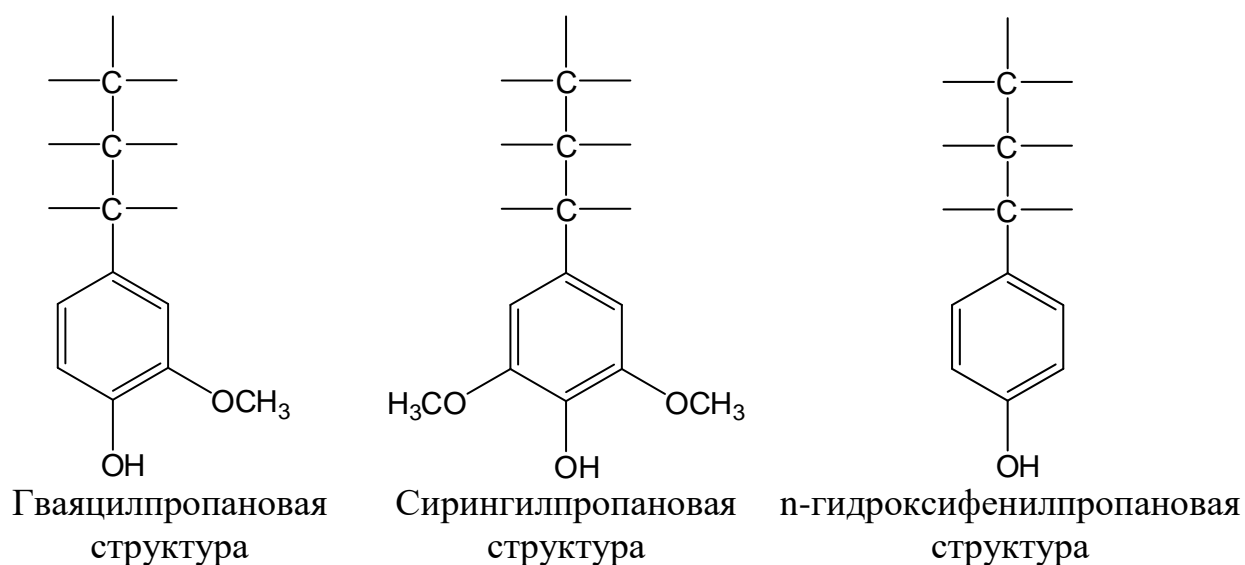


Таблица 12 – Химический состав разных пород древесины, % [93]

Порода	Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлоза		Экстрактивные вещества	
			Пентозаны	Гексозаны	Растворимые в воде	Растворимые в эфире
Сосна	51.9	28.2	11.2	9.3	0.6	1.6
Ель	58.3	29.0	10.1	9.8	1.8	1.1
Лиственница	45.8	29.5	9.3	-	5.1	1.8
Пихта	48,0	29,9	5,3	17,8	1,4	0,9
Кедр	50,0	30,1	8,6	11,8	1,5	2,4
Дуб	38,9	23,8	28,8	-	1,8	0,6
Бук	42,2	20,8	29,3	7,6	0,6	0,5
Береза	46.8	21.2	32.9	-	1.5	3.0
Клен	41,5	23,1	25,6	7,7	0,5	0,3
Осина	52.4	20.3	22.6	0.5	2.2	1.6

Лигнин широко распределен в древесине и находится в трех различных модификациях: структурированный лигнин межклеточного вещества и вторичной оболочки, «свободный» лигнин в виде глобул, заполняющих пустоты между фибриллами целлюлозы. Лигнин способен образовывать с гемицеллюлозой трудноразделимые смеси – лигноуглеводный комплекс, благодаря чему

значительно улучшается совместимость высокомолекулярных компонентов древесины (целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин) на границе их раздела [108].

Считается [109], что из-за своей способности размягчаться при повышении температуры именно лигнин выполняет связующую функцию при производстве древесных окускованных топливных продуктов. Содержание лигнина в зависимости от породы древесины колеблется в диапазоне от 20% до 30% (Таблица 12). Наибольшее содержание лигнина наблюдается у хвойных пород древесины. В древесине сосны, которая была использована в данной работе, содержание лигнина находится в районе 28%.

На процесс брикетирования определенное влияние также оказывают экстрактивные вещества такие, как смолы, масла, жиры. Однако, из-за малого содержания экстрактивные вещества, уменьшая трение между частицами во время прессования, в большей степени выполняют функцию смазки, а не связующего вещества [109].

#### *Результаты исследования вязкоупругих свойств древесины сосны*

Термогравиметрический анализ древесины сосны в инертной среде показал, что древесина характеризуется меньшей термической устойчивостью, чем бурый уголь. Интенсивная стадия её термохимической деструкции протекает в узком температурном интервале (180-400°C) с большим количеством разложившегося вещества. В результате нагрева древесины до 1000°C в инертной среде наблюдается сокращение массы образцов более чем на 80%, что практически 2 раза больше, чем убыль массы у бурого угля (рисунок 12).

В свою очередь, термомеханические исследования древесины сосны в инертной среде показали, что в интервале температур 25-180°C, в котором на ТГ-кривых не наблюдается термохимическая деструкция древесины, происходит изменение её вязкоупругих свойств (рисунок 13).

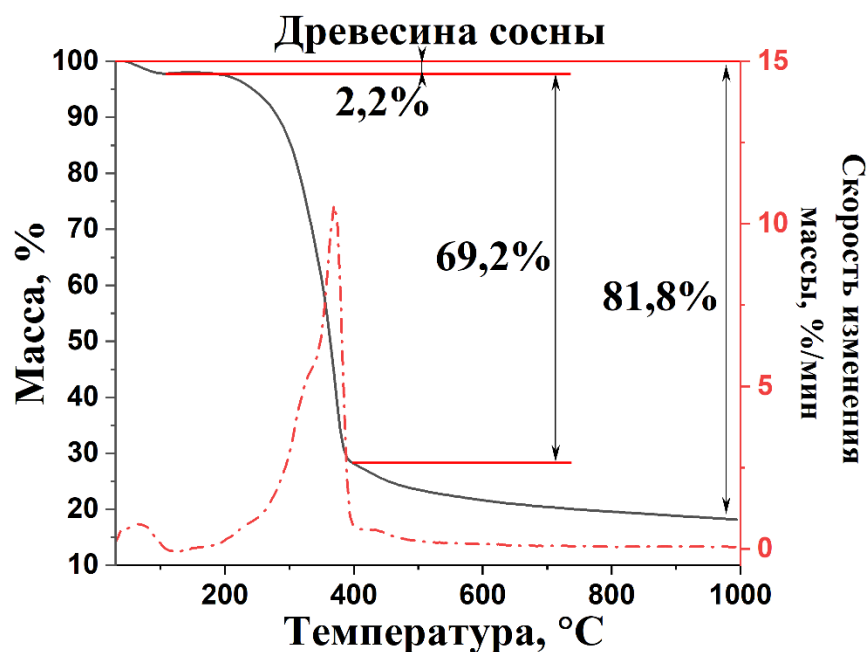


Рисунок 12 – Графики ТГ и ДТГ древесины сосны в инертной среде

Если анализировать поведение «сухих» образцов древесины, то на рисунке 12а в диапазоне температур от 25°C до 80°C наблюдается небольшое снижение модуля накопления  $E'$ . При дальнейшем повышении температуры до 200°C данный показатель практически не изменяется. В свою очередь, на графике изменения модуля потерь  $E''$  (рисунок 13б) в интервале 25-180°C происходит постепенное повышение его значения. Возможно, данный эффект связан с интенсификацией колебательных движений молекул и увеличением сегментальной подвижности цепи полимеров, что обуславливает увеличение пластических и снижение упругих свойств материала [86–89]. Кроме того, в подобных термомеханических исследованиях лигнина, выделенного из древесины, было отмечено, что при температуре выше 140°C происходит существенное снижение показателя упругого модуля, а также наблюдались признаки плавления лигнина – лигнин сильно размягчался, становился вязким и липким [110].

Однако в проведенных исследованиях существенных изменений модуля  $E'$  накопления и модуля потерь  $E''$  в диапазоне 140-200°C не наблюдалось. Скорее всего это связано с тем, что лигнин в древесине прочно связан с гемицеллюлозой и целлюлозой, образуя лигноуглеводный комплекс, поэтому при

комплексном исследовании древесины идентифицировать изменения состояния отдельно лигнина довольно сложно.

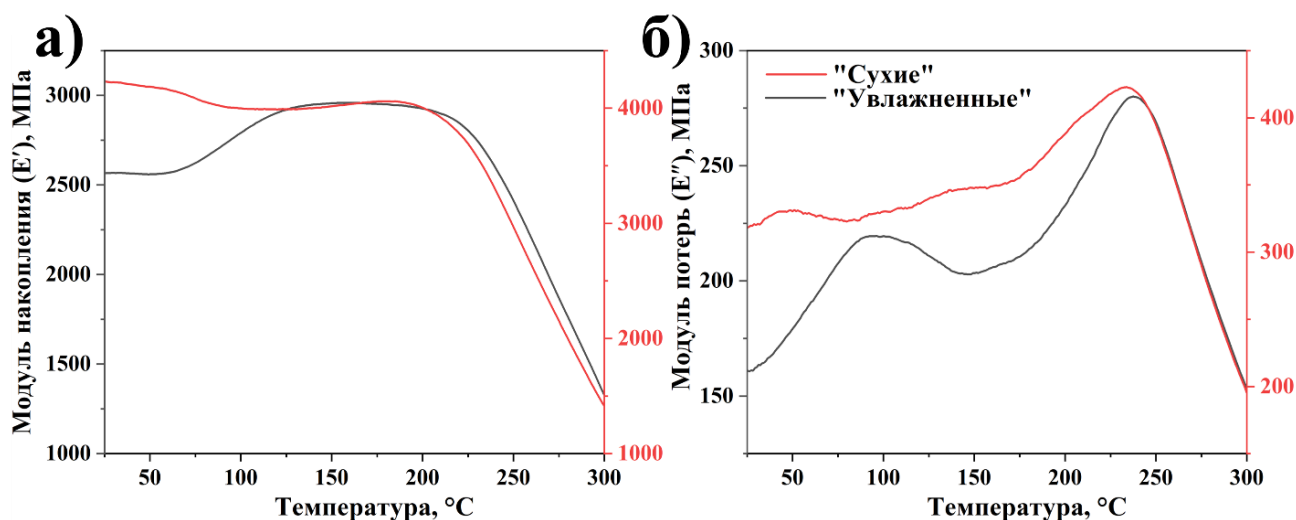


Рисунок 13 – Температурные зависимости модуля накопления (а) и модуля потерь (б) для «увлажненных» и «сухих» образцов древесины сосны [114]

Результаты исследования «увлажненных» образцов древесины показали, что на вязкоупругие свойства значительное влияние оказывает содержание влаги в древесине (рисунок 13). У пластифицированных водой образцов древесины до 100°C наблюдается повышение модуля потерь  $E''$ , что указывает на увеличение доли пластических деформаций при механическом воздействии на образец. Но, так как исследование проводилось без поддержания постоянной влажности окружающей среды, при повышении температуры может происходить испарение влаги. В результате этого, как видно из полученных графиков, после 100°C наблюдается повышение модуля накопления  $E'$  и снижение модуля потерь  $E''$ . Иными словами, древесная пластина стала более жесткой, при этом увеличилась доля упругих деформаций. Полученные данные хорошо коррелируются с результатами аналогичных исследований [99; 115; 116]. В данных работах было исследовано влияние адсорбции и десорбции влаги на вязкоупругие свойства древесины хвойной породы *Cunninghamia* методом ДМА, и было показано, что при адсорбции влаги происходит снижение модуля накопления  $E'$  и повышение модуля потерь  $E''$ . Авторы отмечают, что это связано с тем, что при адсорбции

древесиной влаги происходит его набухание, сопровождающийся со сокращением внутри- и межмолекулярных водородных связей между полимерными компонентами древесины.

Полное падение модулей накопления ( $E'$ ) и потерь ( $E''$ ) после 210°C и 240°C как «увлажненных», так и «сухих» образцов древесины связано с началом процессов термохимической деструкции компонентов древесины, о чем также свидетельствуют результаты термогравиметрического исследования древесины сосны. Интенсивное снижение массы древесины сосны наблюдается в интервале температур 180-400°C (рисунок 12).

На рисунке 14 приведены кривые изменения коэффициента механических потерь ( $\tan\delta$ ) для «увлажненных» и «сухих» образцов древесины сосны при повышении температуры.

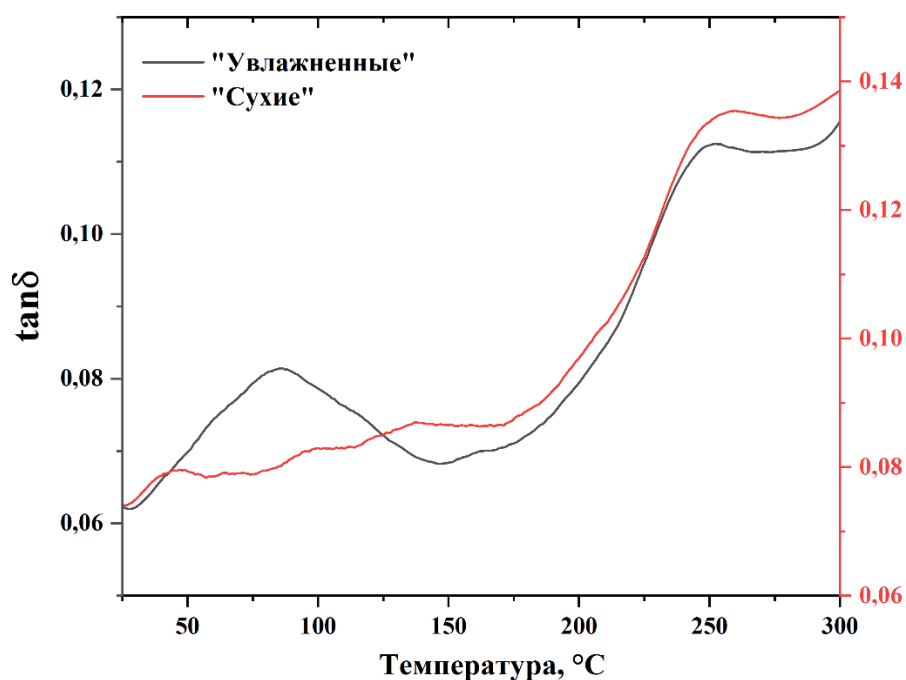


Рисунок 14 – Температурная зависимость коэффициента механических потерь ( $\tan\delta$ ) для «увлажненных» и «сухих» образцов древесины сосны

Данный параметр показывает соотношение модуля накопления ( $E'$ ) и модуля потерь  $E''$ , и тем самым показывает преобладание упругого или пластического видов деформации в зависимости от изменения температуры. Как



видно из рисунка 13 у «увлажненных» образцов наблюдается отчетливый пик в районе 85°C. Данный пик связан с повышением вязкого модуля, который был отмечен на графике изменения модуля потерь  $E''$  «увлажненных» образцов (рисунок 13б). Это указывает на то, что в данной области температур «увлажненные» образцы более пластичны. Если сравнивать кривые коэффициента механических потерь «увлажненных» и «сухих» образцов, то отчетливо видно, что влага существенно влияет на вязкоупругое поведение древесины, она размягчает древесину и тем самым увеличивает пластичность материала (рисунок 14).

Таким образом, результаты динамического механического анализа древесины сосны показали, что после 80°C происходит повышение пластичности древесины. Влага, оказывая пластифицирующее действие, влияет на вязкоупругие свойства лигнина. За счет этого, размягчение лигнина происходит при более низкой температуре.

#### *Структурные исследования древесины сосны*

На рисунке 15 представлены изображения поверхности прессованных древесных образцов, полученных при разных температурах прессования. Как видно из полученных снимков, при повышении температуры прессования структура древесных брикетов получается более плотно упакованной. При высокотемпературном прессовании пористого размягченного материала происходит сильное уплотнение и взаимное проникание частей, что обуславливает увеличение площади взаимодействия разобщенных частиц. Это способствует образованию новых межмолекулярных связей, повышающих адгезионную прочность прессованного сырья.

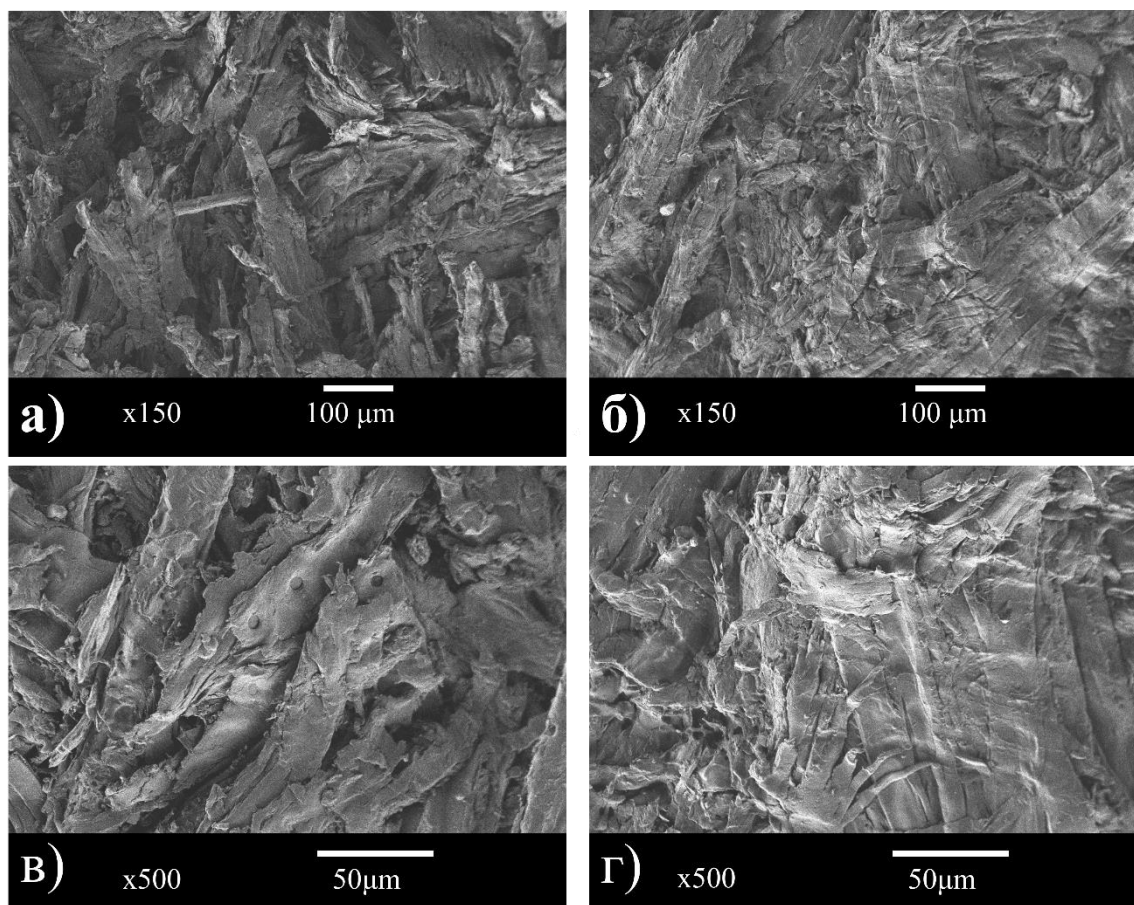


Рисунок 15 – Изображения поверхности прессованных древесных образцов, полученных при комнатной температуре (а, в) и при 100°C (б, г) при степени увеличении x150 и x500

Полученные изображения подтверждают результаты исследования вязкоупругих свойств древесины. Во время прессования древесного сырья при температуре 100°C наблюдаются характерные признаки увеличения адгезионной способности высокомолекулярных компонентов древесины (Рисунки 15б и 15г): видны следы плавления и образования плотной структуры на границах их контакта. Подобные результаты также были отмечены в работах [109; 110], где авторы связывали происходящее с поведением лигнина, который обладает термопластическими свойствами.

## **Выводы:**

1. Исследование состава и свойств бурых углей Кангаласского месторождения показало, что уголь пласта «Верхний» отличается меньшим содержанием общей влаги, более высокими значениями выхода летучих веществ и высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние. Бурые угли обоих пластов имеют близкий мацеральный состав и стадию метаморфизма. В мацеральном составе преобладает витринит, в качестве второстепенных компонентов присутствуют мацералы группы инертинита и липтинита. При этом бурые угли «Верхнего» пласта отличаются повышенным содержанием липтинита;

2. Содержание потенциально опасных элементов в углях не превышает их кларковых значений в бурых углях мира. Отмечено, что содержание стронция в углях втрое превышает их среднемировое кларковое значение. Однако, его содержание не достаточно высокое, чтобы рассматривать данные угли как источник рудного сырья;

3. Термогравиметрический анализ углей Кангаласского месторождения показал, что угли обоих пластов при термическом воздействии как в инертной, так и в окислительной среде ведут себя практически одинаково. Однако угли «Нижнего» пласта характеризуются более высокой термической устойчивостью, о чем свидетельствуют кинетические параметры термической деструкции угля в инертной среде;

4. Исследование вязкоупругих свойств древесины сосны методом динамического механического анализа показало, что в диапазоне температур 80-100°C происходит уменьшение упругости и повышение пластичности древесины, при этом на характер изменения данных свойств существенное влияние оказывает содержание влаги, выполняющей функцию пластификатора;

5. Результаты микроскопических исследований окускованных древесных образцов показали, что структура образцов, прессованных при температуре 100°C, получается более плотноупакованной и цельной, что указывает на проявление более сильного адгезионного взаимодействия между высокомолекулярными

компонентами древесины на границе их контакта. Установленные данные также подтверждают результаты термомеханических исследований древесины сосны.

## **ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ НА ОСНОВЕ БУРЫХ УГЛЕЙ КАНГАЛАССКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Брикетирование угля – сложный производственный процесс, в котором задействованы и связаны между собой множество различных технологических параметров. Каждый технологический параметр в большей или меньшей степени оказывает влияние на физико-механические и физико-химические свойства прессуемого сырья, и тем самым на качество получаемых брикетов. Так как брикет – это результат прессования мелкофракционного угля, важнейшей характеристикой, определяющей его качество, является прочность. Поэтому разработка оптимальной технологической схемы брикетирования, прежде всего, проводится на основе показаний прочностных характеристик получаемых образцов.

Литературный анализ, представленный в 1 главе, показал, что на прочность угольных брикетов значительное влияние оказывают такие технологические параметры, как влажность сырья, давление и температура прессования. В данной работе, помимо перечисленных технологических параметров особое значение также будет иметь содержание древесного сырья в брикетной смеси, так как оно вводится в брикетную смесь с целью повышения его пластических свойств.

Значительное влияние на прочностные характеристики также оказывает крупность и гранулометрический состав угля [41]. Они определяют суммарную поверхность угольных частиц, и обеспечивают их максимальную плотную упаковку, через которую проявляется действие адгезионных сил. Также, известно, что при увеличении дисперсности угля, повышается его пластичность. Поэтому для брикетирования углей поздней стадии метаморфизма, характерной для углей Кангаласского месторождения рекомендуется использовать более мелкий ситовой состав.

Оптимальная крупность бурых углей Кангаласского месторождения согласно результатам ранее выполненных исследований по их брикетированию составило 0-2,5 мм [117]. Поэтому в настоящей работе варьирование фракционного состава бурых углей не проводилось.

Установление оптимальных технологических условий брикетирования бурого угля проводилось путем определения показателя прочности при сжатии опытных образцов, приготовленных при разных режимах прессования, при этом варьировались содержание древесного сырья, влажность брикетной смеси, температура и давление прессования. Как показали лабораторные исследования исходного буроугольного сырья, результаты которых представлены в Главе 3, вещественный состав, свойства углей пластов «Верхний» и «Нижний» Кангаласского месторождения очень близки. В связи с этим разрабатываемая технология брикетирования будет применима к углям обоих пластов без внесения корректировок по технологическим режимам изготовления композитного топлива. Для изготовления экспериментальных образцов композитных брикетов были использованы угли пласта «Нижний» крупностью не более 2,5 мм. Мелкофракционная древесина сосны (0-1,25 мм) была использована в качестве наполнителя с целью повышения прочностных характеристик буроугольных брикетов.

В результате проведенных исследований был получен значительный объем экспериментальных данных, итоги анализа которых представлены в настоящей главе.

#### **4.1 Влияние содержание древесного сырья на прочность при сжатии брикетов**

Для определения оптимального состава композитных брикетов варьировалось содержание древесного сырья от 3 мас.% до 10 мас.%. На рисунке 16 представлены усредненные значения прочности при сжатии образцов с различным содержанием древесного сырья, приготовленных при следующих

условиях: давление прессования 200 МПа, влажность смеси 10%, температура прессования 100°C.

Установлено, что показатель прочности при сжатии образцов буроугольных брикетов без содержания древесного сырья составил 7,2 МПа, что является не плохим показателем для плотных зрелых бурых углей. Вероятно, это обусловлено особенностями петрографического состава бурых углей Кангаласского месторождения, характеризующихся низким содержанием мацералов группы инертинита, а также наличием в углях мацералов группы липтинита, который преимущественно представлен резинитом [12]. Известно, что резинит образован из смоляных веществ растительного происхождения, которые могут положительно влиять на брикетированность бурого угля, проявляя адгезионные свойства.

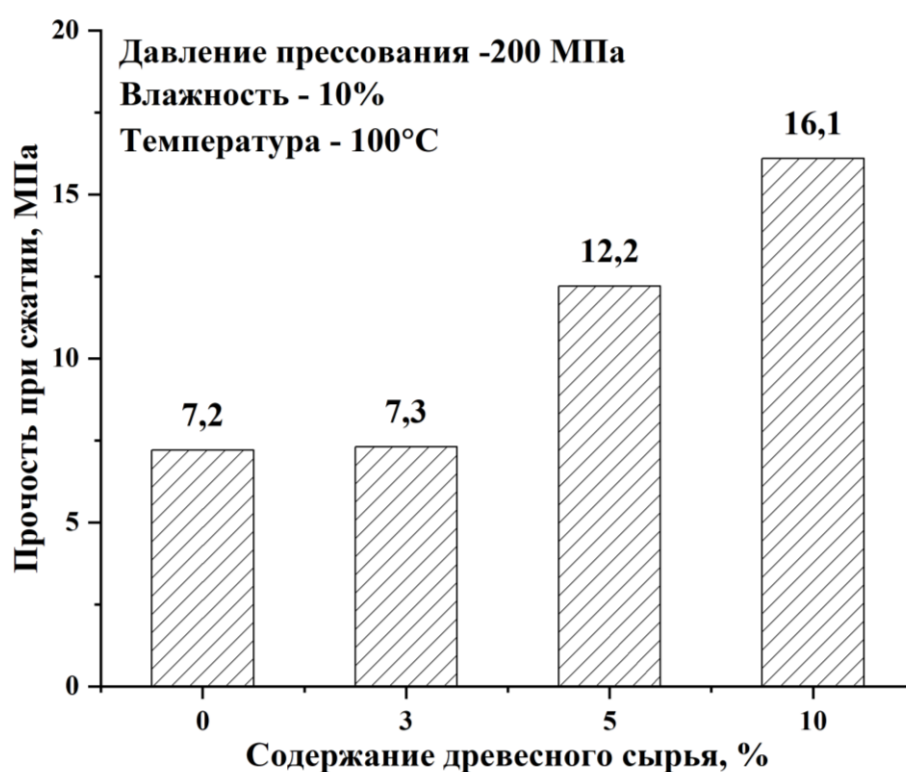


Рисунок 16 – Прочность при сжатии образцов при различных содержаниях древесного сырья [118]

При содержании в композитном брикете 3 мас.% древесины прочность образцов существенно не изменяется относительно прочности образцов

исходного буроугольного брикета, и остается на уровне 7 МПа. Возможно, в данном случае, существенные структурные изменения в композитном брикете, приводящие к его упрочнению и уплотнению, не происходят за счет низкого содержания древесины в объеме брикетных образцов.

Эффект от введения в буроугольный брикет древесного сырья начинает проявляться при 5% наполнении. При этом наблюдается повышение показателя прочности при сжатии образцов в 1,7 раз. При дальнейшем повышении содержания древесного сырья до 10 мас.% прочность образцов композитного брикета увеличивается в 2,2 раз относительно прочностных показаний образцов исходного буроугольного брикета.

Повышение прочности при сжатии образцов у композитных брикетов происходит из-за увеличения доли пластических деформаций, протекающих во время формирования их структуры, о чем свидетельствуют рассчитанные деформационные параметры, которые представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Значения деформационных параметров брикетов различного состава при разной температуре прессования [119]

Образец	T, °C	$h_1$ , мм	$h_2$ , мм	$K_1$	$K_2$
Буроугольный брикет	25	20,1	4,8	1,93	1,22
	100	20,2	2,9	1,94	1,14
Композитный брикет*	25	33,6	5,1	2,55	1,24
	100	33,2	3,3	2,58	1,16

Примечание: Содержание древесного сырья в композитном брикете – 10 мас. %

Представленные в таблице 13 деформационные параметры были рассчитаны для опытных образцов брикетов, которые были изготовлены при следующих условиях: давление прессования 200 МПа, температура прессования 100°C, влажность смеси 10 %.

Расчеты показали, что при прессовании брикетной смеси, содержащей в своем составе до 10 мас. % измельченного древесного сырья, происходит увеличение показателей, характеризующих степень его уплотнения ( $h_1$  и  $K_1$ ), а



показатели, характеризующие величину упругого расширения ( $h_2$  и  $K_2$ ), остаются примерно на одном уровне. Установленный факт свидетельствует об увеличении доли пластических деформаций во время формирования структуры у наполненных древесным сырьем композитных брикетов.

Таким образом, по результатам исследований установлено, что при содержании в композите 10 мас. % древесины наиболее полно начинают проявляться процессы структурообразования, что подтверждается данными прочности при сжатии и результатами деформационных параметров брикетных образцов. В дальнейших исследованиях при изготовлении образцов содержание древесины в композитах оставалось постоянным и составляло 10 мас. %.

#### **4.2 Влияние температуры прессования на прочность при сжатии брикетов**

Одним из важнейших технологических параметров брикетирования углей, особенно молодых бурых углей, является температура их прессования. Так как она оказывает значительное влияние на характер и величину протекания пластических и упругих видов деформаций при наложении нагрузки. При повышении температуры прессования из-за интенсификации теплового движения молекул и снижения сил сцепления доля пластических деформаций повышается, что в конечном итоге сказывается на прочности получаемого брикета.

Ранее было установлено [119], что образцы исходных буроугольных брикетов, изготовленные при температуре 25°C и давлении прессования 200 МПа, хоть и сохраняли свою форму, однако сильно крошились и полностью разрушались при наложении на них небольшой нагрузки. В то время как повышение температуры их прессования до 100°C позволило получить образцы с прочностью при сжатии 7,2 МПа [118]. При этом величина коэффициента уплотнения ( $K_I$ ) практически не изменилась и составила 1,94, а величина коэффициента упругого расширения уменьшилась с 1,22 до 1,14, что свидетельствует о переходе доли обратимых видов деформаций в необратимые.

Причиной тому может послужить то, что при горячем прессовании, возможно, начинают активно проявляться адгезионные качества липоидных компонентов бурого угля таких, как резинит. Однако, из-за их низкого содержания в бурых углях Кангаласского месторождения прочность брикетированных образцов получается всё равно недостаточно высокой.

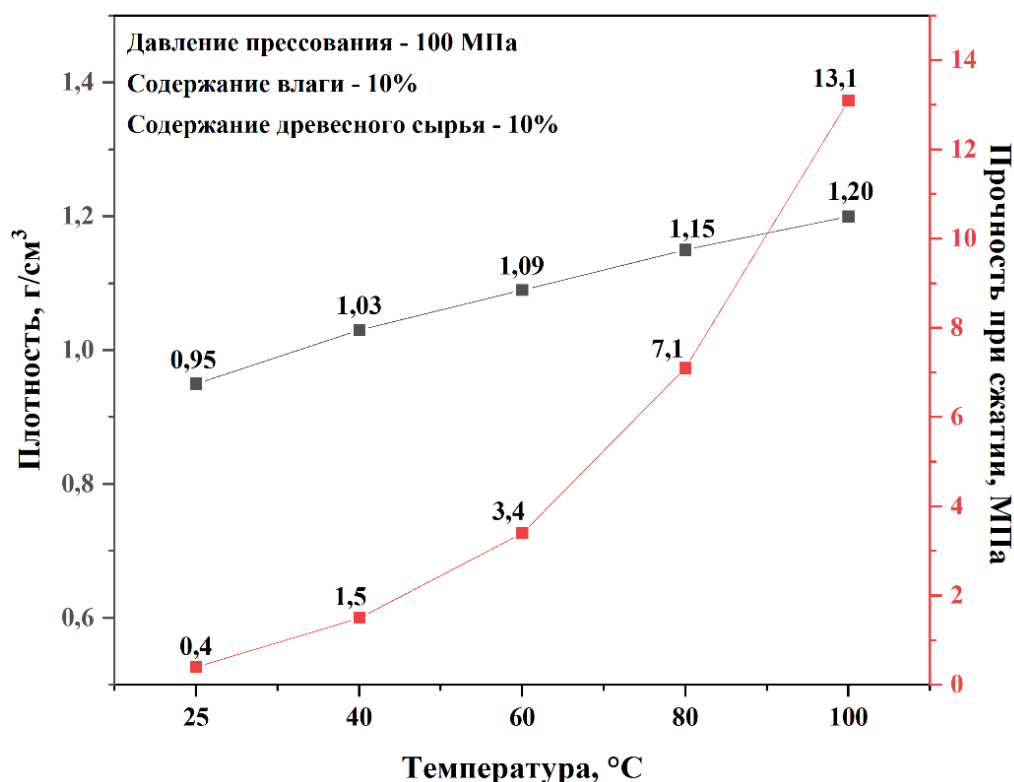


Рисунок 17 – Зависимость прочности при сжатии (красная линия) и плотности (черная линия) композитных брикетов от температуры прессования [114]

Как показали термомеханические исследования древесины сосны, представленные в Главе 3, температура значительно влияет на её вязкоупругие свойства.

На рисунке 17 показано влияние температуры прессования на прочность при сжатии и плотность композитных брикетов, изготовленных при следующих технологических режимах: давление прессования 100 МПа, влажность смеси 10 мас. %, содержание древесного сырья 10 мас. %. Температуру прессования варьировали от 25°C до 100°C.

Установлено, что увеличение температуры прессования от 25°C до 80-100°C приводит к существенному повышению прочности при сжатии с 0,4 МПа до 7,1 и 13,1 МПа, соответственно (Рисунок 17). При этом увеличение температуры прессования от 80°C до 100°C приводит к двукратному увеличению показателя прочности при сжатии.

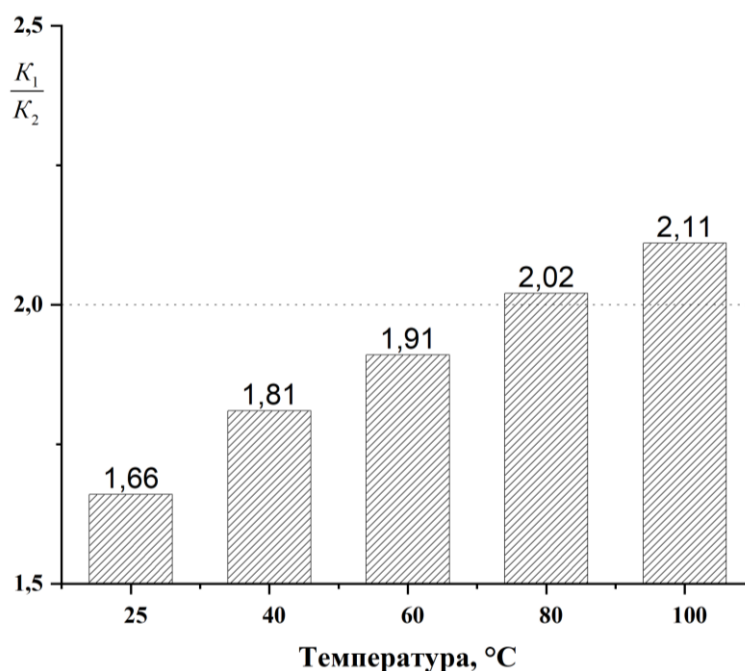


Рисунок 18 – Изменение соотношения коэффициента уплотнения к коэффициенту упругого расширения ( $K_1/K_2$ ) у композитных брикетов в зависимости от температуры прессования

Кроме того, в аналогичном температурном диапазоне был оценен характер изменения пластических и упругих деформаций. На рисунке 17 представлена зависимость изменения значений соотношения коэффициента уплотнения ( $K_1$ ) к коэффициенту упругого расширения ( $K_2$ ) при повышении температуры получения композитных брикетов. Как видно из рисунка 17, данная величина с повышением температуры прессования также увеличивается, что указывает на увеличение доли пластических деформаций и на уменьшение доли упругих деформаций. Полученные данные коррелируют с результатами исследования плотности образцов (рисунок 17) и вязкоупругих свойств древесины (Глава 3) от температуры прессования.

Именно в диапазоне температур 80-100°C было выявлено уменьшение модуля накопления  $E'$  и повышение модуля потерь  $E''$ , которые свидетельствуют о размягчении древесины. При температуре 100°C возможно происходит активизация адгезионных свойств липоидных компонентов бурого угля, а также термопластичных компонентов древесины, особенно лигнина, что в итоге дает синергетический эффект на процессы уплотнения, упрочнения и формирования структуры композитного брикета.

#### **4.3 Влияние давления прессования и влажности брикетной смеси на показатель прочности брикетов**

Теоретические представления о механизме процесса брикетирования угля более подробно изложены в Главе 1 при рассмотрении капиллярной теории. Вода, заполняя поровые пространства в брикете, создает в них поверхностное натяжение, действие которого удерживает и связывает угольные частицы между собой. Однако, только при оптимальном содержании влаги действия сил поверхностного натяжения будут иметь наибольшую эффективность. В свою очередь, оптимальное содержание влаги существенно зависит от крупности и гранулометрического состава угля, а также от давления прессования, так как от их показателей будет зависеть общее количество порового пространства внутри образующегося брикета.

Кроме того, как показали результаты динамического механического анализа древесины сосны (Глава 3), влага оказывает пластифицирующее действие на высокомолекулярные компоненты древесины, и влияет на характер изменения их вязкоупругих свойств при повышении температуры. Таким образом, для процессов структурообразования композитного брикета содержание воды в смеси имеет двойственное значение: во-первых, она создает капиллярное давление в поровых пространствах брикета, во-вторых, она, размягчая древесину, увеличивает пластичность древесного сырья во время горячего прессования.

Оптимальное давление прессования, прежде всего, зависит от физико-механических характеристик угля, таких как твердость, хрупкость, пластичность и т.д. При оптимальном давлении прессования происходит наиболее плотная упаковка угольных частиц, при котором протекают глубокие пластические деформации, вызывающие упрочнение структуры брикета. Однако, при очень высоких давлениях механическая энергия, накапливаясь внутри брикета в потенциальной форме, может высвобождаться в виде упругих деформаций, ослабляя структуру брикета. Поэтому чрезмерная запрессовка угля тоже нежелательна.

Как видно, между разными технологическими параметрами брикетирования существует определенная взаимосвязь. Для анализа и решения таких взаимосвязанных систем с несколькими переменными широко используются статистические методы анализа, например, факторный анализ. Факторный анализ позволяет устанавливать взаимосвязь между значениями переменных, и тем самым помогает находить их оптимальные значения [120; 121].

Для проведения полного факторного анализа варьировались три параметра: температура прессования, давление прессования и влажность брикетной смеси, т.е. число факторов  $k=3$ . В данных исследованиях содержание древесной массы был постоянным и составляло 10 мас. %. Границы исследуемой области по выбранному параметру (максимальное и минимальное значение фактора) называются уровнем фактора ( $n$ ). Для двухуровневого 3-х факторного анализа необходимо провести  $N=2^3=8$  экспериментов. Были выбраны следующие предельные границы факторов: температура (60 °C; 100 °C); давление прессования (100 МПа; 200 МПа); влажность брикетной смеси (5%; 10%) и (10%; 20%). Разделение влажности брикетной смеси на два отдельных диапазона проводилось в связи с тем, что зависимость прочности при сжатии образцов от содержания влаги в рассматриваемом диапазоне носит нелинейный характер. При увеличении содержания влаги от 5 мас. % до 10 мас. % показатель прочности при сжатии

увеличивается, а при дальнейшем повышении влажности смеси прочность снижается.

В результате постановки задачи получились два уравнения регрессии, имеющие следующий общий вид:

$$y(x_1, x_2, x_3) = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (4.1)$$

Коэффициенты уравнения регрессии  $b_0, b_1, b_2, \dots, b_{123}$  определялись по методу наименьших квадратов по следующим формулам:

$$b_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ji} y_i \quad (4.2)$$

$$b_{12} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_1x_2)_i y_i}{N}; \quad b_{13} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_1x_3)_i y_i}{N}; \quad b_{23} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_2x_3)_i y_i}{N}; \quad b_{123} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_1x_2x_3)_i y_i}{N} \quad (4.3)$$

Таблица 14 – Общий вид расширенной матрицы планирования полного факторного эксперимента  $2^3$

Номер опыта	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>12</sub>	X <sub>13</sub>	X <sub>23</sub>	X <sub>123</sub>	y
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	y <sub>1</sub>
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	y <sub>2</sub>
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	y <sub>3</sub>
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	y <sub>4</sub>
5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	y <sub>5</sub>
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	y <sub>6</sub>
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	y <sub>7</sub>
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	y <sub>8</sub>

Матрица планирования полного факторного эксперимента, имеющего следующие границы: температура (60 °С; 100 °С); давление прессования (100 МПа; 200 МПа); влажность брикетной смеси (5%; 10%), представлена в таблице 15.

Таблица 15 – Полный факторный эксперимент для трех факторов с фиктивной переменной

Номер опыта	Факторы в натуральном масштабе			Факторы в безразмерной системе координат			Прочность при сжатии, МПа
	Температура, °С	Влажность смеси, %	Давление прессования, МПа	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	
1	60	5	100	-1	-1	-1	3,2
2	100	5	100	+1	-1	-1	8,1
3	60	10	100	-1	+1	-1	3,4
4	100	10	100	+1	+1	-1	13,5
5	60	5	200	-1	-1	+1	5,3
6	100	5	200	+1	-1	+1	14,0
7	60	10	200	-1	+1	+1	13,1
8	100	10	200	+1	+1	+1	15,8

После расчета коэффициентов, уравнение регрессии приняло следующий вид:

$$\sigma_{сж}^I(x_1, x_2, x_3) = 9,54 + 3,29x_1 + 1,88x_2 + 2,50x_3 - 0,09x_1x_2 - 0,44x_1x_3 + 0,50x_2x_3 - 1,41x_1x_2x_3 \quad (4.4)$$

Матрица планирования полного факторного эксперимента, имеющего границы: температура (60 °С; 100 °С); давление прессования (100 МПа; 200 МПа); влажность брикетной смеси (10%; 20%), представлена в таблице 16.

Таблица 16 – Полный факторный эксперимент для трех факторов с фиктивной переменной

Номер опыта	Факторы в натуральном масштабе			Факторы в безразмерной системе координат			Прочность при сжатии, МПа
	Температура, °С	Влажность смеси, %	Давление прессования, МПа	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	
1	60	10	100	-1	-1	-1	3,4
2	100	10	100	+1	-1	-1	13,5
3	60	20	100	-1	+1	-1	7,1
4	100	20	100	+1	+1	-1	11,8
5	60	10	200	-1	-1	+1	13,1
6	100	10	200	+1	-1	+1	15,8
7	60	20	200	-1	+1	+1	3,7
8	100	20	200	+1	+1	+1	9,4

Уравнение регрессии для данных параметров имеет следующий вид:

$$\sigma_{сж}^2(x_1, x_2, x_3) = 9,71 + 2,90x_1 - 1,70x_2 + 0,78x_3 - 0,30x_1x_2 - 0,80x_1x_3 - 2,22x_2x_3 + 1,05x_1x_2x_3 \quad (4.5)$$

После преобразования уравнений (4.4) и (4.5) из безразмерной системы координат в размерную систему ( $W, P, T$ ) с постоянным значением верхней границы параметра  $T=100^\circ\text{C}$  данные уравнения приняли следующий вид:

$$\sigma_{сж}^1(W, P) = 2,43 * W + 0,13 * P - 0,01 * W * P - 13,00 \quad (4.6)$$

$$\sigma_{сж}^2(W, P) = 0,35 * W + 0,07 * P - 0,01 * W * P + 7,18 \quad (4.7)$$

С помощью уравнений (4.6) и (4.7) была построена поверхность, описывающая влияние влажности смеси и давления прессования на показатель прочности при сжатии композитных брикетов (рисунок 18).

$$\begin{aligned} \sigma_{сж}^1(W, P) &= 2,43 * W + 0,13 * P - 0,01 * W * P - 13,00 \quad [T=100^\circ\text{C}; 5 < W < 10; 100 < P < 200] \\ \sigma_{сж}^2(W, P) &= 7,18 + 0,35 * W + 0,07 * P - 0,01 * W * P \quad [T=100^\circ\text{C}; 10 < W < 20; 100 < P < 200] \end{aligned}$$

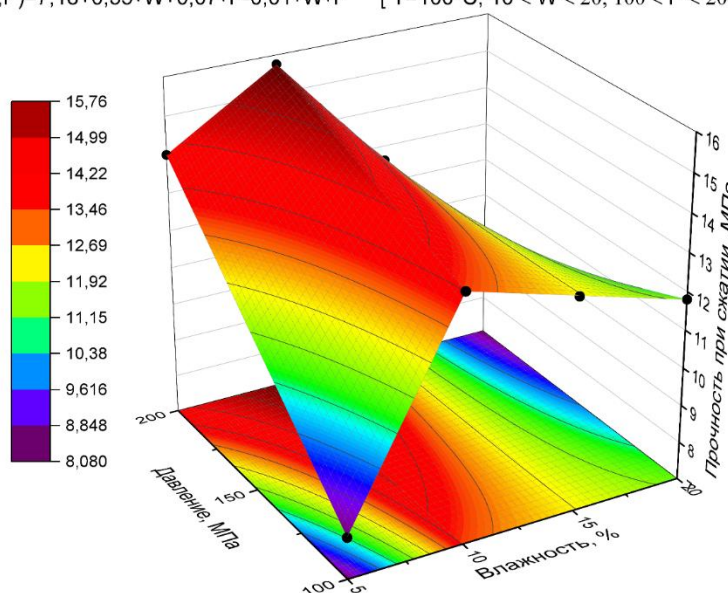


Рисунок 19 – Влияние давления прессования и влажности сырья на показатель прочности при сжатии композитных образцов (содержание древесного сырья – 10%)

Как видно из рисунка 19 оптимальная влажность брикетной смеси находится в диапазоне 8 – 12 мас.%. При снижении влажности брикетной смеси на показатели прочности при сжатии образцов будут положительно сказываться повышенные значения давления прессования (свыше 100 МПа и до 200 МПа),



которые приводят к сильному уплотнению брикетной массы, вызывая тем самым структурообразующие пластические деформации.

При низких давлениях прессования (100 МПа) увеличение содержания влаги до 10 мас. % приводит к увеличению показателя прочности при сжатии. В данном случае, вероятно, это обусловлено уже действием сил капиллярного давления. При дальнейшем повышении содержания влаги, она становится уже избыточной, и отрицательно влияет на прочность брикета. Это особенно заметно при высоких давлениях прессования: с увеличением давления прессования показатель прочности, наоборот, падает. При высоких давлениях во время прессования образцов с высоким содержанием влаги происходит неравномерное распределение влаги в объеме композитного брикета. Избыточная влага будет перемещаться и накапливаться по направлению действия сил давления, что наблюдалось во время изготовления образцов: нижняя часть полученных образцов становилась сильно смоченной, что, безусловно, отрицательно сказывалось на конечную прочность образцов.

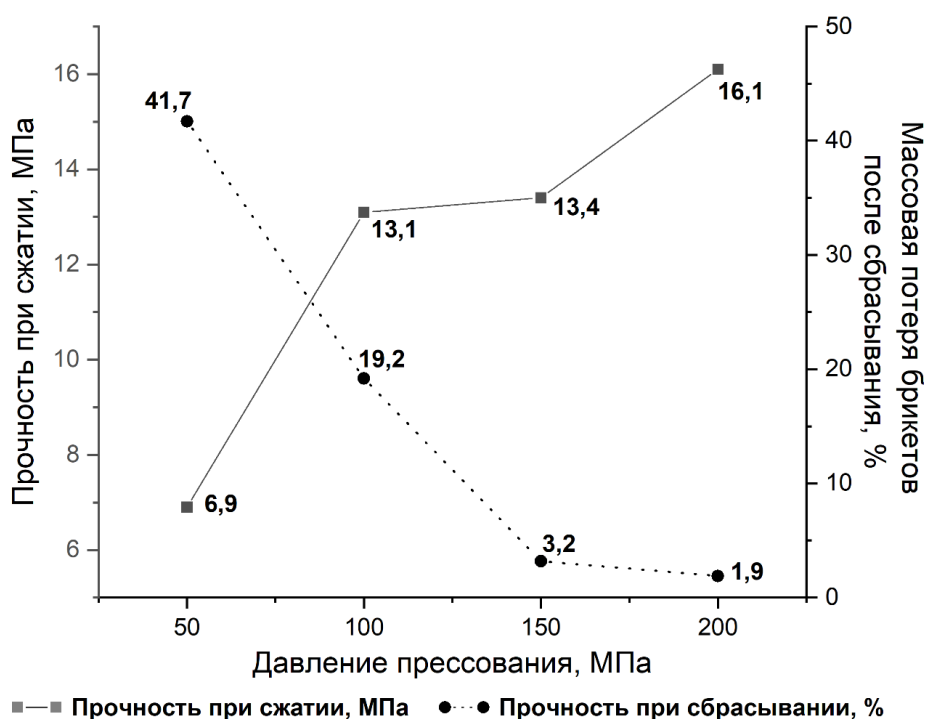


Рисунок 20 – Прочностные показатели композитных брикетов в зависимости от давления прессования

Во время проведения экспериментальных работ было замечено, что композитные образцы при давлении прессования 100 МПа получались менее плотными, чем при давлении прессования 150 МПа, но, однако, имели примерно одинаковое значение прочности при сжатии. Поэтому для более детального рассмотрения влияния давления прессования на прочностные характеристики композитных брикетов был оценен другой показатель прочности – прочность при сбрасывании.

Для проведения исследований были изготовлены образцы при следующих технологических режимах: содержание древесного сырья 10 мас.%, температура прессования 100°C, содержание влаги в брикетной смеси 10 мас. %, давление прессования варьировали от 50 МПа до 200 МПа. Результаты исследований представлены на рисунке 20.

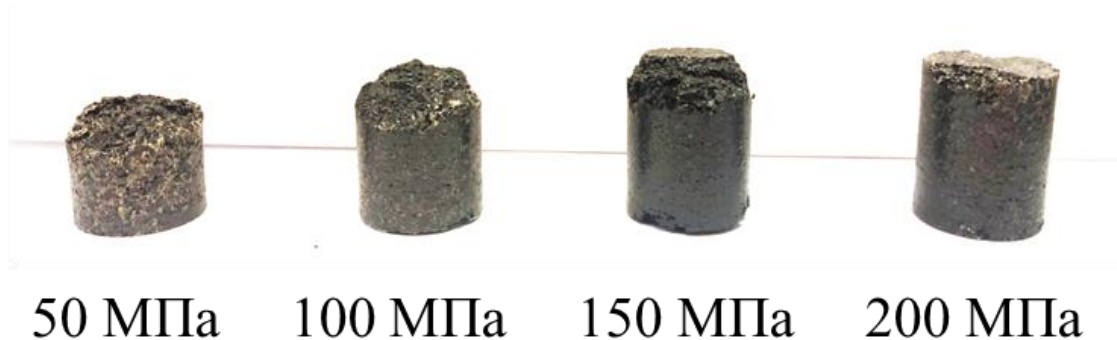


Рисунок 21 – Внешний вид образцов после испытания их сбрасыванием

Как видно из полученных результатов увеличение давления прессования с 50 МПа до 100 МПа приводит к повышению прочности при сжатии почти в 2 раза (Рисунок 20). Дальнейшее увеличение давления прессования не приводит к существенному повышению показателя прочности при сжатии. В свою очередь, показатель прочности при сбрасывании, который показывает ударную прочность брикета, достигает своего оптимального значения лишь при давлениях прессования, равных 150 МПа и 200 МПа. Внешний вид образцов после испытаний их сбрасыванием представлен на рисунке 21. В связи с этим, оптимальным давлением прессования древесно-угольных брикетов,

обеспечивающим высокий уровень показателей прочности при сжатии и при сбрасывании, было выбрано 150 МПа.

#### **4.4 Технология брикетирования бурых углей Кангаласского месторождения**

В настоящее время, на угольных разрезах Республики Саха (Якутия) не уделяется должного внимания на качество добываемого угля, уголь поставляется без сортировки по крупности в рядовом виде. В результате чего во время транспортировки и хранения угля происходят существенные количественные и качественные потери. Для решения данной проблемы в настоящей работе предлагается внедрить после добычи угля этап дробления и сортировки по крупности. Уголь крупностью 50-200 мм будет реализовываться отдельно, как сортовое твердое топливо. Оставшийся уголь дальше измельчается до фракции 0-2,5 мм и брикетируется.

Исходя из полученных экспериментальных результатов предлагается следующая технологическая схема брикетирования бурых углей Кангаласского месторождения (Рисунок 22).

Для улучшения прочностных характеристик буроугольного брикета предлагается использовать в качестве наполнителя мелкофракционное древесное сырье крупностью 0-1,25 мм. В качестве исходного сырья могут быть использованы древесные отходы (щепа, опилки) хвойных пород древесины от лесозаготавливающих и лесоперерабатывающих предприятий. Данные породы древесины такие, как сосна и лиственница, являются наиболее распространенными на территории Якутии. Поступившее сырье просеивается, крупные куски измельчаются до фракции 0-1,25 мм.

На следующем этапе бурый уголь фракции 0-2,5 мм и древесное сырье фракции 0-1,25 мм смешиваются для получения брикетной смеси следующего состава: 85-90 % бурый уголь – 15-10 % древесное сырье. Далее полученная композиция сушится при температуре 100-105°C до содержания влаги 8-12 %. На

данном этапе также происходит разогрев брикетной смеси перед его прессованием. Для сушки исходных компонентов могут быть применены как паровые, так и газовые турбинные сушилки.

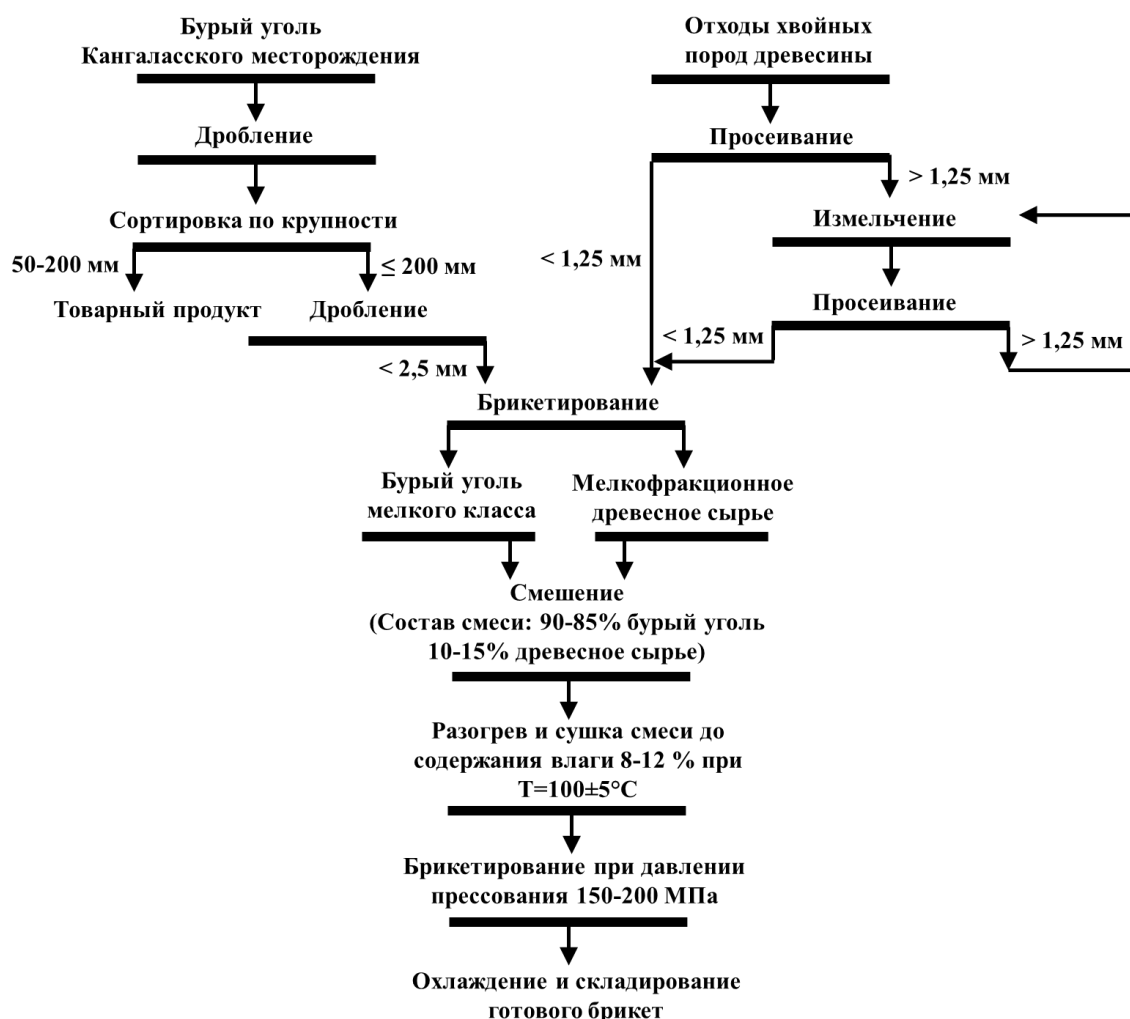


Рисунок 22. Технологическая схема брикетирования бурого угля Кангаласского месторождения.

Брикетная смесь после сушки до оптимального содержания влаги без охлаждения в нагретом состоянии поступает на этап прессования. Согласно экспериментальным данным, полученным ранее, рекомендуемое давление прессования составляет 150-200 МПа. Такое усилие прессования может быть создано на штемпельных, кольцевых и гидравлических прессах. Следует отметить, что для брикетирования бурых углей в промышленности наибольшее распространение получили штемпельные прессы периодического действия.

После прессования полученные брикеты охлаждаются и складываются.

По результатам проведенных в настоящей работе исследований разработан и утвержден нормативный документ «Технические условия. Брикеты из углей бурых Кангаласских. ТУ 19.30.12-001-03534081980004-2019» [122]. Разработанная технология направлена на утилизацию мелкофракционного бурого угля Кангаласского месторождения крупностью не более 2,5 мм. В качестве активного наполнителя, повышающий прочностные характеристики топливного брикета, рекомендовано использовать древесные отходы хвойных пород фракции не более 1,25 мм. Композитные брикеты характеризуются высокой механической прочностью, экологически безопасны и могут быть использованы как твердое топливо коммунально-бытового назначения. Оригинальность разработанной технологии также подтверждена патентом РФ №2645218 «Способ получения угольных брикетов» [123].

### **Выводы:**

1. Установлено, что минимальное содержание древесного сырья в брикетной смеси, приводящее к повышению доли пластических деформаций при брикетировании и, следовательно, увеличению показателей прочности при сжатии композитных образцов относительно исходных буроугольных до 2 раз, составляет 10 мас%.

2. Установлено, что с ростом температуры брикетируемой смеси происходит повышение доли пластических и снижение доли упругих деформаций, приводящие к увеличению значений прочности при сжатии композитных образцов. При этом, оптимальной температурой брикетирования бурого угля Кангаласского месторождения совместно с древесным сырьем является 100°C, обеспечивающая увеличение прочности при сжатии образцов до 2 раз относительно прочности образцов, полученных при температуре прессования 80°C.

3. Установлено существенное влияние влажности брикетной массы на процессы структурообразования и, соответственно, показатели прочности при

сжатии образцов. Определено оптимальное содержание влаги, находящееся в диапазоне 8-12 мас. %, обеспечивающее максимальные значения прочности при сжатии образцов древесно-угольных брикетов.

4. Установлено оптимальное давление прессования композитных брикетов, обеспечивающее высокий уровень показателей прочности при сжатии и при сбрасывании образцов, составляющее 150-200 МПа.

5. На основании полученных результатов разработана технологическая схема брикетирования бурого угля Кангаласского месторождения, включающая следующие оптимальные условия: давление прессования не менее 150 МПа, температура подогрева смеси 100 °С, влажность смеси – 8-12%, содержание измельченной древесины не менее 10 масс.%;

6. По результатам проведенных исследований разработан нормативно-технический документ «Технические условия. Брикетты из углей бурых Кангаласских. ТУ 19.30.12-001-03534081980004-2019». Разработанный документ регламентирует технологические условия брикетирования бурых углей Кангаласского месторождения, а также качественные показатели получаемых композитных брикетов.

## **ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ БРИКЕТОВ**

### **5.1 Технические свойства композитных брикетов**

Процесс брикетирования, прежде всего, направлен на получение из углей мелкого класса, из низкокалорийного сырья таких, как торф, древесина, кусковое твердое топливо коммунально-бытового назначения с улучшенными качественными показателями. Топливный брикет помимо высоких прочностных качеств должен обладать низкой зольностью, высокой теплотворной способностью, хорошей водостойкостью, должен быть устойчивым к хранению, не содержать в своем составе опасных токсичных веществ, образующихся и выделяющихся во время его горения.

Результаты определения содержания в бурых углях Кангаласского месторождения макро- и микроэлементов, которые представлены в Главе 3 диссертации, не выявили в них высокого содержания опасных токсичных веществ. А древесное сырье, которое используется как наполнитель при брикетировании бурого угля, относится к возобновляемому экологически безопасному источнику энергии. Поэтому можно утверждать, что композитные брикеты, получаемые по разработанной технологии брикетирования, являются экологически безопасными и не содержат в своем составе опасных токсичных веществ.

В таблице 17 представлены сравнительные характеристики технических свойств бурого угля «Верхнего» пласта Кангаласского месторождения и композитного брикета, полученного при оптимальных условиях из бурого угля «Верхнего» пласта. Содержание древесного сырья в композитном брикете составило 10 мас. %.

Анализ результатов свойств (таблица 17) показал, что образцы композитных брикетов отличаются от образцов бурого угля более низким содержанием влаги, высоким значением выхода летучих веществ, низким значением высшей теплоты сгорания, но высоким значением низшей теплоты сгорания. Показатель зольности,

являющийся одним из самых важных характеристик топлива, который определяет эффективность его сжигания, при введении в композит древесного сырья не изменяется относительно показателя исходного бурого угля.

Таблица 17 – Характеристики бурого угля и композитного брикета

Состав	$W^t$ , %	$A^d$ , %	$V^{daf}$ , %	$Q_s^{daf}$ , ккал/кг	$Q_i^r$ , ккал/кг
Бурый уголь	29,0	14,8	49,0	6807	3240
Композитный брикет	7,5	14,7	56,9	6620	4971

*Примечание:  $W^t$ , % - общее содержание влаги,  $A^d$ , % - зольность на сухое состояние топлива,  $V^{daf}$ , % - выход летучих веществ (на сухое беззольное состояние топлива),  $Q_s^{daf}$ , ккал/кг – высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние,  $Q_i^r$ , ккал/кг – низшая теплота сгорания на рабочее состояние.*

Уменьшение содержания влаги в композитном брикете обусловлено тем, что показатель влажности сырья является одним из регулируемых параметров в технологическом процессе брикетирования бурого угля, и по результатам прочностных испытаний, представленным в Главе 4, установлено, что оптимальным является содержание влаги в композитном брикете 8-12 мас. %.

Увеличение показателя выхода летучих веществ и уменьшение значения высшей теплоты сгорания обусловлено изменением вещественного состава композитного брикета. В элементном составе древесины содержится меньшее количество углерода и большее – кислорода, чем в составе бурого угля, в связи с этим его термохимическое разложение происходит более полно, с большим выделением летучих веществ, и с меньшим количеством тепловой энергии по сравнению с углем.

Более практическое значение для оценки свойств топлива имеет низшая теплота сгорания, так как она характеризует его реальную энергетическую ценность, учитывает теплоту конденсации пара, которая образуется из влаги топлива и водорода органической массы, превращающегося при горении в воду



[47]. Известно, что на калорийность топлива большое влияние оказывает содержание общей влаги. Эти данные коррелируют с полученными показателями низшей теплоты сгорания композитных топливных брикетов (таблица 17), которые характеризуются более низким содержанием общей влаги по сравнению с исходным бурым углем.

Таким образом, установлено, что разработанные композитные топливные брикеты характеризуются высокими техническими свойствами и могут быть успешно использованы в качестве сортового твердого топлива коммунально-бытового назначения.

## **5.2 Климатические испытания композитных брикетов**

С целью исследования устойчивости композитных брикетов к хранению и определения допустимых сроков их хранения были проведены климатические испытания на открытом полигоне Института проблем нефти и газа СО РАН (г. Якутск). Для исследования были приготовлены образцы с содержанием древесного сырья 5 мас. %, 10 мас. %, 15 мас. % при следующих технологических режимах: температура прессования 100°C, давление прессования 200 МПа, содержание влаги 10 мас.%, которые были экспонированы в течение 12 месяцев на испытательных стендах с защитой от осадков (навес) и при открытом хранении (без навеса). Согласно установленному графику, проводилось определение показателя прочности при сжатии и изменения массы образцов. Экспонирование образцов было начато в июле 2017 года.

Так как при хранении под навесом брикеты защищены от прямого попадания осадков, то в данном случае основными воздействующими факторами являются сила ветра, температура и влажность воздуха. Среднемесячные данные о количестве осадков, влажности воздуха и температуре воздуха днем и ночью в г. Якутске на период с 1 июля 2017 г по 30 июня 2018 г представлены на рисунке 23.

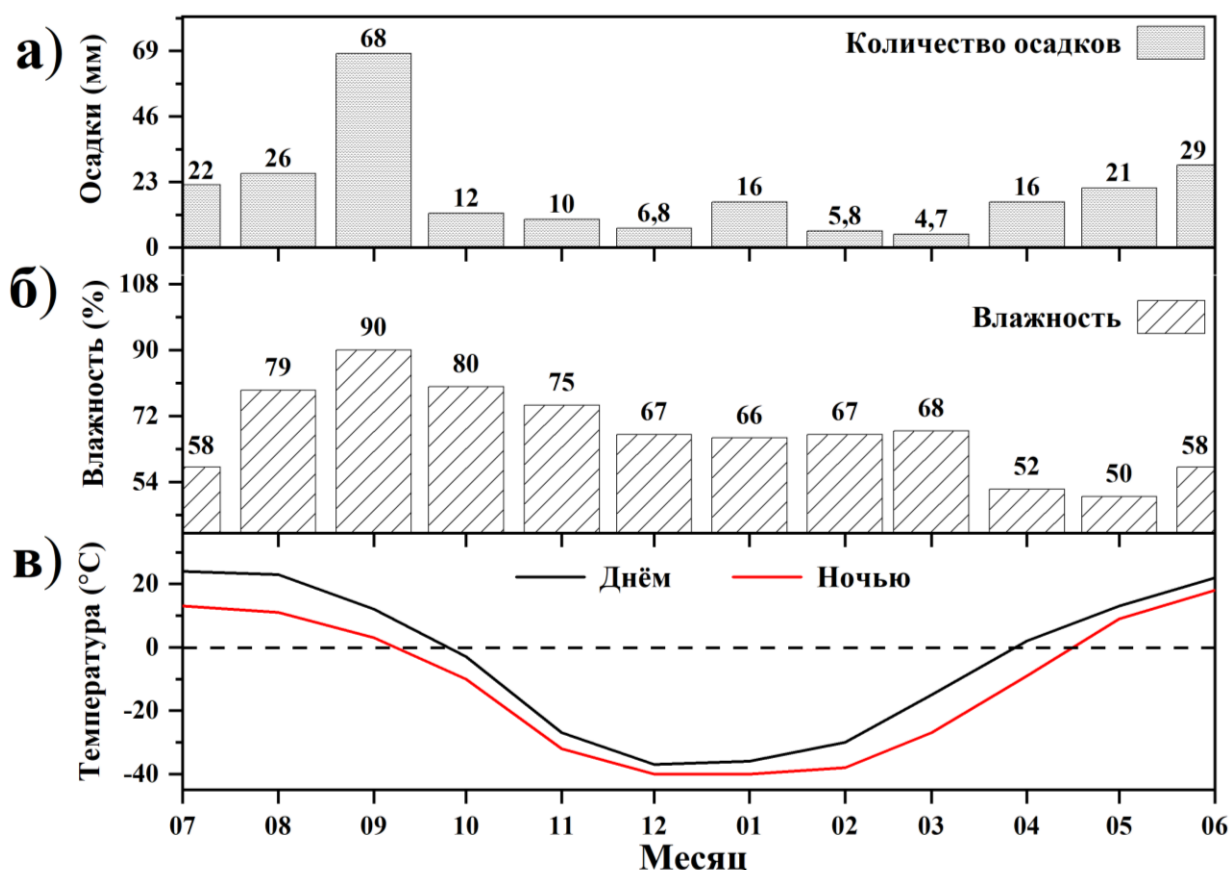


Рисунок 23 – Среднемесячные данные о количестве осадков (а), влажности воздуха (б) и температуре воздуха днем и ночью (в) в г. Якутске на период с 1 июля 2017г по 30 июня 2018 г

Экспонирование образцов без защиты от атмосферных осадков показало, что композитные брикеты не водостойки, и под воздействием осадков образцы полностью разрушились в течение первого месяца. Это связано с тем, что композитный брикет в своем составе содержит гидрофильный компонент – древесину, которая при контакте с водой впитывает ее, разбухает и разрушает композитный брикет. Кроме этого, повышенное содержание мацералов группы витринита в бурых углях Кангаласского месторождения также обуславливают их низкую водостойкость.

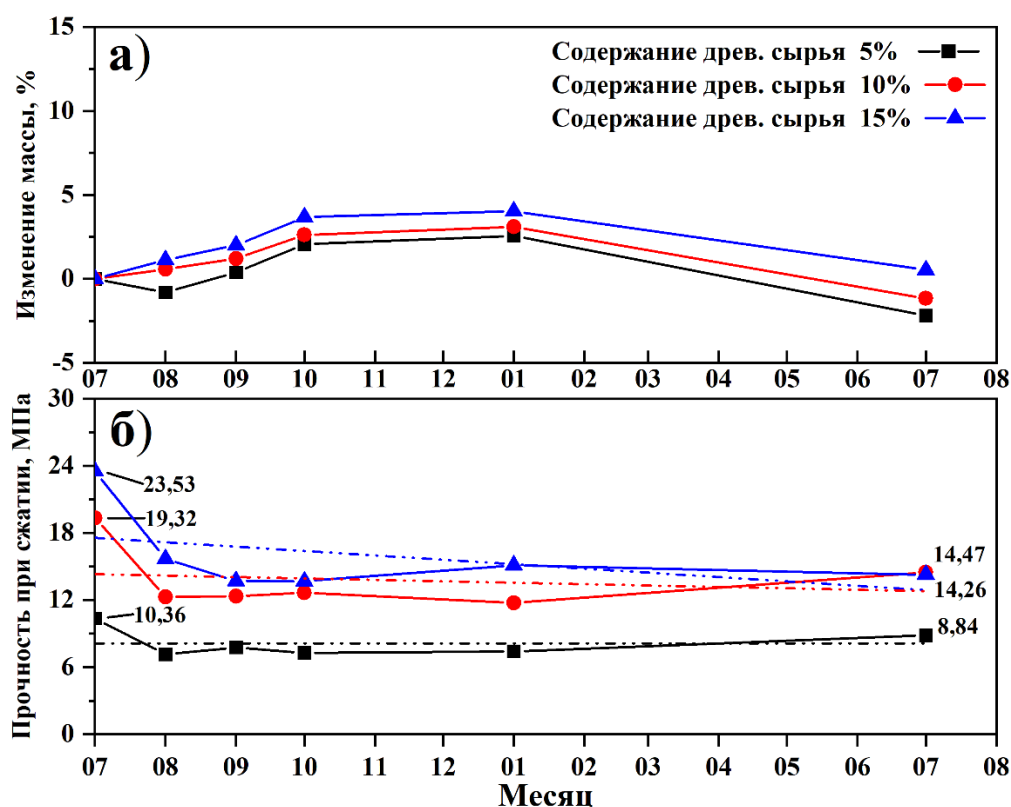


Рисунок 24 – Изменение массы (а) и прочности при сжатии (б) образцов во время хранения под навесом

Анализ результатов исследования свойств образцов композитных брикетов (рисунок 24), экспонированных под навесом, показал, что существенное снижение прочности наблюдается в течение первого месяца экспонирования образцов. Прочностные испытания, проведенные в августе 2017 года, показали, что прочность при сжатии образцов с содержанием древесного сырья в количестве 5 мас.%, 10 мас.% и 15 мас. % снизилась на 31%, 36%, и 33% соответственно. Дальнейшее экспонирование не вызывает существенных изменений прочности при сжатии образцов, и остается на уровне 8 МПа для образцов с содержанием древесного сырья 5 мас.%, и 14 МПа – для образцов с содержанием древесного сырья в количестве 10 мас.% и 15 мас. %.

Анализ динамики изменения массы образцов показал, что количество древесного наполнителя в составе композита влияет на прирост массы во время экспонирования. Спустя 6 месяцев после начала экспонирования масса образцов с содержанием древесного сырья 5 мас.%, 10 мас.% и 15 мас.% увеличилась на

2,6%, 3,1% и 4,0% соответственно (рисунок 24а), что связано, в первую очередь, со сравнительно высокой влажностью воздуха в г. Якутске в осенний период времени. В зимний и в весенний период влажность воздуха снижается, в результате чего наблюдается снижение массы образцов (рисунок 23). Установлено, что композитные брикеты, имеющие гидрофильную поверхность, могут реагировать на изменение влажности окружающей среды, однако, на прочностные качества брикетов это влияние не сказывается (рисунок 24).

В связи с тем, что основным показателем технических свойств топлива является его калорийность, были определены теплотворные характеристики образцов брикетированного топлива до и после 12 месяцев хранения под навесом. Сравнение теплотворных свойств композитных брикетов проводилось по низшей теплоте сгорания. Результаты исследований представлены на рисунке 25.

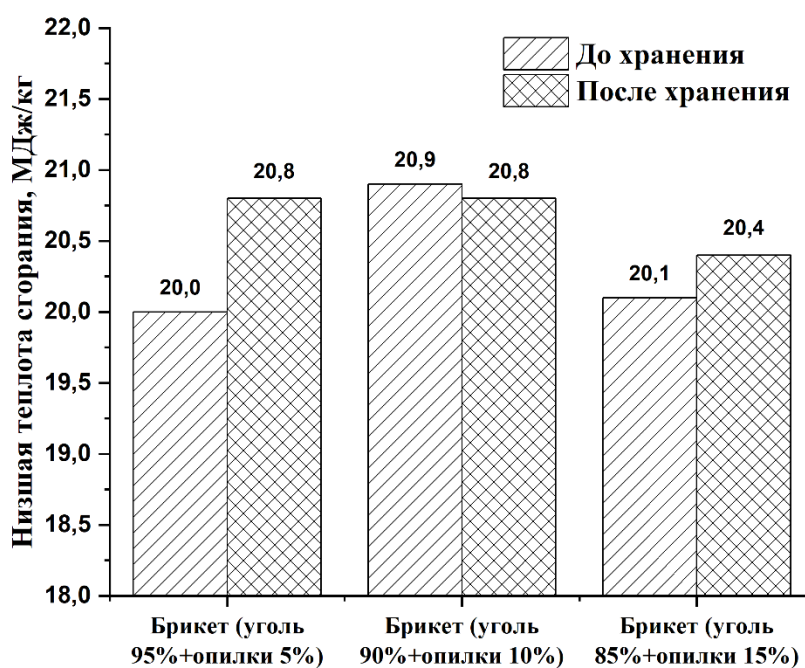


Рисунок 25 – Низшая теплота сгорания композитных брикетов до хранения и после хранения 12 месяцев под навесом

Установлено, что существенного окисления, приводящего к изменению теплотворной способности образцов, за время экспонирования не происходит. Значения низшей теплоты сгорания композитных брикетов, полученные после 12 месяцев экспонирования, остаются на уровне исходных образцов

Таким образом, установлено, что разработанные композитные топливные брикеты имеют достаточную стойкость при хранении.

### **5.3 Способы повышения водостойкости композитных брикетов**

Как показали результаты экспонирования образцов композитных брикетов, их существенным недостатком является низкая водостойкость. Самым простым решением данной проблемы является соблюдение специальных мер по защите композитных брикетов от прямого контакта с водой во время их транспортировки и хранения. Например, поставлять композитные брикеты в специальных защитных упаковках, и хранить в складских условиях или под навесом для их защиты от прямого попадания погодных осадков. Альтернативным вариантом является повышения водостойкости композитного брикета за счет его гидрофобизация.

Способы повышения водостойкости топливных брикетов гидрофобными веществами широко освещены в научной литературе. В качестве гидрофобных веществ могут быть использованы битумы, мазуты, продукты переработки нефти, различные смолы и эмульсии на их основе [36].

В данной работе в качестве гидрофобного агента был использован нефтяной шлам резервуарного типа из нефтехранилищ АО НК "Туймаада-нефть" – одного из крупнейших предприятий Якутии на рынке нефтепродуктов, занимающихся реализацией нефтепродуктов для нужд предприятий и населения республики, состоящий из смеси нефтепродуктов, воды и механических примесей. Анализ группового состава (таблица 18) нефтешламов показал, что они характеризуются высоким содержанием масел и смол, низким содержанием воды и механических примесей, что определяет возможность их использования в качестве гидрофобизаторов при производстве брикетированного топлива.

Таблица 18 – Групповой состав нефтяного шлама АО НК «Туймаада-нефть» [124; 125]

Компонент	Масла (УВ)	Смолы		Асфальтены	Вода
		Бензольные	Спирто-бензольные		
Содержание, %	52,59	13,78	23,30	2,33	8,00

Известно [27], что при производстве брикетированного топлива с использованием в качестве связующих веществ нефтепродуктов и технологий спекания конечного продукта, особое влияние на механические свойства брикетов оказывает содержание асфальтенов. Нефтешламы АО НК "Туймаада-нефть" характеризуются низким содержанием асфальтенов (2,3 %), что не позволит обеспечить достаточного отверждения буроугольного брикета во время его спекания, которое необходимо для получения твердого окускованного топлива с высокой прочностью [27]. Поэтому формирование конечной структуры у композитного брикета при введении добавлении нефтяного шлама будет должно происходить в процессе прессования, а не в ходе высокотемпературного спекания. В связи с тем, что данное исследование было направлено на повышение гидрофобности брикетов при условии сохранения достаточной механической прочности, кроме исследования показателей водопоглощения были определены показатели прочности при сжатии образцов.

Определение водопоглощения композитных образцов проводилось согласно ГОСТ 21290-2018 «Брикеты угольные. Методы определения водопоглощения».

Для определения оптимального содержания нефтяного шлама, обеспечивающего низкие показатели водопоглощения композитным брикетам, были приготовлены опытные образцы с различным содержанием нефтяного шлама. Известно, что добавление нефтяного продукта в состав брикета приводит к снижению трения между частицами и увеличению его пластичности [60]. Благодаря этому предельно плотная упаковка частиц достигается при более

низких давлениях прессования. В связи с этим изготовление опытных образцов проводилось при давлении 120 МПа.

На рисунке 26 показано влияние содержание нефтешлама на показатель водопоглощения композитных образцов. Установлено снижение водопоглощения образцов с увеличением содержания нефтешлама в композиционном составе. Однако, прочностные испытания показали, что введение нефтяного шлама в состав композита приводит к снижению показателя его прочности при сжатии. Вероятно, что вязкий компонент – нефтяной шлам, обволакивая угольные и древесные частицы, уменьшает силу трения между ними за счет чего жесткость структуры и сила сопротивления к сжатию образцов брикетов снижаются. Повышение показателя прочности при сжатии у наполненных нефтяным шламом образцов наблюдалось при повышении содержания древесного сырья (рисунок 276).

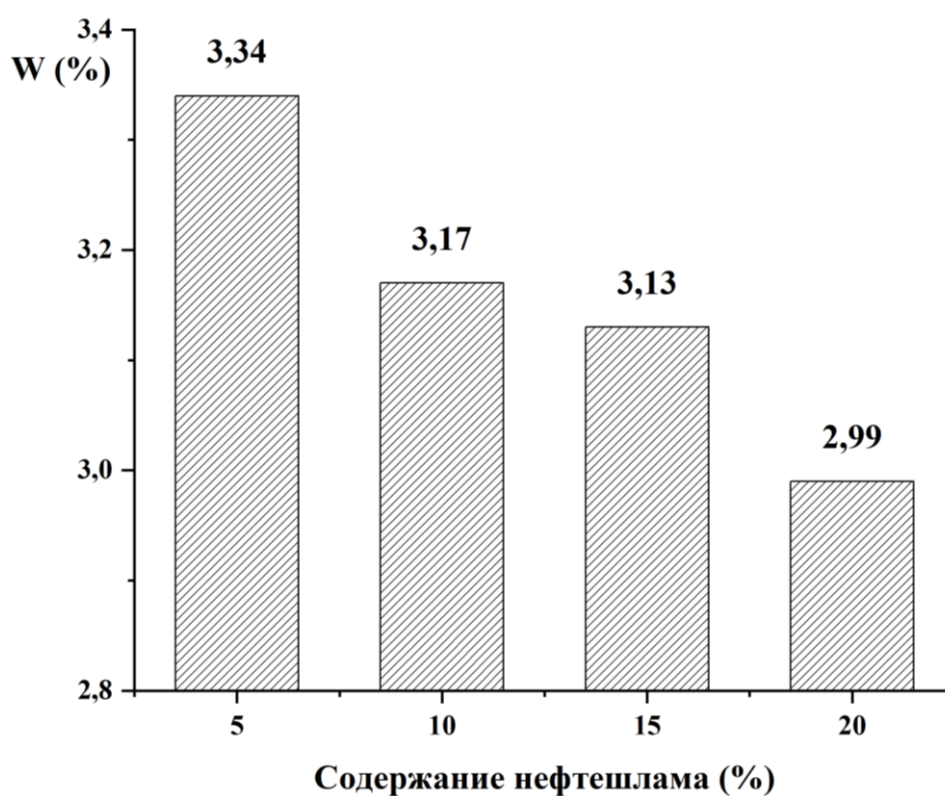


Рисунок 26 – Влияние содержания нефтешлама на коэффициент водопоглощения (W) композитного образца [124]

Установлено (рисунок 27а), что высокая прочность при сжатии образцов достигается только при содержании древесного наполнителя выше 45 мас %. Однако, введение такого количества наполнителя заметно увеличивает показатели водопоглощения образцов (рисунок 27б). Так, при увеличении содержания гидрофильного компонента – древесного наполнителя, объем композитной смеси не полностью насыщается гидрофобным компонентом, что приводит к увеличению показателей водопоглощения. Результаты исследования показали, что наименьший показатель водопоглощения, имеют образцы, содержащие 20 мас. % нефтяных шламов и 45 мас.% древесного наполнителя.

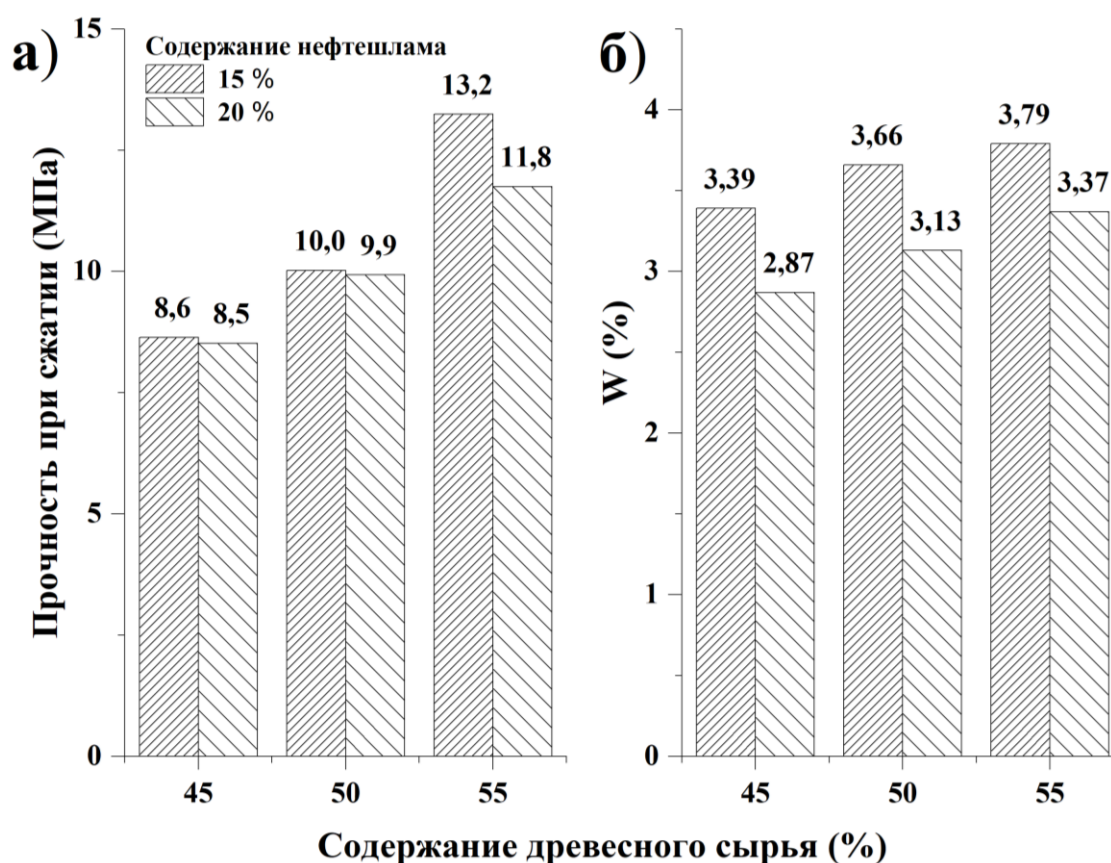


Рисунок 27 – Влияние содержания древесного наполнителя на прочность при сжатии (а) и водопоглощение (б) композитных брикетов при содержании нефтешлама 15 и 20 мас. % [124; 125]



#### 5.4 Исследование термических свойств композитных брикетов

Исследование характера термической деструкции композитного брикета проводилось с помощью термогравиметрического анализа в инертной среде. Для сравнительного анализа в исследовании были использованы аналитические пробы древесины сосны, бурого угля пласта «Нижний», а также смесевые композиции и брикеты на их основе. Содержание древесного компонента в них составляло 10 мас. %.

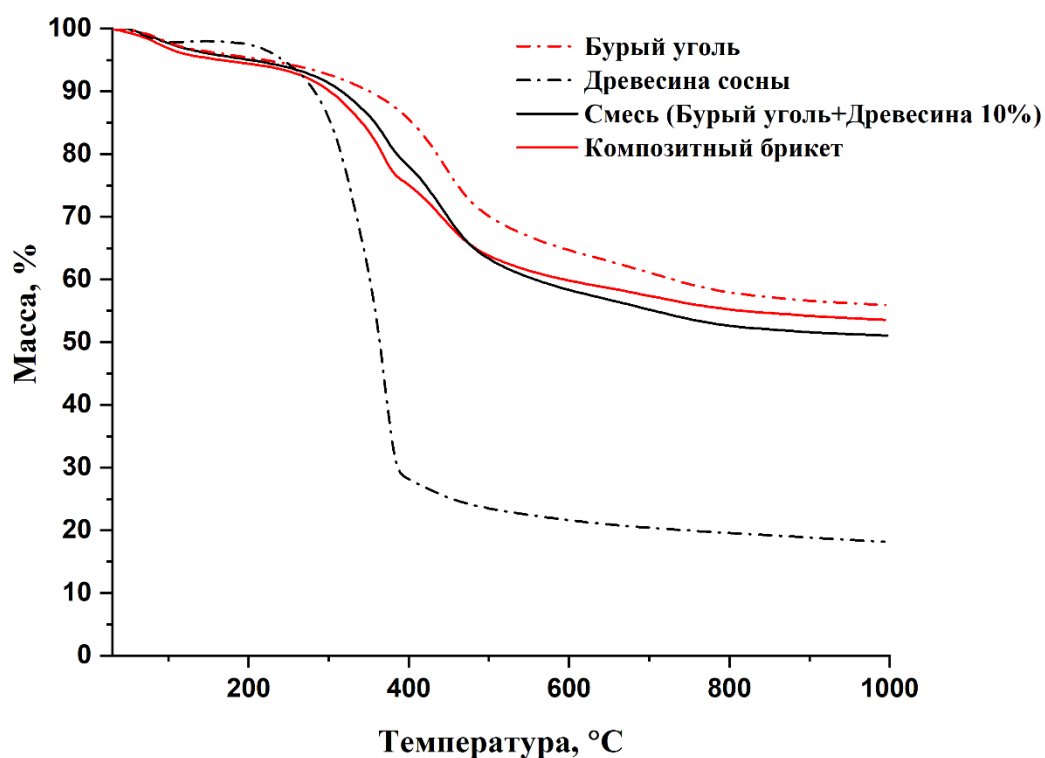


Рисунок 28 – ТГ-кривые исследованных образцов, полученные в инертной среде

На рисунке 28 в общем виде показаны полученные термограммы термохимической деструкции всех типов исследованных образцов. Видно, что из всех исследованных образцов древесина обладает наименьшей термической устойчивостью, её термическое разложение проходит более полно и при более низкой температуре, чем бурого угля (рисунки 28 и 29). Процесс пиролиза древесины хорошо изучен [113]. Известны температурные диапазоны термодеструкции основных его компонентов. Характер их пиролиза между собой довольно существенно различаются. Термохимическое разложение

гемицеллюлозы протекает в интервале температур 220-315°C. При более высоких температурах (315-400°C) и практически полностью разлагается целлюлоза. Количество твердого остатка после пиролиза целлюлозы составляет всего лишь  $\approx 6,5\%$ . Более сложный процесс термодеструкции наблюдается у лигнина. Она протекает медленно от 70-80°C до 900°C, и с большим количеством твердого остатка ( $\approx 45,7\%$ ) [113].

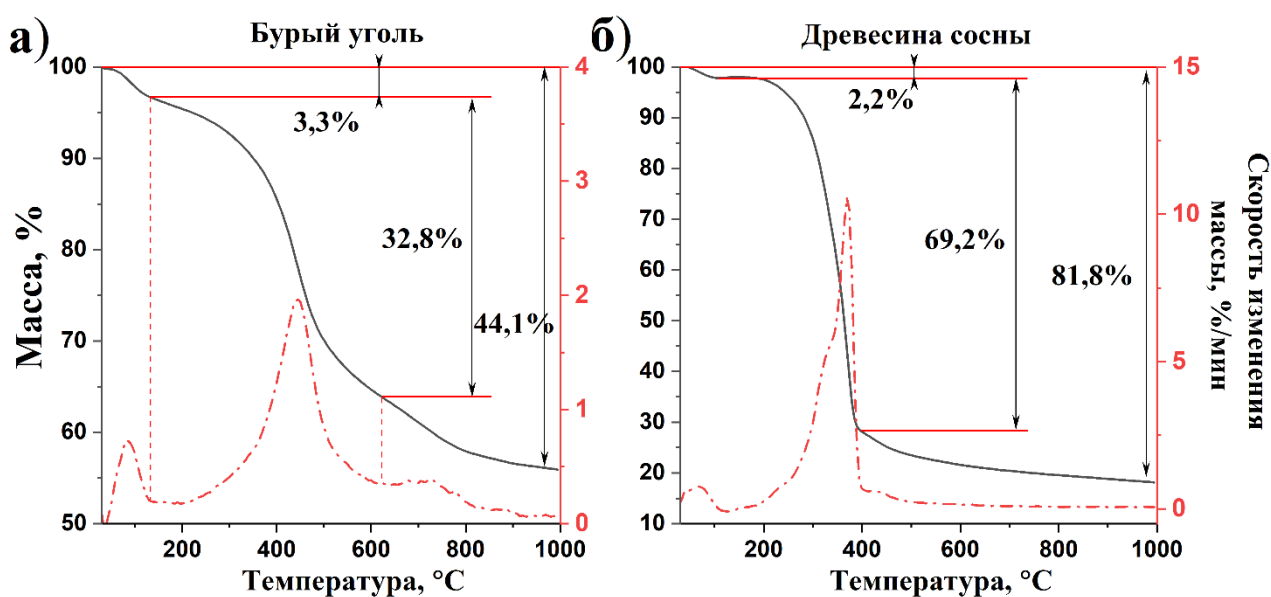


Рисунок 29 – ТГ и ДТГ кривые термохимической деструкции бурого угля (а) и древесины сосны (б)

В свою очередь, анализ смесевых составов позволил выявить, что основная стадия их разложения смещается на область более низких температур, чем у исходного бурого угля. Возможно, это обусловлено тем, что древесина выступает в качестве своеобразного интенсификатора пиролиза бурого угля. Характер термической деструкции смесевого образца и композитного брикета имеет многоступенчатый вид, и протекает практически в идентичном температурном интервале (рисунок 30)

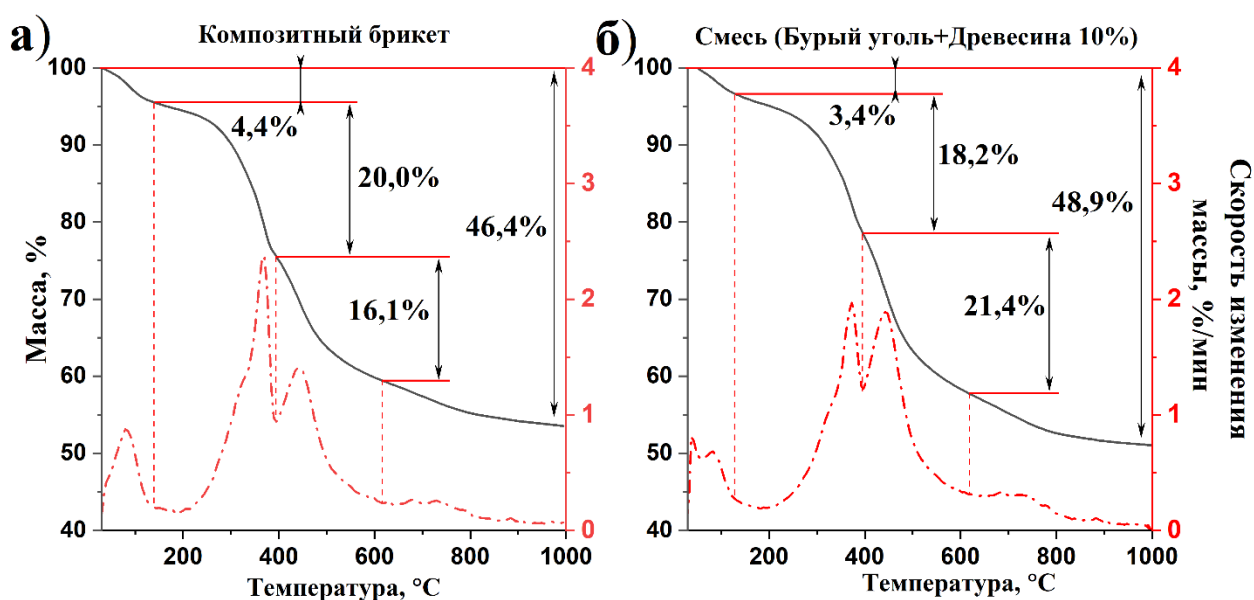


Рисунок 30 – ТГ и ДТГ кривые термохимической деструкции смесового образца (а) и композитного брикета (б)

Термохимическую деструкцию смесового образца и композитного брикета по скорости их разложения и по величине потери их массы можно разделить на 4 этапа. До 127,5°C у смесового образца, и до 134,4°C у композитного брикета наблюдается небольшое снижение массы на 3,4% и 4,4 % соответственно, что преимущественно, обусловлено испарением адсорбированной влаги.

На втором этапе, у композитного брикета (134,4-394,4°C) происходит потеря массы на 20,0%, что чуть больше, чем у смесового образца (127,5°-397,5°C), у которого наблюдается уменьшение массы на 18,2%.

На третьем этапе, наоборот, большая потеря массы наблюдается у смесового образца: у композитного образца потеря массы составило 16,1%, а у смесового образца – 21,4%. Это говорит о том, что основной этап термохимической деструкции композитного брикета смещен в область более низких температур. Заметно, что влияние компонентов древесины на процессы термодеструкции бурого угля сильнее проявляется в композитном брикете.

По характеру пиролиза смесового образца можно предположить, что в данном случае процессы термохимической деструкции древесины и бурого угля протекают более обособленно, чем у композитного образца.

Кроме того, различие в их поведении может быть обусловлено изменением вещественного состава компонентов древесины, особенно лигнина, во время горячего прессования. Это связано с тем, что термохимические процессы деструкции структуры лигнина начинаются, как было отмечено выше, при достаточно низких температурах.

Окончание основной стадии их термической деструкции происходит при 614 °С (композитный брикет) и 617 °С (смесь угля с древесиной), что на несколько градусов ниже, чем у бурого угля.

На заключительной стадии, происходит термическое разложение оставшейся части угольного вещества, где количественно существенного различия у смесевых композиций не наблюдается.

Также стоит отметить, что полученные результаты хорошо коррелируются с данными аналогичных исследований [70; 126; 127]. В данных работах также был отмечен синергетический эффект от совместного пиролиза углей с биомассой. Авторы исследований отмечают, что синергетический эффект особенно сильно проявляется у каменного угля марки Т: если процесс термического разложения угля марки Т заканчивался при  $T=1020^{\circ}\text{C}$ , то при увеличении доли древесины до 25% процесс их термохимической деструкции завершался уже при температуре менее  $700^{\circ}\text{C}$  [70].

### **Выводы:**

1. Установлено, что разработанные композитные древесно-угольные брикеты характеризуются высоким уровнем технических свойств (низкое содержание общей влаги, низкая зольность, высокие показатели низшей теплоты сгорания) и могут быть рекомендованы в качестве сортового твердого топлива коммунально-бытового назначения;

2. Анализ результатов натурных испытаний показал, что композитные брикеты, полученные по разработанной технологии брикетирования, сохраняют

достаточную прочность и теплотворную способность в течение 12 месяцев при условии хранения под навесом;

3. По результатам проведенных исследований для повышения водостойкости композитных брикетов рекомендовано использовать нефтяные шламы резервуарного типа. Оптимально содержание нефтяного шлама составило 20%. Однако, для повышения показателя прочности при сжатии необходимо увеличить содержание древесного сырья до 45 мас. %;

4. Установлено, что термохимический процесс деструкции композитных брикетов в инертной среде протекает ступенчато. При этом термодеструкция их основной части происходит при более низких температурах, чем у бурого угля и смесового угольно-древесного топлива, что указывает на то, что в композитном брикете синергетический эффект от смешения бурого угля с древесным сырьём проявляется более сильно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации, представляющей собой научно-квалификационную работу, на основе выполненных исследований решена актуальная научно-практическая задача повышения эффективности брикетирования низкокачественного буроугольного сырья путем вовлечения в производство мелкофракционных древесных отходов.

Основные научно-практические результаты и выводы, полученные лично автором:

1. Установлено, что уголь пласта «Верхний» отличается меньшим содержанием общей влаги, более высокими значениями выхода летучих веществ и высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние. Бурые угли обоих пластов имеют близкий мацеральный состав и стадию метаморфизма. В мацеральном составе преобладает витринит, в качестве второстепенных компонентов присутствуют мацералы группы инертинита и липтинита. При этом бурые угли «Верхнего» пласта отличаются повышенным содержанием липтинита.

2. Установлено, что содержание потенциально опасных элементов в углях не превышает их кларковых значений в бурых углях мира. Отмечено, что содержание стронция в углях втрое превышает их среднемировое кларковое значение. Однако, его содержание не достаточно высокое, чтобы рассматривать данные угли в качестве источника рудного сырья.

3. Термогравиметрический анализ углей Кангаласского месторождения показал, что угли обоих пластов при термическом воздействии как в инертной, так и в окислительной среде ведут себя практически одинаково. Однако угли «Нижнего» пласта характеризуются более высокой термической устойчивостью, о чем свидетельствуют кинетические параметры термической деструкции угля в инертной среде.

4. Исследование вязкоупругих свойств древесины сосны методом динамического механического анализа показало, что в диапазоне температур 80-100°C происходит уменьшение упругости и повышение пластичности древесины,

что определяет возможность ее использования в качестве активного наполнителя для брикетирования бурого угля Кангаласского месторождения и подтверждается результатами физико-механического анализа композитных брикетов.

5. Установлены зависимости прочностных характеристик композитных брикетов от давления прессования, влажности и содержания ингредиентов. На основании анализа полученных результатов установлены оптимальные технологические режимы, обеспечивающие получение высококачественного топлива: давление прессования не менее 150 МПа, температура подогрева смеси 80-100 °С, влажность смеси – 8-12%, содержание измельченной древесины не менее 10 масс.%. Оригинальность разработанной технологии подтверждена патентом РФ № 2645218.

6. Анализ результатов натурных испытаний показал, что разработанные материалы сохраняют достаточную прочность и теплотворную способность в течение 12 месяцев при условии хранения под навесом.

7. Установлено, что термохимический процесс деструкции композитных брикетов в инертной среде протекает ступенчато. При этом термодеструкция их основной части происходит при более низких температурах, чем у бурого угля и смесового угольно-древесного топлива.

8. На основании проведенных исследований разработан нормативно-технический документ «Технические условия. Брикет из углей бурых Кангаласских. ТУ 19.30.12-001-03534081980004-2019». Разработанный документ регламентирует технологические условия брикетирования бурых углей Кангаласского месторождения, а также качественные показатели получаемых композитных брикетов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Петров Н.А., Алексеев Г.Ф. Энергетическая стратегия Республики Саха (Якутия) на период до 2030 года. – Якутск-Иркутск: Медиа-холдинг «Якутия», 2010. – 328 с.
2. Иванова А.Е., Павлов Н.В., Петрова Т.Н. Эффективность использования топливно-энергетических ресурсов в Республике Саха (Якутия) // Региональная экономика: теория и практика. – 2017. – Т. 15, № 11 (446). – С. 2123-2137.
3. Распоряжение Правительства Республики Саха (Якутия) от 22 декабря 2021 г. № 1322-р «Об утверждении региональной программы социальной газификации населенных пунктов Республики Саха (Якутия) на 2021 – 2030 годы»
4. Кузьмин А.Н., Михеева Е.Ю., Павлов Н.В., Иванова А.Е. Перспективы развития малой теплофикации в Республике Саха (Якутия) до 2030 года // Энергосбережение и водоподготовка. – 2012. – № 2. – С. 18-21.
5. Киушкина В.Р., Шарипова А.Р. Тенденция децентрализации энергетики и пути совершенствования малой энергетики // Промышленная энергетика. – 2014 – № 5. – С. 2-8.
6. Указ Главы Республики Саха (Якутия) № 1854 от 21 апреля 2017 года «О государственной программе Республики Саха (Якутия) «Развитие промышленности в Республике Саха (Якутия) на 2017 - 2021 годы».
7. Гаврилов В.Л., Ермаков С.А., Хосоев Д.В. Оценка состояния открытой разработки угольных месторождений центральной и северной якутии // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2010. – № 11. – С. 29-36.
8. Динамика добычи угля – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://minprom.sakha.gov.ru/dinamika-dobychi-uglja>
9. Захаров В.Е., Прохоров Д.В., Гаврилов В.Л. Потери энергетической ценности рядового угля при доставке до арктических потребителей Республики



Саха (Якутия) // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2013. – № 5-6. – С. 13-22.

10. Ткач С.М., Гаврилов В.Л. О влиянии технологических цепочек «Георесурс - Потребитель» на потери угля при энергообеспечении полярных районов Якутии // Фундаментальные и прикладные вопросы горных наук. – 2016. – Т. 3, № 1. – С. 213-218.

11. Субботин Ю.В., Овешников Ю.М., Самойленко А.Г., Циношкин Г.М. Управление качеством бурых углей Харанорского месторождения // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. – № 4. – С. 64-72.

12. Череповский В.Ф. Угольная база России. Угольные бассейны и месторождения Дальнего Востока России. Т. V., Кн. 2. – Москва: ЗАО «Геоинформмарк», 1999. – 638 с.

13. Желинский В.М. Угленосные бассейны Якутии // Угленосные отложения и угли Якутии. – Якутск: ЯНЦ СО РАН, 1994. – С. 4-12.

14. Головин Г.С., Бычев М.И., Москаленко Т.В., Петрова Г.И., Михеев В.А. Угольная база Республики Саха (Якутия) и основные направления ее использования // Химия твердого топлива. – 2007. – № 2. – С. 3-9.

15. Сюндюков Ш.А., Болотова И.А., Демченко Н.С. Хапчагайское буроугольное месторождение Ленского бассейна и его сравнение с Кангаласским // Угленосные отложения и угли Якутии. – Якутск: ЯНЦ СО РАН, 1994. – С. 13-21.

16. Москаленко Т.В., Михеев В.А., Ворсина Е.В. Опыт переработки бурых углей Ленского бассейна в гуминовые препараты // Горный Журнал. – 2018. – № 1. – С. 63-67.

17. Москаленко Т.В., Михеев В.А., Ворсина Е.В. Искусственно полученные гуминовые вещества для восстановления почв // Успехи современного естествознания. – 2018. – № 1. – С. 109-114.

18. Ворсина Е.В., Москаленко Т.В., Михеев В.А. Повышение адсорбционной активности бурых углей // Горный информационно-

аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2016. – № S21. – С. 214-221.

19. Петрова Г.И., Бычев М.И. Электрохимическая переработка бурых углей. – Якутск: ЯФ Издательства СО РАН, 2001. – 168 с.

20. Михеев В.А., Петрова Г.И., Бычев М.И. Трансформация бурых углей в гуминовые вещества при тепловом воздействии. – Якутск: ЯФ Издательства СО РАН, 2002. – 120 с.

21. Жаров Ю.Н., Мейтов Е.С., Шарова И.Г. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России. – Москва: Недра, 1996. – 235 с.

22. Федорова С.Е. Проблемы пожарной и промышленной безопасности в Якутии // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2009. – № S12. – С. 117-124.

23. Федоров В.И., Гаврилов В.Л. Оценка изменения гранулометрического состава низкометаморфизированных углей при длительном хранении // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2021. – № 12-1. – С. 223-232.

24. Бычев М.И., Яковлев В.Л., Петрова Г.И. Угли Якутии и перспективные направления их использования. – Якутск: ЯНЦ СО РАН, 1996. – 120 с.

25. Николаева, Л. А. Брикетирование бурого угля с использованием модифицированного гудрона: автореф. дис. канд. тех. наук: спец. 25.00.13 "Обогащение полезных ископаемых" / Николаева Лира Александровна. – Иркутск, 2011. – 19 с.

26. Москаленко Т.В., Михеев В.А., Ворсина Е.В. Перспективы внедрения брикетирования углей в Республике Саха (Якутия) // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2018. - № S39. – С. 3-11

27. Николаева Л.А., Латышев В.Г., Буренина О.Н. Топливные брикеты из бурых углей Якутии // Химия твердого топлива. – 2009. - № 2. – С. 55-59.

28. Патент № 2316581 РФ, МПК C10L 5/10, C10L 5/16. Способ получения топливных брикетов: № 2006117953/04: заявл. 24.05.2006: опубл. 10.02.2008 / Г. И. Петрова, Т. В. Москаленко, В. А. Михеев [и др.].
29. Елишевич А.Т. Брикетирование полезных ископаемых. – Москва: Недра, 1989. – 300 с.
30. Хомаза Н.С., Бернадинер И.М. От древесных отходов - к топливным брикетам // Твердые Бытовые Отходы. – 2010. - № 11 (53). – С. 28-29.
31. Афтанык В.В., Спинов В.М. Особенности применения пеллетных котлов // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. – 2010. - № 11 (81). – С. 9-13.
32. Петрова Ю.И., Рахимова Ю.И., Щеглов В.С. Пеллетный котел и его эффективность // Актуальные исследования. – 2020. - № 21 (24). – С. 19-21.
33. Ремесников И.Д. Брикетирование угля. – Москва: Углетехиздат, 1957. – 240 с.
34. Крохин В.Н. Брикетирование углей. – Москва: Недра, 1974. – 216 с.
35. Крохин В.Н. Исследования по брикетированию углей. – Москва: Наука, 1969. – 143 с.
36. Хотунцев Л.Л. Физико-химические явления в процессах брикетирования твердого топлива. – Москва: АН СССР, 1960. – 147 с.
37. Лурье Л.А. Ископаемые угли и технология их брикетирования. – Москва: Профтехиздат, 1961. – 288 с.
38. Наумович В.М. Теоретические основы процесса брикетирования торфа. – Минск: АН БССР, 1960. – 196 с.
39. Святец И.Е. Бурые угли как технологическое сырье. – Москва: Недра, 1976. – 222 с.
40. Franke G. Handbuch der Brikettbereitung. – Stuttgart: F. Enke, 1909. – 653 с.
41. Кегель К. Брикетирование бурого угля. – Москва: Углетехиздат, 1957. – 659 с.
42. Rumph H. Particle technology. – London: Chapman and Hall, 1990.

43. Pietsch W. Agglomeration processes : phenomena, technologies, equipment. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2002. – 614 с.
44. Гольдберг И.С. Основные закономерности размещения битумов на территории СССР / И.С. Гольдберг // Тр. ВНИГРИ. – Ленинград: ВНИГРИ, 1979. – С. 52-96.
45. Благов И.С., Святец И.А., Агроскин А.А. Брикетирование энтбитуминированного угля Днепровского бассейна // Химия твердого топлива. – 1974. - № 4. - С. 20-26.
46. Кухаренко Т.А. Исследование в области гуминовых кислот углей различных стадий углеобразования / Т.А. Кухаренко // Химия и генезис твердых горючих ископаемых Труды. I всесоюзного совещания. – Москва: АН СССР, 1953. – С. 325-334.
47. Авгушевич И.В., Сидорук Е.И., Броновец Т.М. Стандартные методы испытания углей. Классификация углей. – Москва: Реклама мастер, 2018. – 576 с.
48. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. – Санкт-Петербург: Лань, 2010. – 624 с.
49. Липатов С.М. Физико-химия коллоидов. – Ленинград: Госхимиздат, 1948. – 372 с.
50. Лурье Л.А. Исследование по брикетированию бурых углей. – Москва: Углетехиздат, 1957. – 144 с.
51. Тайц Е.М. Получение окускованного бездымного топлива и кокса. – Москва: Недра, 1970. – 121 с.
52. Авдохин В.М. Обогащение углей: учебник для студентов вузов, обучающихся по специальности «Обогащение полезных ископаемых» направления подготовки «Горное дело»: в 2 Т. Т. 2 Технологии. – Москва: Горная книга, 2012. – 473 с.
53. Пахалок И.Ф. Брикетирование углей. – Москва: Углетехиздат, 1957. – 180 с.

54. Джаманбаев А.С., Текенов Ж.Т. Брикетирование углей Киргизии. – Бишкек: Илим, 1991. – 124 с.
55. Езупова М.Д. Получение бездымного бытового топлива из бурых углей Канско-Ачинского бассейна методом термобрикетирования: дис. канд. техн. наук: 05.17.07 / М.Д. Езупова. – Москва, 1995. – 153 с.
56. Иванов И.П., Головин Ю.Г., Кузнецов Б.Н. Использование продуктов аэробной биопереработки Бородинского бурого угля для получения брикетированного топлива // Химия твердого топлива. – 1999. - Т. 3. - С. 113-118.
57. Иванов И.П., Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н. Получение брикетированных и гранулированных топлив из бурых углей с использованием биосвязующего и в обогреваемой матрице // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. - Т. 11. - С. 855-861.
58. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел. – Москва: Наука, 1973. – 279 с.
59. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. – Москва: Наука, 1979. – 384 с.
60. Zhang G., Sun Y., Xu Y. Review of briquette binders and briquetting mechanism // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2018. - Vol. 82. - Pp. 477-487.
61. Leokaake N.T., Bunt J.R., Neomagus H.W.J.P., Waanders F.B., Strydom C.A., Mthombo T.S. Manufacturing and testing of briquettes from inertinite-rich low-grade coal fines using various binders // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2018. - Vol. 118, № 1. - Pp. 83-88.
62. Adeleke A.A., Odusote J.K., Ikubanni P.P., Olabisi A.S., Nzerem P. Briquetting of subbituminous coal and torrefied biomass using bentonite as inorganic binder // Scientific Reports. – 2022. - Vol. 12, No. 1. - Pp. 8716.
63. Chavda R., Mahanwar P. Effect of inorganic and organic additives on coal combustion: a review // International Journal of Coal Preparation and Utilization. – 2021. - Vol. 41, № 10. - Pp. 749-766.

64. Larionov K.B., Mishakov I.V., Gromov A.A., Zenkov A.V. Influence of  $\text{NaNO}_3$  and  $\text{CuSO}_4$  catalytic additives on coal oxidation process kinetic dependencies // MATEC Web of Conferences. – 2017. - Vol. 91. - Pp. 01007.

65. Zou C., Wen L., Zhang S., Bai C., Yin G. Evaluation of catalytic combustion of pulverized coal for use in pulverized coal injection (PCI) and its influence on properties of unburnt chars // Fuel Processing Technology. – 2014. - Vol. 119. - Pp. 136-145.

66. Taraba B., Peter R., Slovák V. Calorimetric investigation of chemical additives affecting oxidation of coal at low temperatures // Fuel Processing Technology. – 2011. - Vol. 92, No. 3. - Pp. 712-715.

67. Cheng J., Zhou F., Xuan X., Liu J., Zhou J., Cen K. Cascade chain catalysis of coal combustion by Na-Fe-Ca composite promoters from industrial wastes // Fuel. – 2016. - Vol. 181. - Pp. 820-826.

68. Doggali P., Kusaba H., Einaga H., Bensaid S., Rayalu S., Teraoka Y., Labhsetwar N. Low-cost catalysts for the control of indoor CO and PM emissions from solid fuel combustion // Journal of Hazardous Materials. – 2011. - Vol. 186. - No. 1. - Pp. 796-804.

69. Sowa J.M., Fletcher T.H. Investigation of an iron-based additive on coal pyrolysis and char oxidation at high heating rates // Fuel Processing Technology. – 2011. - Vol. 92. - No. 12. - Pp. 2211-2218.

70. Янковский С.А., Кузнецов Г.В. Особенности Физико-Химических Превращений Смесевых Топлив На Основе Типичных Каменных Углей И Дровесиной При Нагреве // Химия Твердого Топлива. – 2019. - № 1. - С. 26-33.

71. Николаева Л.А., Попов С.Н. Связующие композиции для брикетирования бурого угольных отходов // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2013. - № 3. - С. 127-132.

72. Родивилов С., Кетегенов Т., Камунур К., Калугин С., Карагуланова А. Влияние щелочной добавки на механическую прочность угольных брикетов // Горение и плазмохимия. – 2021. - Т. 19, № 4. – С. 319-325.

73. Zhang X., Xu D., Xu Z., Cheng Q. The effect of different treatment conditions on biomass binder preparation for lignite briquette // Fuel Processing Technology. – 2001. - Vol. 73, No. 3. - Pp. 185-196.

74. Liu X., Wu Z., Han Y., Han L. Characteristic modification of alkalized corn stalk and contribution to the bonding mechanism of fuel briquette // Energy. – 2017. - Vol. 133. - Pp. 299-305.

75. Yuan M., Wang C., Zhao L., Zhu Z., Wang P., Wang C., Che D. Evaluation and optimization of preparation for semi-coke briquette with alkali-heat treated wheat straw binder // International Journal of Coal Preparation and Utilization. – 2020. - Vol. 42. - № 8. - Pp. 2332-2344.

76. Патент № 2335920 РФ, МПК A23K 1/16, A23K 1/02, A23K 1/175. Способ приготовления кормовой добавки для крупного рогатого скота: № 2006147032/13: заявл. 27.12.2006: опубл. 20.10.2008 / В. А. Храмов.

77. Патент № 2643268 РФ, МПК A23K 40/10, A23K 40/20, A23K 10/30. Способ производства брикетированных или гранулированных кормов: № 2016120284: заявл. 25.05.2016: опубл. 31.01.2018 / Н. Н. Колчин, В. В. Михеев, Е. И. Резник [и др.]

78. Ким С.В., Богоявленская О.А., Кударинов С.Х., Орлова А.С., Орлов В.В. Получение брикетированного бездымного топлива из термообработанной мелочи энергетических углей // Уголь. – 2020. - № 6 (1131). – С. 41-45.

79. Zhong Q., Yang Y., Li Q., Xu B., Jiang T. Coal tar pitch and molasses blended binder for production of formed coal briquettes from high volatile coal // Fuel Processing Technology. – 2017. - Vol. 157. - Pp. 12-19.

80. Патент № 2629365 С1 Российская Федерация, МПК C10L 5/10, C10L 5/44, C10L 5/00. Состав для получения топливного брикета: № 2016128381: заявл. 12.07.2016: опубл. 29.08.2017 / Н. И. Буравчук, О. В. Гурьянова.

81. Буравчук Н.И., Гурьянова О.В. Технология Совместного Брикетирования Отходов Углеобогащения И Древесных Опилок // Химия Твердого Топлива. – 2018. - № 5. - С. 33-37.

82. Borowski G., Hycnar J.J. Utilization of Fine Coal Waste as a Fuel Briquettes // International Journal of Coal Preparation and Utilization – 2013. - Vol. 33. - No. 4. - Pp. 194-204.

83. Song B., Cooke-Willis M., Theobald B., Hall P. Producing a high heating value and weather resistant solid fuel via briquetting of blended wood residues and thermoplastics // Fuel. – 2021. - Vol. 283. - Pp. 119263.

84. Emadi B., Iroba K.L., Tabil L.G. Effect of polymer plastic binder on mechanical, storage and combustion characteristics of torrefied and pelletized herbaceous biomass // Applied Energy. – 2017. - Vol. 198. - Pp. 312-319.

85. Massaro M.M., Son S.F., Groven L.J. Mechanical, pyrolysis, and combustion characterization of briquetted coal fines with municipal solid waste plastic (MSW) binders // Fuel. – 2014. - Vol. 115. - Pp. 62-69.

86. Gwenzi W., Ncube R.S., Rukuni T. Development, properties and potential applications of high-energy fuel briquettes incorporating coal dust, biowastes and post-consumer plastics // SN Applied Sciences. – 2020. - Vol. 2, No. 6. - Pp. 1006.

87. Попова, К. С. Повышение калорийности бурых углей Республики Саха (Якутия) путем брикетирования с использованием в качестве связующего полиэтиленовой крошки / К. С. Попова // Углекислотная и экология Кузбасса: Сборник тезисов докладов, Кемерово, 12–13 октября 2020 года. – Кемерово: Федеральный исследовательский центр угля и углекислотной химии Сибирского отделения Российской академии наук, 2020. – С. 53-56.

88. Tomsej T., Horak J., Tomsejova S., Krpec K., Klanova J., Dej M., Hopan F. The impact of co-combustion of polyethylene plastics and wood in a small residential boiler on emissions of gaseous pollutants, particulate matter, PAHs and 1,3,5-triphenylbenzene // Chemosphere. – 2018. - Vol. 196. - Pp. 18-24.

89. Colapicchioni V., Mosca S., Guerriero E., Cerasa M., Khalid A., Perilli M., Rotatori M. Environmental impact of co-combustion of polyethylene wastes in a rice husks fueled plant: Evaluation of organic micropollutants and PM emissions // Science of The Total Environment. – 2020. - Vol. 716. - P. 135354.



90. Патент № 2322480 С2 Российская Федерация, МПК С10L 5/10, С10F 7/06, С10L 5/16. Способ получения угольных топливных брикетов: № 2006117966/04 : заявл. 24.05.2006: опубл. 20.04.2008 / Г. И. Петрова, Т. В. Москаленко, В. А. Михеев [и др.]
91. Stelte W., Clemons C., Holm J.K., Ahrenfeldt J., Henriksen U.B., Sanadi A.R. Fuel Pellets from Wheat Straw: The Effect of Lignin Glass Transition and Surface Waxes on Pelletizing Properties // *BioEnergy Research*. – 2012. - Vol. 5, No. 2. - Pp. 450-458.
92. Bouajila J., Limare A., Joly C., Dole P. Lignin plasticization to improve binderless fiberboard mechanical properties // *Polymer Engineering & Science*. – 2005. - Vol. 45, No. 6. - Pp. 809-816.
93. Гомонай М.В. Производство топливных брикетов. Древесное сырье, оборудование, технологии, режимы работы. – Москва: ГОУ ВПО МГУЛ, 2006. – 68 с.
94. Каминский В.А., Эпштейн С.А., Широчин Д.Л., Тимашев С.Ф. Определение параметров кинетики разложения сложных веществ по данным термогравиметрии // *Журнал Физической Химии*. – 2011. - Т. 85, № 4. – С. 637-643.
95. Epshtein S.A., Kossovich E.L., Kaminskii V.A., Durov N.M., Dobryakova N.N. Solid fossil fuels thermal decomposition features in air and argon // *Fuel*. – 2017. - Vol. 199. - Pp. 145-156.
96. Абрамовиц М., Стеган И. Справочник по специальным функциям. – Москва: Наука, 1979. – 832 с.
97. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – Научный мир, 2007. – 576 с.
98. Menard K.P. *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*. Dynamic Mechanical Analysis. – Second Edition. – CRC Press, 2008. – 214 p.
99. Zhan T., Jiang J., Peng H., Lu J. Dynamic viscoelastic properties of Chinese fir (*Cunninghamia lanceolata*) during moisture desorption processes // *Holzforschung*. – 2015. - Vol. 70, No. 6. - Pp. 547-555.

100. Gilvari H., Jong W. de, Schott D.L. Quality parameters relevant for densification of bio-materials: Measuring methods and affecting factors - A review // Biomass and Bioenergy. – 2019. - Vol. 120. - Pp. 117-134.
101. Штах Э., Маковски М.-Т., Тейлор Г., Чандра Д., Тейхмюллер Р. Петрология углей. – Москва: Мир, 1978. – 554 с.
102. Соловьев Т.М., Хао Цзе, Дуров Н.М. Состав и свойства бурых углей Кангаласского месторождения Республики Саха (Якутия) // Химическая промышленность сегодня. – 2022. - № 2. - С. 30-37.
103. Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // International Journal of Coal Geology. – 2009. - Vol. 78, No. 2. - Pp. 135-148.
104. Юдович Я.Э., Кэтрис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 649 с.
105. Юдович Я.Э., Кэтрис М.П. Ценные элементы-примеси в углях. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 537 с.
106. Strezov V., Lucas J.A., Strezov L. Experimental and modelling of the thermal regions of activity during pyrolysis of bituminous coals: Practical Applications of Analytical Pyrolysis (special section) // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. - 2004. - Vol. 71, No. 1. - Pp. 375-392.
107. Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites // Chemical Society Reviews. – 2011. - Vol. 40, No. 7. - Pp. 3941-3994.
108. Мельникова Л.В. Технология композиционных материалов из древесины. – Москва: МГУЛ, 2004. – 234 с.
109. Kaliyan N., Morey R.V. Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass // Bioresource Technology. – 2010. - Vol. 101, No. 3. - Pp. 1082-1090.

110. Dufour A., Castro-Díaz M., Marchal P., Brosse N., Olcese R., Bouroukba M., Snape C. In Situ Analysis of Biomass Pyrolysis by High Temperature Rheology in Relations with  $^1\text{H}$  NMR // *Energy & Fuels*. – 2012. - Vol. 26, № 10. - Pp. 6432-6441.

111. Anukam A.I., Berghel J., Famewo E.B., Frodeson S. Improving the Understanding of the Bonding Mechanism of Primary Components of Biomass Pellets through the Use of Advanced Analytical Instruments // *Journal of Wood Chemistry and Technology*. – 2020. - Vol. 40, № 1. - Pp. 15-32.

112. Wang S., Dai G., Yang H., Luo Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review // *Progress in Energy and Combustion Science*. - 2017. - Vol. 62. - Pp. 33-86.

113. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis // *Fuel*. – 2007. - Vol. 86, No. 12. - Pp. 1781-1788.

114. Соловьев Т.М., Буренина О.Н., Заровняев Б.Н., Николаева Л.А. Влияние температуры на адгезионную способность компонентов древесины и бурого угля при брикетировании // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. – 2021. - № 11. - С. 109-122.

115. Zhan T., Jiang J., Lu J., Zhang Y., Chang J. Frequency-dependent viscoelastic properties of Chinese fir (*Cunninghamia lanceolata*) under hygrothermal conditions. Part 2: moisture desorption // *Holzforschung*. – 2019. - Vol. 73, No. 8. - Pp. 737-746.

116. Zhan T., Jiang J., Lu J., Zhang Y., Chang J. Influence of hygrothermal condition on dynamic viscoelasticity of Chinese fir (*Cunninghamia lanceolata*). Part 1: moisture adsorption // *Holzforschung*. – 2018. - Vol. 72, No. 7. - Pp. 567-578.

117. Попов С.Н., Заровняев Б.Н., Буренина О.Н., Николаева Л.А. Особенности брикетирования бурых углей Якутии // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. – 2014. - № 9. – С. 405-412.

118. Попов С.Н., Буренина О.Н., Николаева Л.А., Соловьев Т.М. Получение и свойства древесно-угольных топливных брикетов // Химия твердого топлива. – 2018. - Т. 4, № 4. - С. 69-72.

119. Solovev T.M., Nikolaeva L.A., Popov S.N. Influence of Technological Parameters on the Physical-Mechanical Characteristics of Wood-Coal Fuel Briquettes // 2019 International Multi-Conference on Industrial Engineering and Modern Technologies (FarEastCon) 2019 International Multi-Conference on Industrial Engineering and Modern Technologies (FarEastCon). – 2019. – Pp. 8933913.

120. Гайдадин А.Н., Ефремова С.А. Применение полного факторного эксперимента при проведении исследований: методические указания. – Волгоград: ВолгГТУ, 2008. – 16 с.

121. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. – Москва: Наука, 1976. – 278 с.

122. Технические условия. Брикеты из углей бурых Кангаласских. ТУ 19.30.12-001-03534081980004-2019./ Попов С.Н., Буренина О.Н. Николаева Л.А., Соловьев Т.М. – зарег. ФГУ «Якутский ЦСМ», №037/000218 от 15.07.2019 г.

123. Патент № 2645218 С1 Российская Федерация, МПК С10L 5/04, С10L 5/08, С10L 5/44. Способ получения угольных брикетов: № 2017116319: заявл. 10.05.2017: опубл. 19.02.2018 / О. Н. Буренина, С. Н. Попов, Н. Н. Давыдова [и др.]

124. Соловьев Т.М., Николаева Л.А., Буренина О.Н. Разработка связующего состава брикетов бурого угля на основе нефтяных и древесных отходов // Каротажник. – 2018. - № 11 (293). - С. 107-114.

125. Burenina O.N., Nikolaeva L.A., Solovev T.M. Development of Technologies for Processing Large-Tonnage Accumulations of Oil Sludge and Wood Waste with Obtaining Binders to Improve the Quality of Household Briquetted Fuel Based on Brown Coal // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2019. - Vol. 272. - Pp. 022146.

126. Lin B., Zhou J., Qin Q., Song X., Luo Z. Thermal behavior and gas evolution characteristics during co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and coal: A TG-

FTIR investigation // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2019. Vol. 144. - P. 104718.

127. Haykiri-Acma H., Yaman S. Effect of co-combustion on the burnout of lignite/biomass blends: A Turkish case study // Waste Management. - 2008. - Vol. 28, No. 11. - Pp. 2077-2084.



ФГБУН ФИЦ «ЯНЦ СО РАН» Институт проблем нефти и газа СО РАН

ОКПД2 19.30.12.120

9697

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИПНГ СО РАН, д.т.н.



Соколова М.Д.

» \_\_\_\_\_ 2019г.

## БРИКЕТЫ ИЗ УГЛЕЙ БУРЫХ КАНГАЛАССКИХ

Технические условия

ТУ 19.30.12-001-03534081980004-2019

(Вводятся впервые)

Дата введения: 29 апреля 2019 г.

Без ограничения срока действия

РАЗРАБОТАНО:

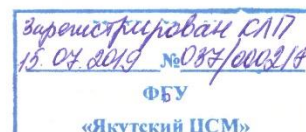
зам. дир. по науч. работе,  
д.т.н. Попов С.Н.

зав. лаб., к.т.н. Буренина О.Н.

с.н.с., к.т.н. Л.А. Николаева

инженер Соловьев Т.М.

г. Якутск 2019 г.







Инв. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата

## 3

- диаметр вписанной окружности основания призмы – от 50 до 100;
- высота – от 50 до 250.

1.1.2. По показателям качества брикеты должны соответствовать требованиям, указанным в таблице 1.

Таблица 1

Наименование показателя	Обозначение	Номинальное значение
Материал	-	Бурый уголь+ опилки древесные
Зольность, %, не более	$A^d$	16,5
Массовая доля общей влаги, %, не более	$W_t^r$	15,0
Механическая прочность :		
-при сжатии, Мпа ( $\text{кгс/см}^2$ ), не менее	-	7,8 (80,0)
-при истирании в барабане (куски размером более 25 мм), %, не менее	-	77,5
Массовая доля общей серы, %, не более	$S_t^d$	1,5
Выход летучих веществ, %, не более	$V^{daf}$	75,0
Массовая доля мелочи (куски размером менее 25 мм), %, не более	-	3,5
Высшая теплота сгорания, МДж/кг (ккал/кг), не менее	$Q_s^{daf}$	25,0
Низшая теплота сгорания на рабочее топливо, МДж/кг (ккал/кг), не менее	$Q_i^r$	19,0

1.1.2. Внешний вид брикета – формованное изделие цилиндрической, многоугольной или прямоугольной формы. Допускается наличие незначительных трещин, сколов и шероховатостей поверхности, неровностей торцов брикета.

1.1.3. Допускается отклонение по длине брикетов от указанных размеров  $\pm 2$  мм, образование кусков не более 5% массы упаковки при изготовлении и упаковке брикетов.

1.2. По согласованию с заказчиком допускается поставка отдельных партий брикетов с зольностью выше 16,5%, но не более 20%.

1.3. Брикеты не устойчивы к влаге.

1.4. Поставщик гарантирует соответствие показателя массовой доли мелочи в брикетах требованиям настоящих ТУ при соблюдении условий хранения, складирования и транспортирования, установленных настоящим стандартом.

Подп. и дата	
Име. № дубл.	
Взам. име. №	
Подп. и дата	
Име. № подл.	

					ТУ 19.30.12-001-03534081980004-2019	Лист
						4
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

### 1.6. Учет количества брикетов производят в килограммах или тоннах.

1.2.1. Для изготовления брикетов используется следующее сырье:

- 1.2.2. Материалы, направляемые для прессования топливных брикетов должны находиться в пределах норм СанПиН 2.1.2.729-99.

### 1.3. Упаковка

1.3.2. Брикеты, предназначенные для реализации внутри страны, упаковываются в соответствии с ГОСТ 14192-96 в мешки из полиэтиленовой пленки по ГОСТ 10354-82 толщиной по номиналу не менее 0,2 мм или бумажные мешки по ГОСТ 2226-2013, а при поставке на экспорт упаковка должна соответствовать условиям договора (контракта).

1.3.3. Полиэтиленовые и бумажные мешки после упаковывания в них продукции не должны иметь разрывов швов, пленки и бумаги.

1.3.4. По согласованию с заказчиком допускается использование других видов упаковки, обеспечивающей сохранность продукции и ее массу.

Име. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата
<p>выдержки при температуре нагрева шихты 180 мин.</p> <p style="text-align: center;"><b>1.3. Упаковка</b></p> <p>1.3.1. Для поставки потребителю брикеты упаковываются в полиэтиленовые или бумажные мешки.</p> <p>1.3.2. Брикеты, предназначенные для реализации внутри страны, упаковываются в соответствии с ГОСТ 14192-96 в мешки из полиэтиленовой пленки по ГОСТ 10354-82 толщиной по номиналу не менее 0,2 мм или бумажные мешки по ГОСТ 2226-2013, а при поставке на экспорт упаковка должна соответствовать условиям договора (контракта).</p> <p>1.3.3. Полиэтиленовые и бумажные мешки после упаковывания в них продукции не должны иметь разрывов швов, пленки и бумаги.</p> <p>1.3.4. По согласованию с заказчиком допускается использование других видов упаковки, обеспечивающей сохранность продукции и ее массу.</p>				
ТУ 19.30.12-001-03534081980004-2019				
Лист				
5				
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата

Инв. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата

					ТУ 19.30.12-001-03534081980004-2019	Лист
						6
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

1.5.4. При хранении и транспортировании брикетов должны соблюдаться требования пожарной безопасности согласно правил противопожарного режима в Российской Федерации №390 от 25. 04. 2012.

### 2.1. Приемка топливных брикетов по ГОСТ 1137-64.

2.2.1. Объем, массу и качество упаковки проверяют через каждые два часа работы по двум упаковкам.

2.2.2. Основанием для приемки партии продукции является документ о качестве, а также другие документы в соответствии с требованиями договора (контракта).

3.1. Отбор и подготовка проб – по ГОСТ 10742-71 и ГОСТ 1817-64;

- массовое содержание общей влаги – по ГОСТ Р 52911-2013;
- зольность – по ГОСТ Р 55661-2013;
- механическая прочность при истирании в барабане и при сжатии – по ГОСТ 21289-75;
- массовая доля общей серы – по ГОСТ 8606-2015;
- выход летучих веществ - по ГОСТ Р 55660-2013;
- высшая и низшая теплоты сгорания - по ГОСТ 147-2013;
- массовая доля мелочи – ГОСТ 1916-75.

3.2. Контроль качества внешнего вида, цвета, наличие посторонних включений, качество упаковки осуществляют визуально.

### 3.3. Партия оформляется одним документом о качестве -паспортом качества.

ТУ 19.30.12-001-03534081980004-2019

<div>Име. № подл.</div> <div>Подп. и дата</div> <div>Взам. инв. №</div> <div>Инв. № дубл.</div> <div>Подп. и дата</div>	<p>3.3.1. Паспорт должен содержать:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- наименование предприятия – изготовителя и его адрес (с указанием страны изготовителя);</li> <li>- наименование продукции с указанием настоящих ТУ;</li> <li>- массу и дату изготовления;</li> <li>- влажность;</li> <li>- плотность.</li> </ul> <p style="text-align: center;"><b>4. Транспортирование и хранение</b></p> <p>4.1. Укладка, складирование, хранение, транспортировка брикетов должны выполняться в условиях, обеспечивающих сохранность упаковки и продукции.</p> <p>4.2. Брикеты транспортируют в крытых транспортных средствах в соответствии с правилами перевозок грузов, действующими на данном виде транспорта.</p> <p>4.3. Брикеты рекомендуется хранить в сухом помещении или под навесом при относительной влажности не более 80%. Условия хранения должны исключать воздействие воды (атмосферных осадков, грунтовых и сточных вод) и агрессивных сред, а также прямого солнечного света и источников огня.</p> <p>4.4. Температурный режим хранения и транспортирования не ограничен.</p> <p>4.5. Хранение брикетов на складах совместно с другими материалами производится с учетом их пожароопасных физико-химических свойств.</p> <p>4.6. В зимних условиях мероприятия, исключающие смерзание брикетов, не требуются.</p>				
	ТУ 19.30.12-001-03534081980004-2019				
	Лист				
	8				
	Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата

### 5. Гарантии изготовителя

5.1. Изготовитель гарантирует соответствие качества топливных брикетов требованиям настоящих технических условий при соблюдении правил транспортирования, складирования и хранения.

5.2. Гарантийный срок хранения – 6 месяцев со дня изготовления.

5.3. Срок годности – 2 года при хранении под навесом.

					ТУ 19.30.12-001-03534081980004-2019	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		9

5.3. Срок годности – 2 года при хранении под навесом.

[illegible]



## Приложение 1

## ПЕРЕЧЕНЬ

стандартов, на которые даны ссылки  
в технических условиях

1. ГОСТ 25543-2013 Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам (с Поправкой)
2. ГОСТ 18320-78 Опилки древесные технологические для гидролиза
3. СанПиН 2.1.2.729-99 Полимерные и полимерсодержащие строительные материалы, изделия и конструкции. Гигиенические требования безопасности
4. ГОСТ 14192-96 Маркировка грузов
5. ГОСТ 10354-82 Пленка полиэтиленовая. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3, 4, 5)
6. ГОСТ 2226-2013 Мешки из бумаги и комбинированных материалов Общие технические условия.
7. Постановление Правительства РФ от 25.04.2012 N 390 (ред. от 07.03.2019) "О противопожарном режиме" (вместе с "Правилами противопожарного режима в Российской Федерации")
8. ГОСТ 1137-64 Угли бурые, каменные, антрацит, сланцы горючие и брикеты угольные. Приемка.
9. ГОСТ 10742-71 Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний (с Изменениями N 1-4)
10. ГОСТ 1817-64 Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и брикеты. Метод приготовления сборных проб
11. ГОСТ Р 52911-2013 Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги (с Поправкой)
12. ГОСТ Р 55661-2013 Топливо твердое минеральное. Определение зольности

Име. № подл.	Подп. и дата	Взам. име. №	Име. № дубл.	Подп. и дата	технические условия.
					7. Постановление Правительства РФ от 25.04.2012 N 390 (ред. от 07.03.2019) "О противопожарном режиме" (вместе с "Правилами противопожарного режима в Российской Федерации")
Име. № подл.	Подп. и дата	Взам. име. №	Име. № дубл.	Подп. и дата	8. ГОСТ 1137-64 Угли бурые, каменные, антрацит, сланцы горючие и брикеты угольные. Приемка.
					9. ГОСТ 10742-71 Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний (с Изменениями N 1-4)
Име. № подл.	Подп. и дата	Взам. име. №	Име. № дубл.	Подп. и дата	10. ГОСТ 1817-64 Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и брикеты. Метод приготовления сборных проб
					11. ГОСТ Р 52911-2013 Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги (с Поправкой)
Име. № подл.	Подп. и дата	Взам. име. №	Име. № дубл.	Подп. и дата	12. ГОСТ Р 55661-2013 Топливо твердое минеральное. Определение зольности
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ТУ 19.30.12-001-03534081980004-2019
					Лист
					10



