

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»

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»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук
Буренина Ольга Николаевна

Якутск - 2022

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Кангаласское бурого угольное 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 окучковывания 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 окучкованного 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.

Разработана 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 «Углекислота 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлено обоснование актуальности работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость.

В первой главе приведена краткая характеристика угольной промышленности Республики Саха (Якутия). Показано, что угольные месторождения Ленского бассейна занимают особое место в топливно-энергетической структуре республики. Отмечено, что большинство месторождений являются малоизученными, и, в настоящее время, добываемые угли используются как топливо для коммунально-бытовых нужд населения.

Представлен обзор научно-технической литературы по современному состоянию брикетирования бурых углей и биомассы в мировой и российской практике. Рассмотрены и обобщены основные теоретические представления о механизме окусковывания бурых углей и биомассы. Показано, что в процессе уплотнения и упрочнения разобщенных угольных частиц главенствующую роль играет сильное межмолекулярное взаимодействие на границе контакта. На основании данной теории показана взаимосвязь между степенью метаморфизма угля и его способностью к брикетированию.

Рассмотрены и проанализированы существующие технологии окусковывания углей и биомассы. Выявлены основные недостатки и преимущества между органическими и неорганическими видами связующих веществ. Показана перспективность создания композитного топливного брикета на основе бурого угля и растительного сырья. Преимуществом таких композитных брикетов является то, что биомасса, выступая активным наполнителем, способствует значительному повышению прочностных показателей угольного брикета без использования дополнительных связующих веществ.

На основании проведенного анализа сформулированы основные задачи исследования для достижения поставленной цели работы:

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.

Во второй главе описаны методы экспериментальных исследований.

Для характеристики состава и свойств бурых углей использованы стандартные методы технического, петрографического и элементного анализа. Для оценки содержания в углях потенциально опасных веществ исследован их минеральный состав. Для этого использованы следующие стандартные методы определения содержания

микрокомпонентов в углях: фтор по ГОСТ Р 59014-2020, мышьяк и селен по ГОСТ Р 54242-2020, ртуть по ГОСТ Р 59176-2020. Определение содержания остальных макро-микроэлементов в пробах угля проводили путем ее предварительного озоления при температуре 500 °С, переводе золы в раствор и определении содержания элементов в полученном растворе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES).

Исследование особенностей поведения во время сжигания бурых углей Кангаласского месторождения, образцов древесины сосны и композитных брикетов на их основе 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 °С при скорости нагрева 20°С/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 проведено на основании кинетического моделирования по методике авторов Эпштейн С.А., Каминский В.А., Коссович Е.Л. По данной методике были рассчитаны значения энергии активации, предэкспоненциального множителя и константы скорости реакции основных стадий термохимической деструкции углей.

Изучение вязкоупругих свойств образцов древесины сосны проведено методом динамического механического анализа с помощью прибора DMA 242C (Netzsch, Германия). Испытание проводилось в режиме трехточечного изгиба при постоянной частоте 1 Гц в диапазоне температур от 25°С до 300°С в инертной среде (аргон). Образцы для анализа представляли собой древесные пластинки (20x10x3 мм) с разными значениями влажности. У «увлажненных образцов» содержание влаги составляло 15%, а «сухие» образцы были высушены до постоянной массы при температуре 105°С. По результатам исследования получены температурные зависимости упругого и вязкого модуля «увлажненных» и «сухих» образцов древесины.

Для идентификации структурных изменений, возникающих при горячем прессовании древесного сырья, с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7800F получены снимки поверхности спрессованных древесных образцов, приготовленных при разных температурах прессования.

Комплекс исследований композитных брикетов включал определение прочностных свойств методом сжатия и сбрасывания по ГОСТ 21289-2018 в зависимости от изменения

технологических условий их получения. Определение теплоты сгорания брикетов проведено методом сжигания на калориметрической бомбе по ГОСТ 147-2013.

Характер изменения упругих и пластических деформаций при повышении температуры прессования оценен расчетом деформационных характеристик (коэффициента уплотнения (K_1) и коэффициента упругого расширения (K_2)) исследуемых образцов по методике, описанной в монографии Решетникова И.Д. Данные показатели отражают величину уплотнения, пластических и упругих видов деформации, соотношение которых и предопределяет прочностные качества прессованного продукта.

В третьей главе представлены результаты исследования состава и свойств бурых углей пластов «Верхний» и «Нижний» Кангаласского месторождения, а также итоги динамического механического анализа образцов древесины сосны.

Показано, что бурые угли Кангаласского месторождения характеризуются высоким содержанием общей влаги, сравнительно низкой зольностью, незначительным содержанием общей серы, высокой теплотой сгорания на сухое беззольное состояние (Таблица 1). 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.

Петрографический состав бурых углей Кангаласского месторождения также представлен в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики бурых углей Кангаласского месторождения

Пласт	W^f , %	Технический анализ, мас. %			Q_s^{daf} , ккал/кг	S^d , %	C^d , %	H^d , %	Петрографический состав, об. %					$R_{o,r}$, %
		W^a	A^d	V^{daf}					Vt	Sv	I	L	MM	
Верхний	29,0	8,7	14,8	49,0	6807	0,24	65,0	4,67	91,5	-	2,5	6,0	-	0,36
Нижний	32,7	10,6	12,8	46,1	6729	0,33	64,8	4,53	89,0	-	6,0	4,5	0,5	0,37

Примечание: W^f – содержание общей влаги; W^a – содержание аналитической влаги; A^d – зольность на сухое состояние; V^{daf} – выход летучих веществ на сухое беззольное состояние; S_t^d – содержание общей серы на сухое состояние; Q_s^{daf} – высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние; C^d – содержание углерода на сухое состояние, H^d – содержание водорода на сухое состояние; 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.

В целом бурые угли пластов «Верхний» и «Нижний» 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. В бурых углях Кангаласского месторождения липтинит преимущественно представлен резинитом.

Результаты определения в углях макро- микроэлементов приведены в таблице 2. Для сравнения в таблице приведены кларковые значения указанных элементов. Отмечено низкое содержание в углях потенциально опасных элементов, таких как фтор, ртуть, мышьяк, кадмий, свинец и бериллий. 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. 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.

Таблица 2. Содержание макро- и микроэлементов в пробах бурого угля Кангаласского месторождения (г/т)

Элемент	Верхний пласт	Нижний пласт	Кларк для бурых углей ^б
F	50	45	90±7
Hg	0,030	0,027	0,10±0,01
As	н.п.о. ^а	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

а – ниже предела обнаружения

б источник – Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 649 с.

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). Стоит отметить, что на полученных ТГ-кривых не проявляется стадия, на котором происходят процессы адсорбции и хемосорбции кислорода углем (фракция 1). 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

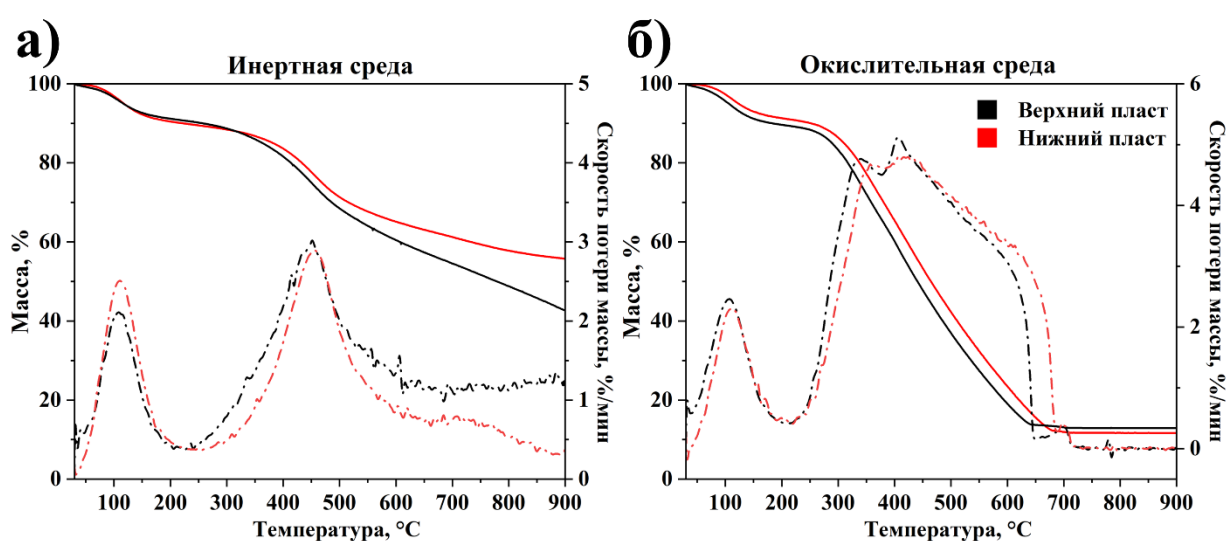


Рисунок 1. Температурные зависимости потери массы и скорости изменения массы образцов бурых углей Кангаласского месторождения в инертной (а) и окислительной средах (б).

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 3). 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.

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.

Таблица 3. 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.

В свою очередь, термогравиметрический анализ древесины сосны в инертной среде показал, что древесина характеризуется меньшей термической устойчивостью, чем бурый уголь. Её термохимическая деструкция протекает в узком температурном интервале (180-400°С) с большим количеством разложившегося вещества. В результате нагрева древесины до 1000°С в инертной среде наблюдается сокращение массы образцов более чем на 80%, что практически 2 раза больше, чем убыль массы у бурого угля.

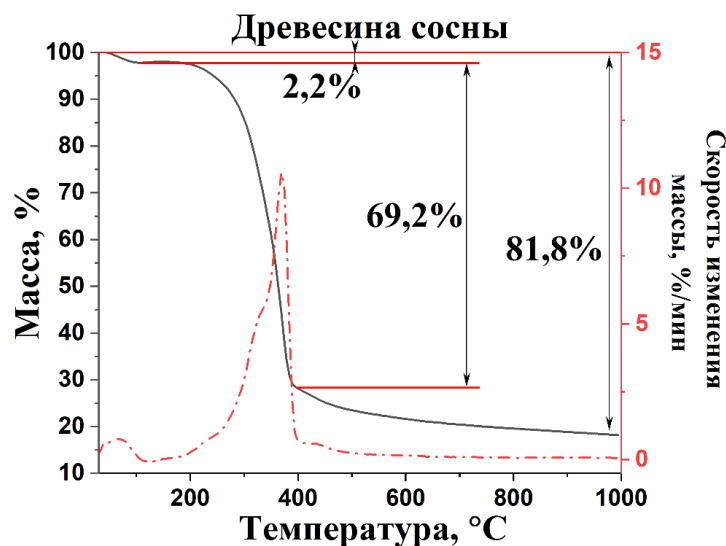


Рисунок 2. Графики ТГ и ДТГ древесины сосны в инертной среде.

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. Вязкоупругие свойства оценивали по модулю накопления E' и модулю потерь E'' :

$$E' = \frac{\sigma^\circ}{\varepsilon^\circ} \cos \delta \quad (1); \quad E'' = \frac{\sigma^\circ}{\varepsilon^\circ} \sin \delta \quad (2);$$

где σ° и ε° – амплитуды напряжения и деформации, а δ – фаза сдвига между ними. E' – характеризует упругость, способность сохранять энергию материала при циклической нагрузке, а E'' показывает пластичность и способность материала рассеивать энергию в виде тепла. Пластическая деформация отражается в виде потерянной энергии.

На графике изменения модуля накопления E' и модуля потерь E'' «сухих» образцов древесины наблюдается плавное повышение модуля потерь E'' и небольшое снижение модуля накопления E' после 80°C. Возможно, данный эффект связан с интенсификацией колебательных движений молекул и увеличением сегментальной подвижности цепи полимеров, что обуславливает увеличение пластических и снижение упругих свойств материала. Кроме того, в подобных термомеханических исследованиях лигнина, выделенного из древесины, в ряде работ отмечают, что при температуре выше 140°C происходит существенное снижение показателей упругого и вязкого модулей, а также наблюдаются признаки плавления лигнина – лигнин сильно размягчался, становился вязким и липким.

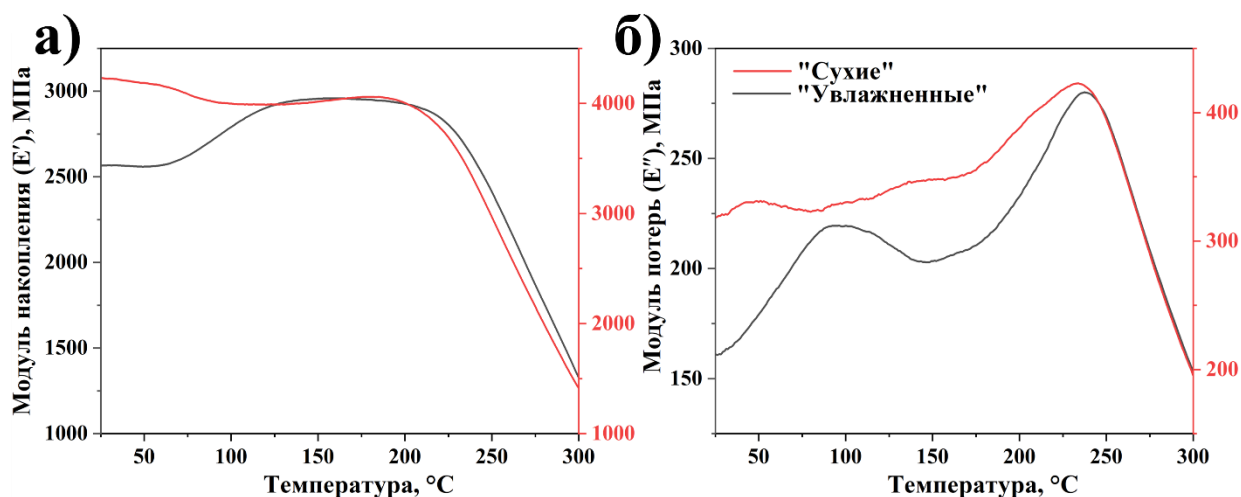


Рисунок 3. Температурные зависимости модуля накопления (а) и модуля потерь (б) для «увлажненных» и «сухих» образцов древесины сосны

Результаты исследования «увлажненных» образцов древесины показали, что на вязкоупругие свойства значительное влияние оказывает содержание влаги в древесине (Рисунок 3). 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 адсорбированной 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.

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.

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

В четвертой главе приведены результаты исследования по определению оптимальных технологических режимов брикетирования бурого угля Кангаласского месторождения. Для приготовления композитных брикетов были использованы угли пласта

«Нижний» крупностью не более 2,5 мм. Как показали лабораторные исследования, вещественный состав и свойства углей пластов «Верхний» и «Нижний» Кангаласского месторождения очень близки. Поэтому разработанная технология может быть применена как к углям «Верхнего», так и к углям «Нижнего» пластов Кангаласского месторождения. В качестве активного наполнителя была использована древесина сосны фракции не более 1,25мм.

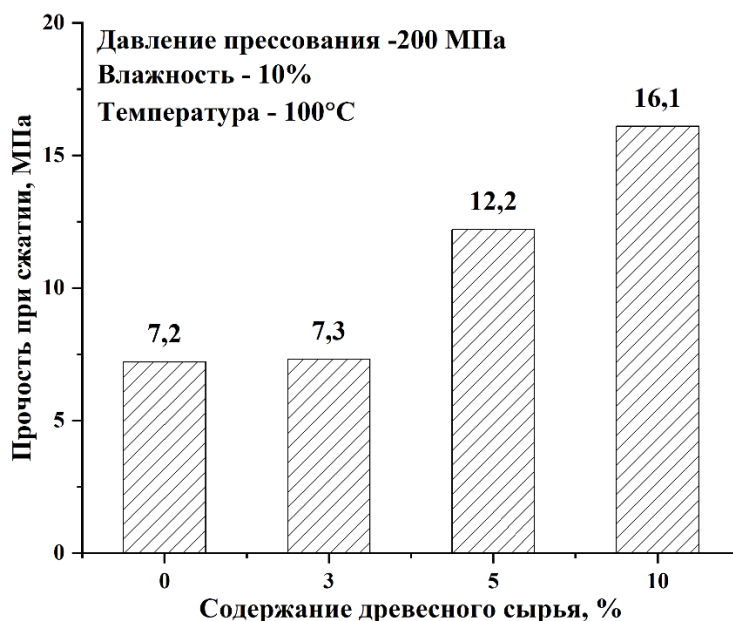


Рисунок. 4. Зависимость прочности при сжатии образцов от содержания древесного сырья.

Выбор оптимальных условий брикетирования проводился по результатам прочностных испытаний брикетов. На рисунке 4 представлены результаты определения прочности образцов в зависимости от содержания древесных опилок. 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. Известно, что резинит образован из смоляных веществ растительного происхождения, которые могут положительно влиять на брикетируемость бурого угля, проявляя адгезионные свойства.

Установлено, что введение древесного сырья до 10 мас. % при брикетировании бурого угля позволяет повысить прочность брикета до 2,5 раз относительно исходного буроугольного брикета (Рисунок 4).

На рисунке 5 показано влияние температуры прессования на прочность композитных брикетов.

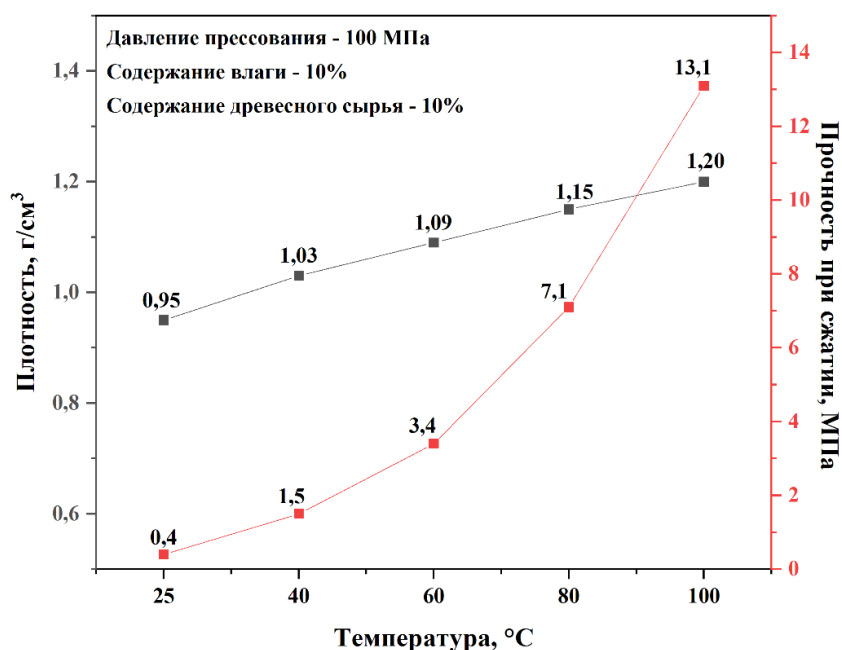


Рисунок 5. Зависимость прочности при сжатии (красная линия) и плотности (черная линия) композитных брикетов от температуры прессования

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. Также в исследуемом температурном интервале наблюдается увеличение значения соотношения коэффициента уплотнения к коэффициенту упругого расширения, что указывает на увеличение доли пластических деформаций (Рисунок 6). Полученные результаты хорошо коррелируются с результатами исследования вязкоупругих свойств древесины. Именно в указанном температурном интервале было выявлено уменьшение модуля накопления E' и повышение модуля потерь E'' , которые свидетельствуют о размягчении древесины.

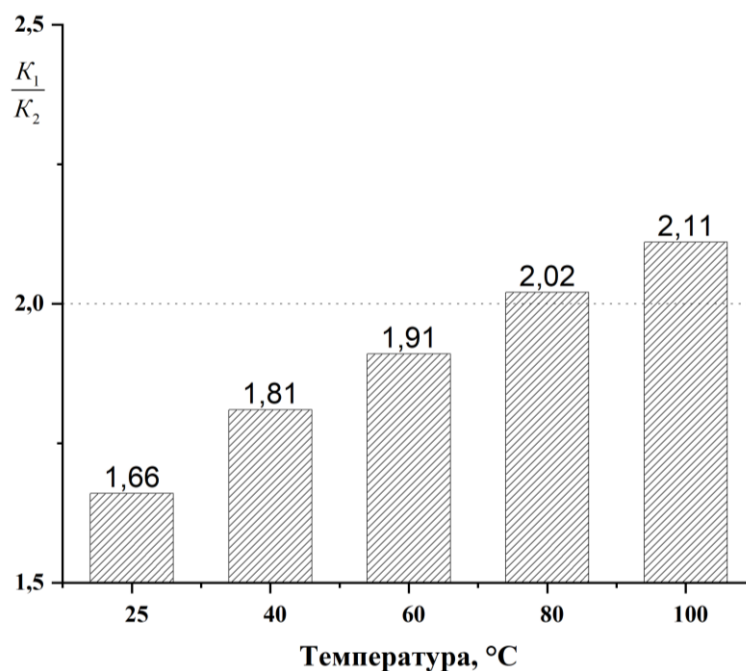


Рисунок 6. Изменение соотношения коэффициента уплотнения к коэффициенту упругого расширения (K_1/K_2) у композитных брикетов в зависимости от температуры прессования.

Результаты исследования влияния влажности смеси и давления прессования на механическую прочность брикетов представлены на рисунках 7 и 8. Полученные данные показали, что существует оптимум по влагосодержанию смеси. Было установлено, что в древесно-угольных брикетах оптимальная влажность в диапазоне 8-12 %, при которой достигается максимальная прочность.

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

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

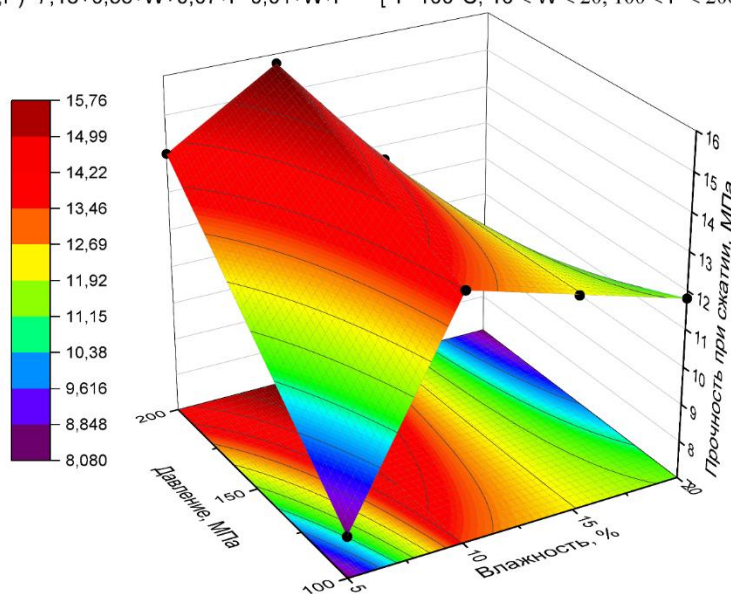


Рисунок 7. Влияние давления прессования и влажности сырья на показатель прочности при сжатии композитных образцов (содержание древесного сырья – 10%).

На рисунках 7 и 8 показано изменение прочностных показателей древесно-угольных брикетов в зависимости от давления прессования. Видно, что увеличение давления прессования с 50 МПа до 100 МПа приводит к повышению прочности при сжатии почти в 2 раза. Дальнейшее увеличение давления не оказывает существенного влияния на показатель прочности при сжатии. В свою очередь, показатель прочности при сбрасывании, который показывает ударную прочность брикета, достигает своего оптимального значения лишь при давлениях прессования 150 и 200 МПа. При давлении прессования 100 МПа брикеты получают с высокими показателями прочности при сжатии, но низкими значениями прочности при сбрасывании. Таким образом, оптимальное давление прессования древесно-угольных брикетов составило 150 МПа.

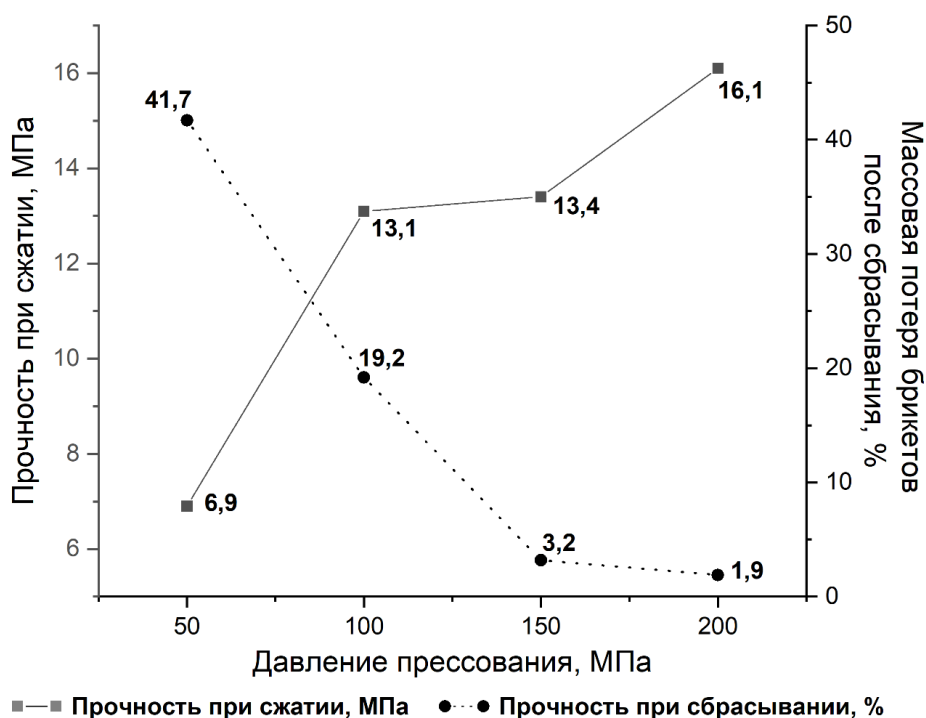


Рисунок 8. Прочностные показатели композитных брикетов в зависимости от давления прессования.

В пятой главе представлены результаты натурных испытаний композитных брикетов, а также показаны особенности их термохимической деструкции в инертной среде.

С целью определения допустимых сроков хранения бурогоугольных брикетов были проведены испытания на открытом климатическом полигоне Института проблем нефти и газа СО РАН (г. Якутск). Образцы для исследований 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 прочности и изменения массы образцов.

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.

На рисунке 9 представлены данные изменения прочности при сжатии образцов во время хранения под навесом. При хранении под навесом брикеты защищены от прямого попадания осадков, в данном случае основными воздействующими факторами являются температура, влажность воздуха и ветер.

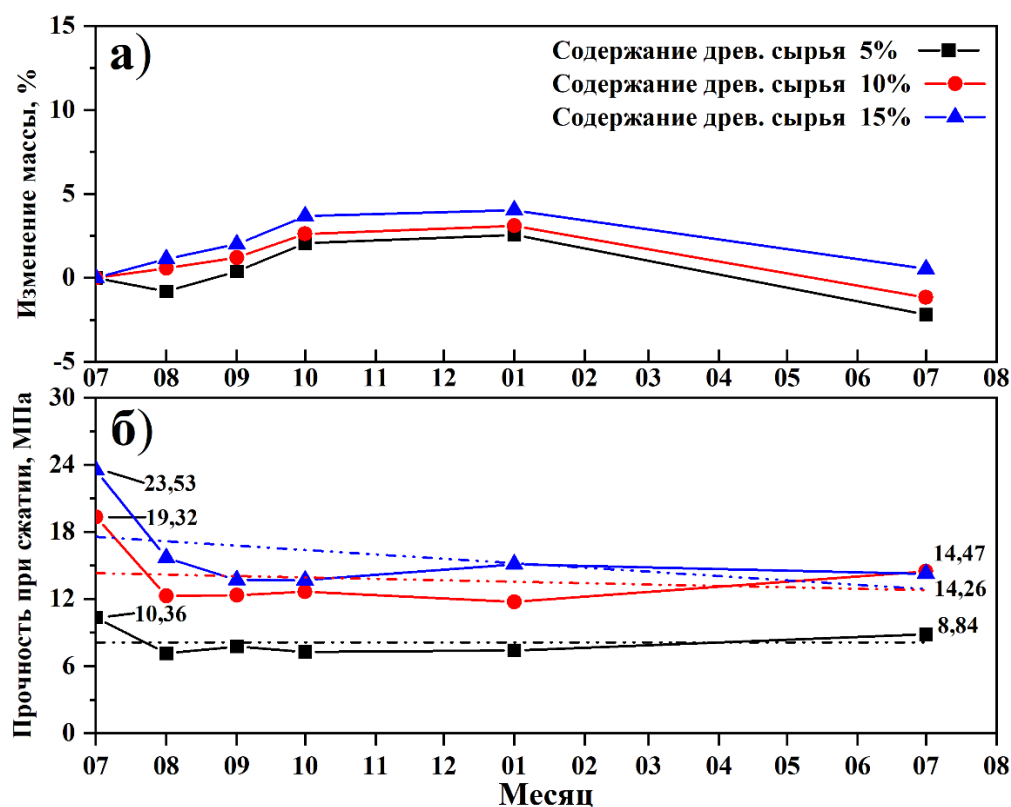


Рисунок 9. Изменение массы (а) и прочности при сжатии (б) образцов во время хранения под навесом

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. %.

Сравнение теплотворных свойств композитных брикетов до и после 12 месяцев экспонирования под навесом показало (рисунок 10), 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

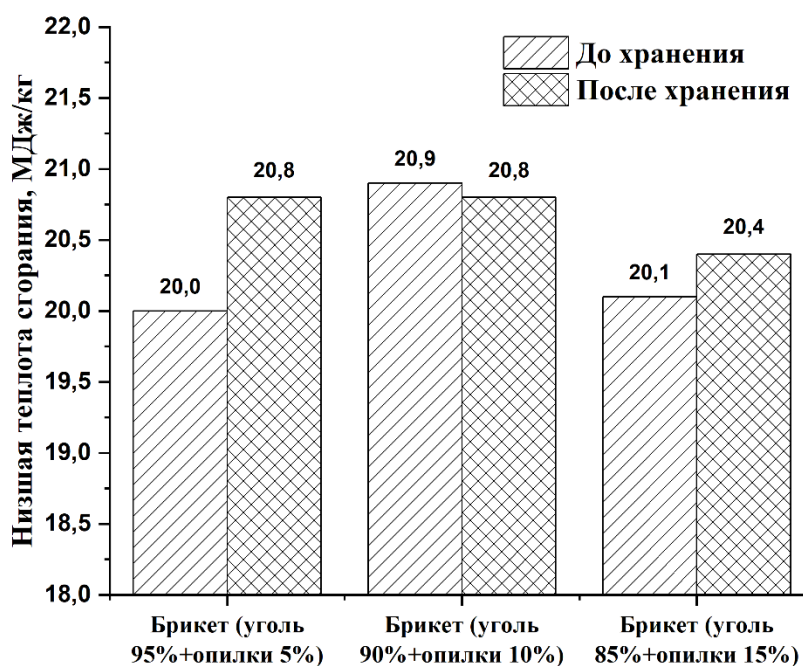


Рисунок 10. Низшая теплота сгорания композитных брикетов до хранения и после хранения в течение 12 месяцев под навесом.

Исследование характера термической деструкции композитного брикета проводился 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. %.

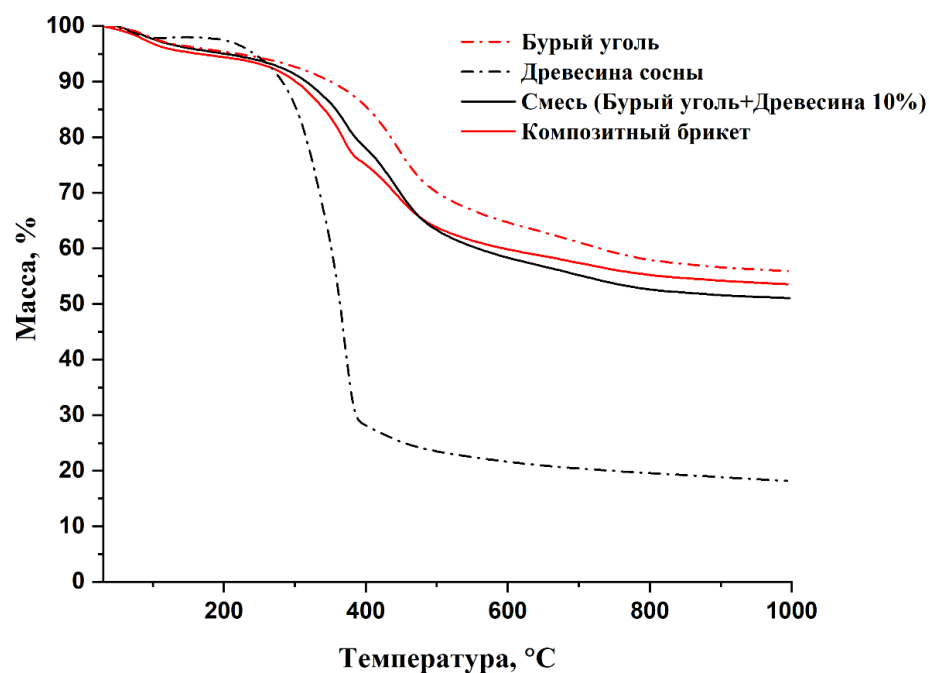


Рисунок 11. ТГ-кривые исследованных образцов, полученные в инертной среде.

Характер термической деструкции смесевого образца и композитного брикета имеет многоступенчатый вид, и протекает практически в идентичном температурном интервале (Рисунок 11). Однако, окончание основной стадии их термической деструкции происходит при 614°C (композитный брикет) и 617°C (смесь угля с древесиной), что на несколько градусов ниже, чем у бурого угля.

Термохимическую деструкцию смесевого образца и композитного брикета по скорости их разложения и по величине потери их массы можно разделить на 4 этапа. До 127,5°C у смесевого образца, и до 134,4°C у композитного брикета наблюдается небольшое снижение массы, что преимущественно, обусловлено испарением адсорбированной влаги. На втором этапе, у композитного брикета (134,4-394,4°C) происходит чуть большая потеря массы, чем у смесевого образца (127,5-397,5°C). На третьем этапе, наоборот большая потеря массы наблюдается у смесевого образца. Это говорит о том, что основной этап термохимической деструкции композитного брикета смещен в область более низких температур. Возможно, это обусловлено тем, что при горячем прессовании бурого угля и древесины, и при последующем формировании структуры брикета происходит изменение вещественного состава древесины. В свою очередь, изменение структуры и вещественного состава древесины может привести к уменьшению выхода угольного вещества при его нагревании без доступа воздуха.

На заключительной стадии, при температуре выше 600°C происходит термическое разложение оставшейся части угольного вещества, где количественно существенного различия у смесевых композиций не наблюдается.

Таким образом, результаты климатических испытаний композитных брикетов показали, что полученные брикеты характеризуются высокой устойчивостью к окислению и самовозгоранию при хранении по сравнению с исходным углем. Термохимическая деструкция 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.

По итогам проведенных в настоящей работе исследований разработан и утвержден нормативный документ «Технические условия. Брикеты из углей бурых Кангаласских. ТУ 19.30.12-001-03534081980004-2019». Разработанная технология направлена на утилизацию мелкофракционного бурого угля Кангаласского месторождения марок 2Б и 3Б 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 высокими механической прочностью и теплотворной способностью, и могут быть использованы как твердое топливо коммунально-бытового назначения. Оригинальность разработанной технологии также подтверждена патентом РФ №2645218 «Способ получения угольных брикетов».

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

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.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

В изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России:

- 1) 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. (Popov S.N., Burenina O.N., Nikolaeva L.A., Solov'ev T.M. Production and Properties of Wood-Coal Fuel Briquettes // Solid Fuel Chemistry, 2018, Vol. 52, № 4, Pp. 275-278. Web of Science)
- 2) **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 (ГИАБ). – 2021. – №11. – С. 109-122.
- 3) **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.

Патенты, нормативно-технические документы:

- 4) Буренина О.Н., Попов С.Н., Давыдова Н.Н., Николаева Л.А., **Соловьев Т.М.** Способ получения угольных брикетов. Патент РФ на изобретение №2645218. Дата государственной регистрации 19 февраля 2018 г. Бюл. №5
- 5) 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.

Прочие издания:

- 6) Николаева Л. А., Попов С. Н., Буренина О. Н., **Соловьев Т. М.** Утилизация отходов деревоперерабатывающих предприятий Республики Саха (Якутия) в топливные брикеты // Интернет-журнал «Наукovedение». 2017.- Т. 9, № 6. -С. <https://naukovedenie.ru/PDF/64TVN617.pdf>.
- 7) **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.
- 8) 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. – P. 022146
- 9) Nikolaeva L.A., **Solovev T.M.** Investigation of Thermal Properties of Fuel Briquettes by DSC Method // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – Vol. 666. – P. 032006.
- 10) **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. – P. 1-5.
- 11) **Соловьев Т.М.**, Николаева Л.А., Буренина О.Н. Использование древесных отходов для повышения качества угольных брикетов // Сборник трудов II Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 80-летию д.т.н., профессора А.П. Аммосова «Сварка и безопасность». – Якутск: Цумори Пресс, 2017. – С.329-334.
- 12) **Соловьев Т.М.**, Буренина О.Н. Топливные брикеты из отходов бурых углей // Сборник трудов XXII международного симпозиума им. М.А. Усова студентов и молодых ученых: Проблемы геологии и освоения недр. - Томск, 2018. - Т. 2 - С. 421-423.
- 13) **Соловьев Т.М.**, Николаева Л.А., Попов С.Н. Разработка технологии переработки буроугольных отходов в композитное топливо // Сборник трудов VIII Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата: Eurastrencold-2018. - Якутск, 2018. - Т. 1 - С. 158-166.

- 14) **Соловьев Т.М.**, Николаева Л.А., Буренина О.Н. Исследование свойств композитного топлива из бурого угля и древесных опилок // Материалы Всероссийской молодежной научно-практической конференции Геонауки: проблемы, достижения и перспективы развития. - Якутск, 2018.- С. 358–361.
- 15) **Соловьев Т.М.**, Буренина О.Н., Николаева Л.А. Связующие композиции для брикетирования производственных отходов угольной промышленности // Материалы XX Юбилейной всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов в г. Нерюнгри, с международным участием. - Нерюнгри: ТИ (ф) СВФУ, 2019. С. 226–229.
- 16) **Соловьев Т.М.**, Николаева Л.А., Буренина О.Н. Углебрикетное топливо для систем централизованного и индивидуального энергообеспечения // Материалы всероссийской научно-практической конференции с международным участием: Теплофизика и энергетика арктических и субарктических территорий. – Якутск: ФГБУН ИМЗ им. П.И. Мельникова СО РАН, 2019, С. 261-265.
- 17) **Соловьев Т.М.**, Николаева Л.А., Буренина О.Н. Исследования по разработке древесно-угольных топливных брикетов // Материалы научных конференций студентов, аспирантов и молодых ученых: XXI Лаврентьевские чтения, посвященные 60-летию Сибирского отделения Российской академии наук. XXII Лаврентьевские чтения, посвященные 80-летию со дня рождения академика В.П. Ларионова. – Якутск: СВФУ им. М.К. Аммосова, 2019, С. 66-69.
- 18) **Соловьев Т.М.**, Николаева Л.А., Буренина О.Н. Повышение качества бурых углей путем брикетирования с древесными отходами // Сборник тезисов докладов VIII международного российско-казахстанского симпозиума «Углекислотная и экология Кузбасса». – Кемерово: ФИЦ УУХ СО РАН, 2019. – С. 56.
- 19) **Соловьев Т.М.**, Буренина О.Н. Влияние давления прессования на прочностные свойства древесно-угольных брикетов // Сборник тезисов докладов X международного российско-казахстанского симпозиума «Углекислотная и экология Кузбасса». – Кемерово: ФИЦ УУХ СО РАН, 2021. – С. 83.