

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

На правах рукописи

Агарков Кирилл Владимирович

ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ УГЛЕЙ ПРИ
ВОЗДЕЙСТВИИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР

Специальность 2.6.12 – «Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор кафедры БЭПП,
зав. НУИЛ «Физико-химии углей» НИТУ МИСИС
Эпштейн Светлана Абрамовна

Москва, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1 Современные представления о влиянии низкотемпературных воздействий на структуру и свойства углей	9
1.1 Условия добычи, хранения и транспортировки углей в районах Арктики и Крайнего Севера	9
1.2 Влияние низкотемпературных воздействий на физико-механические свойства углей и других геоматериалов.....	14
1.3 Роль влаги в углях при воздействиях отрицательных температур.....	17
1.4 Изменение показателей качества и технологических свойств углей в условиях воздействия отрицательных температур	21
Глава 2 Методология исследований	27
2.1 Разработка гипотетической модели трансформации структуры углей при воздействиях отрицательных температур	27
2.2 Характеристика коллекции углей	31
2.3 Разработка режимов низкотемпературного воздействия.....	34
2.4 Выбор наиболее информативных показателей и методов их исследования	38
Глава 3 Влияние воздействия отрицательных температур на склонность углей к окислению и самовозгоранию	51
3.1 Влияние условий замораживания-размораживания углей на их склонность к окислению при 40 °С	51
3.2 Исследование морфологии поверхности углей после воздействия отрицательных температур	58
3.3 Термохимические превращения углей в окислительной и инертной среде после замораживания-размораживания.....	61
Глава 4 Физико-механические свойства углей после воздействия отрицательных температур	81
4.1 Влияние отрицательных температур на микромеханические и прочностные свойства углей	81
4.1.1 Микромеханические свойства углей и их изменение под влиянием отрицательных температур	81
4.1.2 Изменение механической прочности углей после низкотемпературных воздействий	87
4.2 Изменение гранулометрического состава углей после воздействия отрицательных температур	93

Глава 5 Влияние воздействия отрицательных температур на показатели качества углей, их смерзаемость и пыление	98
5.1 Влияние однократных и циклических воздействий на показатели качества углей.....	98
5.2 Влияние влаги в товарных углях на их смерзаемость, гранулометрический состав и содержание пыли при низкотемпературных воздействиях.....	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	110
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	113
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	127

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Наиболее значительные запасы углей, в том числе ценных марок, сосредоточены в северных и восточных регионах России, в том числе в районах Крайнего Севера и Арктической зоны. Освоение минеральных ресурсов этих регионов в соответствии с Указом Президента Российской Федерации рассматривается как стратегическое направление социально-экономического развития страны. Добыча, хранение и транспортировка углей в этих регионах характеризуются продолжительными периодами низких отрицательных температур окружающей среды, а также значительными перепадами температур с частыми переходами через ноль.

Современные исследования авторов Huang Z., Chengzheng C., Курилко А.С., Cai C., Захаров Е.В., Федоров В.И., Liu N., Sun L., Zhao P., Wang W и др. показывают, что замораживание геоматериалов, в том числе углей, при разных температурах приводит к трансформации их структуры за счет изменения агрегатного состояния влаги. Отмечено, что такая трансформация геоматериалов приводит к изменению их пористой структуры, газопроницаемости и повышению газоносности. Однако данные о влиянии отрицательных температур на показатели, определяющие качество углей для разных видов использования, их физико-механические свойства и склонность к окислению и самовозгоранию практически не отражены в отечественной и мировой литературе. В свою очередь, отсутствие достоверных данных о влиянии отрицательных температур на структуру и свойства углей разных видов не позволяет прогнозировать изменение их качества и показателей безопасности при хранении и транспортировке в условиях северных территорий РФ.

В связи с этим, установление фундаментальных закономерностей влияния отрицательных температур на структуру, свойства и качество углей для оценки их изменений при добыче, транспортировке и хранении в условиях северных территорий – является актуальной научной задачей.

Цель работы заключается в установлении закономерностей влияния отрицательных температур на изменение показателей, характеризующих качество углей, их склонность к окислению и самовозгоранию, а также на механические свойства на разных масштабных уровнях.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ №18-05-70002 «Изучение влияния криогенного выветривания на качество углей при их добыче, транспортировке и хранении в условиях Крайнего Севера».

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Замораживание углей при температурах -20 , -40 , -60 °С и последующее размораживание приводит к изменению поведения углей в процессах пиролиза, низко- и высокотемпературного окисления. Степень изменения соответствующих показателей для каменных углей значимо выше, чем для бурых.

2. Воздействие отрицательных температур приводит к изменению микромеханических свойств каменных углей, их механической прочности и гранулометрического состава, в том числе содержания тонкодисперсной пыли.

3. Изменение агрегатного состояния влаги при отрицательных температурах приводит к разрушению угольного вещества на макро- и микроуровне и к частичному (локальному) его уплотнению при удалении влаги в процессах размораживания.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждаются: использованием для экспериментальных исследований представительной коллекции бурых и каменных углей разного метаморфизма месторождений Российской Федерации; использованием для установления влияния особенностей структуры углей на их поведение при воздействии отрицательных температур природных моделей – изометаморфных каменных углей разных генотипов по степени восстановленности витринита; значительным объемом экспериментальных исследований с использованием стандартных методов оценки базовых

показателей качества углей и хорошо апробированных методик оценки склонности углей к окислению и самовозгоранию, физико-механических свойств на нано- и микроуровне, электронной и оптической микроскопии для исследования морфологии поверхности углей, а также современного аналитического и аппаратного оборудования с высокими метрологическими характеристиками; удовлетворительной сходимостью результатов, полученных на разных масштабных уровнях.

Методы исследований, использованные в работе: стандартные методы для определения состава и характеристик качества углей; изотермическая калориметрия и совмещенный термический анализ для оценки склонности углей к окислению и самовозгоранию; электронная растровая и оптическая микроскопия для изучения морфологии поверхности угольных частиц; квазистатическое и циклическое наноидентирование для определения микромеханических свойств углей; физико-механические испытания для оценки относительной механической прочности углей; ситовый анализ для определения гранулометрического состава углей; гравиметрический метод определения гранулометрического состава взвешенной пыли при испытаниях на специализированной установке, имитирующей перевалку углей.

Научная новизна работы:

Впервые установлено, что замораживание-размораживание исследованных каменных углей приводит к образованию на поверхности частиц светлых плотных пленок, характерных для окисленных углей. Увеличение числа циклов замораживания-размораживания приводит к постепенному отслоению пленок и образованию новых поверхностей. Это объясняет тот факт, что при ограниченном количестве циклов замораживания-размораживания, увеличение склонности каменных углей к окислению при 40 °С происходит только после 4-го цикла воздействия.

Впервые установлено, что замораживание исследованных каменных углей при температуре -60 °С приводит к снижению модуля упругости

угольного вещества, определенного по результатам квазистатического и циклического наноиндентирования. При этом показано, что для каменных углей Апсатского месторождения, приуроченных к зонам криогенного выветривания, изменение модуля упругости происходит в значительно меньшей степени, чем для углей Печорского бассейна.

Предложена гипотетическая модель трансформации структуры углей, учитывающая разрушение угольного вещества при изменении агрегатного состояния влаги при замораживании и уплотнение вещества за счет схлопывания мезо-и микропор при размораживании, применение которой позволяет объяснить изменение свойств углей разных видов и генотипов при воздействии отрицательных температур.

Практическая значимость и реализация результатов.

Результаты по оценке влияния влажности товарных углей на их смерзаемость, а также на гранулометрический состав и пыление, полученные в диссертационной работе, применяются АО «УК «Кузбассразрезуголь» при разработке мероприятий по реагентной обработке углей при их транспортировке в условиях низких температур и помогают обеспечить качество товарной продукции.

Апробация работы

Основные научные и практические результаты диссертационной работы были доложены на XVIII Международной конференции «Современные проблемы механики сплошной среды» (Ростов-на-Дону, 2016 г.), Международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития науки в России и мире» (Волгоград, 2018 г.), Международной научной конференции «Технические и естественные науки» (Санкт-Петербург, 2019 г.), «III Всероссийской научно-практической конференции» (Чита 2020 г.), XXIX Международном научном симпозиуме «Неделя Горняка» (Москва, 2021 г.), XI Евразийском симпозиуме «Eurastrencold-2023» (Якутия, 2023 г.).

Публикации. Основные положения и результаты работы представлены в 12 печатных публикациях, из них – 7 в изданиях, входящих в Scopus и перечень ВАК, в том числе 2 в журналах, рекомендуемых ВАК по специальности защищаемой диссертации.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка используемой литературы из 115 источников, содержит 47 рисунков и 15 таблиц.

Глава 1 Современные представления о влиянии низкотемпературных воздействий на структуру и свойства углей

1.1 Условия добычи, хранения и транспортировки углей в районах Арктики и Крайнего Севера

Значительные запасы углей в Российской Федерации сосредоточены на территориях Арктической зоны и Крайнего Севера. Здесь находятся Печорский, Тунгусский, Ленский, Южно-Якутский, Зырянский угольные бассейны [1, 2]. Следует отметить, что эти регионы Крайнего Севера, в том числе Якутия, рассматриваются как наиболее перспективные базы добычи углей.

Добыча углей в условиях Крайнего Севера и Арктики обуславливает интерес к исследованиям влияния циклических воздействий отрицательных температур на свойства углей, определяющие их качество, технологическую и энергетическую ценность. Регионы Арктики и Крайнего Севера характеризуются экстремальными климатическими условиями, проявляющимися как в значительных среднегодовых, среднемесячных и дневных перепадах температур с переходом через ноль, так и в перепадах влажности [3]. Информация о климатических условиях, а именно, суточных и сезонных перепадах температур и влажности подготовлена по данным наиболее крупных метеорологических станций, близлежащих к районам угледобычи городов. Среднегодовой перепад температур в этих регионах характеризуется достаточно невысокими максимальными температурами, которые, например, в Таймырском бассейне не превышают 6,6 °С. В то же время минимальные отрицательные температуры составляют от -20 до -35 °С.

Данные о среднегодовых перепадах температур и влажности за период с 01.01.2014. г по 01.01.2019 г. приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Среднегодовые перепады температур и влажности в точках метеонаблюдения на территориях угольных бассейнов [4]

Место метеонаблюдения	Среднегодовой перепад температур, °С	Среднегодовой перепад влажности, %
ПГТ Зырянка (Зырянский угольный бассейн)	-34,6...+15,2	61...80
г. Воркута (Печорский угольный бассейн)	-19,6...+13,9	69...84
г. Инта (Печорский угольный бассейн)	-20,1...+15,5	69...88
ПГТ Диксон (Таймырский угольный бассейн)	-22,5...+6,6	81...91
г. Норильск (Тунгусский угольный бассейн)	-28,1...+15	68...82

Важно заметить, что помимо широкого среднегодового диапазона температур, в весенние и осенние периоды в рассматриваемых регионах наблюдаются существенные перепады суточных значений температур с диапазонами, достигающими до 10-15 °С, и переходами через ноль. При этом колебания температур в течение месяца могут достигать, например от -45,9 до 12,9 °С в марте (Зырянка), от -43,4 до 0,8 °С в декабре (Воркута) и т.д. Влажность атмосферного воздуха в исследованных регионах имеет достаточно близкий диапазон изменений от 60 до 80%.

В работе [4] проанализированы изменения климатических условий по нескольким маршрутам транспортировки угольной продукции, добываемой на территориях Крайнего Севера и Арктики до отгрузочных терминалов.

Перевозка угля, добытого в Арктической зоне и на территориях Крайнего Севера, в перспективе будет проводиться водным транспортом по Северному морскому пути (СМП) [5]. В связи с этим были изучены [4] изменения температуры и влажности по ходу доставки угля по двум маршрутам: первый – тихоокеанское направление по Северному морскому пути, второй – доставка с использованием железнодорожного сообщения.

1. Порт Диксон (Таймырский угольный бассейн) – порт Ванино (Хабаровский край) – транспорт по СМП.

Схематическое изображение данного маршрута приведено на рисунке 1.

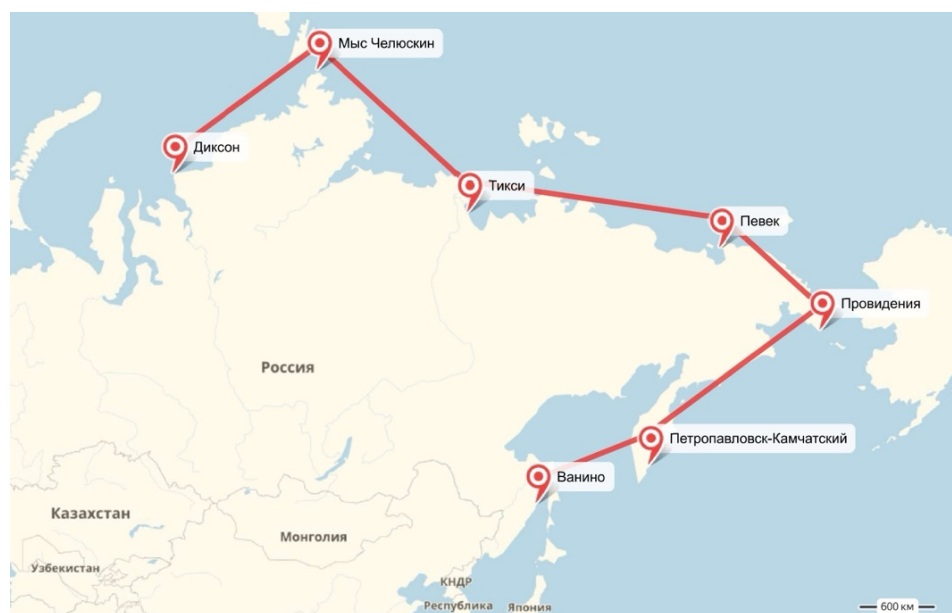


Рисунок 1 – Маршрут порт Диксон – порт Ванино [4]

Изменения средней температуры., при доставке груза по приведенному выше маршруту в весенне-осенний периоды представлены на рисунке 2. Данные по другим месяцам менее информативны, так как не содержат информацию о переходе из зоны отрицательных в зону положительных температур и наоборот.

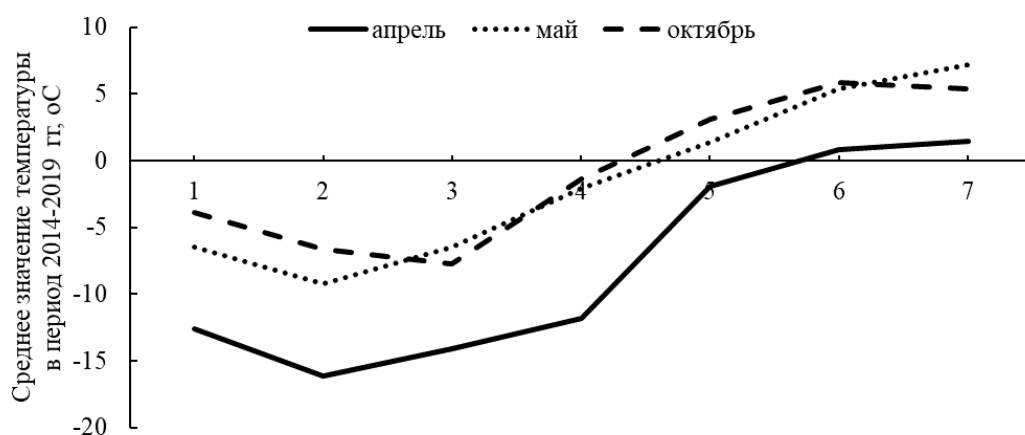


Рисунок 2 – Изменение температурных условий в ключевых точках метеонаблюдения по маршруту Диксон-Ванино в весенний и осенний периоды. 1–7 соответствуют следующим ключевым точкам маршрута: 1 – Диксон, 2 – мыс Челюскин, 3 – Тикси, 4 – Певек, 5 – Провидения, 6 – Петропавловск-Камчатский, 7 – Ванино [4]

2. г. Воркута (Печорский угольный бассейн) – порт Усть-Луга (Ленинградская область) – железнодорожные перевозки.

В качестве ключевых точек маршрута были выбраны следующие метеостанции по пути следования: Воркута, Ухта, Котлас, Вологда, Усть-Луга (рисунок 3).

Изменения среднемесячной температуры, рассчитанные в период с 01.01.2014 по 01.01.2019 гг. при доставке груза по приведенному выше маршруту в весенне-осенний периоды, представлены на рисунке 4. Данные по другим месяцам также менее информативны, так как не содержат информацию о переходе из зоны отрицательных в зону положительных температур и наоборот.

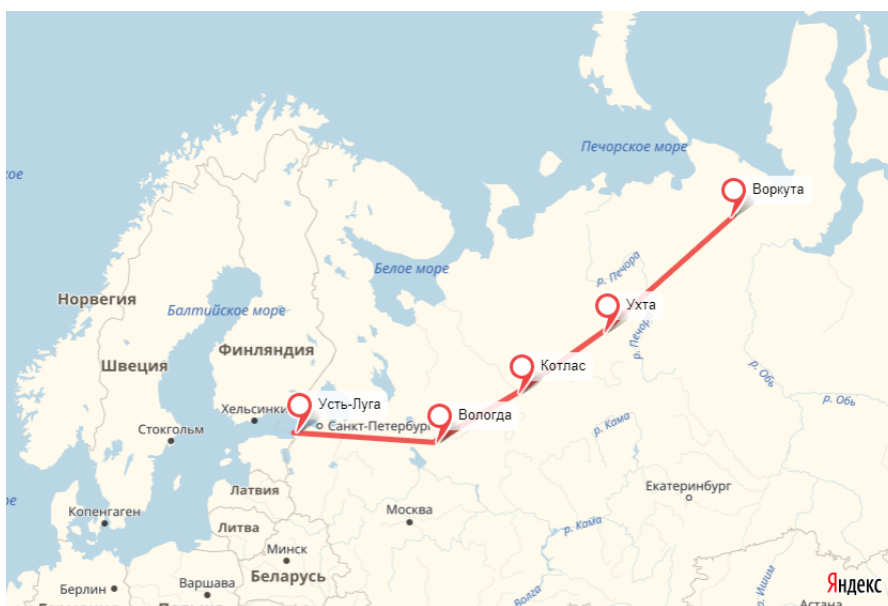


Рисунок 3 – Маршрут г. Воркута – порт Усть-Луга [4]

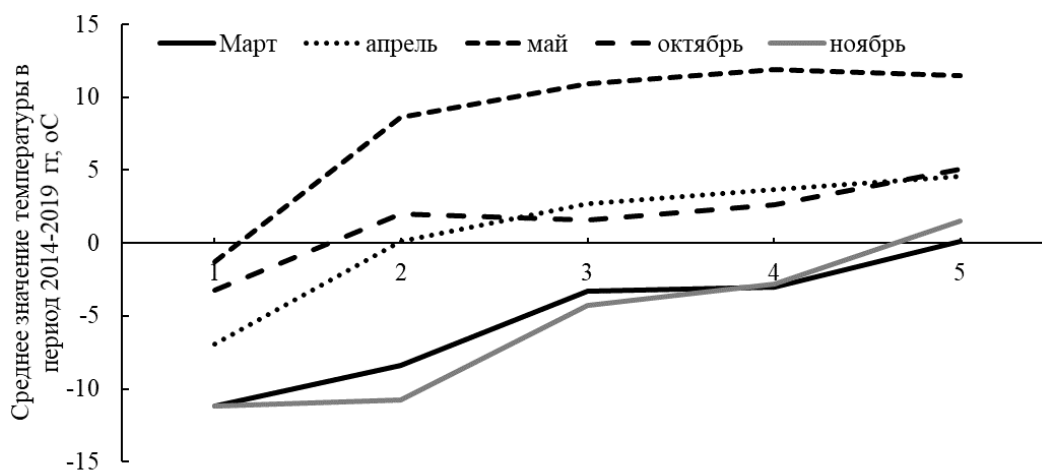


Рисунок 4 – Изменение температурных условий в ключевых точках метеонаблюдения по маршруту г. Воркута – порт Усть-Луга. 1–5 обозначают следующие ключевые точки маршрута: 1 – Воркута, 2 – Ухта, 3 – Котлас, 4 – Вологда, 5 – Усть-Луга [4]

Из приведенных данных видно, что при транспортировке из регионов Крайнего Севера и Арктики в весенний и осенний периоды угли подвергаются неоднократным воздействиям замораживания и размораживания [4]. Более того, в весенний и осенний периоды практически на всей протяженности рассмотренных маршрутов можно обнаружить среднесуточные колебания температур от положительных к отрицательным [6].

Также следует отметить, что климатические условия Арктической зоны и Крайнего Севера обуславливают процессы, связанные с криогенным выветриванием горных пород, в том числе углей, особенно для пластов, находящихся на небольших глубинах, либо залегающих на поверхности [7, 8]. Отмечено влияние криогенного выветривания на физико-механические свойства горных пород и углей Южно-Якутского и Аpscатского угольных месторождений [7, 9].

Указанные воздействия приводят к возникновению специфических, именно для таких регионов, рисков ведения добычи, транспортировки, а также хранения и переработки углей [10]. В связи с этим, особенно актуальным становится изучение влияния указанных климатических условий на структуру

и свойства углей, определяющих их качество и безопасность при добыче, хранении и транспортировке.

1.2 Влияние низкотемпературных воздействий на физико-механические свойства углей и других геоматериалов

В последние десятилетия возрос интерес к исследованиям, связанным с однократными и циклическими низкотемпературными воздействиями на уголь и другие геоматериалы (сланцы, горные породы). Это, в первую очередь, связано с развитием технологий выделения и улавливания метана угольных пластов с одновременным удерживанием CO₂ (технология ECBMR) [11, 12] и предварительной дегазации угольных пластов и сланцевых пород [13, 14]. Однако, несмотря на высокий интерес к изучению влияния циклического замораживания-размораживания (ЦЗР) на сорбционные и механические свойства углей, следует заметить, что практически не найдено исследований, посвященных влиянию структуры, состава и свойств углей разного метаморфизма на изменение указанных характеристик.

Циклическое замораживание-оттаивание угля оказывает значительное влияние на его механические свойства и пористую структуру. В ряде работ показано, что этот процесс может приводить к снижению прочности угля и увеличению размеров пор. Например, авторы [15] исследовали механические свойства угля, подвергнутого циклическому воздействию жидким азотом, и выявили значительное снижение прочности угля, что они связывают с изменениями в пористой структуре. Они также установили, что эти изменения увеличивают газопроницаемость угля, способствуя лучшему извлечению метана. Авторы [16] в своих экспериментах обнаружили, что заморозка угля жидким азотом вызывает значительное повреждение структуры угля, что приводит к увеличению микротрещин и снижению прочности. Авторы утверждают, что такие изменения могут негативно сказаться на стабильности угольных пластов в ходе добычи. Исследования [17] показали, что воздействие циклического замораживания и оттаивания приводит к существенным

изменениям петрофизических свойств угля. Используя метод ядерного магнитного резонанса, авторы [17] продемонстрировали, что после циклического замораживания-оттаивания угля объем пор в нем увеличивается, что способствует повышению газопроницаемости материала, однако одновременно с этим снижается прочность угля. В работе [18] авторы провели экспериментальное исследование, в котором изучали воздействие циклов замораживания и оттаивания на пористую структуру угля. Их результаты также показали, что циклическое замораживание-оттаивание приводит к увеличению размеров пор и количества микротрещин, что может негативно сказаться на механических свойствах угля. Авторы [19], изучили типы пор и трещин в угольных пластах. Они обнаружили, что воздействие низких температур способствует активному росту микропор и микротрещин, что в дальнейшем может привести к снижению прочности угля. Исследование [20] также показало изменение пористой структуры углей при воздействии отрицательных температур: авторы выявили, что воздействие отрицательных температур приводит к развитию микропор в угле, что может существенно ухудшить его механические свойства. На такие свойства углей, как прочность и стойкость к внешним воздействиям разной природы, влияние оказывают не только условия генезиса и метаморфизма углей, но и особенности их структуры, в том числе дефектность (трещиноватость) на микроуровне [21]. Таким образом, отрицательные температурные воздействия, включая циклическое замораживание и оттаивание, существенно изменяют физические свойства угля. Эти изменения приводят к увеличению газопроницаемости и способности угля сорбировать углекислый газ за счет разупрочнения структуры и увеличения объема пор [18-20]. Это подтверждается результатами исследований, проведенных на углях, обработанных жидким азотом, где было показано, что охлаждение приводит к термическому повреждению внутренней части угля и ухудшению его механических свойств [15-17].

Отдельно стоит отметить исследование [22] о влиянии циклов замораживания-оттаивания на разупрочнение и газопроницаемость сланцев. Эксперименты проводили при различных температурах замораживания и разном количестве циклов. Было установлено, что с увеличением количества циклов структура пор в образцах сланца изменялась: поры увеличивались в размерах, их количество возрастало, что приводило к увеличению средней пористости. Влияние температуры замораживания на проницаемость сланца оказалось менее значительным по сравнению с количеством циклов заморозки [22]. В статье [23] были проведены похожие эксперименты. Выявлено, что с увеличением числа циклов замораживания-размораживания и снижением температуры замораживания, скорость деформации сланца увеличивается, в то время как его прочность значительно снижается. Похожее исследование [24] провели Jia H и др., рассмотрев механизмы разрушения сланца на мезоскопическом уровне при циклическом замораживании. Они разработали модель разрушения, учитывающую параметры мезоскопической структуры, что позволило более достоверно прогнозировать этапы разрушения пород при циклическом замораживании-размораживании [24].

Условия замораживания в жидком азоте по-разному влияют на механические свойства угля [25]. Авторы утверждают, что однократное замораживание угля в жидком азоте в определенных пределах времени (от 0 до 100 минут) может увеличивать его механическую прочность и устойчивость к деформациям при растяжении и сжатии. С увеличением времени замораживания (100–150 минут) механическая прочность угля снижалась. Циклическое замораживание и оттаивание приводило к снижению механической прочности угля: с увеличением числа циклов уменьшалась его способность сопротивляться деформациям при растяжении и одноосном сжатии. Авторы похожих исследований [26] утверждают, что замораживание жидким азотом влияет на механические свойства и характеристики разрушения горных пород. После криогенной обработки образцы горных пород проявляют снижение доли пластической деформации и большую

вязкость разрушения. Авторы [27-29] отмечают значительное снижение прочности уже на первых циклах замораживания-оттаивания горных пород.

Таким образом, процессы замораживания-размораживания оказывают влияние на пористую структуру и газопроницаемость углей, что особенно актуально для эффективного извлечения метана и хранения углекислого газа. Тем не менее, на свойства углей и их поведение при низких температурах оказывает влияние не только температура, но и влажность углей, которая играет ключевую роль в сорбционных процессах и безопасности их эксплуатации.

1.3 Роль влаги в углях при воздействиях отрицательных температур

Исследования, связанные с влиянием объема пор в углях и содержанием в них влаги, проводятся с 50-х годов прошлого века [30]. В настоящее время эти вопросы становятся вновь актуальными в связи с использованием неэксплуатируемых угольных пластов в закрытых подземных шахтах в качестве потенциальных резервуаров для удерживания углекислого газа и ускоренной отдачи метана [31-33].

Эффективность процесса извлечения метана из угольных пластов во многом зависит от условий добычи и таких характеристик как сорбционная емкость угля и его газопроницаемость, глубина залегания пласта, показатели его напряженно-деформированного состояния, температура и влажность [34]. Известно, что наличие воды в пористой структуре угля усложняет отдачу метана, так как под воздействием грунтовых вод в угле происходят конкурентные процессы адсорбции молекул воды и метана, что влияет на газоносность угольных пластов [33-36].

Современные исследования эффектов изменения газопроницаемости углей при замораживании и оттаивании в основном связаны с разработкой технологий воздействия на массивы горных пород для повышения извлечения метана (с одной стороны) или увеличения степени удерживания парниковых газов при их геологическом хранении [37-39]. Такие технологии предполагают

различные методы сбора, сжижения и транспортировки CO₂-содержащих газов (при низкой температуре и высоком давлении) и дальнейшей закачки в подземные коллекторы. Температура внутри коллекторов во время закачки газа может снижаться до -40 °С (технологии «CO₂ storage») [39], что приводит к изменению свойств и структуры материала предлагаемых контейнеров (хранилищ). Лабораторные исследования показали, что воздействие отрицательных температур на угли способствует повышению их проницаемости и способности необратимо сорбировать углекислый газ [40-42]. Широкий интерес к таким технологиям обоснован также тем фактом, что закачка CO₂ в угольные пласты приводит к вытеснению метана [40].

В последнее время появился ряд работ, посвященных изучению десорбции метана и его дальнейшему извлечению из пластов путем водонасыщения и дальнейшего замораживания и оттаивания (в том числе циклического- ЦЗР) [43, 44]. Последняя из перечисленных работ, а также статья [45] была посвящена применению водонасыщения и воздействий циклического замораживания-размораживания (ЦЗР) для контроля состояния пластов, потенциально подверженных выбросам метана. В этих работах было отмечено, что уголь разрушался после вышеупомянутых внешних воздействий. Аналогичные наблюдения были сделаны авторами [37], которые показали, что после насыщения водой и дальнейшего циклического замораживания и оттаивания приповерхностные участки пластов значительно разрушаются, тогда как внутри происходило их уплотнение.

Ранее упомянутая работа [38] посвящена исследованию распределения незамерзшей воды и механизма теплообмена во время размораживания угля, предварительно замороженного в жидком азоте. Одним из ключевых аспектов этого исследования является изучение влияния эффекта «схлопывания» пор в процессе размораживания угля. В статье [38] представлена модель, которая демонстрирует результаты перераспределения содержания влаги в микро-, мезо и макропорах при разных температурах замораживания и скоростях размораживания углей. Показано (рисунок 5), что при перераспределении

содержания влаги в порах происходит их «схлопывание», что приводит к уплотнению угольного вещества.

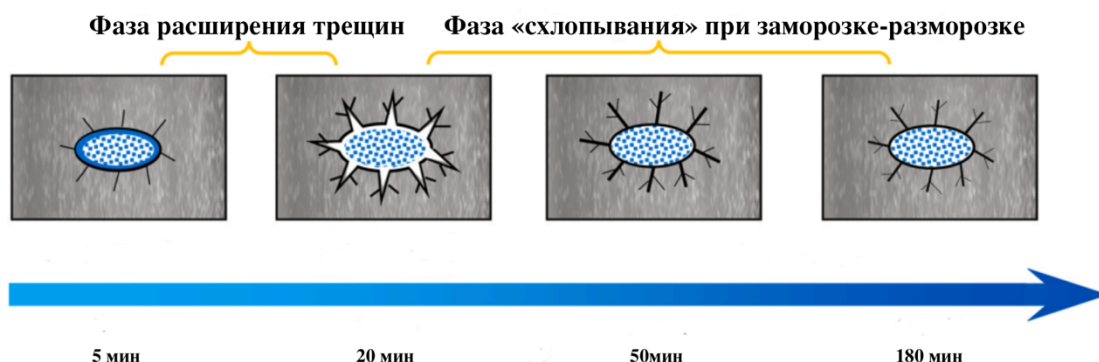


Рисунок 5 – Механизм замораживания-размораживания влаги в порах [38]

Исследования авторов [46] показывают, что вода, которая находится в насыпных грузах, в зависимости от характера её связи с твёрдыми частицами материала, агрегатного состояния и подвижности, подразделяется на связанную и свободную. Свободная влага, не содержащая примесей, закипает при температуре 100 °С и замерзает при температуре 0 °С [47]. Связанная влага, напротив, не замерзает при отрицательных температурах вплоть до -50 – -70 °С. Таким образом, чем выше дисперсность угля, тем больше содержание свободной влаги, что способствует усилению примерзания и смерзания угля в объеме [48].

Определение содержания различных форм влаги в угле имеет фундаментальное значение для исследований смерзаемости грузов. Общая влага в углях определяется в стандартных условиях при заданной температуре и времени на образцах с крупностью частиц менее 3 мм. При этом общая влага включает в себя свободную и связанную влагу [49]. В работе [50] представлены данные о соотношении связанной и свободной воды в углях. В работе [51] была предложена молекулярная модель органической структуры угля с использованием данных элементного анализа, ЯМР и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для изучения абсорбционных характеристик углей. Эта модель отображает различные уровни содержания влаги (1%, 2%,

3%, 4% и 5%) и анализирует их влияние на сорбционные свойства. Согласно мнению многих исследователей, влага является одним из наиболее значимых факторов, влияющих на сорбционные свойства угля [33, 52, 53].

Важную роль влага играет в процесс окисления углей. Процессы окисления углей авторы [53, 54] изучали как в присутствии, так и в отсутствии воды, поскольку влага играет значительную роль при развитии самовозгорания углей. В исследованиях [54, 55] показано, что влага играет двойственную роль в процессе окисления. С одной стороны, она может действовать как теплоноситель, способствуя отведению тепла и замедляя окисление. С другой стороны, влага может способствовать химическим реакциям, увеличивая скорость окисления. При низком содержании влаги уголь может иметь повышенную склонность к окислению, так как недостаток влаги не препятствует доступу кислорода. Однако при умеренном содержании влаги влага может способствовать химическим реакциям, увеличивая скорость окисления [55].

Существуют данные о том, что эффективность связывания угля с молекулами воды и его способность накапливать влагу зависят от соотношения гидрофобных и гидрофильных участков на поверхности угля [35, 56]. Это соотношение, в свою очередь, зависит от типа угля. Гидрофобные свойства обусловлены наличием углеводородных фрагментов в структуре угля, включая алифатические и ароматические фрагменты, а также структуры с атомами серы. Гидрофильность связана с содержанием минеральных веществ и органических фрагментов, содержащих атомы кислорода и азота [57]. Вода и другие полярные соединения взаимодействуют с полярными функциональными группами, содержащими атомы кислорода, такими как гидроксильные, карбоксильные, карбонильные группы. С увеличением стадии метаморфизма угля количество кислородсодержащих функциональных групп и гигроскопичность угля снижаются [58]. Это свойство углей активно используется при оценке безопасности действующих и отработанных угольных пластов. Так, при одинаковых значениях содержания газа и

сорбционных характеристиках угля во влажном угольном пласте риск выброса газа и горной породы возрастает. Бурное выделение метана и углекислого газа из обводненных горных шахт определяется преимущественным увеличением влажности угля [58].

Формы связи воды в коксующихся углях подробно исследовали в работах [54, 55, 60, 61]. В этих работах использовались квантово-химические расчеты. Для анализа авторы проанализировали процесс отщепления водорода от кислородсодержащих функциональных групп, а также рассчитывали энергии связи между водой и функциональными группами в угле. Было показано, что с увеличением относительного давления паров воды над поверхностью угля происходит последовательная адсорбция на первичных участках (на поверхности), затем на вторичных участках, образование кластеров воды и, наконец, заполнение микропор. В публикациях [55, 60] отмечается, что, несмотря на множество проведенных исследований, форма воды, адсорбированной углем, до конца не ясна. Однако известно, что способность угля удерживать адсорбционную воду значительно превышает объем его пор.

Полученные данные указывают на разнообразие форм нахождения влаги в углях, что обуславливает особенности изменения пористой структуры под воздействием отрицательных температур. Показано, что размораживание может приводить к «схлопыванию» мелких пор, за счет перераспределения влаги в порах.

1.4 Изменение показателей качества и технологических свойств углей в условиях воздействия отрицательных температур

Качественные характеристики углей, извлеченных из пластов, расположенных в северных регионах и перевезенных до места использования в железнодорожных составах и/или по морским путям, могут изменяться [62]. Это связано с тем, что по маршрутам следования составов наземного либо морского транспорта высока вероятность того, что угольная продукция будет

подвергаться циклическому замораживанию и оттаиванию, а также воздействию атмосферных осадков. Одним из важных аспектов является предотвращение смерзаемости угля при транспортировке и хранении.

В весенне-зимний и осенне-зимний периоды при выполнении производственных задач угольные предприятия сталкиваются с проблемами разгрузки вагонов с углем из-за смерзаемости угля при его транспортировке [63]. Смерзаемость угля при транспортировке приводит к простаиванию вагонов, налипанию угля к стенкам вагонов и сложности их выгрузки [46]. Смерзаемость представляет собой теплофизический процесс, заключающийся в агломерации угольной массы, а также ее сцеплении с металлическими стенками вагона. Это происходит из-за изменения температуры и состояния влаги, присутствующей в угле [64].

При определённом содержании влаги в угле смерзание частиц не происходит, и он может сохранять сыпучесть при отрицательной температуре. Однако для углей разных стадий метаморфизма содержание влаги, при котором не происходит смерзание, отличается. Это связано с различиями пористой структуры углей и соотношения в них свободной и связанной влаги [47].

Примерзание углей и породы к стенкам вагонов и их смерзание в вагоне при транспортировке приносит большие убытки. Один из распространённых методов решения этой проблемы — обогрев вагонов в специально оборудованных тепляках (ангарах) [65]. Однако такой метод требует расхода большого количества энергии. Также из минусов данного решения является падение целого куска монолита на технологическое оборудование, так как размораживание угля осуществляется на глубине 10–15 см от поверхности стенки вагона.

Современные методы снижения негативных эффектов замораживания-размораживания углей включают использование различных реагентов, моделирование условий хранения и изучение влияния влажности и температуры на угольные массы. Одним из способов предотвращения

смерзаемости является применение реагентов [66, 67]. При обработке реагентами происходит обработка не только угля, но и стенок и днища вагонов. Благодаря обработке образуется плёнка, которая снижает поверхность контакта молекул воды [68]. Тип и вид реагента выбирается исходя из вида обрабатываемого материала, способа его использования и температурой эксплуатации.

Экстремальные климатические условия провоцируют развитие различных криогенных процессов в геосреде, связанных с циклическим замораживанием-размораживанием (ЦЗР). Разупрочнение углей под воздействиями естественных ЦЗР может служить причиной повышения способности таких углей к окислению (с точки зрения увеличения доступной для окисления поверхности) и рискам самовозгорания [69-71].

Работы, нацеленные на изучение влияния низкотемпературных воздействий на физико-механические свойства углей, встречаются сравнительно редко (например, [72]). В статье [72] показано, что замораживание углей и последующее размораживание неоднозначно влияет на микромеханические характеристики, такие как твердость и модуль упругости (жесткость материала). Для некоторых из выбранных исследователями в работе [73] углей было выявлено не снижение, а напротив, повышение жесткости угольного вещества после замораживания-оттаивания.

Изменение гранулометрического состава низкометаморфизированных углей (Кангаласского месторождения) при отрицательных температурах и длительном хранении было исследовано в статье [74]. Каждая проба рассеивалась по классам крупности: +40; +20–40; +10–20; +5–10; +0–5 мм. Авторы отметили изменение в гранулометрическом составе углей в сторону увеличения содержания мелких классов на 15,2–21,3% и 21,7–36,6%. Это касается как рядового, так и сортового топлива. Измельчаемость углей также повышается после замораживания и оттаивания, о чем упоминалось в [75]. Предположительно, это также связано с увеличением дезинтергации углей

после ЦЗР. По мнению авторов [20] причиной трещиноватости в углях после ЦЗР является наличие воды в порах и ее миграция в процессе оттаивания.

В статье [76] была разработана методика для моделирования условий хранения угля. Предполагается, что закладка угля в штабели (5-10 м) в мерзлом состоянии в конце зимнего периода, может способствовать снижению его качественных потерь. Предложенный подход к моделированию условий хранения может использоваться для углей, склонных к окислению, а также при рассмотрении вопросов криогенной подготовки сырья к обогащению. Отрицательные температуры в штабелях (при хранении) позволяют исключить или сократить число фазовых переходов, ведущих к эффекту криогенной деструкции [8]. В результате останется больше крупных классов, использование которых улучшает параметры работы слоевых топок в котельных.

Исследования по изменению технологических свойств углей в разные сезоны, проведенные Мирошниченко и др. [77], предполагают, что сезонное снижение температуры угля перед коксованием положительно влияет на изменения толщины пластичного слоя и качества кокса. Это дает основание предполагать, что замораживание угля зимой может улучшить его технологические свойства. Однако существуют и диаметрально противоположные данные. Например, Ингрэм и др. [78] заметили, что оттаивание угля и его дальнейшая сушка приводят к его разрушению. Дезинтеграция происходит одновременно с образованием реакционной поверхности угля и, по их мнению, способствует его более легкому окислению и выветриванию. На практике этот эффект может быть использован для повышения эффективности обогащения труднообогатимых углей, где критически важным является раскрытие сростков угля с породой [79]. Одним из решений данной проблемы является предварительная подготовка сырья путем естественного низкотемпературного воздействия. Уголь размещается на промежуточных складах, находящихся на склонах холмов или отвалах, что позволяет ему многократно подвергаться циклам замораживания-

размораживания. Эти циклы создают дополнительные напряжения в угле, что приводит к лучшему раскрытию его сростков с породой и, как следствие, облегчает дальнейшие процессы обогащения

Выводы:

1. Показано, что добыча, хранение и транспортировка углей в условиях Крайнего Севера и Арктической зоны имеет специфические особенности, связанные с воздействием низких отрицательных температур в течение длительного времени, а также с существенными сезонными и суточными перепадами температур с переходами через ноль.

2. Показано, что в литературе практически не отражены вопросы влияния низкотемпературных воздействий на изменение свойств и структуры углей разных видов (бурые, каменные и антрациты) в ряду метаморфизма.

3. Установлено, что процессы замораживания-размораживания оказывают значительное влияние на пористую структуру углей, и ключевую роль в этих изменениях играет содержание и формы нахождения влаги в угле. Показано, что перераспределение влаги в микро-, мезо- и макропорах при замораживании и оттаивании углей может приводить к «схлопыванию» пор, что подтверждается данными по изменению пористости углей.

В связи с этим установление фундаментальных закономерностей влияния отрицательных температур на структуру, свойства и качество углей для оценки их изменений при добыче, транспортировке и хранении в условиях Крайнего Севера и Арктической зоны – является актуальной научной задачей.

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

1. Разработка гипотетической модели трансформации структуры углей при воздействиях отрицательных температур.

2. Отбор и характеристика углей, различающихся по стадиям метаморфизма, петрографическому составу, генотипу, степени восстановленности витринита и способу добычи, включая угли из месторождений, приуроченных к Арктической зоне.

3. Разработка режимов замораживания-размораживания углей: однократного и циклического замораживания-размораживания.

4. Проведение экспериментальных работ по установлению влияния однократных (ОЗР) и циклических (ЦЗР) воздействий отрицательных температур на показатели, характеризующие качество углей, их склонность к окислению и самовозгоранию, морфологию поверхности и механические свойства на разных масштабных уровнях.

5. Анализ полученных результатов применительно к разработанной модели.

6. Разработка рекомендаций по оценке и прогнозу влияния отрицательных температур на показатели качества углей при их добыче, хранении и транспортировке.

Глава 2 Методология исследований

Для реализации цели работы была разработана методология, направленная на установление закономерностей изменения структуры углей и их свойств под воздействием отрицательных температур. Методология включает несколько ключевых этапов:

1. Разработка гипотетической модели трансформации структуры углей;
2. Выбор коллекции углей, различающихся по петрографическому составу, генотипу, способу добычи (открытый и подземный), стадии метаморфизма и качественным показателям.
3. Разработка режимов низкотемпературного воздействия, имитирующих условия добычи, хранения и транспортировки углей в северных регионах.
4. Выбор наиболее информативных параметров, отражающих склонность углей к окислению и самовозгоранию, их физико-механические свойства на разных масштабных уровнях, показатели качества, а также методов их определения.

2.1 Разработка гипотетической модели трансформации структуры углей при воздействиях отрицательных температур

Анализ современных литературных данных, приведенных в разделе 1.2 и 1.3 показал, что воздействие отрицательных температур приводит к значительным изменениям пористой структуры и механических свойств углей. Данные разных авторов показывают, что замораживание-оттаивание может приводить либо к уплотнению угольного вещества, либо к его разупрочнению, что, в свою очередь обуславливает увеличение или снижение жесткости материала [15-20, 38].

В настоящей работе на основании проведенного анализа литературных данных разработана гипотетическая модель структуры угля и варианты ее трансформации при воздействии отрицательных температур [80]. Гипотетическая модель структуры угля представлена на рисунке 6. В

органической составляющей угля представлены поры разного размера: микропоры (<2 нм); мезопоры (2–50 нм) и макропоры (>50 нм) [81-84]. Предполагается, что поры полностью или частично заполнены молекулами воды. Часть пор в угле являются открытыми, и находящаяся в них вода, условно, может быть отнесена к свободной влаге. Влага, находящаяся в закрытых порах, относится к связанной влаге.

На рисунке 6 показаны варианты трансформации структуры угля при замораживании-размораживании.

Замораживание:

1. Вариант 2а: Переход влаги в кристаллическое состояние происходит без изменения исходной трещиновато-пористой структуры угольного вещества (1).

2. Вариант 2б: Переход влаги в кристаллическое состояние приводит к разрушению угольного вещества и образованию трещин разного размера, открытию пор, их объединению и образованию коллекторов. При этом влага, находящаяся в мезо- и микропорах может не переходить в кристаллическую форму или переходить частично (в зависимости от температуры замораживания), не приводя к разрушению этих пор.

3. Вариант 2в: Трансформация структуры происходит аналогично варианту 2б, однако при этом замораживание влаги в мелких порах сопровождается их разрушением.

Размораживание:

1. Вариант 3а: Переход влаги из кристаллического состояния в жидкость не приводит к изменению изначальной структуры угля (1).

2. Вариант 3б: Переход влаги из кристаллического состояния в жидкость приводит к ее частичному удалению через поры, трещины и коллекторы без существенного изменения трещиновато-пористой структуры, сформировавшейся при замораживании по варианту 2б.

3. Вариант 3в: Переход влаги из кристаллического состояния в жидкость приводит к ее частичному удалению через поры. Удаление влаги при

размораживании приводит к изменению трещиновато-пористой структуры углей за счет «схлопывания» мелких пор, разрушающихся при кристаллизации влаги по варианту 3в. Такая трансформация структуры может приводить к локальному уплотнению угольного вещества.

Авторы [38] предложили модель «схлопывания» пор и подтвердили её на основе результатов перераспределения содержания влаги в микро-, мезо и макропорах при разных температурах замораживания и скоростях размораживания углей.

Реализация вариантов 2б и 2в по данным авторов [38] в значительной степени определяется распределением пор в углях, скоростью замораживания-размораживания, температурой и временем замораживания угля.

Указанные варианты трансформации структуры углей при замораживании-размораживании могут существенно влиять на поведение углей в процессах пиролиза, низко- и высокотемпературного окисления, механического разрушения, что в свою очередь может обуславливать изменения склонности углей к окислению и самовозгоранию, морфологии поверхности углей, а также их физико-механических свойств, реализуемые на разных масштабных уровнях.

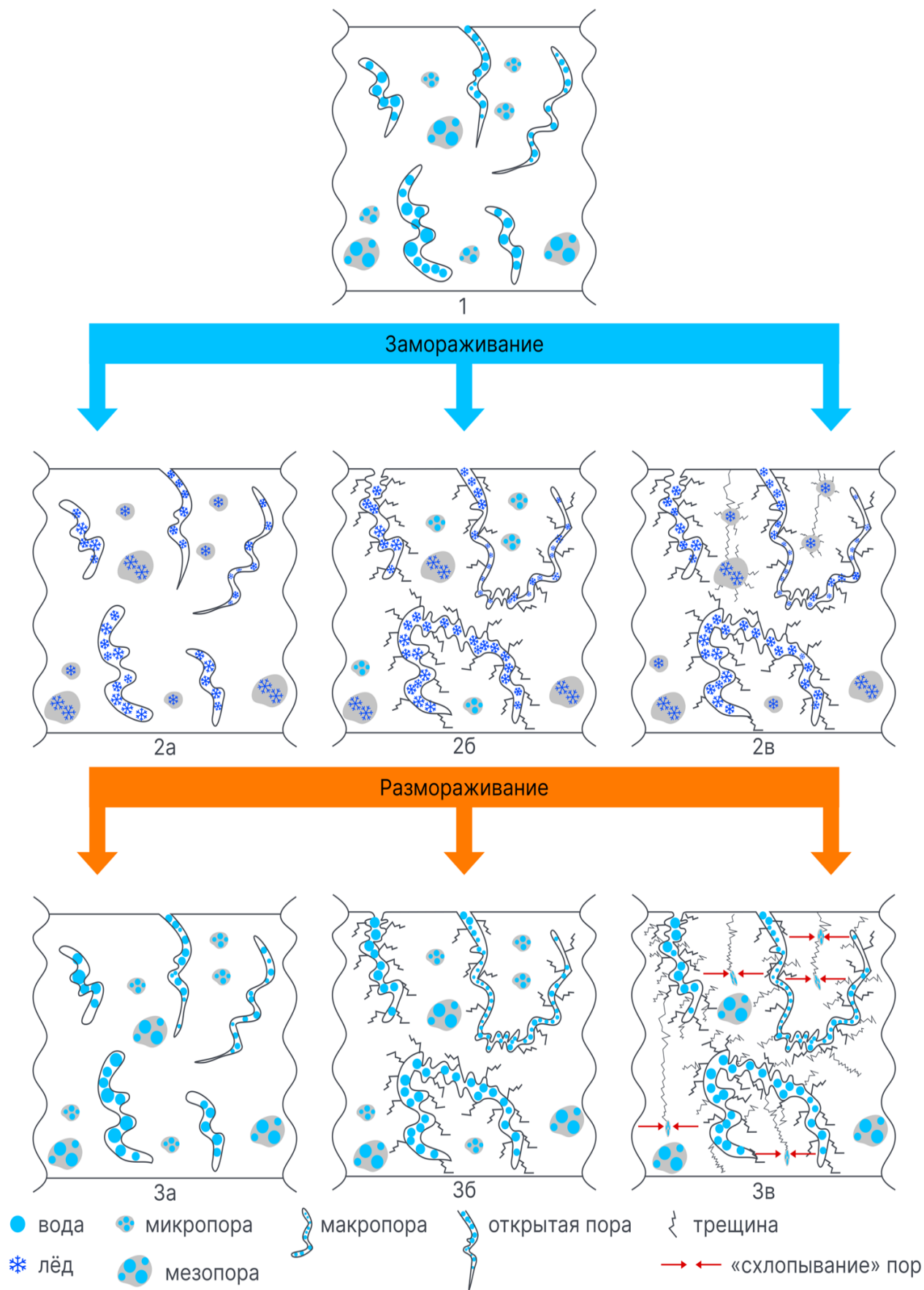


Рисунок 6 – Гипотетическая модель трансформации пористой структуры углей при воздействиях отрицательных температур [80]

2.2 Характеристика коллекции углей

Анализ литературных источников, приведенных в главе 1, показал, что в исследованиях, связанных с воздействиями отрицательных температур отсутствуют систематические данные о влиянии генезиса, метаморфизма и состава углей на соответствующее изменение их структуры, свойств и показателей качества. В связи с этим, для настоящего исследования была собрана коллекция бурых и каменных углей разных бассейнов и месторождений Российской Федерации. Угли отличаются разным петрографическим составом, стадией метаморфизма, а также показателями, отражающими их качество (влажность, зольность, содержание серы и т.п.). Так же при выборе коллекции учитывался способ добычи углей. Бурые угли Кангаласского месторождения, а также каменные угли Апсатского месторождения и Печорского бассейна приурочены к Арктической зоне. Каменные угли Апсатского месторождения и бурые угли Кангаласского месторождения добываются открытым способом, а угли Печорского бассейна – подземным. Бурый уголь из Канско-Ачинского бассейна в Красноярском крае добывается открытым способом, в то время как добыча каменного угля Восточного Донбасса осуществляется подземным. Как было отмечено ранее, угли Апсатского месторождения залегают в зоне криогенного выветривания [7, 8], в результате которого могут изменяться физико-механические свойства.

Основные характеристики углей представлены в таблице 2. Так, произвольный показатель отражения ($R_{o,r}$) углей находится в диапазоне от 0,35% до 2,5. Петрографический состав углей представлен преимущественно мацералами группы витринита (Vt) (от 56 до 93%), содержание семивитринита (Sv) составляет от 1 до 6%, инертинита (I) от 6 до 37%, липтинита (L) от 0 до 6%. Зольность (A^d) углей составляет 6,5–14,8%, а выход летучих веществ (V^{daf}) изменяется от 6,6% для высокометаморфизованного каменного угля до 49 % для бурых углей. Содержание серы (S_t^d) в каменных и бурых углях находится в диапазоне от 0,22% до 1,53%³². Диапазон значений высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние (Q_s^{daf}) составляет 6729–8668 ккал/кг. Бурые угли отличаются высоким содержанием общей влаги (W_t), от 29,0 до 32,7%.

Таблица 2 – Характеристика углей

№	Вид угля, месторождение	W_t , %	W^a , %	A^d , %	V^{daf} , %	Q_s^{daf} ккал/кг	S^d , %	Петрографический состав (на чистый уголь), об. %				$R_{o,r}$, %
								Vt/H	Sv	I	L	
1	Бурый уголь, Канско-Ачинский бассейн, Березовское месторождение	29,5	17,3	7,2	47,9	6744	0,36	93	-	7	0	0,35
2	Бурый уголь, Кангаласское месторождение, Нижний пласт, Республика Саха (Якутия)	32,7	10,6	12,8	46,1	6729	0,33	90	-	6	4	0,45
3	Бурый уголь, Кангаласское месторождение, Верхний пласт, Республика Саха (Якутия)	29,0	8,7	14,8	49,0	6807	0,24	92	-	2	6	0,50
4	Каменный уголь, Печорский бассейн, пласт "Тройной", верхняя пачка I генотип	1,2	1,1	6,5	33,4	8504	0,47	76	2	19	3	0,89
5	Каменный уголь, Печорский бассейн, пласт "Тройной" верхняя пачка III генотип	1,3	1,2	7,9	32,3	8447	0,53	85	2	11	2	0,91
6	Каменный уголь, Апсатское месторождение	0,6	0,6	10,6	25,4	8579	0,30	80	-	19	1	1,25
7	Каменный уголь, Апсатское месторождение	0,8	0,5	6,9	23,5	8668	0,30	71	2	27	0	1,26
8	Каменный уголь, Апсатское месторождение	1,0	0,6	9,7	22,7	8581	0,29	70	1	29	0	1,32
9	Каменный уголь, Апсатское месторождение	0,9	0,5	12,3	21,9	8426	0,22	58	6	37	0	1,35
10	Каменный уголь, Апсатское месторождение	1,0	0,6	9,0	21,8	8456	0,24	84	-	16	0	1,36
11	Каменный уголь, Восточный Донбасс	1,1	1,4	11,7	6,6	8028	1,53	91	-	9	0	2,50

Примечание W_t , % - массовая доля общей влаги; W^a , % - массовая доля влаги в аналитической пробе; A^d , % - зольность на сухое состояние топлива; V^{daf} , % - выход летучих веществ на сухое беззольное состояние; Q_s^{daf} , ккал/кг – высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние топлива; S^d , % - массовая доля общей серы на сухое состояние; Vt , I , L – объемная доля мацералов группы витринита, липтинита и инертинита; $R_{o,r}$, % – произвольный показатель отражения витринита

В коллекции углей представлены также изометаморфные угли разных генотипов по степени восстановленности витринита: каменные угли Печорского бассейна, пласт «Тройной», верхняя пачка выбросоопасная (№4) и верхняя пачка невыбросоопасная (№5). Ранее было установлено [86], что эти угли характеризуются близким показателем отражения витринита и относятся, соответственно, к I и III генотипу по степени восстановленности витринита. В работе [85] было показано, что структура углей I генотипа представлена отдельными фрагментами практически неразложившейся клеточной структуры растительной ткани (рисунок 7). Эти угли характеризуются высокой гетерогенностью и наличием значительного количества пор и пустот, а также четкими границами между отдельными фрагментами [21, 85]

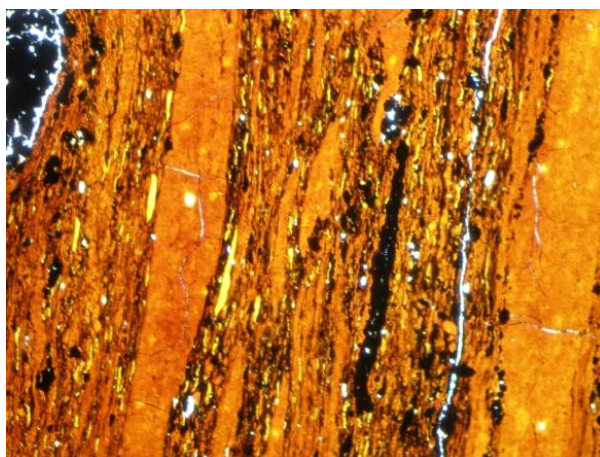


Рисунок 7– Структура угля №4 I генотипа (по степени восстановленности витринита)

Витриниты углей III и IV генотипа представлены однородным бесструктурным веществом и характеризуются более высоким содержанием кислорода, развитой микропористостью и большей плотностью межмолекулярных связей по сравнению с изометаморфными углями I генотипа (рисунок 8). В работе [86] было показано, что характер распределения пор по размерам для 6 пар изометаморфных углей разных генотипов, отобранных из смежных пластов, идентичен. Однако, угли III-IV

генотипа характеризуются более высоким значением площади микропор (S_{micro}) по сравнению с изометаморфными I-II генотипов.



Рисунок 8 – Структура угля №5 III генотипа (по степени восстановленности витринита)

Таким образом, для исследования были выбраны угли различные по стадии метаморфизма, по петрографическому составу, по генотипу по степени восстановленности витринита, по способу добычи, а также представлены угли из месторождений, приуроченных к Арктической зоне, испытавшие длительное воздействие криогенного выветривания.

2.3 Разработка режимов низкотемпературного воздействия

Для исследования использовали угли разной крупности: куски размером 25–50 мм и уголь крупностью менее 3 мм. Представительные пробы углей для испытаний помещали в открытые алюминиевые контейнеры. Для каждого режима использовали отдельную представительную пробу угля. Куски углей для испытаний использовали с той влажностью, с которой они поступили в лабораторию.

В таблице 3 приведена схема распределения углей по режимам однократной (ОЗР) и циклической (ЦЗР) заморозки при отрицательных температурах.

Таблица 3 – Распределение углей по режимам однократной и циклической заморозки при отрицательных температурах

Уголь	Вид угля, месторождение	Режим ЗР	
		ОЗР	ЦЗР
1	Бурый уголь, Канско-Ачинский бассейн, Березовское месторождение		✓
2	Бурый уголь, Кангаласское месторождение, Нижний пласт, Республика Саха (Якутия)	✓	
3	Бурый уголь, Кангаласское месторождение, Верхний пласт, Республика Саха (Якутия)	✓	
4	Каменный уголь, Печорский бассейн, пласт "Тройной", верхняя пачка I генотип	✓	
5	Каменный уголь, Печорский бассейн, пласт "Тройной" верхняя пачка III генотип	✓	
6	Каменный уголь, Апсатское месторождение		✓
7	Каменный уголь, Апсатское месторождение	✓	
8	Каменный уголь, Апсатское месторождение	✓	
9	Каменный уголь, Апсатское месторождение	✓	
10	Каменный уголь, Апсатское месторождение		✓
11	Каменный уголь, Восточный Донбасс		✓

Перед низкотемпературным воздействием лабораторную пробу угля доводили до воздушно-сухого состояния и отбирали от нее представительную часть для определения в углях «пылевой» фракции (менее 200 мкм), определения гранулометрического состава и механической прочности.

Для замораживания-размораживания углей использовали программируемую климатическую камеру «КТХВ-150» со следующими характеристиками: объём камеры – 150 л, диапазон задаваемых температур от -70 до +150 °С (точность поддержания температуры $\pm 0,5$ °С). Диапазон поддержания относительной влажности в камере от 20 до 98 % с допустимым отклонением от 1 до 3 %. В камере реализовано замкнутое воздушное охлаждение рабочей зоны [4]. Использовали 2 режима замораживания-

размораживания: однократное замораживание-размораживание (ОЗР) и циклическое замораживание-размораживание (ЦЗР).

Алгоритм однократного замораживания-размораживания заключался в следующем: открытые контейнеры с углем помещали в камеру (рисунок 9), в течение 30 минут температуру в камере стабилизировали до 20 °С в естественной влажности.



Рисунок 9 – Образцы углей в климатической камере

После этого температуру в камере понижали с одинаковой скоростью 1 °С/мин до фиксированной температуры (-20 °С, -40 °С и -60 °С). Когда температура угля достигала заданной отрицательной температуры, продолжали заморозку в течение 120 минут. После окончания замораживания проводили подъем температуры в камере до +20 °С с одинаковой для всех режимов скоростью (1 °С/мин), а затем оставляли пробы при этой температуре

в течение 60 минут. Режим однократных низкотемпературных воздействий показан на рисунке 10.

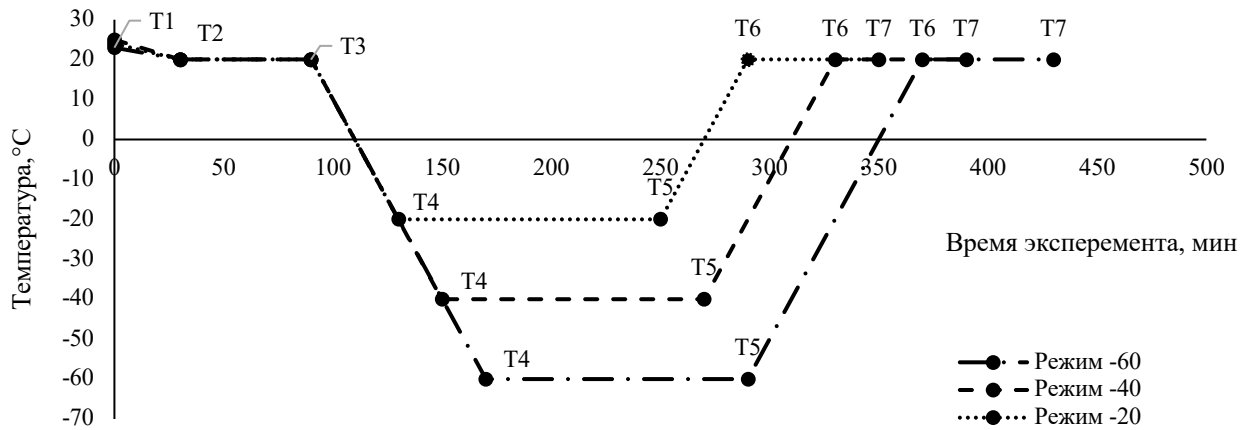


Рисунок 10 – Алгоритм однократного замораживания-размораживания угля

Алгоритм ЦЗР состоял из следующих этапов: открытые контейнеры с углем помещали в камеру и выдерживали в течение 1 ч при температуре +20 °C и относительной влажности воздуха 70 %. Затем температуру в камере понижали со скоростью 1 °C/мин до -40 °C и в течение 2 часов выдерживали образцы при этой температуре. После этого температуру в камере повышали до +5 °C (в течение 1 ч) и оставляли при этой температуре и относительной влажности воздуха 70% в течение 1 часа. Последующие циклы обработки проводили аналогично первому циклу. Количество циклов ЦЗР составляло 1, 2, 3 и 4. Режим многократных циклических воздействий показан на рисунке 11.

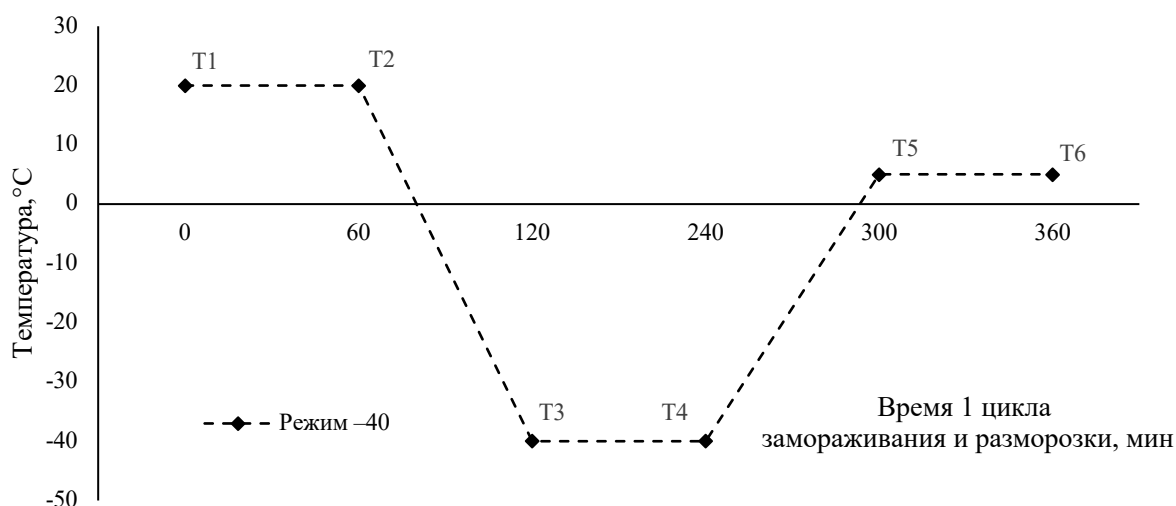


Рисунок 11 – Алгоритм циклического замораживания-размораживания углей

2.4 Выбор наиболее информативных показателей и методов их исследования

Подготовка проб

После ОЗР и ЦЗР пробы углей крупностью менее 3 мм доводили до воздушно-сухого состояния, разделявали до аналитической крупности и герметично упаковывали. Пробы аналитической крупности использовали для определения склонности к окислению и показателей качества.

После ОЗР и ЦЗР куски размером 25-50 мм герметично упаковывали в полиэтиленовые пакеты для исключения возможного окисления и удаления влаги.

Определение склонности углей к окислению и самовозгоранию

Для исследования низкотемпературного окисления углей использовали метод изотермической калориметрии, реализуемый на базе микрокалориметре ТАМАir. Принцип измерения тепловых потоков, формирующихся при окислении углей, основан на том, что каждый калориметрический канал построен в двойной конфигурации, одна сторона которого предназначена для исследуемого образца, а другая – для контрольного образца (эталона) [87]. Образец исследуемого угля и образец сравнения помещали в стеклянные

ампулы объёмом 20 мл и герметично запечатывали. Измерения проводили при температуре 40 °С. Регистрацию измерений (теплового потока) проводили непрерывно в режиме реального времени с помощью специализированного программного обеспечения TAM Assistant (TA Instruments). Исследование процессов низкотемпературного окисления углей и обработку результатов проводили по методике, описанной в [87]. По результатам измерений определяли показатели: W_{max} (мВт/г) – максимальная скорость тепловыделения углей и Q (Дж/г) – суммарное тепловыделение за все время эксперимента.

На рисунке 12 представлены методы расчета результатов экспериментальных данных, включая время, когда кривая теплового потока пересекает базовую линию, максимальную скорость тепловыделения и момент ее достижения [87]. Общее количество выделяемого тепла определяли путем интегрирования функции теплового потока по времени на основе анализа графиков его изменений.

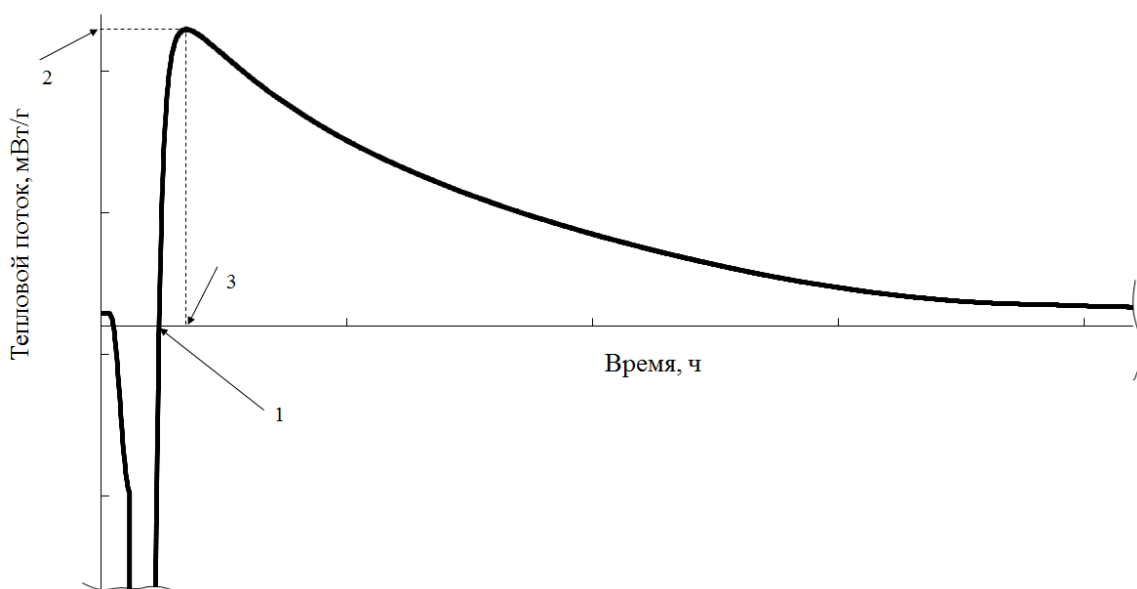


Рисунок 12 – Схема определения основных численных результатов эксперимента по графику теплового потока: 1 – точка пересечения кривой теплового потока с базовой линией (T); 2 – ордината наивысшей точки графика теплового потока - соответствует значению максимальной скорости тепловыделения (W); 3 – время достижения максимальной скорости тепловыделения (T_w) – соответствует точке W на оси абсцисс, отсчитанной от точки пересечения кривой теплового потока с базовой линией [87]

Ранее в работах [87-89] было показано, что показатели W_{\max} (мВт/г) и Q (Дж/г) характеризуют склонность углей к окислению и самовозгоранию.

Исследование термической деструкции углей в инертной и окислительной среде

Исследование термической деструкции углей в инертной (пиролиз) и окислительной среде (горение) проводили с использованием термогравиметрического анализа. Эксперименты проводили на установке NetzschSTA 449C Jupiter с вакуум-плотной камерой для обеспечения работы в чистой газовой атмосфере по методике, описанной в [90]. Навеску угля аналитической крупности (50 мг) помещали в открытый алундовый тигель и устанавливали на весы. Образец внутри камеры кондиционировали в течение 15 минут для достижения термической стабильности (при 30 °С). Эксперимент заключался в нагревании угля от 30 до 900 °С со скоростью 20 °С/ мин с одновременной продувкой воздухом или аргоном со скоростью 25 мл/мин. По окончании эксперимента нагрев отключали и остужали образец путем обдува в среде инертного газа (аргон) [90]. Полученные данные (ТГ-кривые изменения массы образца, а также ДТГ – дифференциальные кривые изменения массы) обрабатывали с помощью специализированного программного комплекса Proteus (Netzsch). Обработку результатов проводили путем анализа ТГ- и ДТГ-кривых на основании кинетического моделирования, подробно описанного в статьях [80, 90].

Определение механической прочности углей

Для определения механической прочности кусковых углей использовали цилиндрический барабан с крышкой, валом, коробкой передач и электродвигателем. Барабан имеет следующие характеристики: внешний диаметр барабана – 250 мм; внутренний диаметр барабана – 200 мм; толщина стенок барабана – 2 мм; глубина барабана – 70 мм; длина лопастей барабана – 30 мм; толщина лопастей барабана – 2 мм; количество лопастей – 2 шт; скорость вращения барабана – 52 об/мин. Схема барабана изображена на рисунке 13.

Для испытаний использовали образцы угля (исходные и после ОЗР) размером 25–50 мм, общей массой от 100 до 150 г. Предварительно взвешенные образцы помещали в барабан, плотно закрывали крышку и вращали барабан 10 минут со скоростью 52 об/мин. После остановки барабана образцы извлекали, взвешивали и проводили ситовый анализ. Для этого использовали сита с размерами ячеек 10; 5,6; 2,8; 1; 0,5 и 0,2 мм. Относительную механическую прочность (σ , %) определяли аналогично ГОСТ 33620-2015, как сумму классов более 2,8 мм [72].

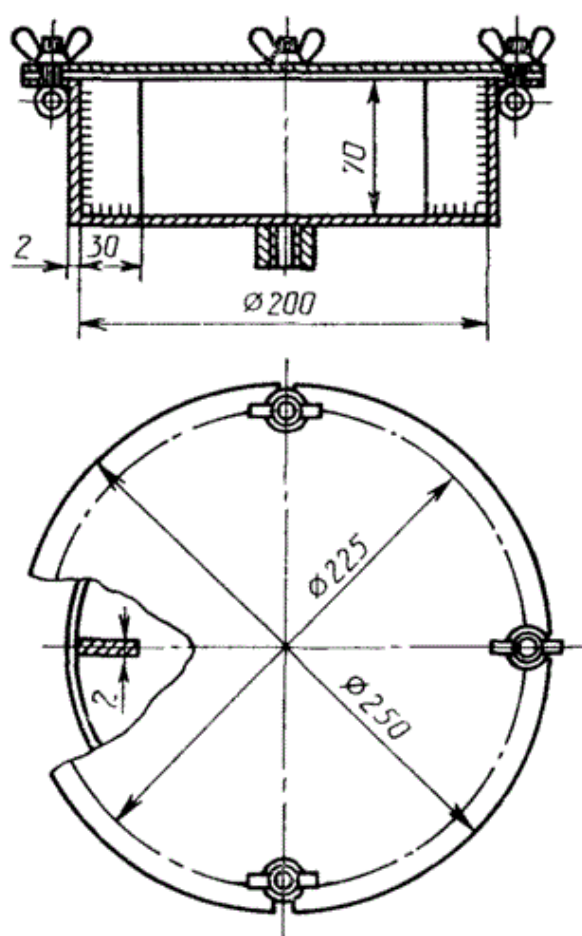


Рисунок 13 – Схема барабана для определения механической прочности (ГОСТ 33620-2015)

Исследование морфологии поверхности угольных частиц

Морфологию поверхности угольных частиц (крупностью менее 3 мм) исследовали с использованием метода сканирующей электронной

микроскопии (СЭМ). Работы по СЭМ углей проводили на полевом эмиссионном растровом электронном микроскопе JSM-6700F фирмы «Jeol». Образец для исследований подготавливали следующим образом: помещали частицы углей на токопроводящий скотч, зафиксированный на металлическом держателе предметного столика микроскопа. Это было сделано для того, чтобы при вакуумировании образца не потерять мелкие угольные частицы [91].

Исследование поверхности угольных частиц проводили также методом оптической микроскопии. Из кусков углей крупностью 30-50 мм (исходных и после низкотемпературных воздействий) готовили аншлиф-куски по ГОСТ Р 55663-2013 «Методы петрографического анализа углей. Часть 2. Методы подготовки проб углей». Куски углей предварительно проваривали в смеси канифоли и парафина (соотношение 9:1). Дальнейшую подготовку аншлиф-штуфов проводили на шлифовально-полировальном станке RotoPol-35. Для исследования трещиновато-пористой структуры поверхности образцов использовали оптический микроскоп Olympus BX 51, совмещенный с комплексом для петрографического анализа Lucia Vitrinite (LECO) [92].

Определение микромеханических свойств углей

Микромеханические свойства углей исследовали на нанотрибоинденторе TI750 UBI с трехгранной пирамидой Берковича в оптически однородной области витринита. Экспериментальные работы [93] проводили в оптически однородной области, занятой отдельным микрокомпонентом (витринитом), площадью 70x70 мкм, причем поверхность выбирали таким образом, чтобы ее шероховатость не превышала 0,5 мкм. Диагностику шероховатости проводили методом сканирующей зондовой микроскопии, реализованной в трибоинденторе. В этом случае зондом служил наконечник индентора.

Эксперименты проводили в двух режимах: однократное квазистатическое нагружение и циклическое наноиндентирование с увеличивающейся нагрузкой.

Квазистатическое наноиндентирование (рисунок 14) проводили не менее чем на двух удаленных друг от друга площадках. На каждой площадке проводили не менее 36 измерений (всего 72 измерения) для получения статистически достоверных результатов. Величины максимального нагружения при квазистатическом наноиндентировании составили 4 мН, диапазон глубин внедрения – 550-650 нм [94].

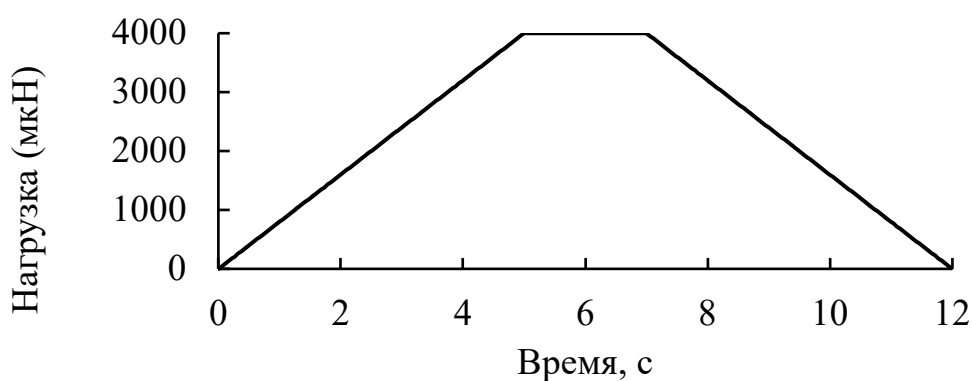


Рисунок 14 – Режим однократного квазистатического нагружения [94]

Для циклического наноиндентирования также выбирали по две удаленные друг от друга площадки, удовлетворяющих требованиям к качеству поверхности [95]. На каждой площадке проводили не менее четырех экспериментов в разных точках (всего по 8 экспериментов на образце). Циклическое наноиндентирование (рисунок 15) проводили в режиме увеличения максимального нагружения от цикла к циклу (всего 12 циклов) в одной выбранной точке (в диапазоне от 0,01 до 12 мН). Протокол нагружения приведен в [94]. Максимальные глубины внедрения составляли не более 1,4 мкм на двенадцатом цикле нагружения.

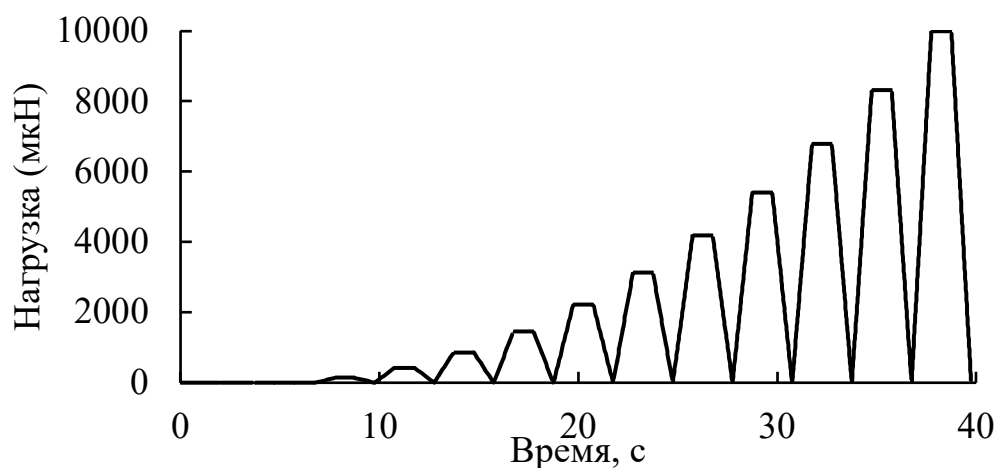


Рисунок 15 – Режим циклического наноиндентирования с увеличивающейся нагрузкой [94]

Результатом квазистатического наноиндентирования являлась усредненная по всем измерениям величина модуля упругости (E , ГПа), а циклического наноиндентирования – величина модуля упругости, измеренная после десятого цикла нагружения (E_{10} , ГПа), также усредненная по всем измерениям [93]. В ходе циклического наноиндентирования были получены кривые изменения модуля упругости угольного вещества, отражающие особенности механических свойств материала при увеличивающейся нагрузке. Анализ этих кривых позволяет выделить различные механизмы разрушения угольного вещества на микроуровне. Согласно работе [96] механизмы разрушения угольного вещества при циклическом наноиндентировании происходит по следующим механизмам:

1. «Локальное» разрушение – процесс разрушения, который происходит преимущественно в зоне контакта с индентором. При этом окружающий объем угольного материала остается практически неизменным.

2. «Объемное» разрушение – процесс, при котором разрушение затрагивает не только зону контакта с индентором, но и окружающий объем угольного материала.

3. Механизм разрушения «переходная зона» – комбинация двух вышеописанных механизмов, характеризующаяся локальным разрушением в

зоне контакта с индентором с частичным распространением процесса в окружающий объем материала.

Определение гранулометрического состава углей и содержание взвешенной пыли

Гранулометрический состав определяли ситовым методом по ГОСТ 2093. Определение в составе углей до и после воздействий «пылевой» фракции (менее 200 мкм) проводили методом ситового анализа по ГОСТ 2093. Содержание массовой доли взвешенной пыли в «пылевой» фракции ($P_{t,200}$, %) определяли на специализированной установке, состоящей из вращающегося барабана, сопряженного с аспирационной установкой. Методика [97] основана на имитации процессов перемещения и перевалки угля путем перемешивания пробы крупностью менее 3 мм при постоянной скорости вращения барабана (30 об/мин) и одновременным пропусканием фиксированного объема воздуха (40 л/мин), поступающего в систему последовательных фильтров (АФА-ВП-2-20 и ФТ-100-G2). Схема экспериментальной установке изображена на рисунках 16-18.

Массу взвешенной пыли в пробе угля (P_t , %) определяли (1) по изменению массы фильтров АФА-ВП-2-20 и ФТ-100-G2, установленных на выходе из барабана:

$$P_t = \frac{M_1 + M_2}{M} \times 100, \quad (1)$$

где:

P_t – содержание взвешенной пыли в пробе угля, %;

M_1 – масса взвешенной пыли на фильтре АФА-ВП-2-20, г;

M_2 – масса взвешенной пыли на фильтре ФТ-100-G2, г;

M – масса пробы угля загруженной в барабан, г.

Учитывая то, что взвешенная пыль полностью входит в состав «пылевой» фракции M_{200} угля, рассчитывали массовую долю взвешенной пыли в «пылевой» фракции ($P_{t,200}$) по формуле:

$$P_{t,200} = \frac{P_t}{M_{200}} \times 100, \quad (2)$$

где:

$P_{t,200}$ – массовая доля взвешенной пыли в «пылевой» фракции, %;

P_t – содержание взвешенной пыли в пробе угля, %;

M_{200} – содержание «пылевой» фракции (< 200 мкм) в пробе угля.

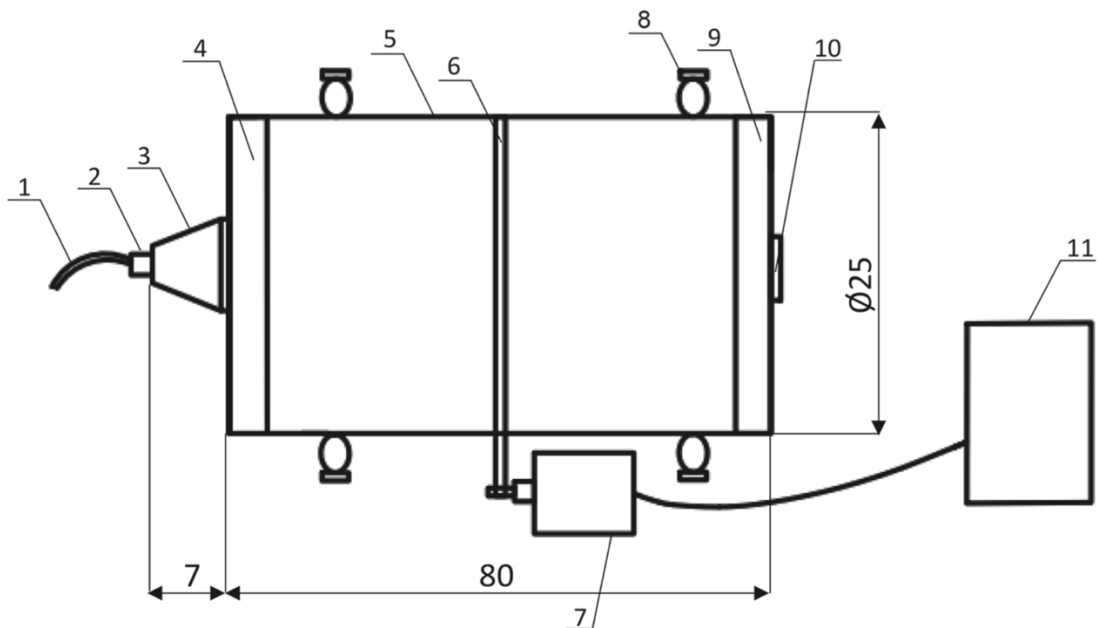


Рисунок 16 – Схема экспериментальной установки (вид спереди): 1 – силиконовая трубка, ведущая к аспиратору; 2 – фторопластовый патрон; 3 – держатель фильтров в виде конического патрона; 4 – передняя крышка барабана; 5 – барабан цилиндрической формы; 6 – приводной ремень; 7 – мотор, приводящий в движение барабан; 8 – ролики для вращения барабана; 9 – задняя крышка барабана; 10 – заднее отверстие барабана; 11 – пульт управления [97]

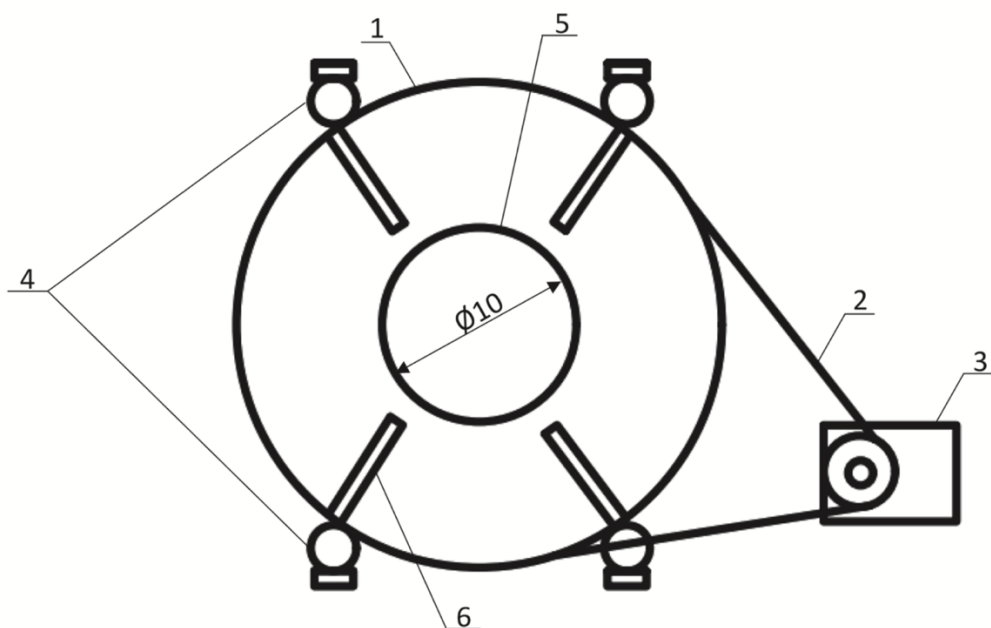


Рисунок 17 – Схема экспериментальной установки (поперечный разрез): 1 – барабан цилиндрической формы; 2 – приводной ремень; 3 – мотор, приводящий в движение барабан; 4 – ролики для вращения барабана; 5 – отверстия в крышках барабана; 6 – дюралевые пластины (колосники) [97]

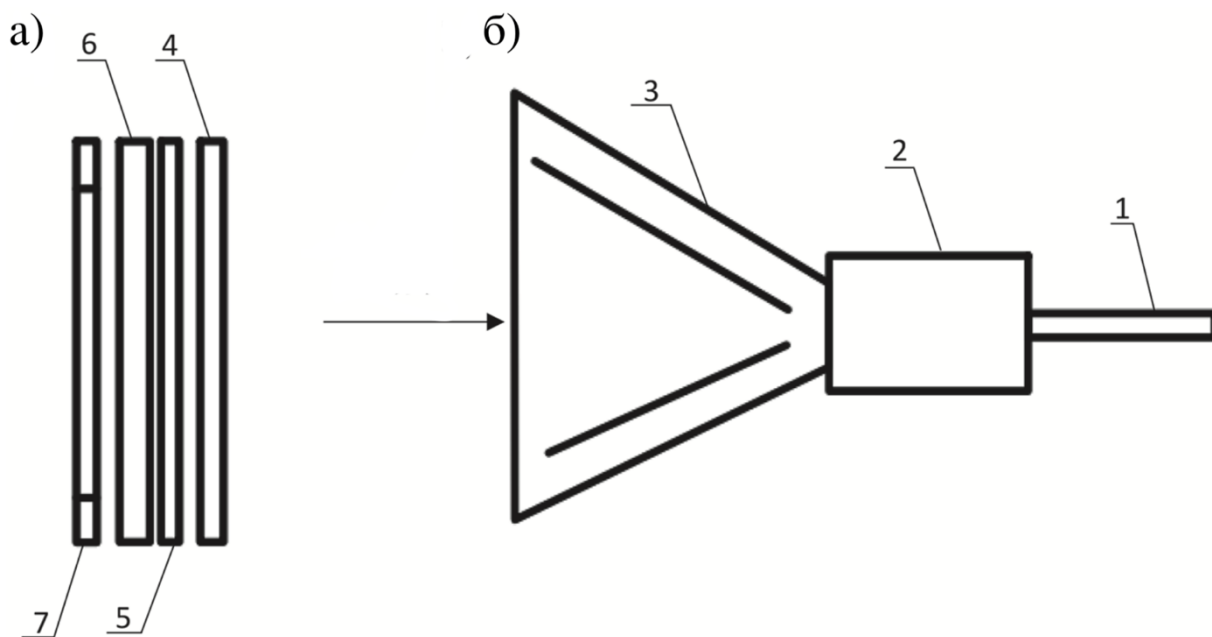


Рисунок 18 – Устройство держателя фильтров: система удержания фильтров (а); держатель фильтра (б); 1 – силиконовая трубка, ведущая к аспиратору; 2 – фторопластовый патрон; 3 – держатель фильтров в виде конического патрона; 4 – тонкий фильтр АФ-ВП-20-10; 5 – кольцевая прокладка; 6 – фильтр ФТ-100-G2; 7 – фиксирующая кольцевая накладка [97]

Определение показателей качества углей

Базовые показатели качества и петрографический состав углей определяли по следующим стандартным методикам:

- содержание общей влаги (W_t , %) – по ГОСТ Р 52917-2008 «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе»;

- содержание влаги в аналитической пробе (W_a , %) – по ГОСТ 33503 – 2015 «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе»;

- зольность (A_d , %) – по ГОСТ Р 55661-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение зольности»;

- выход летучих веществ (V^{daf} , %) – по ГОСТ Р 55660-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ»;

- содержание общей серы (S^d , %) – по ГОСТ 32465-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение серы с использованием ИК-спектрометрии»;

- высшая теплота сгорания (Q_s^{daf} , ккал/кг) – ГОСТ 147-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет нижней теплоты сгорания»;

- петрографический состав – по ГОСТ Р 55662-2013 «Методы петрографического анализа углей. Часть 3. Метод определения мацерального состава»;

- определение произвольного показателя отражения ($R_{o,r}$, %) – по ГОСТ Р 55659-2013 «Методы петрографического анализа углей. Часть 5. Метод определения показателя отражения витринита с помощью микроскопа»;

Пересчет показателей на разные состояния топлива проводили по ГОСТ 27313-2015 «Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа на различные состояния топлива».

Общая схема исследования приведена на рисунке 19.

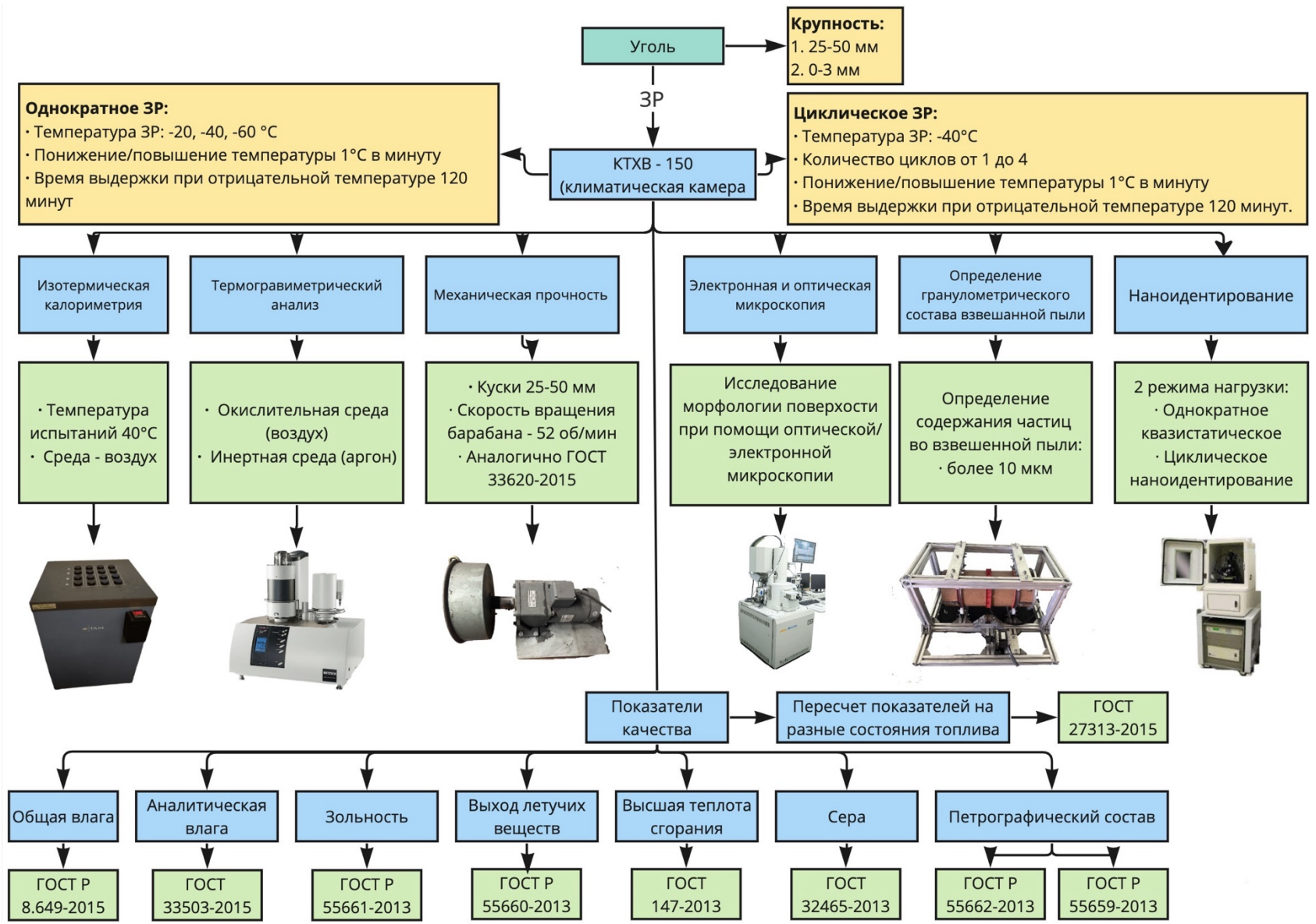


Рисунок 19 – Схема исследования влияния отрицательных температур на структуру и свойства углей

Выводы:

1. Предложена гипотетическая модель трансформации структуры углей, учитывающая разрушение угольного вещества при изменении агрегатного состояния влаги при замораживании и уплотнение вещества за счет схлопывания мезо-и микропор при размораживании.

2. Для исследований собрана коллекция бурых и каменных углей, которые различаются стадией метаморфизма и петрографическим составом. Большая часть углей добывается в районах, приуроченных к Арктической зоне и районам Крайнего Севера, открытым и подземным способами. Угли Апсатского месторождения отобраны из пластов, находящихся в зоне криогенного выветривания.

3. В коллекцию углей включены природные модели – изометаморфные каменные угли разных генотипов (№4 и №5) по степени восстановленности витринита. Эти угли имеют близкие показатели отражения, при этом относятся к разным генотипам по степени восстановленности витринита. Уголь I генотипа (№4) характеризуется высокой гетерогенностью, наличием значительного количества пор и пустот, а также четкими границами между фрагментами растительной ткани. Уголь III генотипа (№5), напротив, представлен однородным бесструктурным веществом и имеет более развитую микропористость.

4. Выбраны наиболее информативные показатели, характеризующие склонность углей к окислению и самовозгоранию, физико-механические свойства углей на разных масштабных уровнях, показатели качества углей, а также методы их определения. Для исследования разработаны два режима замораживания и размораживания углей: однократный (ОЗР) и циклический (ЦЗР), что позволяет изучить их поведение при различных условиях термического воздействия.

Глава 3 Влияние воздействия отрицательных температур на склонность углей к окислению и самовозгоранию

Как было показано в главе 2 для определения склонности углей к окислению и самовозгоранию использовали метод изотермической калориметрии и термогравиметрический анализ в окислительной и инертной среде.

Низкотемпературное окисление углей исследовали с использованием метода изотермической калориметрии при температуре 40 °С в среде воздуха в изолированной ампуле [87]. По результатам измерений определяли показатели: W_{max} (мВт/г) – максимальная скорость тепловыделения углей и Q (Дж/г) – суммарное тепловыделение за все время эксперимента [87].

Для исследования поведения углей в процессах пиролиза и высокотемпературной окислительной деструкции (горения) был использован метод термогравиметрического анализа [90-92]. В процессе эксперимента были получены ТГ- и ДТГ-кривые, которые отражают изменения массы угольных образцов и скорость этих изменений в зависимости от температуры [91, 92]. Анализ данных позволяет выявить характерные показатели процессов пиролиза и горения, включая температурные интервалы начала (T_n , °С) и окончания (T_k , °С) термической деструкции, потерю массы в соответствующих интервалах (M , %), температурный интервал интенсивной деструкции ($T2\Delta$, °С), максимальную скорость потери массы (M_{max} , %) в интервале интенсивной деструкции и соответствующую температуру, при которой наблюдается максимальная скорость потери массы образца (T_{Wmax} , °С).

3.1 Влияние условий замораживания-размораживания углей на их склонность к окислению при 40 °С

Однократное замораживание-размораживания углей при разных температурах

На первом этапе исследований проводили однократную обработку (ОЗР) углей при температурах -20 °С, -40 °С и -60 °С в условиях, указанных в разделе

2.3. В качестве объектов использовали угли разных видов и стадий метаморфизма: №2 и №3 – бурые угли Кангаласского месторождения, №4 и 5 – каменные угли Печорского бассейна, №7-9 – каменные угли Апсатского месторождения. Характеристика углей приведена в таблице 2. Результаты исследования исходных углей и углей после однократных воздействий отрицательных температур методом изотермической калориметрии при 40 °С приведены в таблице 4 и на рисунке 18.

Таблица 4 – Влияние температуры замораживания (однократной) на параметры низкотемпературного окисления углей

№ пробы, вид угля	Температура обработки, °С	Максимальная скорость тепловыделения углей, W_{max} , мВт/г	Суммарное тепловыделение углей, Q , Дж/г
2 (бурый)	Исходный	0,087	25,62
	-20	0,109	29,54
	-40	0,106	28,32
	-60	0,097	26,92
4 (каменный)	Исходный	0,010	2,28
	-20	0,064	10,28
	-40	0,053	7,25
	-60	0,055	7,13
5 (каменный)	Исходный	0,009	2,39
	-20	0,046	8,93
	-40	0,066	7,63
	-60	0,033	6,17
7 (каменный)	Исходный	0,006	1,11
	-20	0,029	5,49
	-40	0,032	4,63
	-60	0,025	3,51
8 (каменный)	Исходный	0,005	1,10
	-20	0,031	4,99
	-40	0,019	2,86
	-60	0,018	3,26
9 (каменный)	Исходный	0,005	0,56
	-20	0,034	4,41
	-40	0,040	4,09
	-60	0,037	4,60

Данные рисунка 20 показывают, что показатель W_{max} , характеризующий максимальную скорость тепловыделения при окислении углей, снижается с увеличением произвольного показателя отражения витринита $R_{o,r}$, что хорошо согласуется с данными о снижении склонности углей к окислению и самовозгоранию от бурых углей к антрацитам [98-100]. Такая же тенденция сохраняется для углей, подвергнутых ОЗР при разных температурах, однако соответствующие графики смещены в область более высоких значений W_{max} .

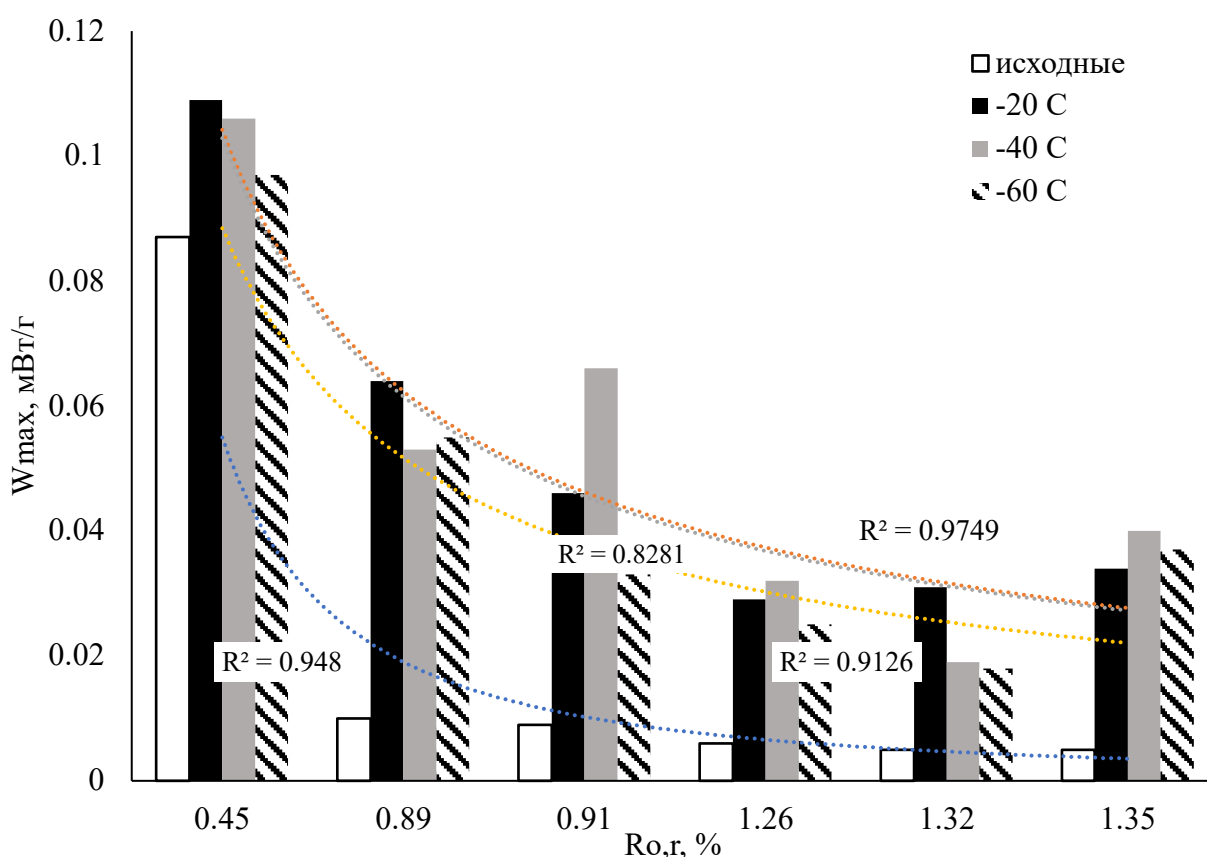


Рисунок 20 – Изменение величины максимальной скорости тепловыделения углей (W_{max}) в ряду метаморфизма углей до и после ОЗР

Анализ результатов показал, что как для бурых, так и для каменных углей отсутствует пропорциональная зависимость между снижением температуры обработки и изменением максимальной скорости тепловыделения.

Согласно данным (таблица 4), обработка бурого угля (проба №2) при температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к увеличению максимальной скорости тепловыделения и суммарного тепловыделения в 1,15 и в 1,25 раз соответственно. Обработка при более низкой температуре ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) приводит к аналогичным эффектам, но при этом значения максимальной скорости тепловыделения и суммарного тепловыделения несколько ниже, полученных для угля, обработанного при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Обработка бурого угля при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ также приводит к увеличению W_{max} и Q по сравнению с исходным углем, однако полученные значения ниже, чем для проб, обработанных при более высоких температурах.

По сравнению с бурым углем ОЗР каменных углей приводит к более существенным изменениям максимальной скорости тепловыделения и суммарного тепловыделения. При этом характер изменений максимальной скорости тепловыделения также не имеет пропорциональной зависимости от температуры обработки. Для всех каменных углей (№4, №5, №7, №8 и №9) ОЗР при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к существенному увеличению W_{max} . Наибольшее увеличение W_{max} и Q наблюдается у угля №4 (I генотип, Печорский бассейн) и №9 (Апсатское месторождение), где указанные показатели возросли в 6,4 и 6,8 раза. Менее существенное увеличение отмечено для углей №5 (III генотип, Печорский бассейн) и №8 (Апсатское месторождение), где прирост составил 5,1 и 6,2 раза соответственно. Для угля №7 (Апсатское месторождение) изменение этих показателей происходит в наименьшей степени (в 4,8 раза). Замораживание при более низких температурах (-40 и $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) также приводит к увеличению показателя W_{max} по сравнению с исходными углями (что было отмечено и для бурого угля). Однако показатели W_{max} при снижении температуры обработки либо не изменяются по сравнению с соответствующими значениями, полученными при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (№ 4, 7, 9), либо снижаются (№ 5 и №8). Таким образом, отсутствие пропорциональной зависимости между температурой замораживания углей и изменением показателей, отражающих их склонность к окислению, позволяет

предположить, что разрушение структуры углей из-за кристаллизации воды может сопровождаться уплотнением вещества при оттаивании и удалении влаги, что в свою очередь снижает их реакционную способность при низкотемпературном окислении.

Особо стоит отметить характер изменения скорости тепловых потоков после низкотемпературной обработки изометаморфных углей Печорского бассейна: для угля №4 (I генотип) снижение величины теплового потока начинается при температуре обработки $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, тогда как для угля №5 (III генотип) аналогичное снижение наблюдается только при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это обусловлено, скорее всего, различиями в структуре углей: I генотип характеризуется высокой гетерогенностью и значительным количеством крупных пор, тогда как III генотип отличается более развитой микропористостью и однородностью структуры.

Полученные данные указывают на то, что процессы частичного снижения реакционной способности за счет «схлопывания» пор могут активно протекать при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. В соответствии с предложенной в разделе 2.1 моделью [80] такие эффекты связаны с динамикой изменения состояния влаги в порах разного размера.

При этом стоит отметить, что при всех режимах ОЗР скорость понижения и повышения температуры были одинакова и составляла $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ в минуту, что исключает влияние разной скорости замораживания-размораживания на поведение углей при низкотемпературном окислении.

Влияние циклического замораживания-размораживания углей на их склонность к окислению

На следующем этапе изучали влияние циклического замораживания-размораживания (ЦЗР) на поведение углей в условиях изотермической калориметрии. Для этого использовали угли разных видов и стадий метаморфизма: уголь №1 – бурый уголь Канско-Ачинского бассейна, №6 и №10 – каменный уголь Апсатского месторождения, №11 –

высокометаморфизованный каменный уголь Восточного Донбасса. Характеристика углей в таблице 2 [92].

Результаты исследования циклических воздействий при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ на угли приведены в таблице 5 и на рисунке 21.

Таблица 5 – Результаты влияния циклического замораживания-размораживания на низкотемпературное окисление [92]

Уголь	Обработка	Максимальная скорость тепловыделения углей, W_{max} , мВт/г	Суммарное тепловыделение углей, Q , Дж/г
1 (бурый)	ЦЗР 1	0,0830	11,06
	ЦЗР 2	0,1050	13,54
	ЦЗР 3	0,0950	12,47
	ЦЗР 4	0,0840	11,13
6 (каменный)	ЦЗР 1	0,0083	0,80
	ЦЗР 2	0,0102	0,82
	ЦЗР 3	0,0088	0,72
	ЦЗР 4	0,0137	2,04
10 (каменный)	ЦЗР 1	0,0054	1,44
	ЦЗР 2	0,0051	1,73
	ЦЗР 3	0,0046	1,39
	ЦЗР 4	0,0095	2,89
11 (каменный)	ЦЗР 1	0,0036	0,14
	ЦЗР 2	0,0025	0,23
	ЦЗР 3	0,0027	0,18
	ЦЗР 4	0,0101	1,52

Анализ результатов показал [92], что для бурого угля №1 увеличение числа циклов замораживания-размораживания сопровождается

незначительным увеличением максимальной скорости тепловыделения (W_{max}). Это свидетельствует о том, что ЦЗР не приводят к существенным изменениям трещиновато-пористой структуры бурого угля и его реакционной способности. В отличие от бурого угля, каменные угли проявляют иное поведение. Для всех каменных углей существенное увеличение показателя W_{max} происходит только после 4-го цикла замораживания.

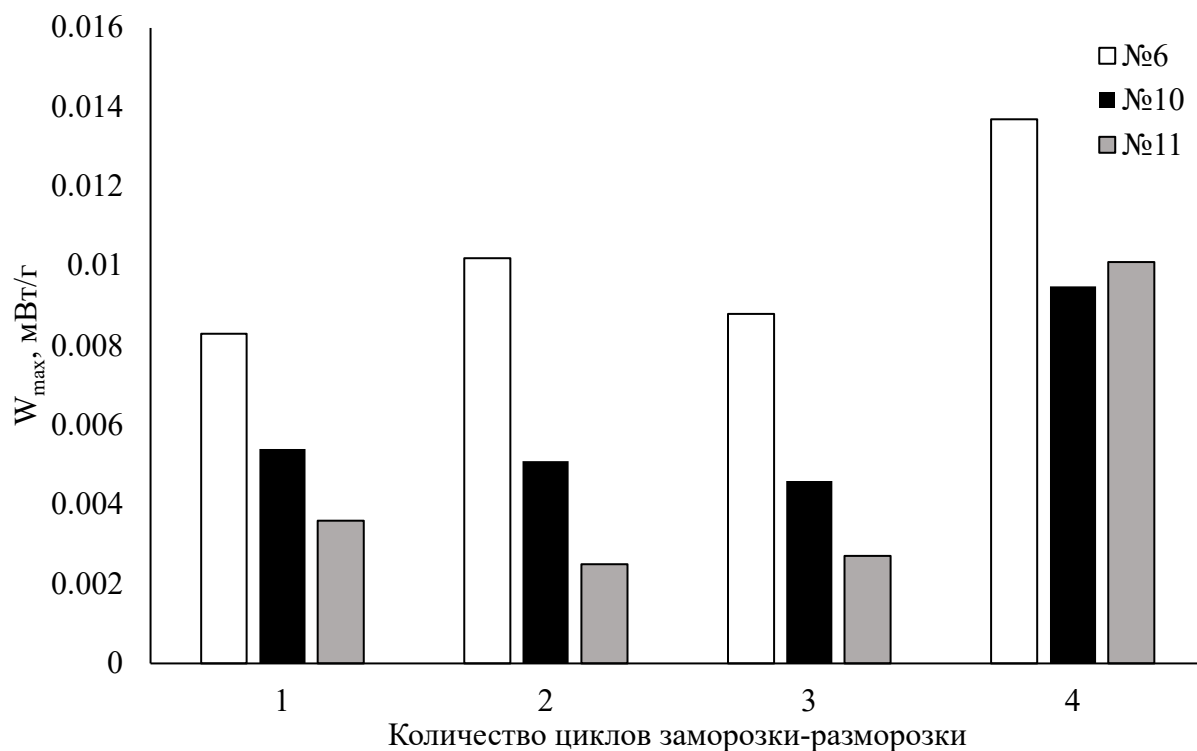


Рисунок 21 – Изменение величины максимальной скорости тепловыделения углей (W_{max}) от количества циклов заморозки-разморозки

3.2 Исследование морфологии поверхности углей после воздействия отрицательных температур

Для уточнения механизма трансформации структуры углей после ЦЗР были проведены исследования морфологии поверхности углей методами электронной растровой и оптической микроскопии [92]. На рисунке 22 представлены микрофотографии каменного угля №6 после ЦЗР 1 и ЦЗР 4. На краях зерен угля после ЦЗР 1 образуется светлая плотная пленка, толщина которой составляет от 0,5 до 1 мкм. После 4-кратного воздействия (ЦЗР 4) пленка начинает отслаиваться, а в некоторых случаях такое отслоение сопровождается характерным образованием трещин и снижением рельефа. Исследования образцов бурого угля показали, что на уровне оптической микроскопии образование пленок после воздействия ЦЗР не наблюдалось [92].

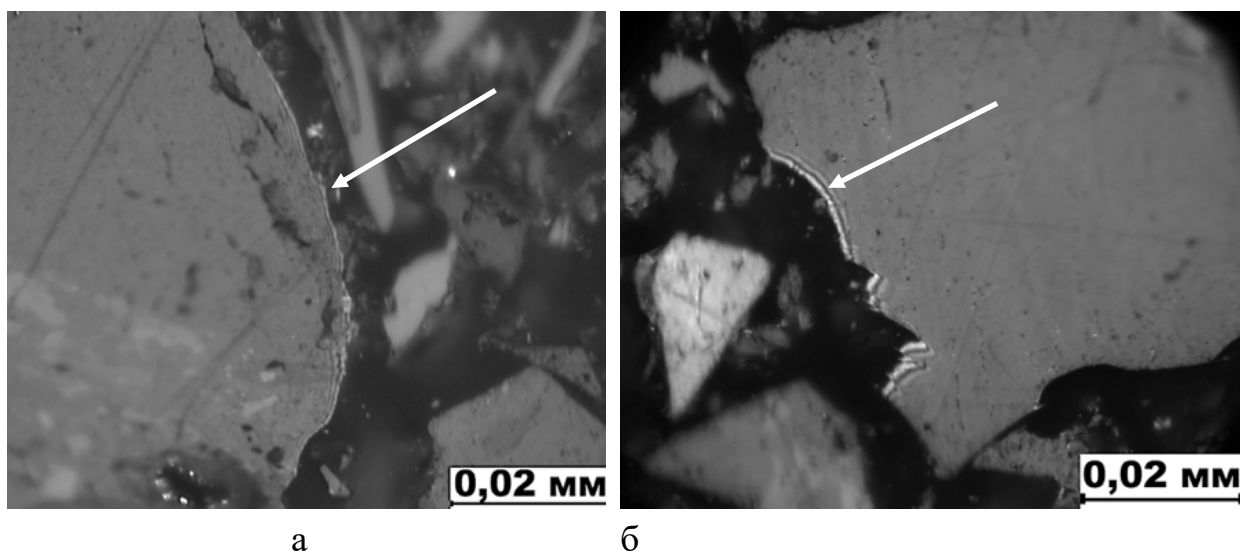


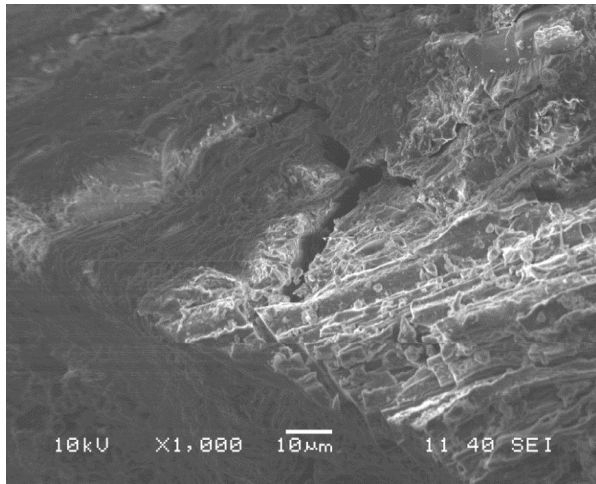
Рисунок 22 – Поверхность аншлиф-брикетов угля №6:
а) после ЦЗР 1, б) после ЦЗР 4 [100]

Результаты электронной растровой микроскопии (рисунок 23, 24), показали, что поверхность угольных частиц исходных бурого №1 и каменного угля №6 характеризуется достаточно гладким рельефом и наличием мелких угольных частиц. Для всех исследованных углей обнаружены общие закономерности изменения поверхности частиц углей после разных циклов воздействий. Так, однократное ЦЗР приводит к увеличению шероховатости поверхности, а в случае бурого угля и к эффекту «зарастания» крупных и

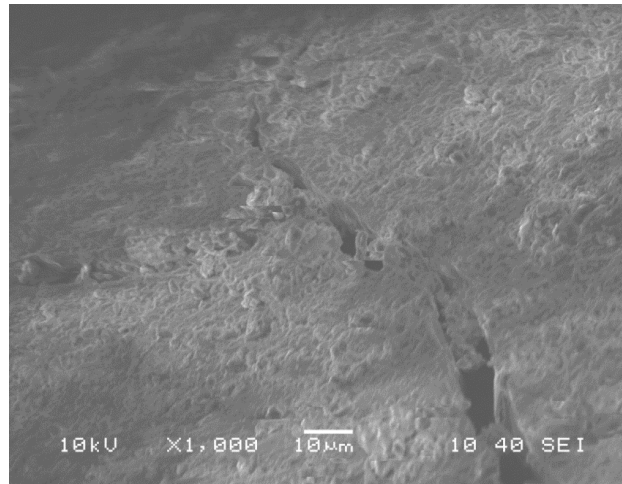
мелких трещин. Микрофотографии каменных углей после ЦЗР 4 демонстрируют образование на поверхности крупных, частично отслаивающихся частиц, под которыми просматривается гладкий рельеф. Образование на поверхности углей пленок может препятствовать доступу кислорода к реакционным центрам. Это, по всей видимости, объясняет отсутствие существенных изменений после первых циклов ЦЗР показателей, характеризующих склонность каменных углей к окислению и самовозгоранию.

Изменение окислительной стойкости углей после однократного замораживания-размораживания при разных температурах хорошо согласуются с результатами исследований тепловых эффектов предварительно окисленных углей. Авторами Wang K., Liu X., Deng J. и др. [101] показано, что окисление при температурах 50, 70, 90, 100 и 130 °С приводило к повышению выхода летучих веществ и снижению фиксированного углерода. Однако интенсивность экзотермических процессов при вторичном окислении углей оказывалась ниже, чем для исходного угля. Только предварительное окисление при 130 °С приводило к повышению склонности угля к окислению. Подобные эффекты, как отмечено в [102-104], могут быть связаны с формированием на поверхности углей пленок частично окисленного вещества.

Данные по окислительной стойкости углей после ЦЗР показали, что ограниченное количество (до трех) циклов замораживания-размораживания каменных углей высокой (№11) и средней стадии метаморфизма (№6, 10) существенно изменяет их способность к окислению при низких температурах, повышая стойкость к окислению за счет образования на поверхности углей оксидной пленки, снижающей доступ к активной поверхности [92].



а

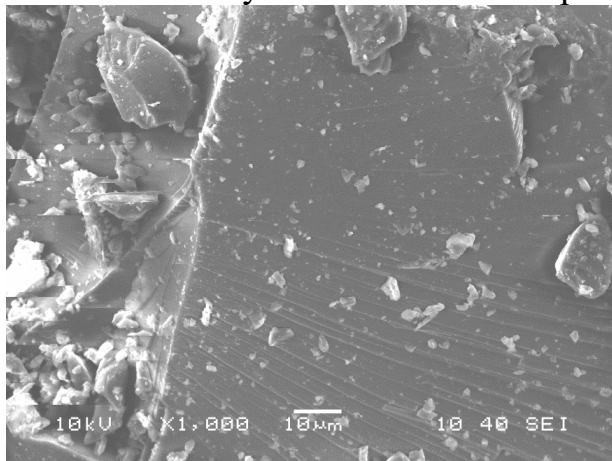


б

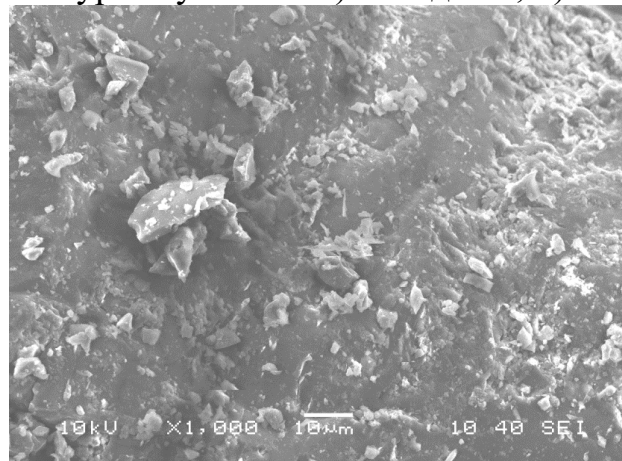


в

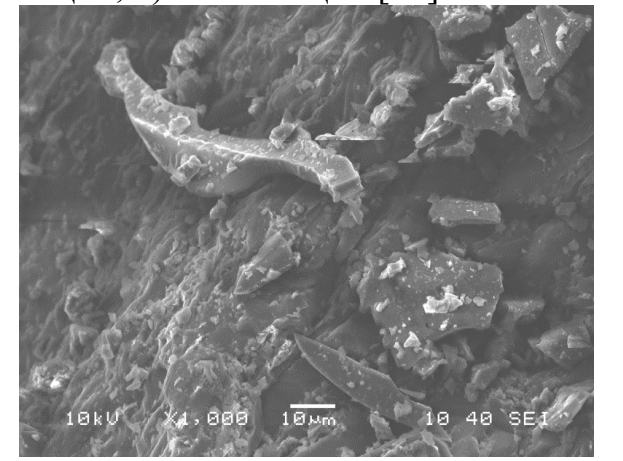
Рисунок 23 – SEM изображения бурого угля №1 а) исходный; б) после 1 ЦЗР; в) после 4 ЦЗР [91]



а



б



в

Рисунок 24 – SEM изображения каменного угля №6 а) исходный; б) после 1 ЦЗР; в) после 4 ЦЗР [91]

Увеличение числа циклических воздействий, по всей видимости, приводит к разрушению указанной пленки с открытием новых активных поверхностей, что может способствовать интенсификации процессов окисления. Это согласуется с гипотетической моделью трансформации пористой структуры углей при воздействии отрицательных температур (рисунок 7). В частности, варианты 2б и 2в на рисунке демонстрируют, как разрушение пористой структуры и образование трещин при замораживании и последующем оттаивании могут создать условия для изменения реакционной способности углей по отношению к кислороду. Однако, стоит отметить, что для бурого угля, как показано в исследованиях, циклические низкотемпературные воздействия не приводят к значимым изменениям его способности к окислению, несмотря на разрушение пленок на поверхности частиц при 4-кратном ЦЗР по данным электронной микроскопии [91].

3.3 Термохимические превращения углей в окислительной и инертной среде после замораживания-размораживания

Как было сказано ранее, для изучения поведения углей в процессах пиролиза и окислительной деструкции (горения) использовали метод термогравиметрического анализа [90-92]. В ходе эксперимента были получены ТГ и ДТГ-кривые. Результаты обработки экспериментальных данных приведены в таблицах 6, 7 и на рисунках 23, 24. Для исследования использовали угли №2–5, 7–9, поведение которых в условиях низкотемпературного окисления описано в разделе 3.1.

В самом общем случае, процессы, протекающие при линейном увеличении температуры в условиях термогравиметрического анализа, можно условно разбить на несколько стадий [105]:

- от начальной температуры анализа до 100 (140) °С – стадия удаления влаги; от 140 (200) до 350 (400) °С – стадия предварительной деструкции; от 350 (400) °С до 700 °С и выше – стадия интенсивной деструкции (потери

массы). При этом для бурых углей часто интервал предварительной деструкции может отсутствовать [90].

В окислительной среде выделяют схожие стадии, однако, как показано в работах [90, 106] количество и температурные границы отдельных стадий могут существенно различать для углей разных видов.

Для описания термической деструкции углей в разных средах были приняты следующие обозначения:

$T0_n, T1_n, T2_n$ – температуры начала интервалов 0, 1 и 2 соответственно, °С;

$T0_k, T1_k, T2_k$ – температуры окончания интервалов 0, 1 и 2 соответственно, °С;

$M0, M1, M2$ – процентные потери массы образца в интервалах 0, 1 и 2 соответственно, %

$T2\Delta$ – разность между конечной и начальной температуры интервала T2, °С;

M_{max} – максимальная скорость потери массы испытуемого образца, %;

T_{Wmax} – температура, при которой наблюдается максимальная скорость уменьшения массы образца, °С.

На рисунке 25 изображены термограммы исходных углей в окислительной и инертной средах.

Анализ результатов ТГ-исследования исходных углей показал существенные различия между углями разных видов и стадий метаморфизма, в том числе, по показателям, отражающим начало интенсивной деструкции и горения, скорость этих процессов и соответствующее количество разложившегося материала [80]. Именно эти показатели в окислительной среде характеризуют склонность углей к самовозгоранию [107, 108].

Таблица 6 – Кинетические показатели деструкции углей в окислительной среде (воздух)

Уголь №	Вид обработки	1 интервал			2 интервал			3 интервал				$T_{Wmax}, ^\circ C$	$M_{max}, \%/мин$
		$T0_n, ^\circ C$	$T0_k, ^\circ C$	$M0, \%$	$T1_n, ^\circ C$	$T1_k, ^\circ C$	$M1, \%$	$T2_n, ^\circ C$	$T2_k, ^\circ C$	$T2\Delta, ^\circ C$	$M2, \%$		
8 (каменный)	исходный	30	120	0,11	120	347	-1.51	347	817,00	470,00	91,37	581	6,38
	-20	30	125	1,06	125	337	-1.26	337	900,00	563,00	78,24	593	4,30
	-40	30	122	1,13	122	339	-1.37	339	900,00	561,00	85,17	591	4,79
	-60	30	120	0,29	120	340	-1.45	340	874,00	534,00	89,77	581	5,57
9 (каменный)	исходный	30	130	0,54	130	348	-1.48	348	900,00	552,00	85,87	588	4,82
	-20	30	130	1,26	130	347	-1.48	347	900,00	553,00	85,99	591	4,82
	-40	30	132	1,39	132	341	-1.65	341	900,00	559,00	87,49	590	4,98
	-60	30	135	0,56	135	347	-1.74	347	874,00	527,00	87,99	589	5,57
7 (каменный)	исходный	30	146	0,23	146	341	-1.16	341	882,00	541,00	93,95	571	5,44
	-20	30	145	1,24	145	327	-1.06	327	900,00	573,00	90,66	577	5,00
	-40	30	143	0,99	143	326	-1.23	326	900,00	574,00	89,67	575	4,94
	-60	30	145	0,17	145	339	-1.41	339	822,00	483,00	92,40	570	6,17
5 (каменный)	исходный	30	150	1,59	150	311	-0.74	311	892,00	581,00	91,73	548	4,73
	-20	30	155	1,71	155	310	-0.78	310	900,00	590,00	90,67	556	4,58
	-40	30	152	1,92	152	306	-0.83	306	897,00	591,00	91,57	548	4,80
	-60	30	150	1,53	150	311	-0.73	311	873,00	562,00	93,05	550	5,01
4 (каменный)	исходный	30	150	1,95	150	323	-1.02	323	763,00	440,00	93,15	550	7,13
	-20	30	150	1,93	150	299	-0.63	299	900,00	601,00	89,55	550	4,49
	-40	30	152	1,06	152	306	-0.82	306	900,00	594,00	92,19	557	4,70
	-60	30	155	1,54	155	301	-0.77	301	886,00	585,00	90,38	553	4,90
3 (бурый)	исходный	30	205	10,47				205	654,00	449,00	75,92	406	5,12
	-20	30	209	11,40				204	782,00	578,00	75,10	429	3,93
	-40	30	205	11,49				206	790,00	584,00	75,44	420	3,90
	-60	30	207	10,05				205	730,00	525,00	75,52	426	4,46
2 (бурый)	исходный	30	215	9,01				220	715,00	495,00	77,21	423	4,80
	-20	30	210	12,00				223	838,00	615,00	75,21	414	3,57
	-40	30	212	11,48				219	770,00	551,00	75,73	404	3,92
	-60	30	213	8,63				205	740	535,00	77,25	405	4,30

Таблица 7 – Кинетические показатели деструкции углей в инертной среде

Уголь №	Вид обработки	1 интервал			2 интервал			3 интервал				$T_{wmax}, ^\circ\text{C}$	$M_{max}, \%/мин$
		$T_{0n}, ^\circ\text{C}$	$T_{0k}, ^\circ\text{C}$	$M_0, \%$	$T_{1n}, ^\circ\text{C}$	$T_{1k}, ^\circ\text{C}$	$M_1, \%$	$T_{2n}, ^\circ\text{C}$	$T_{2k}, ^\circ\text{C}$	$T_{2\Delta}, ^\circ\text{C}$	$M_2, \%$		
8 (каменный)	исходный	30	128	0,70	128	370	0,75	370	590	220	9,55	514	1.16
	-20	30	125	0,98	125	375	0,85	375	613	238	11,83	516	2.16
	-40	30	127	0,61	127	374	0,92	374	615	241	12,22	515	2.28
	-60	30	126	0,37	126	378	0,70	378	610	232	9,33	517	1.75
9 (каменный)	исходный	30	130	0,44	130	390	0,56	390	590	200	8,16	516	1.54
	-20	30	130	1,18	130	395	0,90	395	600	205	10,19	514	1.96
	-40	30	129	1,16	129	387	0,77	387	595	208	8,77	516	1.60
	-60	30	130	0,48	130	392	0,57	392	595	203	7,25	517	1.25
7 (каменный)	исходный	30	125	0,32	125	370	0,87	370	620	250	12,83	510	2.32
	-20	30	128	1,15	128	376	0,95	376	610	234	10,93	509	1.76
	-40	30	130	1,01	130	375	1,13	375	612	237	12,29	513	2.19
	-60	30	128	0,31	128	374	1,07	374	615	241	13,16	510	2.46
5 (каменный)	исходный	30	125	1,54	125	380	1,32	380	550	170	10,33	490	2.16
	-20	30	124	1,27	124	381	2,09	381	555	174	15,13	489	3.30
	-40	30	125	1,06	125	385	2,08	385	552	167	11,98	492	2.46
	-60	30	124	0,62	124	385	2,36	385	554	169	16,94	489	3.39
4 (каменный)	исходный	30	135	0,79	135	320	1,06	320	585	265	19,60	487	4.02
	-20	30	130	1,33	130	325	1,31	325	590	265	19,45	487	4.21
	-40	30	136	0,80	136	320	1,12	320	581	261	17,52	491	3.31
	-60	30	138	0,68	138	323	1,15	323	588	265	19,67	488	3.87
3 (бурый)	исходный	30	229	8,52				229	560	331	27,13	445	3.01
	-20	30	230	10,68				230	570	340	25,86	456	3.50
	-40	30	231	9,92				231	565	334	25,22	456	3.46
	-60	30	231	10,16				231	568	337	25,03	453	3.22
2 (бурый)	исходный	30	245	10,42				245	590	345	23,99	453	2.90
	-20	30	243	12,53				243	595	352	23,89	451	2.72
	-40	30	244	11,60				244	592	348	23,82	453	2.72
	-60	30	245	10,72				245	600	355	23,95	453	2.83

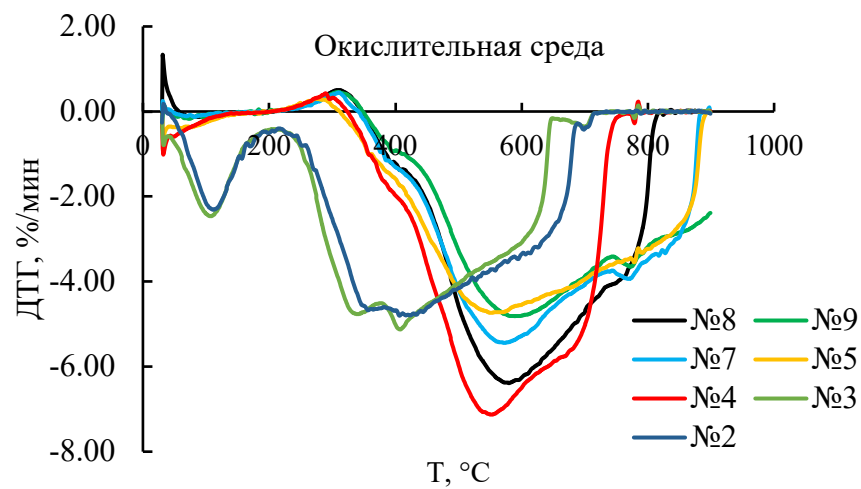
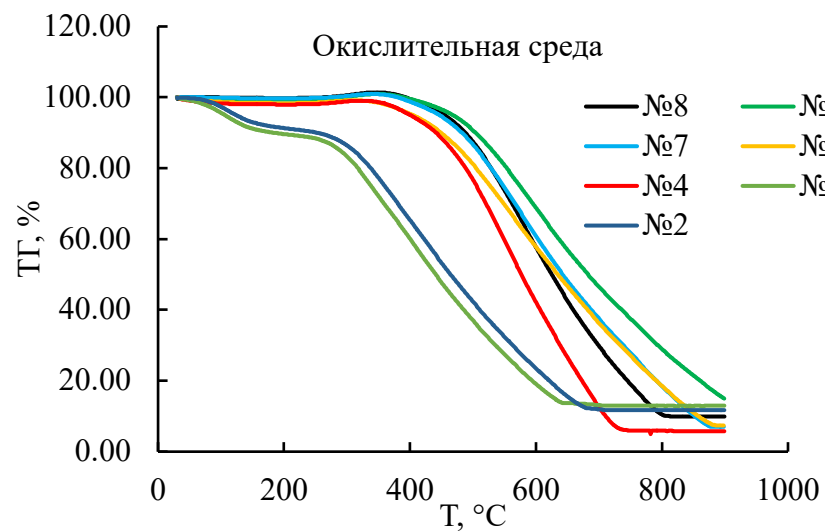
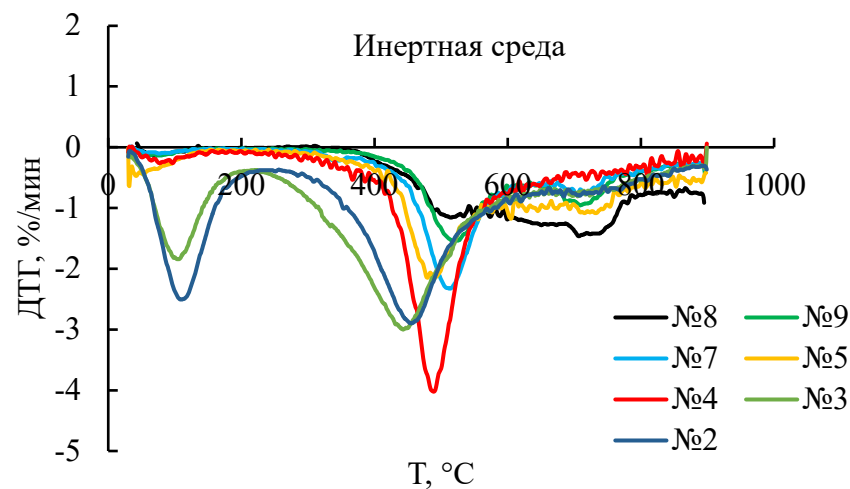
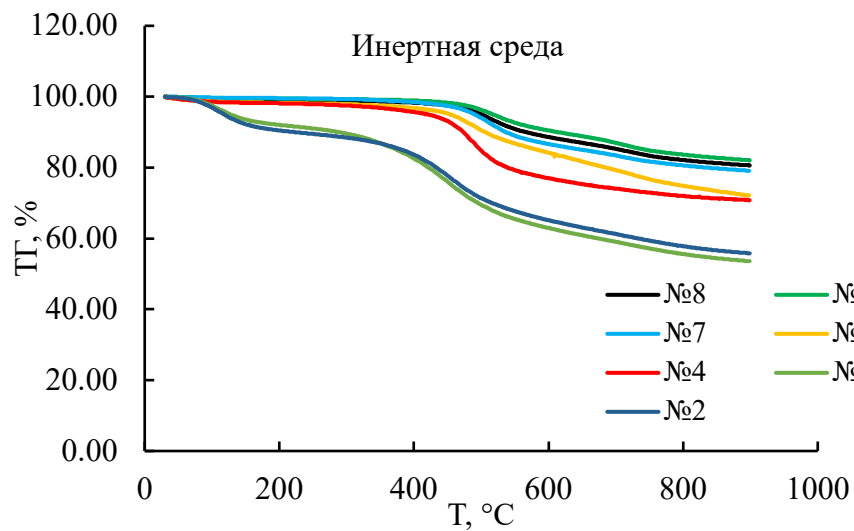


Рисунок 25 – Термограммы исходных углей в окислительной и инертной среде

На рисунке 26 показана зависимость максимальной скорости потери массы углей в инертной среде (до и после низкотемпературной обработки) M_{max} от стадии метаморфизма углей. Зависимость имеет экстремальный характер и характеризуется максимумом для углей средней стадии метаморфозам ($R_{o,r} = 0,89$ %). После воздействия низких температур такая зависимость качественно не изменяется, что свидетельствует о том, что базовая химическая структура углей не претерпевает при этом существенных изменений. Отмечено, что количественные значения M_{max} могут изменяться после воздействия отрицательных температур.

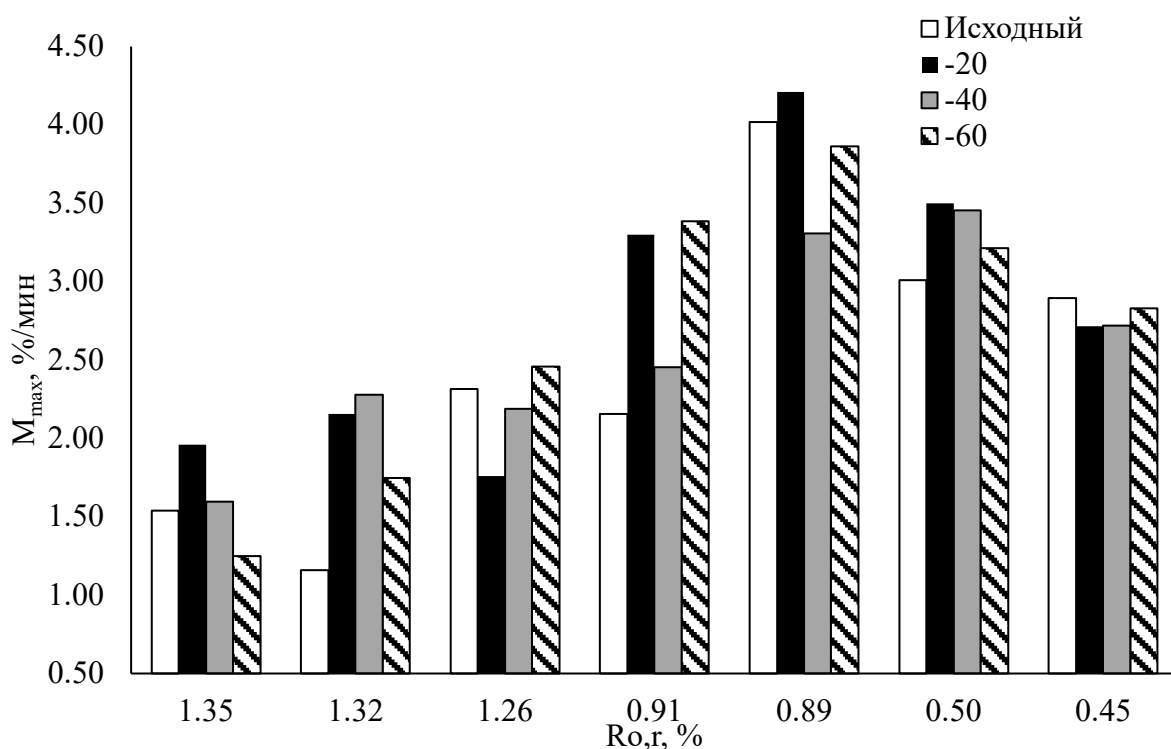


Рисунок 26 – Зависимость максимальной скорости потери массы (M_{max}) в ряду метаморфизма углей до и после ОЗР в инертной среде;

Анализ таблиц 6, 7 и рисунков 26 и 27 показал, что температуры начала и максимума интенсивного разложения исходных углей в окислительной и инертной среде определяются стадией метаморфизма углей: увеличение показателя отражения витринита приводит к повышению температур T_{2n} и T_{Wmax} (рисунок 28). Это хорошо согласуется с данными разных авторов о зависимости температуры начала и максимума горения углей от их стадии

метаморфизма [105, 109]. После однократных воздействий при разных температурах указанные зависимости качественно не изменяются. Это дает основание полагать, что ОЗР не приводят к качественному изменению химической структуры углей.

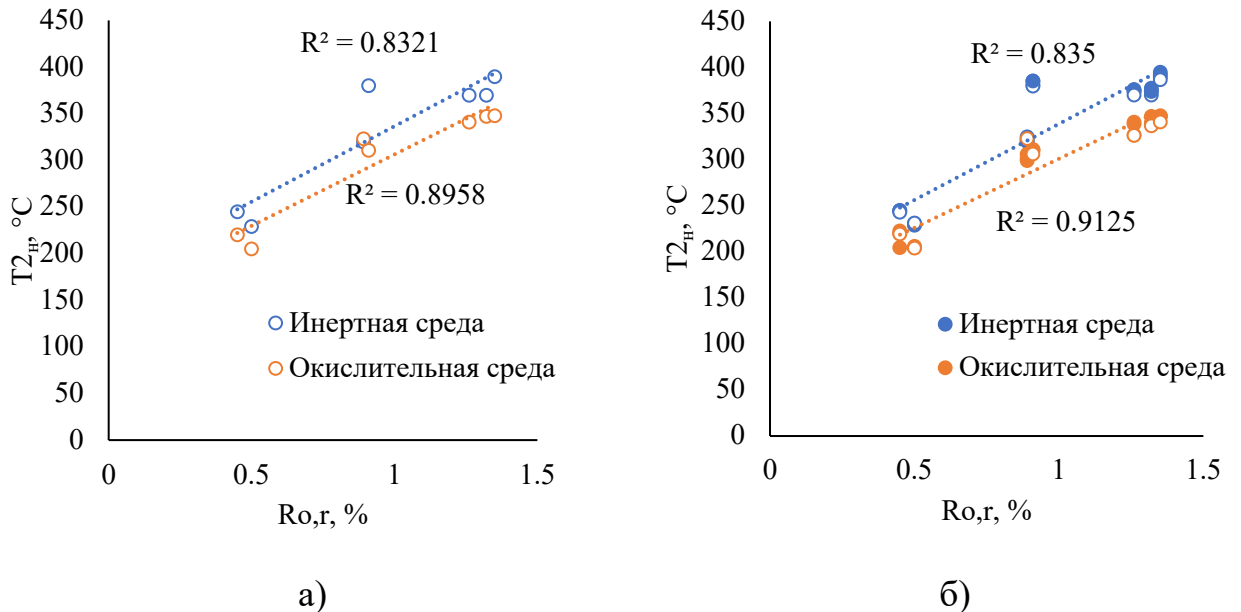


Рисунок 27 – Зависимость температуры начала интервала интенсивной деструкции углей в инертной и окислительной среде от произвольного показателя отражения витринита: а) исходные угли; б) исходные угли и после ЗР

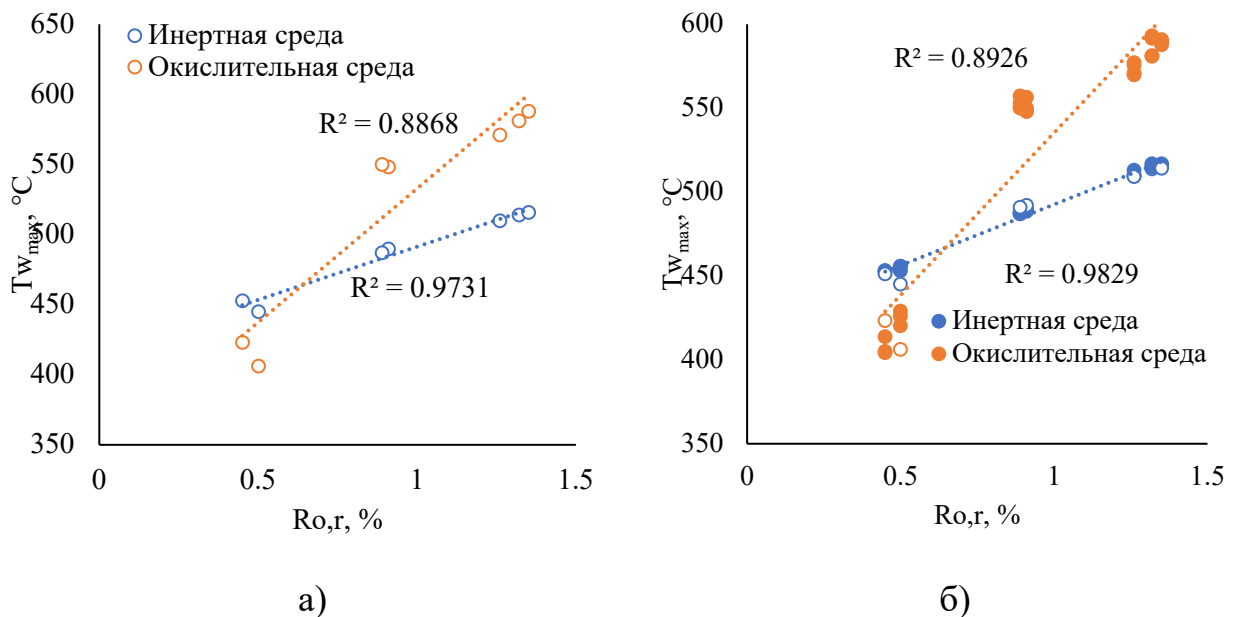


Рисунок 28 – Зависимость температуры максимальной скорости интенсивной деструкции углей в инертной и окислительной среде от произвольного показателя отражения витринита: а) исходные угли; б) исходные угли и после ЗР

На рисунке 29 представлена зависимость максимальной скорости потери массы от ширины интервала горения (интенсивной деструкции) для каменных и бурых углей в окислительной среде. Отчетливо видно, что как для исходных углей, так и для углей после ОЗР, увеличение температурного интервала горения углей сопровождается снижением максимальной скорости потери массы. Для инертной среды подобной зависимости не отмечено. Полученные зависимости позволяют полагать, что изменение скорости горения углей после воздействия отрицательных температур определяются изменением структуры угольного вещества.

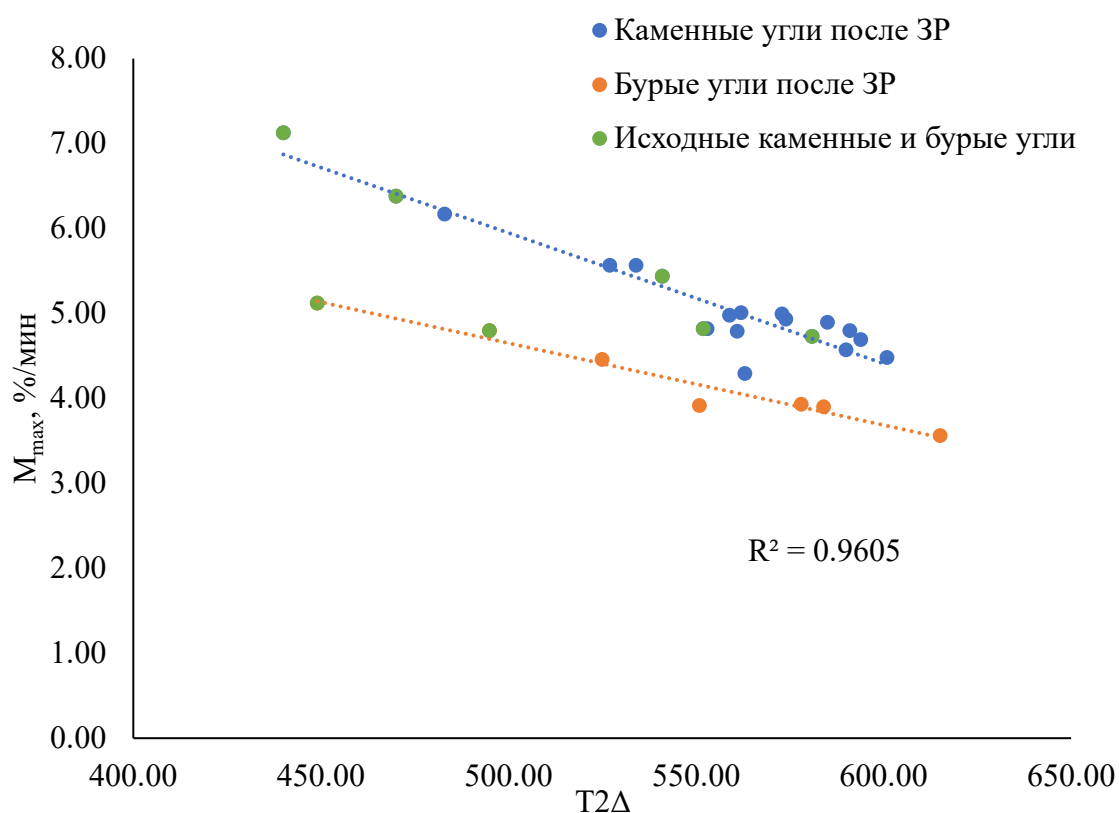


Рисунок 29 – Зависимость максимальной скорости потери массы (M_{max}) от ширины температурного интервала горения ($T_{2\Delta}$) для каменных и бурых углей в окислительной среде

Результаты исследования термической деструкции отдельных углей в инертной и окислительной средах до и после ОЗР (кривые потери массы – ТГ и скорости потери массы – ДТГ) приведены на рисунках 30-35.

Анализ термогравиметрических кривых углей до и после ОЗР при разных температурах позволил ранжировать исследованные угли на 3 группы в зависимости от их поведения в окислительной и инертной средах [80].

Первая группа каменных углей представлена углем Апсатского месторождения №7 и характеризуется тем, что однократное замораживание-размораживание не приводит к значимому изменению поведения угля при пиролизе и высокотемпературном окислении.

Для второй группы, которую представляют: каменный уголь №4 Печорского бассейна (1 генотип), каменный уголь №8 Апсатского месторождения, а также бурый уголь Кангаласского месторождения №2, ОЗР при разных температурах не приводит к изменению поведения углей в инертной среде. Окислительная деструкция этих углей характеризуется расширением интервала интенсивной деструкции (горения) с одновременным снижением максимальной скорости интенсивной деструкции. Это может свидетельствовать о реализации сценария 2в-3в, при котором замораживание-размораживание влаги в микро- и мезопорах приводит к их частичному схлопыванию и последующему уплотнению угольного вещества, и, как результат, снижению реакционной способности угля при горении.

Для углей третьей группы – каменного угля № 5 (III генотип) Печорского бассейна и каменного угля №9 Апсатского месторождения, их интенсивная деструкция в инертной среде характеризуется увеличением максимальной скорости разложения. При этом после ОЗР поведение углей в окислительной среде существенно не изменяется. Это может указывать то, что переход влаги в кристаллическое состояние приводит к частичной механодеструкции органического вещества и как результат снижению его термостойкости.

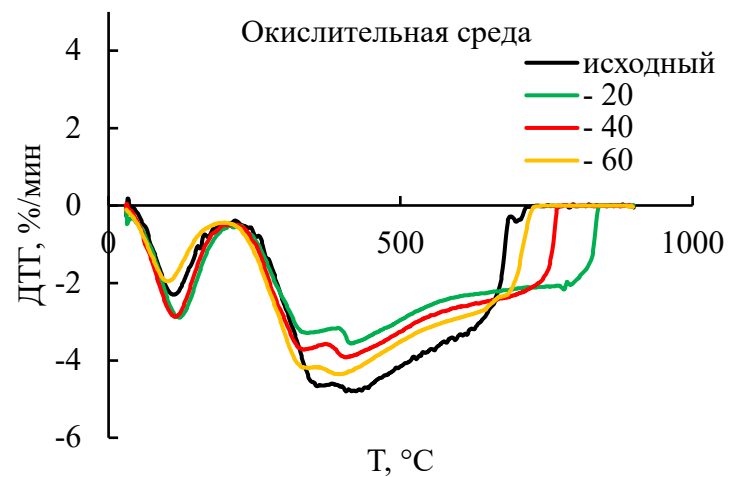
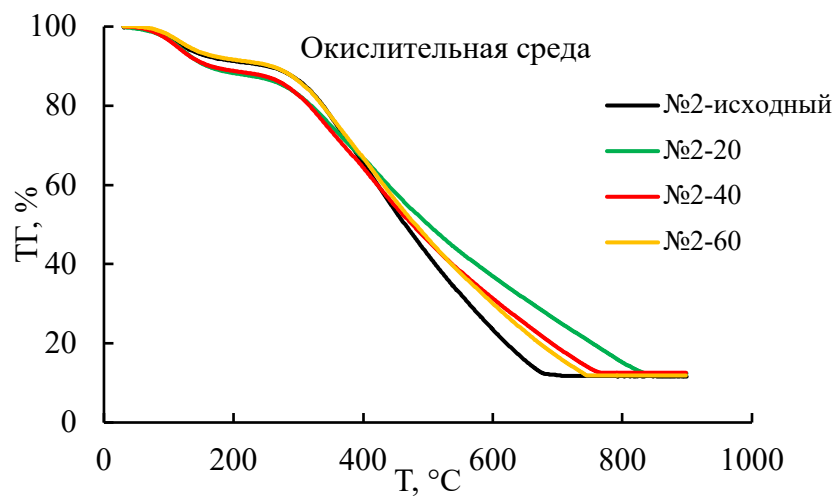
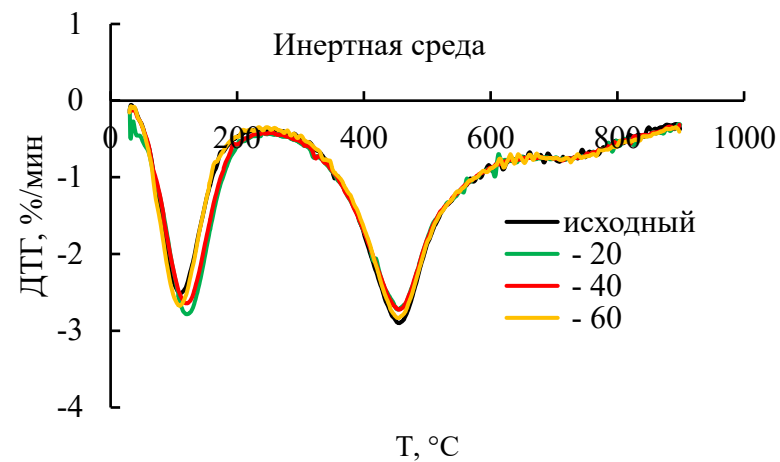
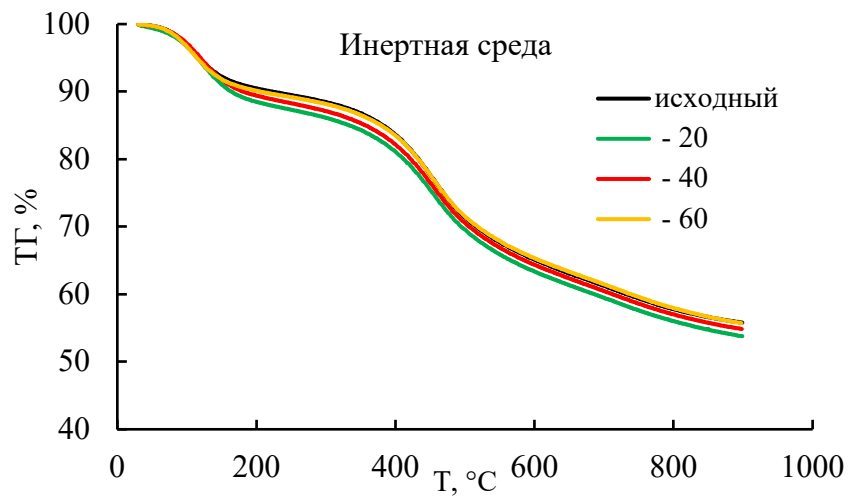


Рисунок 30 – Термограммы бурого угля №2 в окислительной и инертной среде [80]

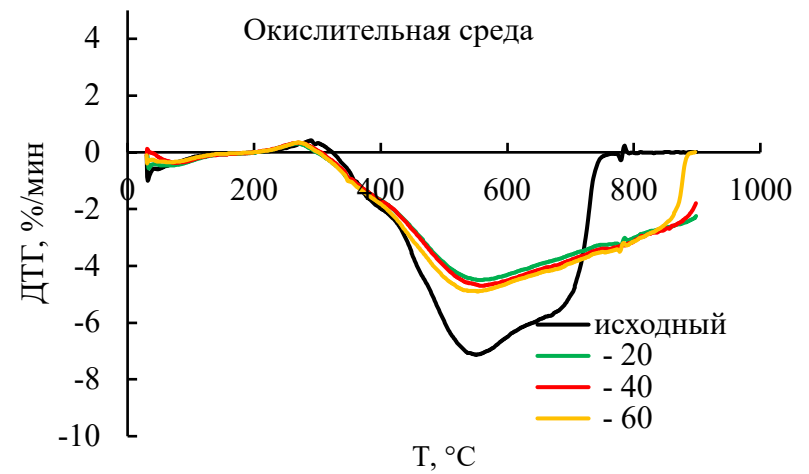
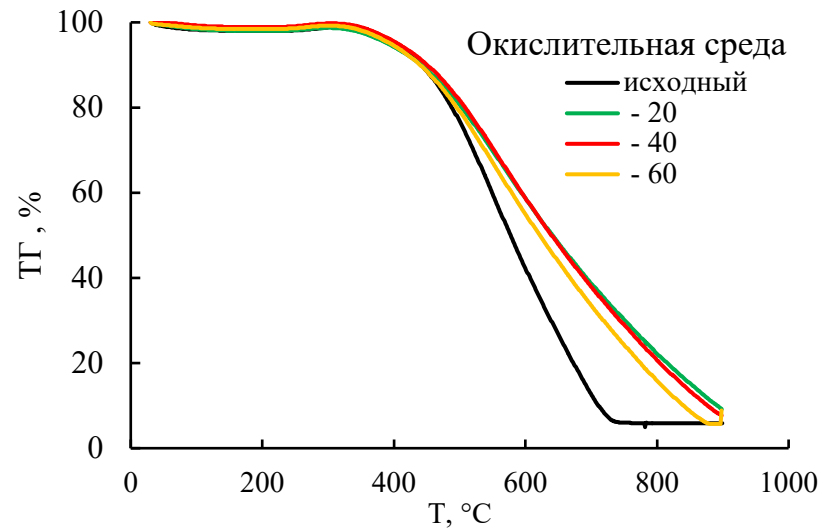
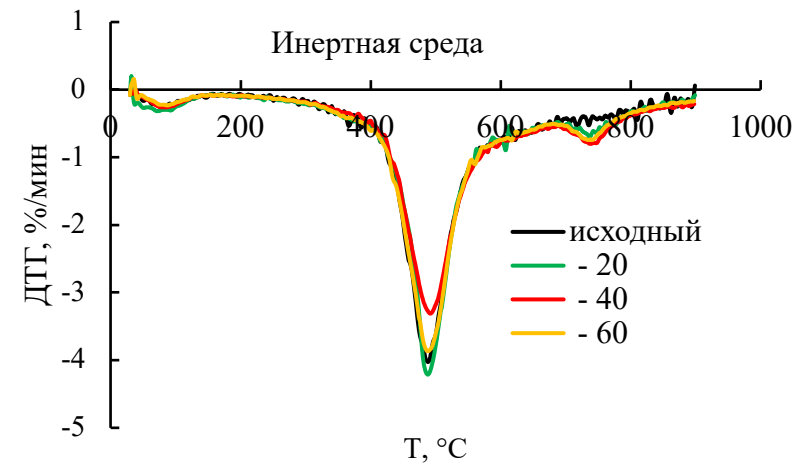
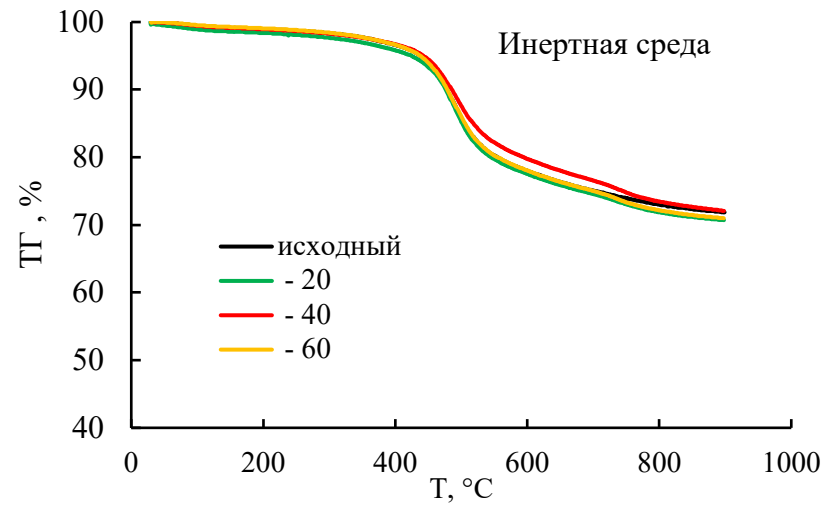


Рисунок 31 – Термограммы каменного угля №4 в окислительной и инертной среде [80]

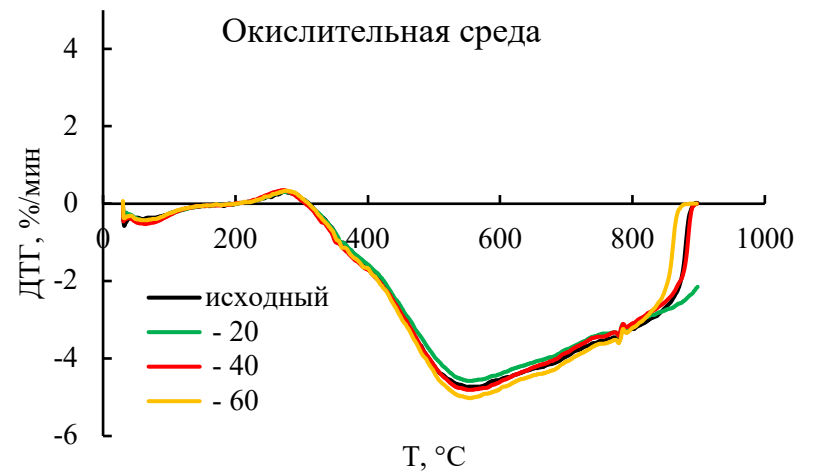
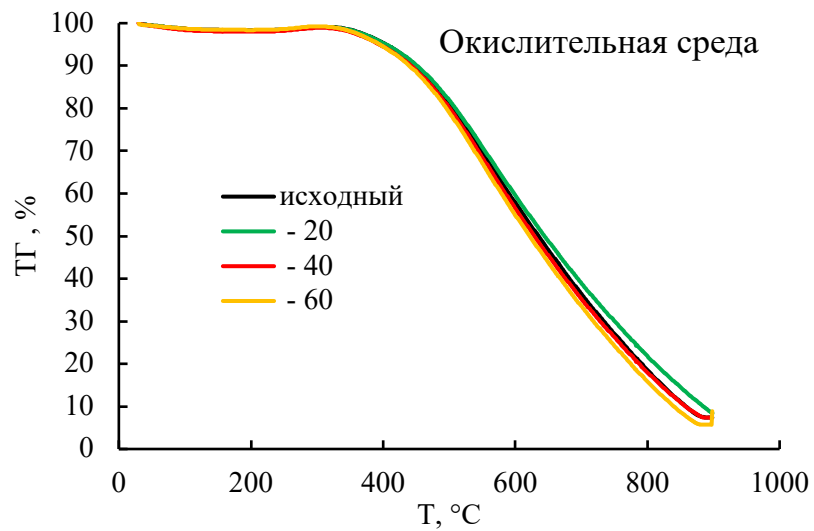
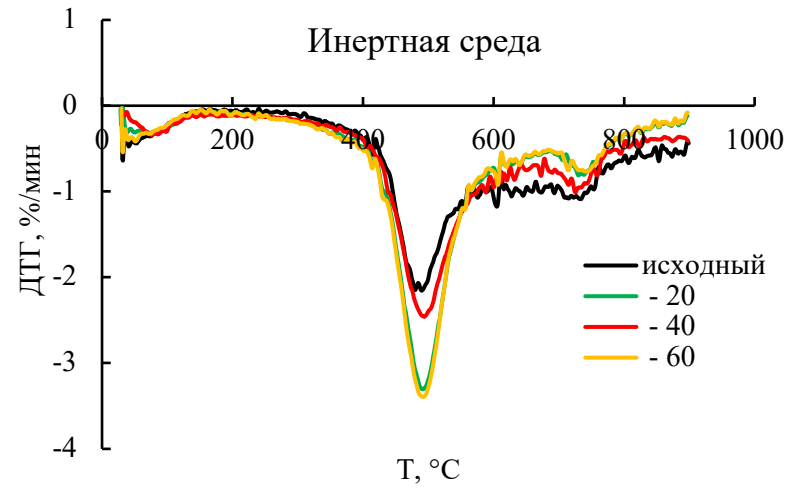
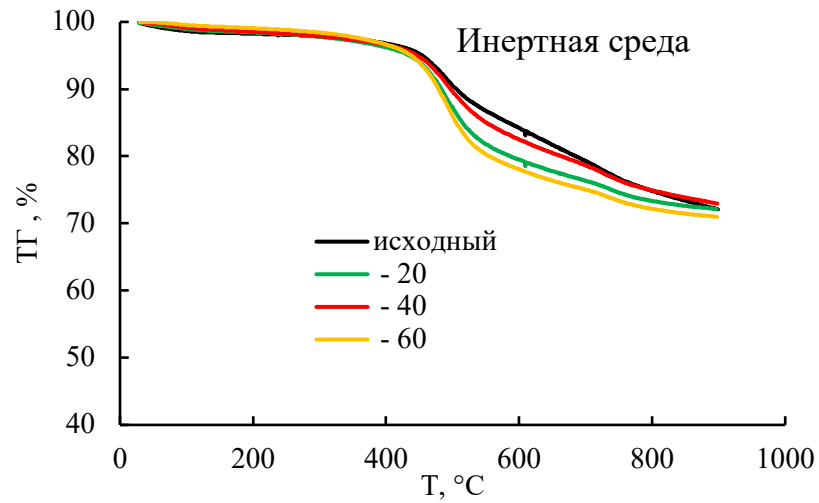


Рисунок 32 – Термограммы каменного угля №5 в окислительной и инертной среде [80]

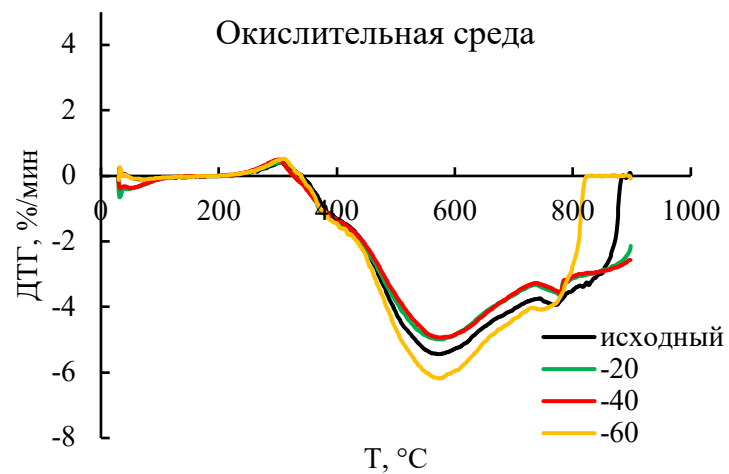
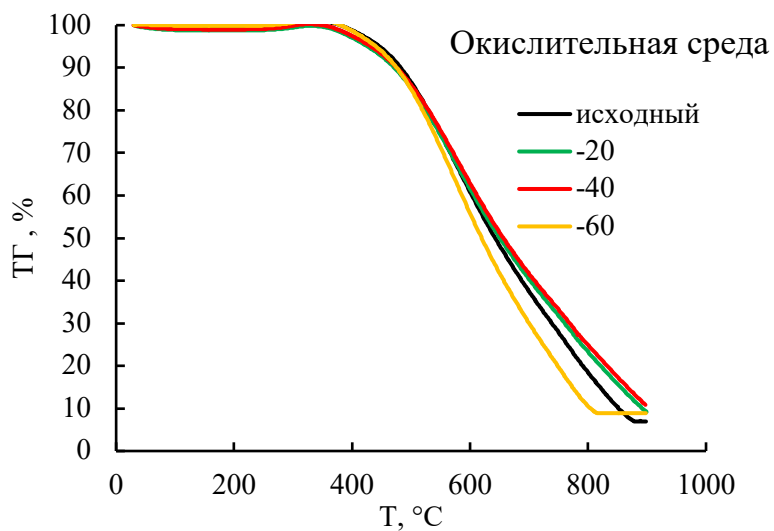
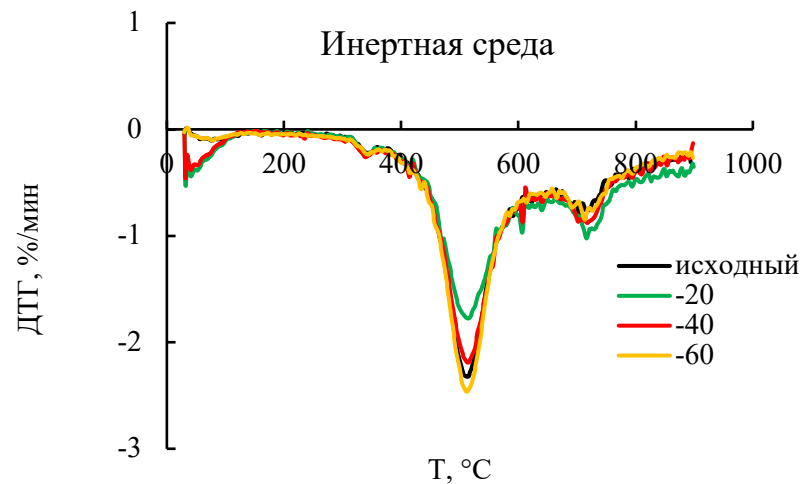
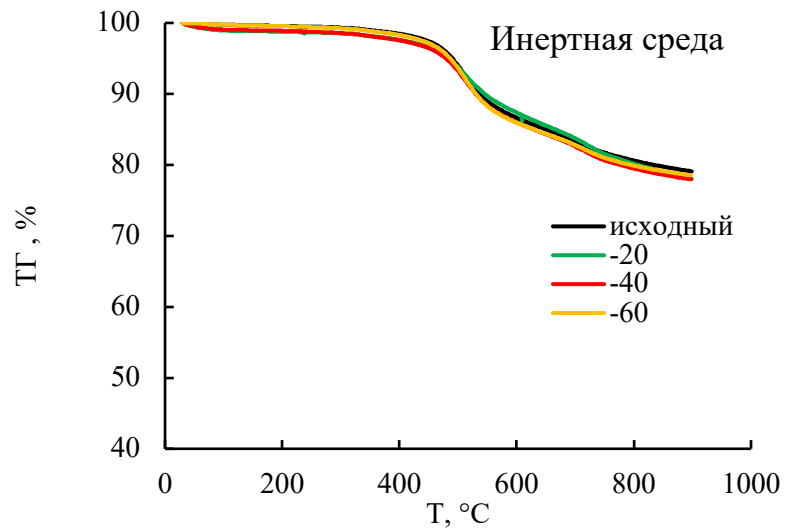


Рисунок 33 – Термограммы каменного угля №7 в окислительной и инертной среде [80]

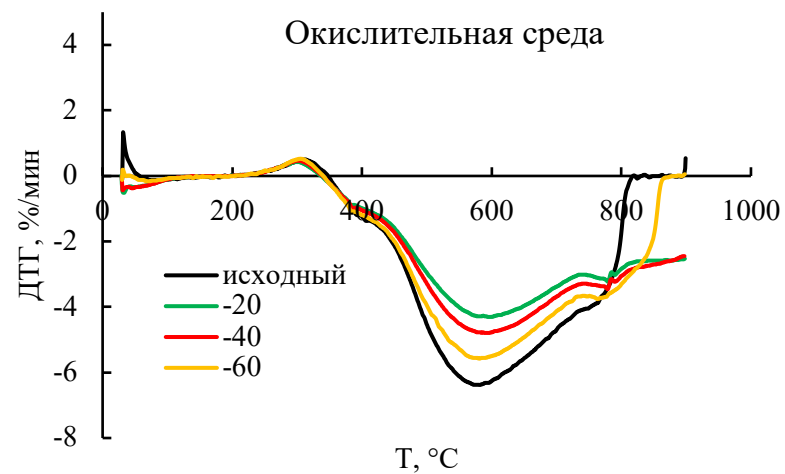
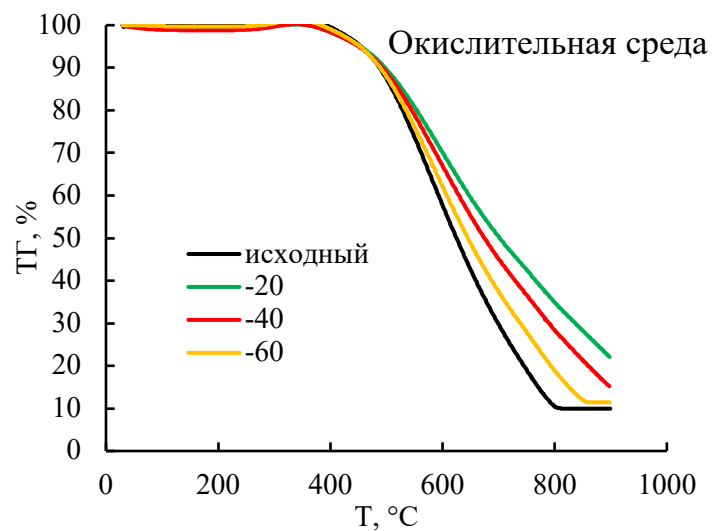
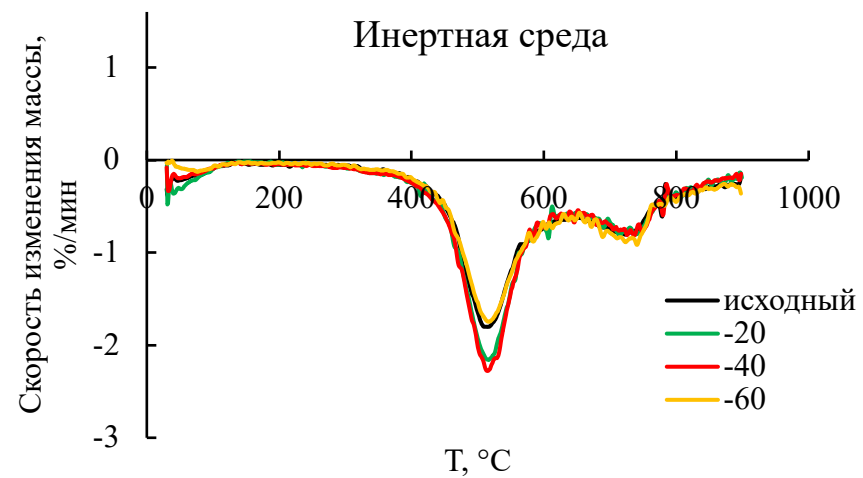
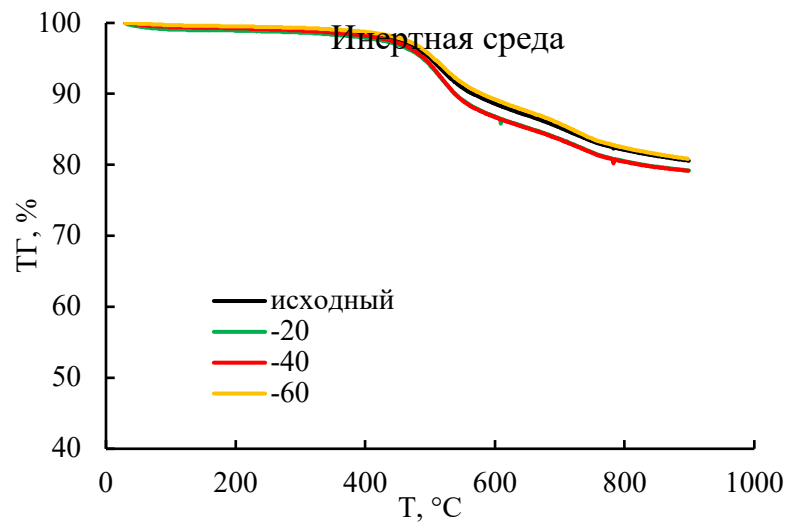


Рисунок 34 – Термограммы каменного угля №8 в окислительной и инертной среде [80]

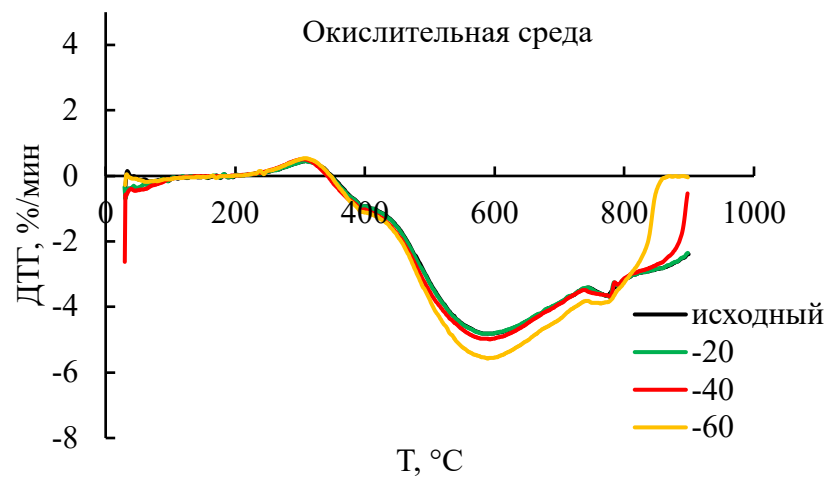
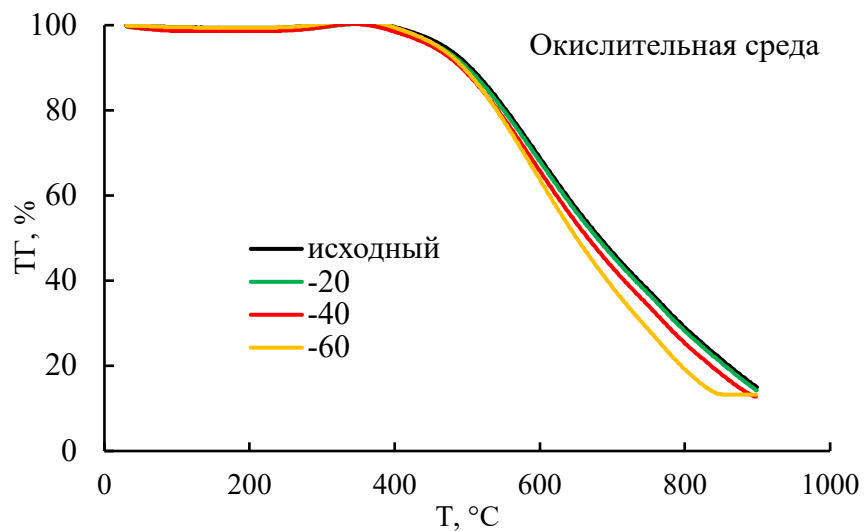
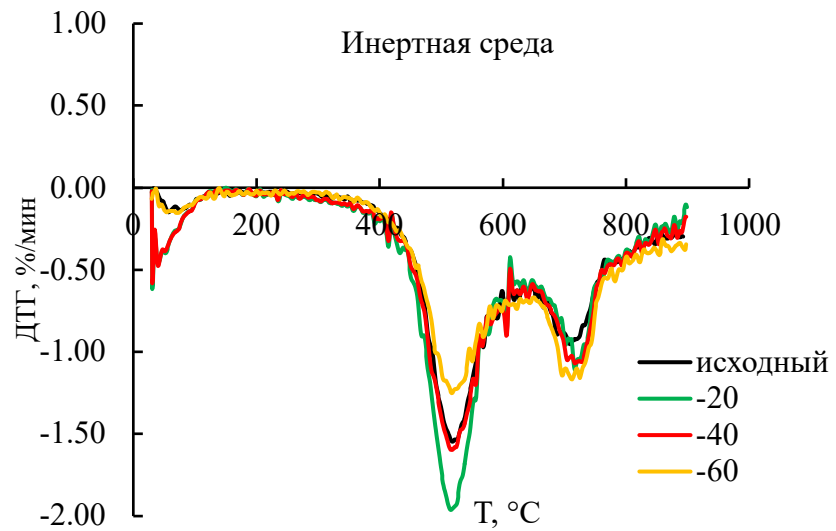
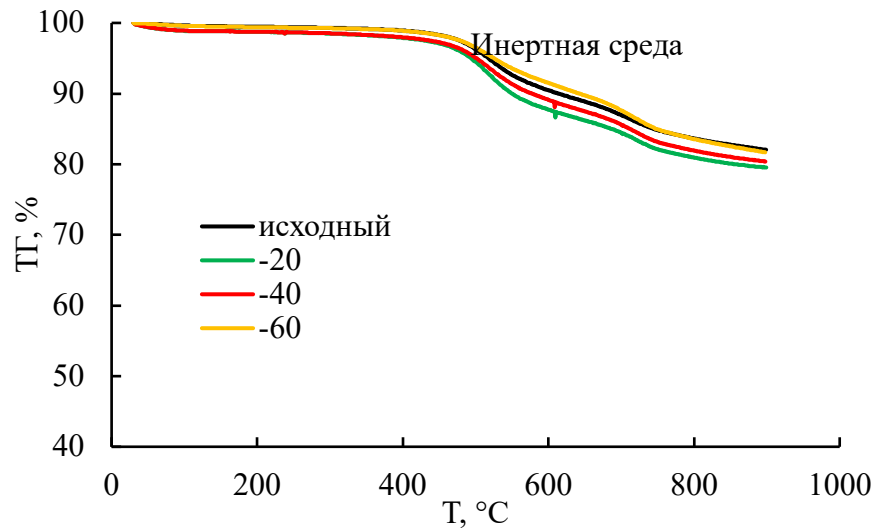
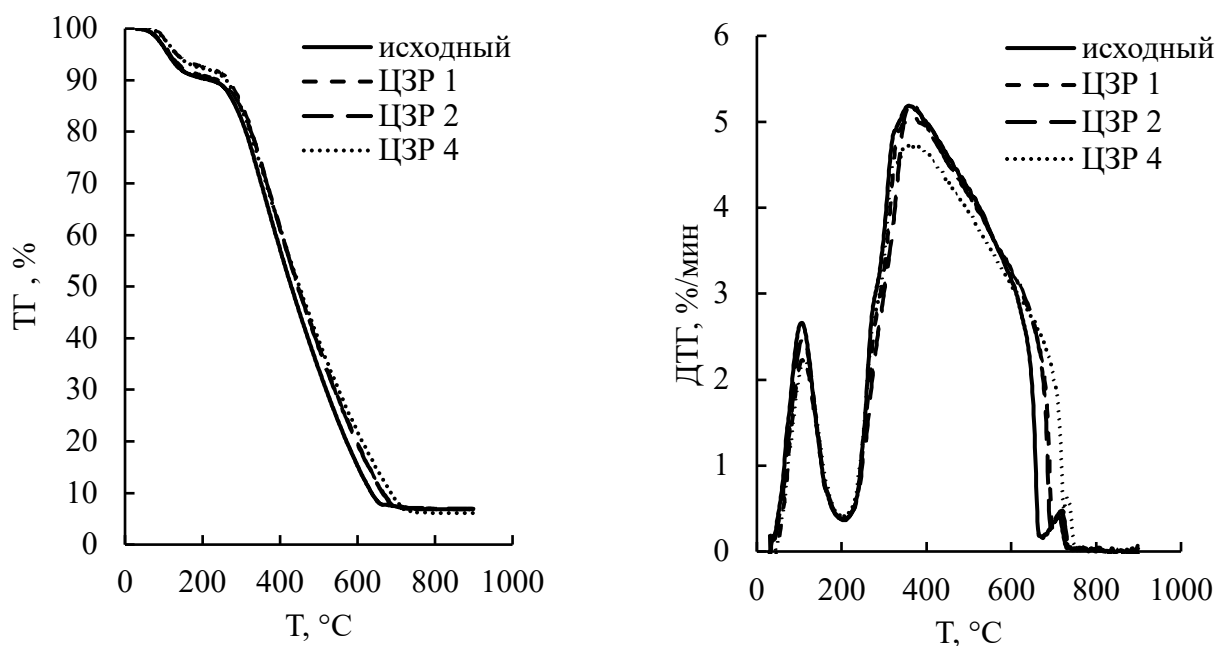


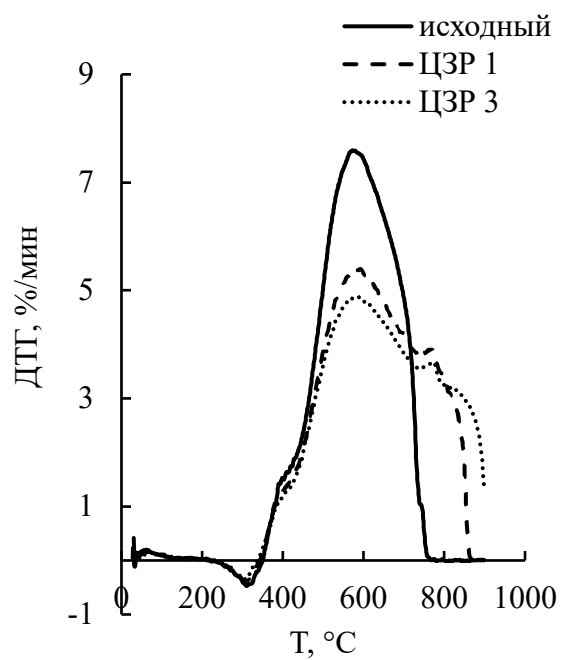
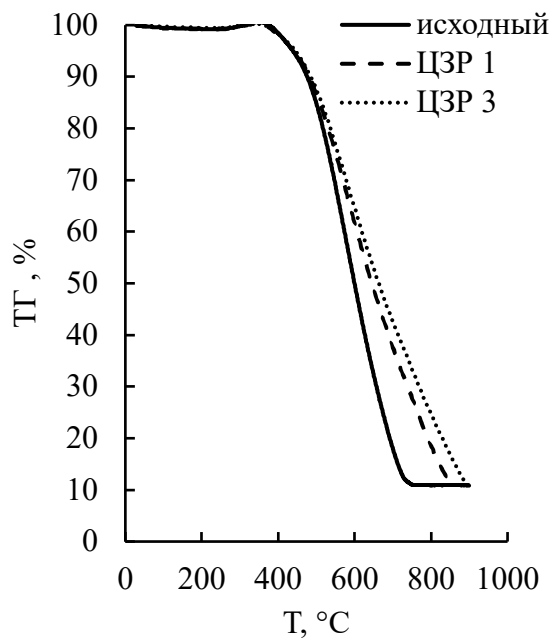
Рисунок 35 – Термограммы каменного угля №9 в окислительной и инертной среде [80]

Отдельно следует отметить различия в поведении изометаморфных углей № 4 и 5 после ОЗР. Снижение температуры ОЗР не оказывает существенного влияния на характер термической деструкции в инертной среде угля 4. В окислительной среде после ОЗР при разных температурах угля №4 происходит единообразное расширение интервала горения и снижение скорости максимального разложения в 1,4 раза. Напротив, ОЗР угля №5 приводит к увеличению максимальной скорости деструкции в инертной среде и не изменяет поведения угля при горении. Это может указывать на то, что при ОЗР угля III генотипа преимущественно происходит дезинтеграция угольного вещества (вариант 2б-3б), в то время как для угля I генотипа вполне вероятны процессы локального уплотнения вещества за счет «схлопывания» пор (вариант 2в-3в), приводящие к снижению способности, в процессе горения, уплотнению структуры угля и, как следствие, к снижению реакционной способности.

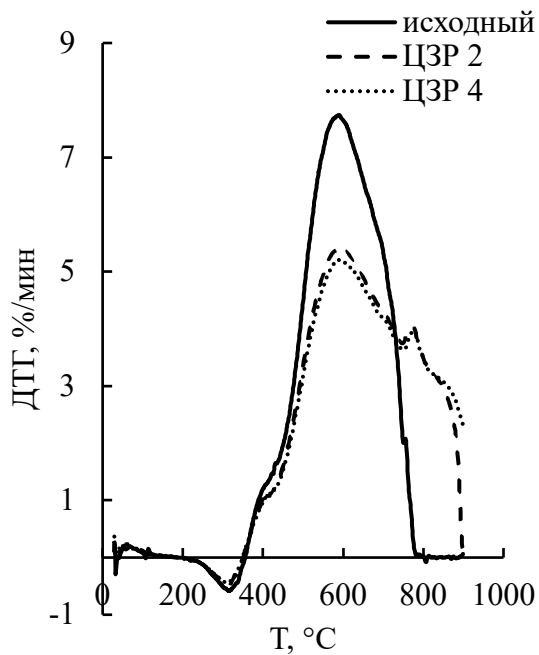
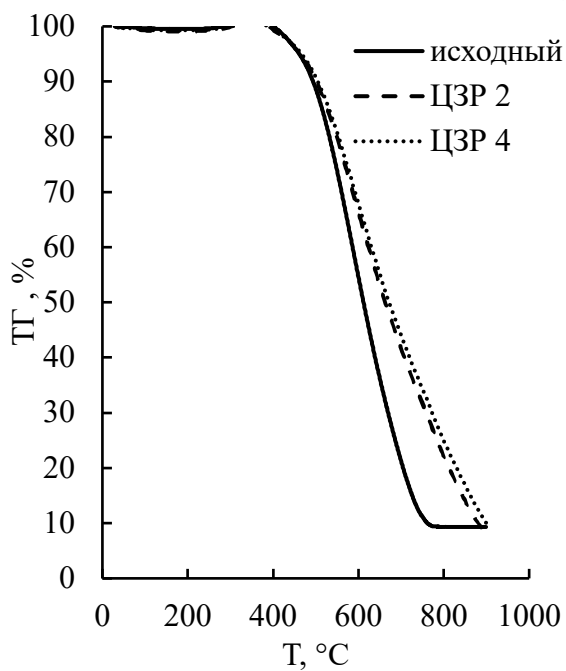
ТГ-кривые углей после циклического замораживания-размораживания (ЦЗР) в окислительной среде представлены на рисунке 36.



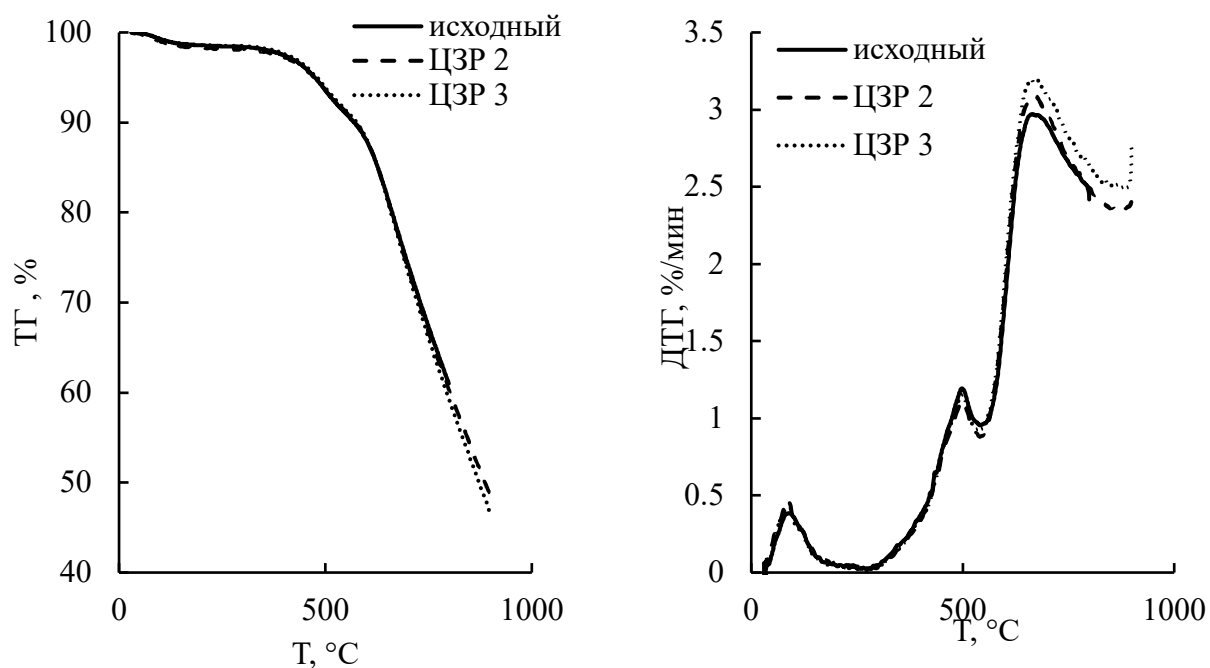
а) бурый уголь №1



б) уголь №6



в) уголь №10



г) уголь №11

Рисунок 36 – Термограммы углей № 1, 6, 10, 11 до и после ЦЗР в окислительной среде [92]

Анализ термогравиметрических кривых, полученных при исследовании углей после ЦЗР в окислительной атмосфере, позволил условно выделить 2 группы углей. Первая группа представлена каменными углями средней стадии метаморфизма (№6 и №10). Термограммы этих углей после первого цикла ЦЗР характеризуются расширением интервала горения и уменьшением максимальной скорости этого процесса, что можно объяснить локальным уплотнением угольного вещества и образованием оксидных пленок, что приводит к снижению, в целом, реакционной способности углей в процессах горения. Увеличение циклов обработки качественно не изменяет закономерности, проявляющейся после первого ЦЗР. Вторая группа представлена каменным углем высокой стадии метаморфизма (№11) и бурым углем (№1). Поведение этих углей после разных циклов ЦЗР при окислительной деструкции качественно не изменяется, что согласуется с предложенной моделью, где процессы замораживания-размораживания не оказывают значительного влияния на структуру угля в случае, если пористая структура

углей не подвергается значительным изменениям при воздействии отрицательных температур [91, 92].

Выводы:

Полученные результаты позволили выявить общие закономерности и особенности изменения склонности углей к окислению и самовозгоранию в результате воздействия отрицательных температур:

1. Максимальная скорость тепловыделения и суммарное тепловыделение при низкотемпературном окислении снижается с увеличением стадии метаморфизма углей, что хорошо согласуется с данными о снижении склонности углей к окислению и самовозгоранию от бурых углей к антрацитам.

2. Для всех исследованных углей однократное воздействие (при температурах -20, -40 и -60 °С) приводит к увеличению максимальной скорости и суммарного тепловыделения при низкотемпературном окислении. Степень изменения соответствующих показателей у каменных углей значительно выше, чем у бурых.

3. Отсутствие пропорциональной зависимости между снижением температуры замораживания углей и изменением показателей, отражающих их склонность к низкотемпературному окислению, позволяет полагать, что разрушение пористой структуры углей в результате кристаллизации воды может сопровождаться частичным уплотнением вещества за счет схлопывания пор при оттаивании и удалении влаги.

4. Выявлены различия в изменении склонности к низкотемпературному окислению каменных углей разного генотипа. Уголь I генотипа демонстрирует снижение интенсивности окисления при обработке при температуре -40 °С, что связано с уменьшением реакционной поверхности из-за схлопывания пор. Для угля III генотипа аналогичный эффект наблюдается только при -60 °С, что может быть обусловлено его высокой однородностью и более развитой микропористостью.

5. Результаты термогравиметрического анализа позволили установить, что температура начала и максимума интенсивного разложения в окислительной и инертной среде определяется стадией метаморфизма углей: увеличение показателя отражения витринита приводит к повышению температуры начала и максимума интенсивного разложения. Однократные воздействия при разных отрицательных температурах качественно не изменяют указанные зависимости, что дает основание полагать, что ОЗР не приводит к качественному изменению химической структуры углей.

6. Анализ термогравиметрических кривых выявил три группы углей с разным поведением после ОЗР. Первая группа не изменяет свои свойства при пиролизе и окислении. Вторая группа демонстрирует расширение интервала деструкции и снижение ее максимальной скорости, что связано, по всей видимости, с уплотнением вещества. Для третьей группы углей характерно увеличение скорости максимального разложения в инертной среде из-за частичной механодеструкции угольного вещества.

7. Показано, что увеличение количества циклов замораживания-размораживания бурого угля и каменного угля высокой стадии метаморфизма не приводит к изменению их реакционной способности при горении. Для каменных углей средней стадии метаморфизма существенное изменение реакционной способности происходит только после 4-го цикла обработки.

8. Исследования морфологии каменных углей методами электронной и оптической микроскопии показали, что после 1 цикла замораживания-размораживания происходит образование плотной оксидной пленки на поверхности частиц, которая при увеличении циклов обработки постепенно отслаивается вплоть до образования новых поверхностей после 4-го цикла. Это позволяет объяснить существенное увеличение реакционной способности в процессе горения каменных углей только после четвертого цикла замораживания-размораживания.

Глава 4 Физико-механические свойства углей после воздействия отрицательных температур

Для оценки микромеханических свойств углей до и после замораживания (-60 °С) использовали метод квазистатического и циклического наноидентирования [93], ранее разработанный и апробированный при исследовании углей [92].

Для определения механической прочности кусковых углей использовали цилиндрический барабан с приводом [72]. Испытания проводили на угольных образцах, которые предварительно взвешивали, загружали в барабан и вращали в течение установленного времени. После вращения образцы извлекали, повторно взвешивали и проводили ситовый анализ. Относительную механическую прочность (σ , %) определяли согласно ГОСТ 33620-2015, как сумму классов крупности частиц с размерами более 2,8 мм.

Для исследования склонности углей к образованию пыли определяли гранулометрический состав проб углей до и после низкотемпературных воздействий, используя ситовый метод в соответствии с ГОСТ 2093, определяли содержание «пылевой» фракции (с размером частиц менее 200 мкм). Для количественного определения массовой доли взвешенной пыли ($P_{i,200}$, %) применяли специализированную установку, состоящую из вращающегося барабана, интегрированного с аспирационной системой, согласно методике, описанной в [97].

4.1 Влияние отрицательных температур на микромеханические и прочностные свойства углей

4.1.1 Микромеханические свойства углей и их изменение под влиянием отрицательных температур

Для исследования физико-механических свойств методом наноидентирования были использованы каменные угли Печорского бассейна

№ 4 и 5, а также каменные угли Апсатского месторождения № 7–9. Характеристика этих углей представлена в таблице 2.

В таблице 8 приведены результаты измерения модуля упругости углей [110] до и после ОЗР при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, полученные методом квазистатического и циклического нагружения с увеличивающейся нагрузкой.

В целом, как для исходных углей, так и после воздействия отрицательных температур, показатели модуля упругости после 10 циклов индентирования с увеличивающейся нагрузкой (E_{10}) выше, чем величины модуля упругости, измеренные при однократных (квазистатических) испытаниях. Это указывает на то, что циклическое нагружение образцов углей приводит к разрушению угольного вещества на каждом из циклов. [96, 111] На последующих циклах раскрошившийся материал уплотняется, что препятствует дальнейшему разрушению. Такой процесс соответствует механизму «локальное разрушение», ранее описанному в работах [104, 111] и в разделе 2.1.

Таблица 8 – Механические свойства каменных углей до и после ОЗР [112]

Уголь №	Условия ОЗР	E , ГПа (квазистатическое наноиндентирование)	E_{10} , ГПа (циклическое наноиндентирование)
4	исходный	6,88	7,87
	$-60\text{ }^{\circ}\text{C}$	6,17	4,77
5	исходный	6,74	7,89
	$-60\text{ }^{\circ}\text{C}$	6,36	7,17
7	исходный	6,71	7,26
	$-60\text{ }^{\circ}\text{C}$	6,63	6,97
8	исходный	6,75	6,90
	$-60\text{ }^{\circ}\text{C}$	6,26	6,45
9	исходный	6,98	7,22
	$-60\text{ }^{\circ}\text{C}$	6,98	7,25

Примечание: E , ГПа – величина модуля упругости; E_{10} , ГПа – величина модуля упругости, измеренная после десятого цикла нагружения

Данные квазистатического наноиндентирования [112] позволили выявить общее для каменных углей снижение жесткости угольного вещества

после ОЗР при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ по сравнению с исходными углями. Наибольшим снижением величины модуля упругости характеризуются каменный уголь I генотипа №4 Печорского бассейна. Отмечено, что для угля №9 Апсатского месторождения снижение модуля упругости E после воздействия низких температур выявлено не было.

Низкотемпературные воздействия (ОЗР при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) приводят к снижению показателя E10 для всех углей, однако в разной степени. Наибольшим снижением E10 характеризуется уголь №4 (I генотип) Печорского угольного бассейна (в 1,7 раза). В существенно меньшей степени этот показатель снижается (в 1,1 раза) для угля №5 Печорского угольного бассейна (генотип III). Для углей №7 и 8 Апсатского месторождения снижение показателя E10 после ОЗР незначительно (в 1,04–1,06 раза соответственно). Аналогично квазистационарному режиму нагружения, для угля №9 (Апсатское месторождение) изменения модуля упругости E10 после ОЗР не выявлено.

Для более детального анализа причин снижения модуля упругости угольного вещества после ОЗР и влияния на этот эффект изменения структуры углей, были проанализированы результаты оценки изменения модуля упругости при циклическом наноиндентировании с увеличивающейся максимальной нагрузкой от цикла к циклу в соответствии с подходами, ранее приведенными в работах [96, 111, 113]. На рисунке 35 представлены данные об изменении величин модуля упругости при циклическом наноиндентировании с увеличивающейся нагрузкой для исходных углей. Из рисунка 37 видно, что в целом рассмотренные угли характеризуются постепенным увеличением модуля упругости с ростом числа циклов нагружения. Ранее были выявлены три механизма разрушения угольного вещества при циклическом наноиндентировании с увеличивающейся нагрузкой [95]. В главе 2.4 уже подробно рассмотрены эти механизмы разрушения и их характерные особенности.

В соответствии с работами [96, 111, 113] рассмотренные угли можно в той или иной степени отнести к группе «локального» механизма разрушения вещества витринита в зоне контакта с индентором.

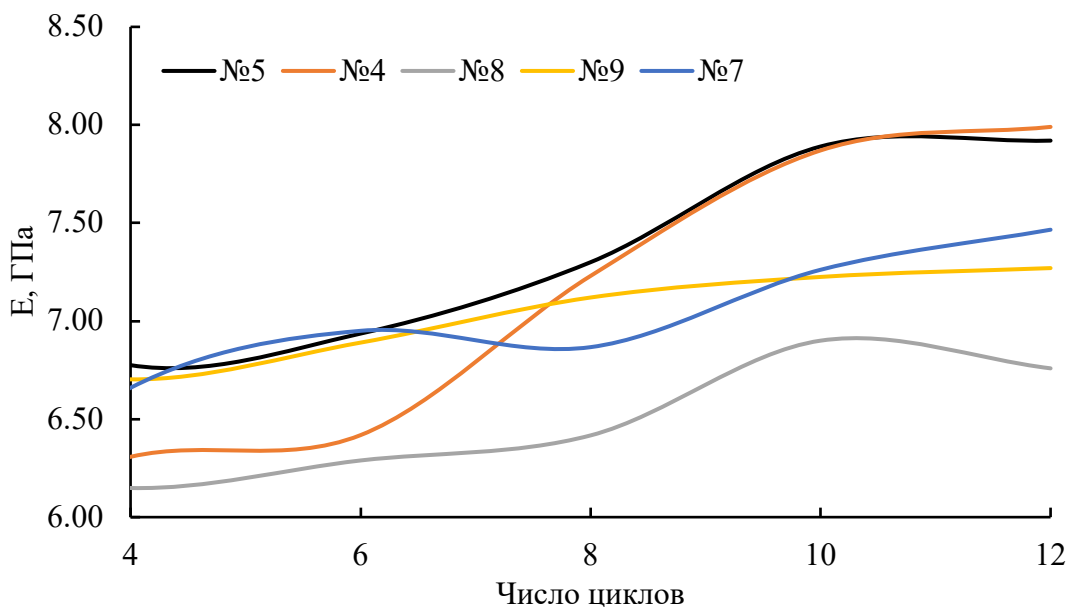


Рисунок 37 – Изменение величин модуля упругости при циклическом наноиндентировании с ростом числа циклов (увеличением нагрузки) для исходных углей [114]

Характер изменения величины модуля упругости с числом циклов при циклическом наноиндентировании после ОЗР представлен на рисунке 38. Из графика видно, что после ОЗР механизм разрушения вещества витринита углей № 5 Печорского бассейна и №№7, 9 Апсатского месторождения качественно не изменился и соответствует группе «локальное разрушение».

Для угля №8 механизм разрушения в зоне контакта с индентором качественно изменяется и переходит в категорию «переходная зона». Этот механизм характеризуется отсутствием значительного изменения жесткости угольного вещества при циклическом наноиндентировании с увеличивающейся нагрузкой от цикла к циклу. Как указано в работах [96, 111, 113], данный механизм разрушения включает одновременное проявление «локального» и «объемного» разрушения угольного вещества в условиях циклического нагружения. Отдельно следует отметить уголь №4. Низкотемпературное воздействие (до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) привело к качественному

изменению механизма разрушения в зоне контакта - к переходу от «локального» механизма разрушения к «объемному» [96].

В целом, полученные данные указывают на то, что ОЗР при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ для всех углей приводит к разрушению (разупрочнению) структуры приповерхностных слоев угольного вещества, что проявляется в снижении модулей упругости при квазистатическом и циклическом наноиндентировании и, в некоторых случаях, в изменении механизма разрушения при нагружении с увеличивающейся нагрузкой. Отмечено, что уголь I генотипа Печорского бассейна в значительно более высокой степени подвержен разрушению на микроуровне, инициируемому переходом влаги в кристаллическое состояние, по сравнению с углем III генотипа. Это выражается в более высокой степени снижения жесткости вещества угля I генотипа и качественном изменении механизма его разрушения при циклическом наноиндентировании с увеличивающейся нагрузкой с «локального» на «объемное».

Незначительные изменения микромеханических свойств углей Апсатского месторождения, скорее всего, связаны с влиянием криогенного выветривания. Климатические условия Арктической зоны и Крайнего Севера способствуют процессам, которые могли изменить структуру и физико-механические характеристики углей еще до их добычи. Это особенно касается пластов, залегающих на небольших глубинах или на поверхности, где криогенное выветривание оказывает наибольшее воздействие.

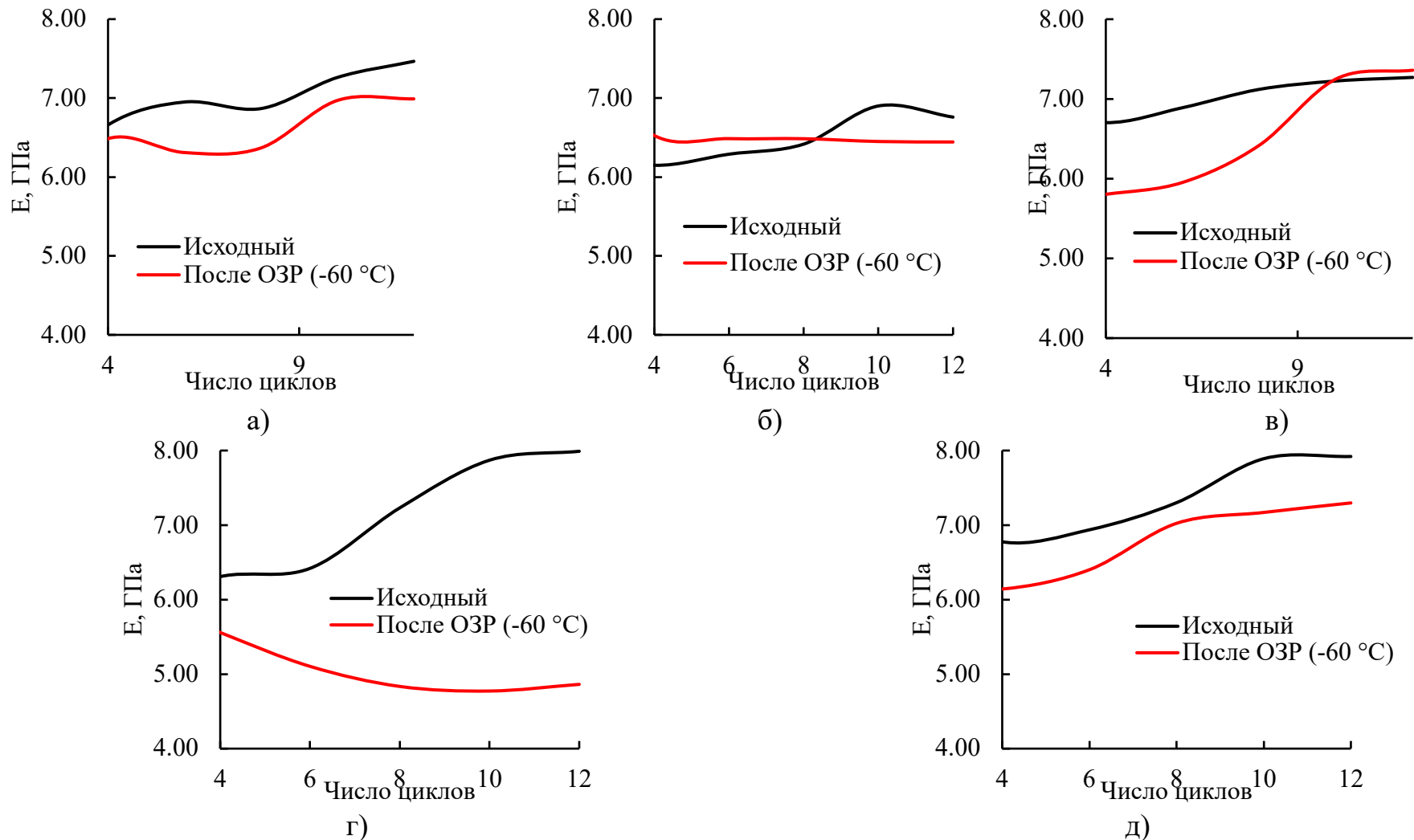
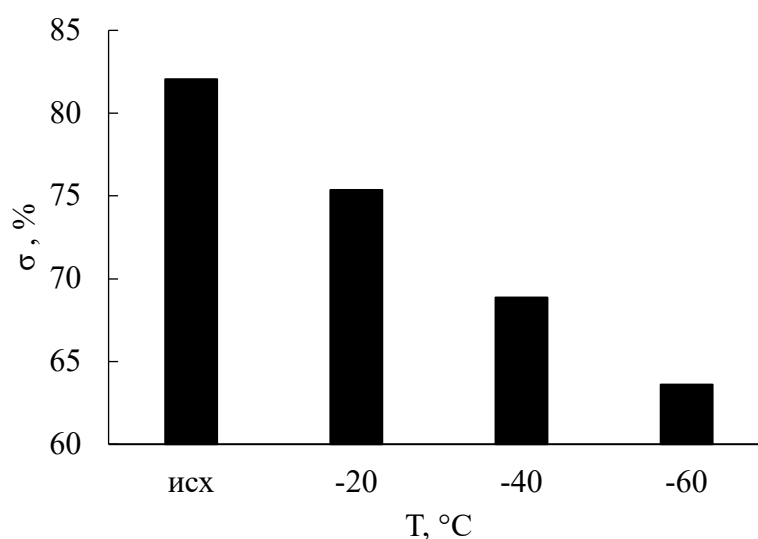


Рисунок 38 – Изменение величин модулей упругости с увеличением числа циклов при циклическом наноиндентировании углей до и после ОЗР: а) уголь №7, б) уголь №8, в) уголь №9, г) уголь №4, д) уголь №5 [112]

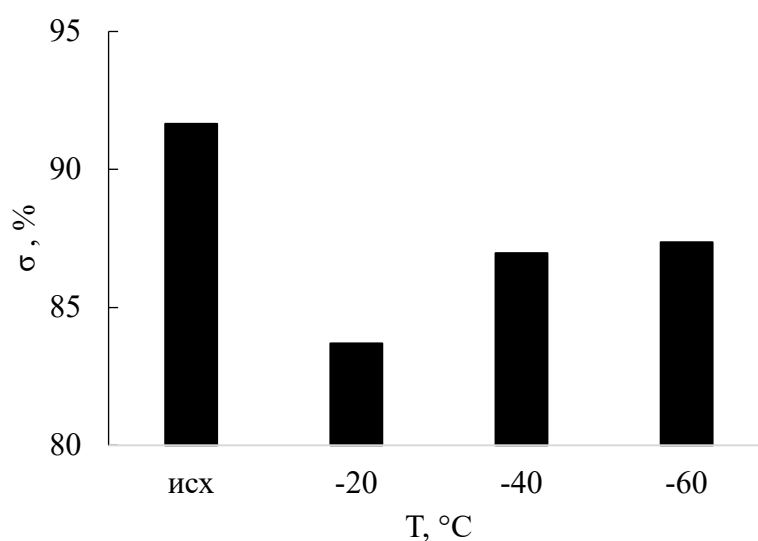
4.1.2 Изменение механической прочности углей после низкотемпературных воздействий

В качестве объектов использовали угли разных видов и стадий метаморфизма: №2,3 – бурые угли Кангаласского месторождения, №4,5 – каменные угли Печорского бассейна, №7-9 – каменные угли Апсатского месторождения.

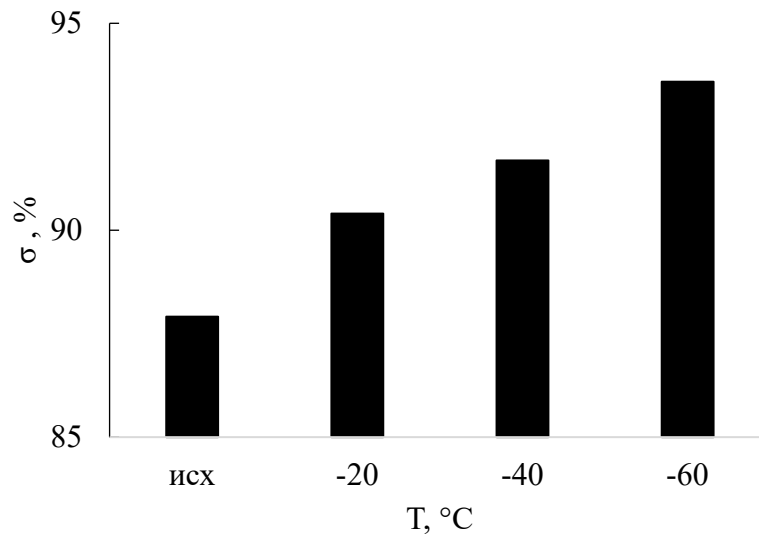
На рисунке 39 представлены графики изменения относительной механической прочности углей до и после ОЗР.



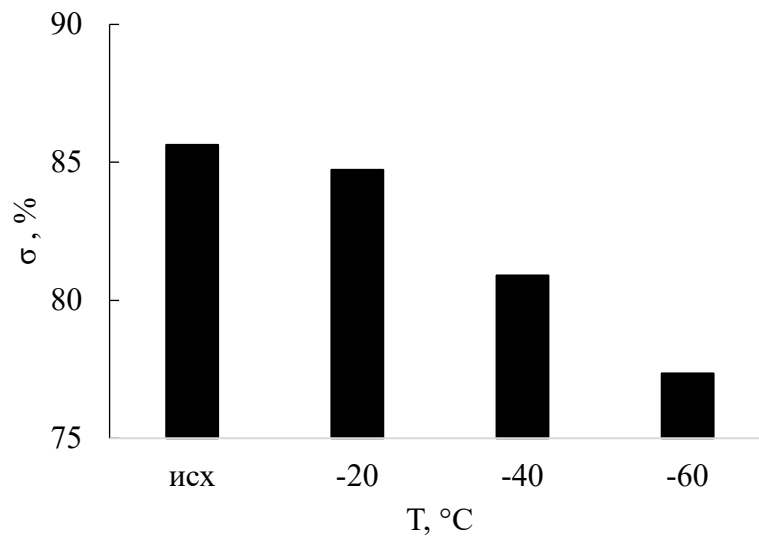
а) бурый уголь №2



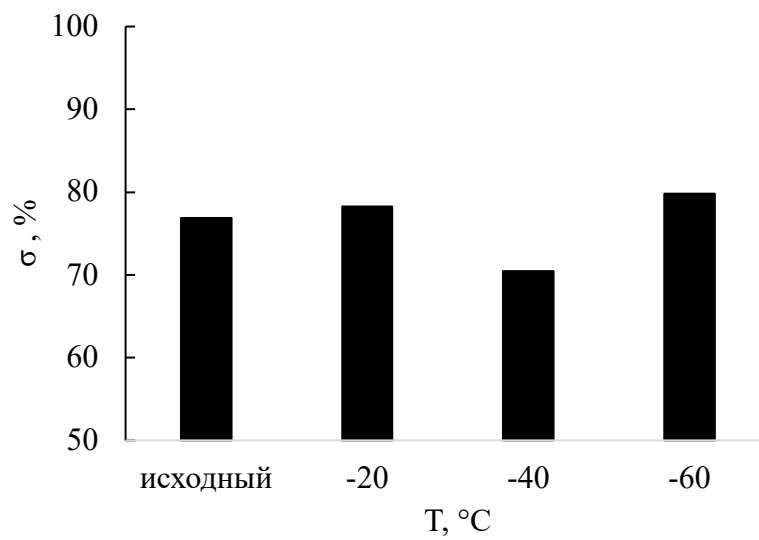
б) бурый уголь №3



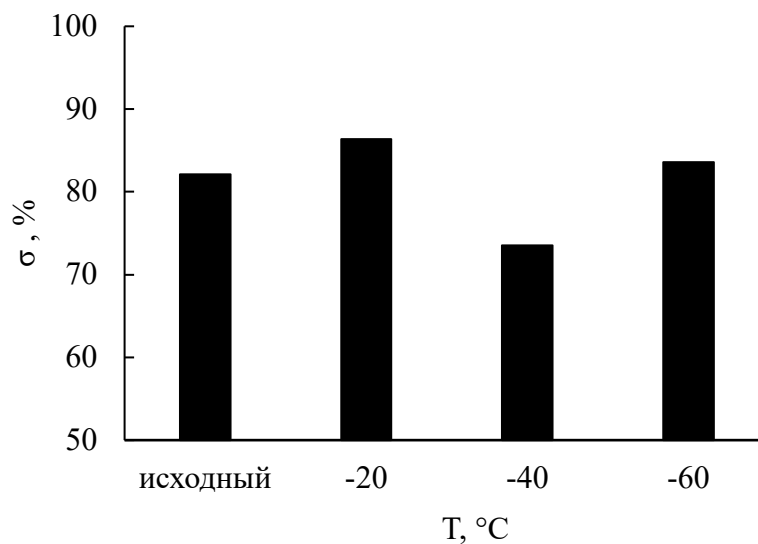
в) каменный уголь №4



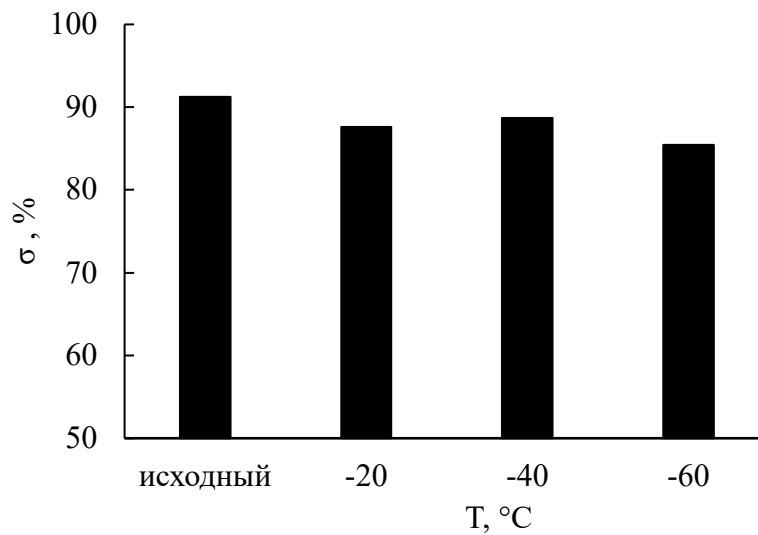
г) каменный уголь №5



д) каменный уголь №8



ж) каменный уголь №7



з) каменный уголь №9

Рисунок 39 – Относительная механическая прочность (σ , %) углей в зависимости от температуры ОЗР [72, 114]

Из рисунка 37 видно, что показатель σ , характеризующий относительную механическую прочность углей, после ОЗР практически не изменяется для углей Апсатского месторождения (№7,8,9) по сравнению с исходными углями.

Уголь №4 Печорского бассейна (I генотип) характеризуется постепенным ростом механической прочности с понижением температуры замораживания, что указывает на его упрочнение. Уголь №5 Печорского

бассейна (III генотип), напротив, характеризуется постепенным понижением механической прочности с уменьшением температуры замораживания, что может указывать на интенсивное объемное разрушение материала после ОЗР [114].

Для бурых углей механическая прочность после ОЗР в целом снижается, что также может указывать на разрушение пористой структуры. Однако степень снижения прочности для углей № 2 и 3 разная. После обработки угля №3 при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, имеющего большую прочность по сравнению с углем №2, происходит снижение его прочности в 1,09 раза. Снижение температуры ОЗР не приводит к значимому изменению прочности по сравнению с ее значением, полученным при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для угля №2 уменьшение прочности угля происходит пропорционально снижению температуры ОЗР.

Следует отметить, что ОЗР бурых углей приводило к растрескиванию кусков (рисунок 40) и образованию в материале большого количества трещин и пустот (рисунок 41).

Таким образом, можно заключить, что ОЗР исследованных бурых углей в целом привело к их разупрочнению на макроуровне. Для каменных углей Апсатского месторождения не было выявлено существенного изменения прочности после ОЗР при разных температурах. Угли Печорского бассейна разных генотипов по степени восстановленности витринита различаются по характеру изменения прочности после ОЗР. Угли Печорского бассейна разных генотипов по степени восстановленности витринита по-разному проявили изменение их прочности после ОЗР. Так, для угля I генотипа было выявлено постепенное упрочнение при снижении температуры ОЗР, а для угля III генотипа, напротив, ее постепенное снижение.

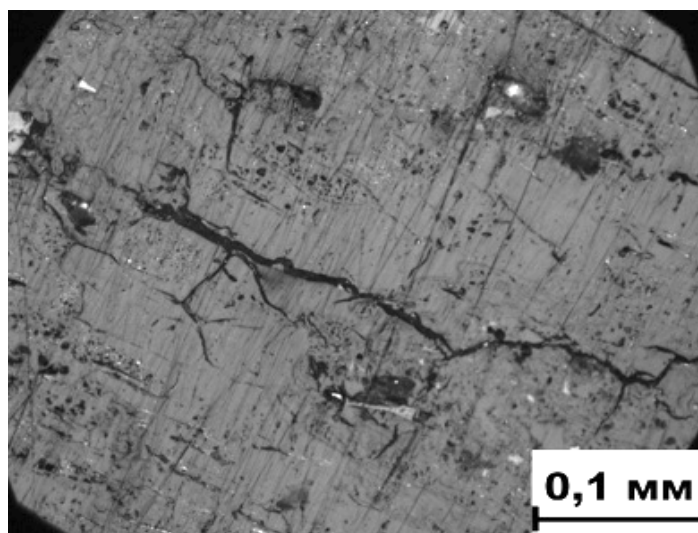


а) исходный уголь

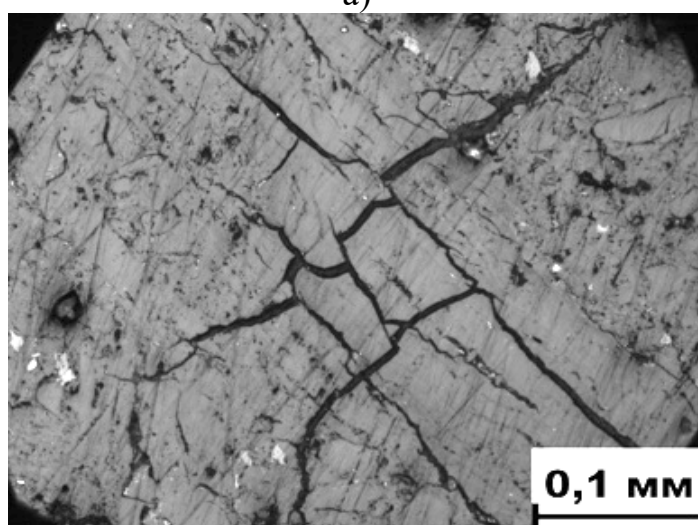


б) уголь после ОЗР

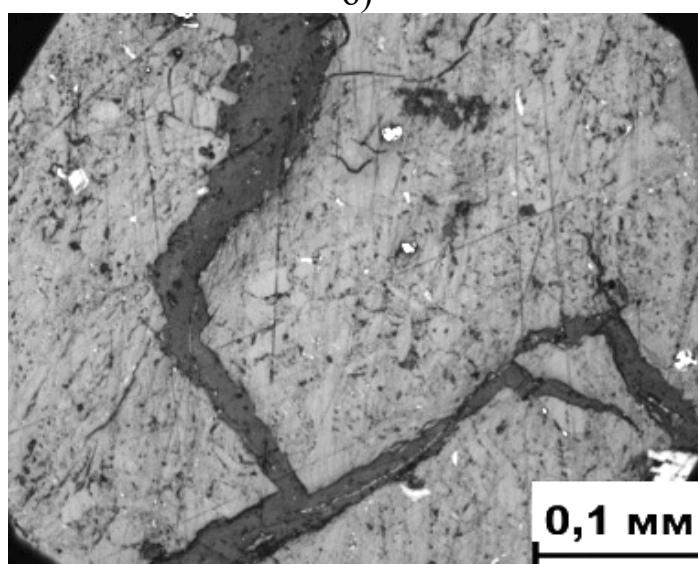
Рисунок 40 – Внешний вид кусков бурого угля №2 до и после ОЗР при -60 °С



а)



б)



в)

Рисунок 41 – Трещиновато-пористая структура бурого угля №2 до (а) и после ОЗР при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б, в) [4]

4.2 Изменение гранулометрического состава углей после воздействия отрицательных температур

Как было сказано ранее, для оценки склонности углей к образованию пыли до и после заморозки использовали специализированную установку, которая состоит из вращающегося барабана, интегрированного с аспирационной системой [97].

Для исследования использовали угли разных видов и стадий метаморфизма: №2,3 – бурые угли Кангаласского месторождения, №4,5 – каменные угли Печорского бассейна, №7–9 – каменные угли Апсатского месторождения.

Данные о содержании «пылевой фракции» (<0,2 мм, %) в пробах углей и содержание массовой доли взвешенной пыли в «пылевой фракции», представлены в таблице 9.

Результаты гранулометрического анализа показали, что однократное замораживание-размораживание (ОЗР) при -20 °С и -60 °С приводит к увеличению содержания «пылевой» фракции (менее 200 мкм) для всех исследованных углей. Это дополнительно указывает на то, что переход влаги в кристаллическое состояния при ОЗР приводит к разрушению структуры углей.

Для бурых углей Кангаласского месторождения и каменных углей Печорского бассейна отмечено наиболее значительное увеличение пылевой фракции после низкотемпературных воздействий. При сравнении углей разных генотипов, показано, что для угля III генотипа (№5) содержание «пылевой» фракции оказалось выше после обработки при -20 °С по сравнению с -60 °С. Для угля I генотипа (№4) наблюдается обратная зависимость: снижение температуры заморозки до -60 °С сопровождается увеличением «пылевой» фракции. В то же время угли Апсатского месторождения демонстрируют минимальные изменения в содержании фракции менее 200 мкм, что может свидетельствовать о стабильности их структуры к низкотемпературным воздействиям.

Как ранее было сказано, для оценки механизма разрушения углей при ОЗР, оценивали не только содержание в угле «пылевой» фракции M_{200} , но и массовую долю в ней взвешенной пыли $P_{t,200}$. Содержание взвешенной пыли определяли на специализированной установке, имитирующей перевалку углей. По содержанию взвешенной пыли в угле, полученному по результатам испытаний, рассчитывали ее массовую долю в «пылевой» фракции M_{200} по формуле 2 в разделе 2.4.

Таблица 9 – Содержание «пылевой фракции» (<0,2 мм, %) в пробах углей и содержание массовой доли взвешенной пыли в «пылевой фракции» [113]

Уголь №	Обработка	Содержание пылевой фракции (<0,2 мм - M_{200}) в пробе угля, %	Массовая доля взвешенной пыли в «пылевой» фракции (в пробе угля <0,2 мм - $P_{t,200}$), %
2 (бурый)	Исходный	8,1	29,3
	-20	10,8	27,8
	-60	12,1	24,2
3 (бурый)	Исходный	7,3	30,4
	-20	12,9	24,3
	-60	12,7	24,0
4 (каменный)	Исходный	6,9	28,7
	-20	13,5	20,2
	-60	15,4	10,3
5 (каменный)	Исходный	9,5	27,4
	-20	14,3	21,7
	-60	12,8	10,5
7 (каменный)	Исходный	21,5	14,1
	-20	21,8	11,6
	-60	22,3	9,9
8 (каменный)	Исходный	24,4	14,2
	-20	24,5	14,0
	-60	24,6	11,3
9 (каменный)	Исходный	22,2	18,2
	-20	22,3	17,9
	-60	24,2	14,9

Полученные данные показывают, что для всех исследованных углей низкотемпературные воздействия приводят к сокращению доли взвешенной пыли в составе «пылевой» фракции. Наиболее существенное снижение отмечено для каменных углей разных генотипов Печорского бассейна (№№ 4 и 5), особенно при снижении температуры обработки до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для бурых углей Кангаласского месторождения, массовая доля взвешенной пыли снижается в значительно меньшей степени. Отмечено, что угли Апсатского месторождения содержат в составе пылевой фракции значительно меньше взвешенной пыли (по сравнению с бурыми углями и каменными углями Печорского бассейна), массовая доля которой после низкотемпературных воздействий снижается несущественно. Отмеченное снижение в составе пылевой фракции доли мелкой взвешенной пыли (до 50 мкм) после низкотемпературных воздействий может быть связано с локальным уплотнением угольного вещества за счет «схлопывания» пор, что в результате приводит к образованию при разрушении частиц более крупных размеров. Незначительные изменения в физико-механических свойствах и содержания массовой доли взвешенной пыли в «пылевой» фракции углей Апсатского месторождения после замораживания-оттаивания можно объяснить эффектом криогенного выветривания [112], который приводит к более высокой устойчивости структуры углей к низкотемпературным воздействиям.

Выводы:

1. Результаты исследования механических свойств углей на микроуровне методом наноиндентирования в режимах квазистатического и циклического нагружения с увеличивающейся нагрузкой показали, что однократное воздействие отрицательных температур ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) приводит к снижению модуля упругости каменных углей. Наибольшим снижением величины модуля упругости характеризуются каменный уголь I генотипа №4 Печорского бассейна. Отмечено, что для углей Апсатского месторождения снижение модуля упругости после воздействия низких температур либо отсутствовало, либо снижалось несущественно.

2. В целом, полученные данные указывают на то, что ОЗР при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ для всех углей приводит к разрушению (разупрочнению) структуры приповерхностных слоев угольного вещества, что проявляется в снижении модулей упругости при квазистатическом и циклическом наноиндентировании и, в некоторых случаях, в качественном изменении механизма разрушения при нагружении с увеличивающейся нагрузкой. Отмечено, что уголь I генотипа, характеризующийся высокой пористостью и гетерогенностью структуры витринита, в значительно более высокой степени подвержен разрушению на микроуровне, инициируемому переходом влаги в кристаллическое состояние, по сравнению с углем III генотипа. Это выражается в более высокой степени снижения жесткости вещества угля I генотипа и качественном изменении механизма его разрушения при циклическом наноиндентировании с увеличивающейся нагрузкой с «локального» на «объемное».

3. Показано, что механическая прочность кускового бурого угля на макроуровне снижается с понижением температуры обработки от -20 до -60°C . Для каменного угля I генотипа при снижении температуры воздействия происходит увеличение механической прочности кусков, а для угля III генотипа напротив снижение. Соответствующие изменения для углей Апсатского месторождения, приуроченных к зоне криогенного выветривания, либо отсутствуют, либо незначительны.

4. Установлено, что однократные воздействия при разных отрицательных температурах приводят к увеличению в составе бурых и каменных углей содержания «пылевой» фракции (частиц с размерами менее 200 мкм), что свидетельствует о том, что переход влаги в кристаллическое состояние приводит к разрушению угольного вещества. Наиболее активно разрушение происходит в бурых углях и каменных углях Печорского бассейна. Отмечено, что разрушение углей Апсатского месторождения приводит к незначительным изменениям содержания пылевой фракции, что

может свидетельствовать о стабильности их структуры при низкотемпературных воздействиях.

5. Процессы разрушения угольного вещества при переходе влаги в кристаллическое состояние сопровождаются частичным уплотнением структуры угля в результате перераспределения влаги в процессе ее размораживания, что проявляется в снижении доли взвешенной пыли в составе пылевой фракции бурых и каменных углей.

Глава 5 Влияние воздействия отрицательных температур на показатели качества углей, их смерзаемость и пыление

5.1 Влияние однократных и циклических воздействий на показатели качества углей

В таблицах 10 и 11 приведены результаты определения показателей качества углей после однократных и циклических воздействий отрицательных температур. ОЗР при температурах -20, -40, -60 °С не приводит к существенному изменению показателей качества исследованных углей, за исключением общей влаги, которая уменьшается после обработки при -20 °С и остается неизменной после ОЗР при более низких температурах. При ОЗР каменных углей Апсатского месторождения №№ 7-9 при -20 °С их высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние несколько снижается, но при понижении температуры обработки высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние восстанавливается до уровня исходных углей [115]. Для углей Печорского бассейна №№4-5 незначительное снижение высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние происходит после обработки при -40 °С.

После обработки при -60 °С высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние соответствует значению для исходного угля. Такое снижение высшей теплоты сгорания может указывать на частичное окисление каменных углей в процессах ОЗР.

Содержание в каменных углях (№№6 и 10) общей влаги практически не изменяется после разных циклов ЦЗР. Для каменного угля высокой стадии метаморфизма этот показатель незначительно возрастает при увеличении числа циклов замораживания-размораживания. Для бурого угля №1 многократные низкотемпературные воздействия приводят к небольшому снижению общей влаги, независимо от количества ЦЗР (рисунок 42). Остальные показатели для каменных углей существенно не изменяются.

Таблица 10 – Показатели качества углей после однократного замораживания и размораживания (в сопоставлении с исходными углями)

№ угля	Показатели	Исходный уголь	Температура заморозки		
			-20 °С	-40 °С	-60 °С
2 (бурый)	W^t , %	22,8	22,2	21,4	21,7
	W^a , %	10,6	12,3	10,9	11,2
	A^d , %	12,8	13,3	13,0	13,8
	V^{daf} , %	46,1	46,7	46,2	45,9
	Q_s^{daf} , ккал/кг	6729	6712	6743	6696
	S^d , %	0,33	0,33	0,34	0,33
3 (бурый)	W^t , %	17,6	17,1	16,3	17,0
	W^a , %	8,7	10,2	10,0	9,3
	A^d , %	14,8	15,0	15,0	15,2
	V^{daf} , %	49,0	49,5	48,9	48,7
	Q_s^{daf} , ккал/кг	6807	6790	6857	6829
	S^d , %	0,24	0,25	0,26	0,24
4 (каменный)	W^t , %	1,2	0,8	0,9	0,9
	W^a , %	1,1	1,1	1,1	0,9
	A^d , %	6,5	6,7	7,4	6,3
	V^{daf} , %	33,4	33,8	32,2	33,9
	Q_s^{daf} , ккал/кг	8504	8469	8376	8375
	S^d , %	0,47	0,48	0,50	0,47
5 (каменный)	W^t , %	1,3	0,9	0,9	0,9
	W^a , %	1,2	1,1	1,1	1,1
	A^d , %	7,9	7,6	7,4	7,2
	V^{daf} , %	32,3	32,9	32,2	32,7
	Q_s^{daf} , ккал/кг	8447	8460	8387	8349
	S^d , %	0,53	0,52	0,54	0,53
7 (каменный)	W^t , %	0,8	0,5	0,5	0,5
	W^a , %	0,5	0,5	0,5	0,4
	A^d , %	6,9	7,3	7,6	7,3
	V^{daf} , %	23,5	23,8	23,3	23,6
	Q_s^{daf} , ккал/кг	8668	8345	8624	8576
	S^d , %	0,30	0,30	0,29	0,29
8 (каменный)	W^t , %	1,0	0,6	0,6	0,6
	W^a , %	0,6	0,5	0,5	0,5
	A^d , %	9,7	11,3	10,9	11,1
	V^{daf} , %	22,7	23,2	22,5	23,1
	Q_s^{daf} , ккал/кг	8581	8360	8531	8540
	S^d , %	0,29	0,27	0,26	0,25
9 (каменный)	W^t , %	0,9	0,5	0,5	0,5
	W^a , %	0,5	0,5	0,5	0,5
	A^d , %	12,3	12,9	13,3	13,3
	V^{daf} , %	21,9	22,4	22,5	22,3
	Q_s^{daf} , ккал/кг	8426	8143	8374	8358
	S^d , %	0,22	0,21	0,21	0,20

Таблица 11 – Показатели качества углей после циклического замораживания и размораживания (в сопоставлении с исходными углями) [4]

№ угля	Показатели	Исходный уголь	Число циклов обработки			
			ЦЗР 1	ЦЗР 2	ЦЗР 3	ЦЗР 4
1 (бурый)	W^t , %	29,5	25,5	24,0	25,2	26,0
	W^a , %	17,3	22,2	18,8	12,5	7,6
	A^d , %	7,2	7,1	7,1	7,4	7,3
	V^{daf} , %	47,9	48,3	47,7	47,0	47,0
	Q_s^{daf} , ккал/кг	6744	6681	6684	6709	6764
	Q^r_i , ккал/кг	4019	4269	4359	4283	4261
	S^d , %	0,36	0,36	0,34	0,38	0,36
6 (каменный)	W^t , %	0,6	0,7	0,8	0,8	0,9
	W^a , %	0,6	0,6	0,5	0,7	0,5
	A^d , %	10,6	11,5	10,5	10,6	10,9
	V^{daf} , %	25,4	25,3	25,4	25,3	25,3
	Q_s^{daf} , ккал/кг	8579	8512	8575	8605	8556
	Q^r_i , ккал/кг	7413	7345	7393	7420	7368
	S^d , %	0,30	0,30	0,36	0,32	0,32
10 (каменный)	W^t , %	1,0	0,8	1,0	1,2	1,1
	W^a , %	0,6	0,6	0,6	0,7	0,5
	A^d , %	9,0	8,9	9,0	9,0	8,9
	V^{daf} , %	21,8	21,8	21,9	21,9	21,8
	Q_s^{daf} , ккал/кг	8456	8484	8467	8483	8479
	Q^r_i , ккал/кг	7407	7448	7417	7415	7419
	S^d , %	0,24	0,25	0,25	0,25	0,25
11 (каменный)	W^t , %	1,1	1,5	1,7	1,9	2,1
	W^a , %	1,4	1,6	1,3	1,6	1,1
	A^d , %	11,7	11,7	11,5	12,3	12,2
	V^{daf} , %	6,6	6,3	6,1	6,3	6,1
	Q_s^{daf} , ккал/кг	8028	8042	8096	7965	7992
	Q^r_i , ккал/кг	6944	6926	6959	6830	6837
	S^d , %	1,5	1,6	1,6	1,6	1,6

Анализ результатов ЦЗР бурого угля показал существенное увеличение его низшей теплоты сгорания на рабочее состояние топлива (Q^r_i) после ЦЗР [4]. Такое повышение низшей теплоты сгорания бурого угля связано скорее всего с соответствующим снижением содержания общей влаги (рисунок 43).

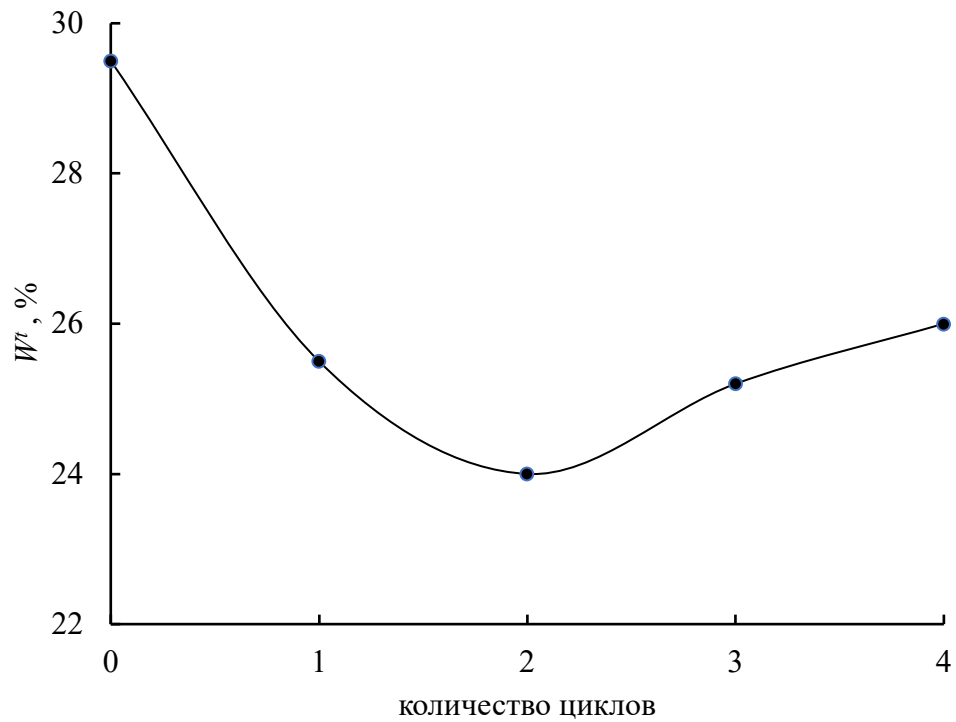


Рисунок 42 – Влияние циклических низкотемпературных воздействий на массовую долю общей влаги бурого угля

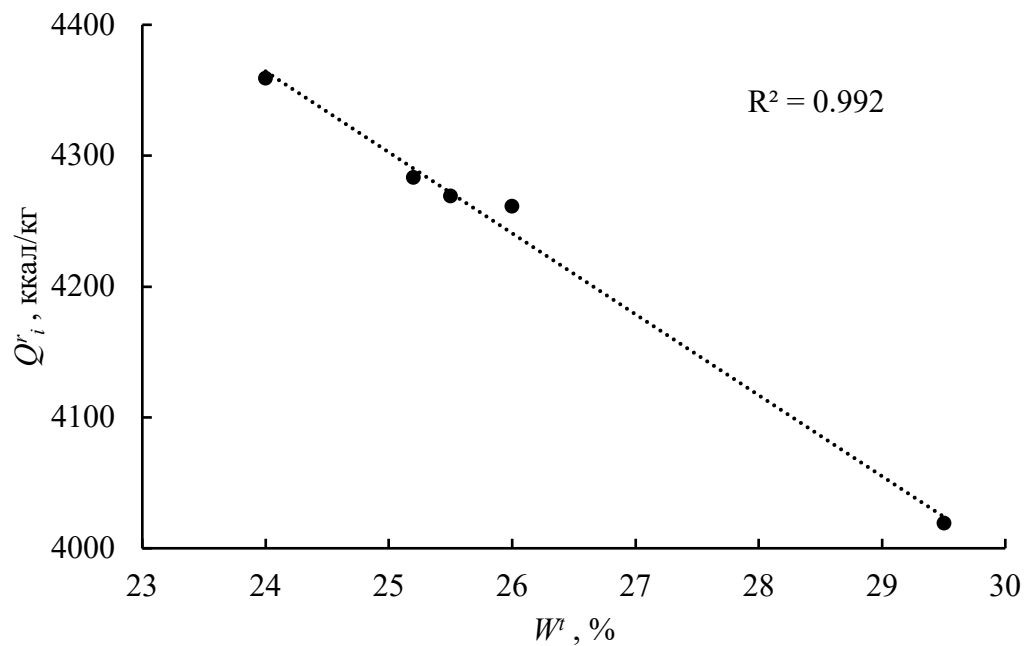


Рисунок 43 – Зависимость величины низшей теплоты сгорания бурого угля №1 (до и после ЦЗР) от содержания общей влаги

Таким образом однократное и циклическое низкотемпературное воздействие отрицательных температур не оказывает значительного влияния на основные качественные характеристики исследуемых углей, кроме уровня общей влажности. Наблюдается небольшое уменьшение высшей теплоты

сгорания сухого беззольного топлива после обработки каменных углей при температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, что может быть обусловлено их частичным окислением.

5.2 Влияние влаги в товарных углях на их смерзаемость, гранулометрический состав и содержание пыли при низкотемпературных воздействиях

Ранее было показано, что однократное и циклическое низкотемпературное воздействие отрицательных температур не оказывает значительного влияния на основные качественные характеристики исследуемых углей. Однако, помимо качественных характеристик, существуют показатели, определяющие поведение углей в процессе транспортировки, особенно в условиях северных регионов. Одной из ключевых проблем при транспортировке углей в осенне-зимний и весенне-зимний периоды является их смерзаемость. Как отмечалось ранее (см. главу 1.4), смерзаемость углей приводит не только к техническим сложностям при разгрузке, но и может оказывать влияние на их механические свойства. В рамках настоящей работы, выполненной совместно с АО «УК «Кузбассразрезуголь», была проведена оценка влияния влажности товарных углей на их смерзаемость, гранулометрический состав и пыление. Для достижения поставленных целей были использованы методики, описанные в разделах 2.2 и 2.4, включая замораживание-размораживание углей (ЗР), определение гранулометрического состава до и после ЗР, а также оценку содержания массовой доли взвешенной пыли в «пылевой» фракции. В качестве объектов использовали товарные угли предприятия разных марок и классов крупности:

- ТОМСШ (тощий, орех, мелочь, семечко, штыб – от 0 до 50 мм);
- КС (коксовый, слабоспекающиеся – от 0 до 100 мм);
- СССШ (семейка, штыб - от 0 до 13 мм).

Процедура замораживания-размораживания (ЗР) углей состояла в следующем: пробу угля массой 150 г (крупность менее 3 мм) после

искусственного увлажнения помещали в металлический сосуд цилиндрической формы (диаметр и высота цилиндра 50 мм). Уголь уплотняли, помещая на пробу угля гирию массой 500 г, и устанавливали в него термопару на глубину 20 мм. Сосуд вместе с углем помещали программируемую климатическую камеру тепла, холода и влаги «КТХВ-150». Рядом с сосудом помещали контрольную термопару. Температуру в камере снижали до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, затем выдерживали при этой температуре до момента, когда температура в камере и в угольной загрузке выравнивается. После этого поднимали температуру в камере до $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в течение 1 часа). Фиксировали температуру в камере и в угле каждые 3 минуты. После однократного ЗР металлический сосуд цилиндрической формы вытаскивали из камеры «КТХВ-150» и переворачивали. Далее через каждую минуту на поверхность замороженного угля ставили груз массой 500 г, до тех пор, пока монолит полностью не разрушился, т.е. полностью не размораживался, при этом фиксировали время разморозки угля и определяли массу примерзшего угля к стенкам металлического сосуда. После полной разморозки уголь кондиционировали в течение суток, затем определяли его ситовый состав и содержание в нем взвешенной пыли.

Результаты испытаний влияния содержания влаги в углях на их смерзаемость представлены в таблицах 12-14.

Увеличение содержания влаги вплоть до 10% не приводит к объемному смерзанию угля ТОМСШ. Только увеличение содержания влаги до 15% приводит к полному смерзанию угля (рис 44), полное размораживание которого при комнатной температуре под грузом происходит через 21 мин. При этом следует отметить, что при содержании влаги 10% происходит существенное прилипание смерзшегося угля к стенкам металлического сосуда.

Таблица 12 – Влияние содержания влаги в угле ТОМСШ на его смерзаемость

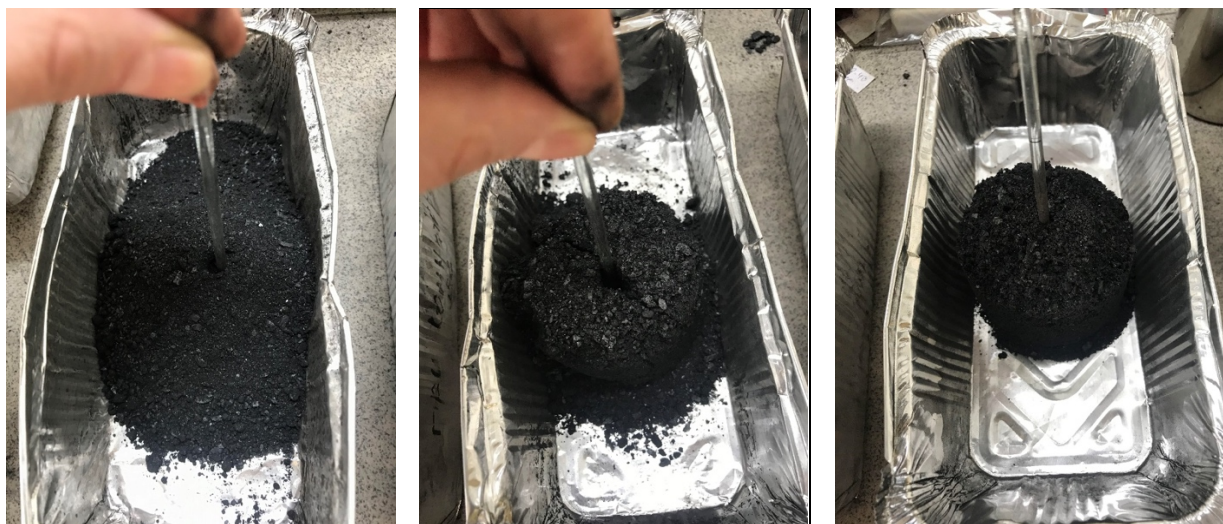
Уголь, содержание влаги	Время разморозки пробы (мин) под грузом			Количество угля примерзшего к стенкам цилиндра, %
	начало	завер- шение	примечание	
ТОМСШ-5%	1	1	уголь смерзается, на 1 минуте разморозился	0,1
ТОМСШ-10%	1	1	уголь смерзается, на 1 минуте разморозился	24,9
ТОМСШ-15%	16	21	уголь смерзается, размораживался постепенно	11,6

Таблица 13 – Влияние содержания влаги в угле КС на его смерзаемость

Уголь, содержание влаги	Время разморозки пробы (мин) под грузом			Количество угля примерзшего к стенкам цилиндра, %
	начало	завершение	примечание	
КС-5%	1	1	уголь смерзается, на 1 минуте разморозился	0,1
КС-10%	12	15	уголь смерзается, размораживался постепенно	0
КС-15%	12	25	уголь смерзается, размораживался постепенно	0,1

Таблица 14 – Влияние содержания влаги в угле СССШ на его смерзаемость

Уголь, содержание влаги	Время разморозки пробы (мин) под грузом			Количество угля примершего к стенкам цилиндра, %
	начало	завершение	примечание	
СССШ-5%	0	0	уголь не смерзается, сразу рассыпался	0
СССШ-10%	0	0	уголь не смерзается, сразу рассыпался	1,4
СССШ-15%	14	18	уголь смерзается, на 14 минуте появились трещины, однако разморозился уголь на 18 минуте.	6,7



5% общей влаги

10 % общей влаги

15% общей влаги

Рисунок 44 – Влияние содержания в угле ТОМСШ общей влаги на его смерзаемость [48]

Увеличение содержания влаги в угле КС приводит к повышению его смерзаемости: при 5% влажности не происходит объемного смерзания угля, а при 10 и 15% влаги уголь полностью смерзается, а время его полного оттаивания увеличивается с увеличением содержания в угле влаги. При этом отмечено, что при замораживании угля не происходит налипания частиц к стенкам сосуда.

Поведение угля СССШ существенно отличается от остальных углей: содержание 5 и 10% влаги не приводит к смерзанию угля и налипанию на стенки сосуда смерзшихся частиц. Только при 15% влажности уголь полностью смерзается, а его размораживание завершается через 18 минут. Отмечено незначительное налипание смерзшихся частиц на стенки сосуда.

Результаты испытаний влияния содержания влаги в углях на их гранулометрический состав после ЗР представлены на рисунках 45-47.

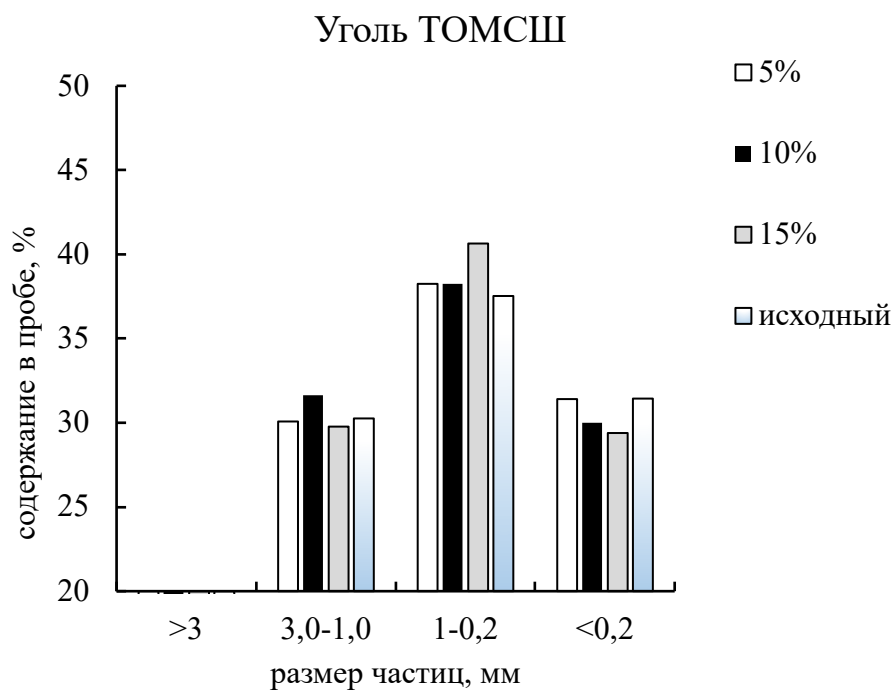


Рисунок 45 – Гранулометрический состав угля ТОМСШ разной влажности после замораживания

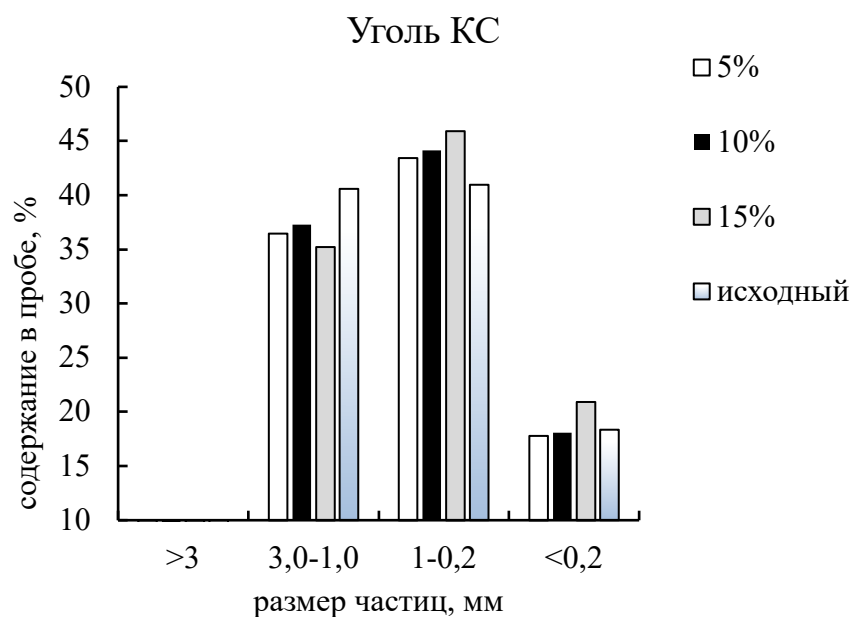


Рисунок 46 – Гранулометрический состав угля КС разной влажности после замораживания

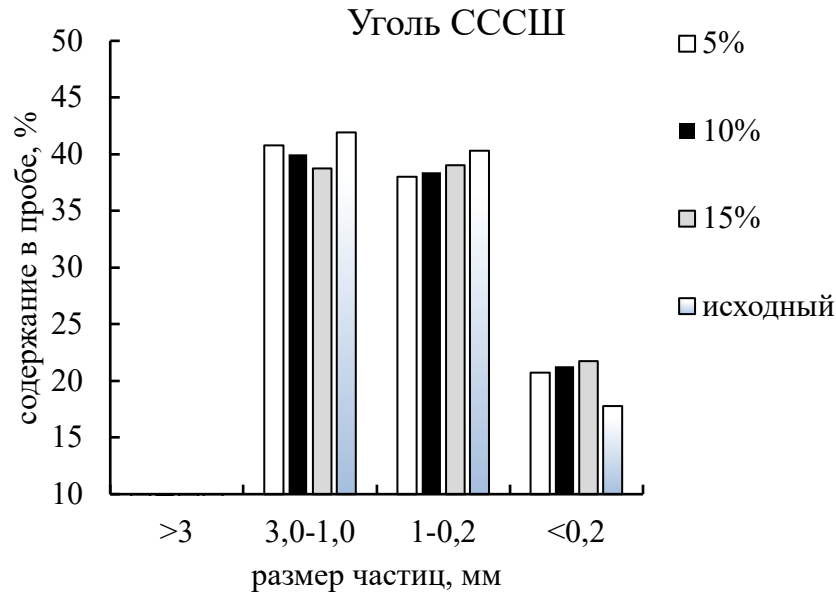


Рисунок 47 – Гранулометрический состав угля СССШ разной влажности после замораживания

Полученные результаты (рисунки 43-45) показывают, что смерзание углей ТОМСШ и СССШ с разным содержанием влаги не приводит к существенному разрушению структуры угля. Содержание в угле КС 15% влаги приводит к повышению в его составе мелких классов (<0,2 мм). Ранее было показано (глава 4), что это связано с реализацией модели 2б-2в, при котором происходит разрушение межпоровых пространств и, как следствие, увеличение «пылевой» фракции.

Результаты исследований содержания «пылевой фракции» (<0,2 мм, %) в пробах углей ТОМСШ, КС и СССШ, а также содержание массовой доли взвешенной пыли в «пылевой фракции» при различной влажности после замораживания-размораживания представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Содержание «пылевой фракции» (<0,2 мм, %) в пробах углей и содержание массовой доли взвешенной пыли в «пылевой фракции» с разной влажностью после замораживания-размораживания

Уголь	Содержание влаги, %	Содержание пылевой фракции (<0,2 мм - M_{200}) в пробе угля, %	Содержание массовой доли взвешенной пыли в «пылевой» фракции (в пробе угля <0,2 мм - $P_{t,200}$), %
ТОМСШ	Исходный	31,4	12.4
	5	31,38	12.4
	10	30,00	15.8
	15	29,4	17.3
КС	Исходный	18,35	17.1
	5	17,79	14.5
	10	18,06	16.3
	15	20,92	21.3
СССШ	Исходный	17,77	24.8
	5	20,74	20.3
	10	21,26	15.6
	15	21,70	20.9

Полученные данные показывают, что увеличение влажности углей ТОМСШ и КС приводит к значительному увеличению содержания массовой доли взвешенной пыли в «пылевой фракции» после однократного замораживания-размораживания. Максимальное значение содержания массовой доли взвешенной пыли зафиксировано при увлажнении до 15% (ТОМСШ — 17,3%, КС — 21,3%). Это указывает на разрушение угольного вещества и образование трещин в межпоровом пространстве, что характерно для модели 2б-3б. Для угля СССРШ наблюдается иная тенденция: содержание массовой доли взвешенной пыли в «пылевой фракции» сначала уменьшается с увеличением влажности (с 24,8% для исходного угля до 15,6% при увлажнении до 10%), однако при достижении 15% влажности этот показатель вновь возрастает до 20,9%. Это свидетельствует о большей структурной устойчивости углей СССРШ к низкотемпературным воздействиям, с частичным влиянием влаги на изменения. Результаты экспериментов также

показали, что полное смерзание углей всех типов происходит при содержании влаги 15% [48].

Полученные данные легли в основу разработки рекомендаций для предприятия по определению оптимальной влажности угольной продукции для снижения смерзаемости грузов. Результаты по оценке влияния влажности товарных на их смерзаемость, а также на гранулометрический состав и пыление, полученные в диссертационной работе, применяются АО «УК «Кузбассразрезуголь» при разработке мероприятий по реагентной обработке углей при их транспортировке в условиях низких температур и помогают обеспечить качество товарной продукции (Приложение А).

Выводы:

1. Однократное и циклическое замораживание-размораживание не оказывает значительного влияния на показатели качества исследованных углей, кроме общей влажности. Наблюдается незначительное снижение высшей теплоты сгорания после ОЗР, что может быть связано с частичным окислением углей.

2. Увеличение влажности углей до 10% не приводит к полному смерзанию, но вызывает частичное прилипание к поверхностям. При влажности 15% угли полностью смерзаются, а время их размораживания увеличивается.

3. Увеличение содержания влаги в углях приводит к более интенсивному разрушению угольного вещества при замораживании-размораживании. Это сопровождается увеличением доли пылевой фракции и взвешенной пыли.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации на основе выполненных автором теоретических и экспериментальных исследований решена актуальная научная задача по установлению закономерностей влияния отрицательных температур на структуру, свойства и качество углей для оценки их изменений при добыче, транспортировке и хранении в условиях Крайнего Севера и Арктической зоны.

Основные научные результаты, выводы и рекомендации, полученные лично автором:

1. Показано, что добыча, хранение и транспортировка углей в условиях Крайнего Севера и Арктической зоны имеют специфические особенности, связанные с длительным воздействием отрицательных температур, а также с существенными сезонными и суточными перепадами температур с переходами через ноль.

2. Разработана методология исследования влияния низких температур на угли, включающая разработку гипотетической модели трансформации структуры углей; выбор репрезентативной коллекции бурых и каменных углей в ряду метаморфизма, отличающихся петрографическим составом и генотипом по степени восстановленности витринита, приуроченных преимущественно к месторождениям Арктической зоны и северных регионов Российской Федерации; выбор наиболее информативных параметров, отражающих склонность углей к окислению и самовозгоранию, их физико-механические свойства на разных масштабных уровнях, показатели качества, а также методов их определения.

3. Разработана гипотетическая модель трансформации структуры углей при воздействии отрицательных температур, учитывающая процессы разрушения угольного вещества при изменении агрегатного состояния влаги при замораживании, а также локальное уплотнение структуры за счет схлопывания мезо- и микропор при последующем размораживании влаги.

4. Разработаны два режима замораживания-размораживания углей: однократный (ОЗР) и циклический (ЦЗР). ОЗР позволяет оценить влияние

низких температур на структуру и свойства углей, тогда как ЦЗР направлен на изучение последствий многократных циклов замораживания и оттаивания, характерных для условий добычи, хранения и транспортировки в северных регионах.

5. Установлено, что на микроуровне замораживание влаги в углях приводит к разрушению их структуры, что проявляется в увеличении содержания «пылевой» фракции в гранулометрическом составе углей, в разрушении поверхности угольных частиц по данным оптической и электронной микроскопии, снижении модуля упругости при наноиндентировании углей, в изменении механизма их разрушения при циклическом нагружении с увеличивающейся нагрузкой. Показано, что такое разрушение трещиновато-пористой структуры углей приводит к повышению их реакционной способности при низкотемпературном окислении.

6. Показано, что процессы разрушения угольного вещества при переходе влаги в кристаллическое состояние могут сопровождаться частичным уплотнением структуры углей при размораживании влаги и ее перераспределении. Это проявляется в отсутствии пропорциональной зависимости между температурой замораживания и реакционной способностью углей при низкотемпературном окислении, в расширении температурного интервала и уменьшении скорости горения углей, в образовании плотных пленок на поверхности угольных частиц и их постепенном отслаивании при увеличении циклов замораживания-размораживания, а также в снижении массовой доли взвешенной пыли в составе «пылевой» фракции углей.

7. Установлено, что на макроуровне замораживание-размораживание угольных кусков приводит к различным изменениям механической прочности. Для бурых углей после ОЗР наблюдается снижение механической прочности, сопровождающееся разрушением материала и образованием трещин. На примере каменных углей разных генотипов по степени восстановленности витринита показано, что при снижении температуры замораживания

механическая прочность углей I генотипа, характеризующегося высокой гетерогенностью и пористостью структуры витринита, возрастает, в то время как механическая прочность кускового угля III генотипа, представленного преимущественно однородной структурой витринита, последовательно снижается.

8. Угли Апсатского месторождения, отобранные из пластов, находящихся в зоне криогенного выветривания, отличаются повышенной устойчивостью к низкотемпературным воздействиям. Это проявляется в отсутствии значительных изменений: механической прочности кускового угля, модуля упругости при квазистационарном и циклическом нагружении с увеличивающейся нагрузкой, содержания пылевой фракции и доли в ней взвешенной пыли после однократных воздействий при разных температурах замораживания и циклических воздействиях.

9. Показано, что однократные и циклические низкотемпературные воздействия не оказывают значительного влияния на основные качественные показатели исследованных углей, за исключением изменения содержания общей влаги. Для некоторых каменных углей отмечено снижение высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние топлива после воздействий отрицательных температур, что может быть связано с частичным окислением углей. Увеличение низшей теплоты сгорания бурых углей после циклических воздействий связано с уменьшением содержания в них общей влаги.

10. Экспериментальные исследования товарных углей позволили выявить влияние содержания влаги в углях на их смерзаемость и изменение гранулометрического состава в части количества «пылевой» фракции и массовой доли в ней взвешенной пыли.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Логинов М.И., Гордеев И.В., Микерова В.Н., Старокожева Г.И. Состояние, проблемы развития и перспективы освоения угольной сырьевой базы // Минеральные ресурсы России. 2017. № 3. С. 52–61.
2. Никулин А.А. Проблемы национальной стратегии // Полезные ископаемые Арктической зоны России: потенциал и перспективы освоения. 2017. № 1. С. 163–187.
3. URL: <https://rp5.ru/> (дата обращения: 04.08.2024).
4. Эпштейн С.А., Никитина И.М., Агарков К.В., Нестерова В.Г., Минаев В.И. Влияние циклического замораживания-размораживания углей на показатели их качества // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2019. № 6. С. 5–18. DOI: 10.25018/0236-1493-2019-06-0-5-18.
5. Агарков С.А., Козьменко С.Ю., Матвишин Д.А. Экономическое освоение арктических месторождений угля: особенности морской транспортировки // Известия Санкт-Петербургского государственного экономического университета. 2018. № 5. С. 105–112.
6. Рязанова Н.Е., Соломатов А.С., Сазонов А.А., Никольский Н.В., Колодкин П.А., Кукушкин В.М., Куликов М.Е. Натурные гидрометеорологические исследования в экспедиционных условиях в Арктической зоне // Комплексная научно-образовательная экспедиция «Арктический плавучий университет-2016». 2016. С. 24–37.
7. Верхотуров А.Г., Размахнина И.Б. Причины деформирования бортов угольных разрезов Забайкалья // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2016. № 9. С. 211–221.
8. Шестернев Д.М. Физическое и химическое выветривание массивов горных пород в криолитозоне // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2017. № 3. С. 350–360.
9. Мельников А.Е., Павлов С.С., Колодезников И.И. Разрушение пород насыпи новой железнодорожной линии Томмот-Кердем Амуро-Якутской

магистралаи под воздействием криогенного выветривания // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 2. С. 691.

10. Федоров В.И., Гаврилов В.Л. Трансформация энергетического угля при поставках потребителям Арктической зоны Якутии // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России: Материалы XI Всероссийской научно-практической конференции, Якутск, 05–07 апреля 2021 года. Якутск: Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова, 2021. С. 504–506. DOI: 10.52994/9785751331399_2021_138.

11. Zhao X., Wang L., Yao B., Cha M., Wu Y. Cryogenic fracturing of synthetic coal specimens under true-triaxial loadings: An experimental study // Fuel. 2022. Vol. 324. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124530.

12. Yin G., Shang D., Li M., Huang J., Gong T., Song Z., Deng B., Liu C., Xie Z. Permeability evolution and mesoscopic cracking behaviors of liquid nitrogen cryogenic freeze fracturing in low permeable and heterogeneous coal // Powder Technology. 2018. Vol. 325. P. 234–246.

13. Li Z., Xu H., Zhang C. Liquid nitrogen gasification fracturing technology for shale gas development // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2016. Vol. 138. P. 253–256.

14. Fidalgo-Valverde G., Menéndez-Díaz A., Krzemień A., Riesgo-Fernández P., Marqués Sierra A.L. Environmental risk assessment in coal mining with methane degassing // MATEC Web Conf. 2024. Vol. 389.

15. Qin L., Zhai C., Liu S., Xu J. Factors controlling the mechanical properties degradation and permeability of coal subjected to liquid nitrogen freeze-thaw // Scientific Reports. Nature Publishing Group. 2017. Vol. 7, № 1. P. 3675. DOI: 10.1038/s41598-017-04019-7.

16. Cai C., Li G., Huang Z., Tian S., Shen Z., Fu X. Experiment of coal damage due to super-cooling with liquid nitrogen // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2015. Vol. 22. P. 42–48. DOI: 10.1016/j.jngse.2014.11.016.

17. Qin L., Zhai C., Liu S., Xu J., Yu G., Sun Y. Changes in the petrophysical properties of coal subjected to liquid nitrogen freeze-thaw – A nuclear magnetic

resonance investigation // *Fuel*. Elsevier. 2017. Vol. 194. P. 102–114. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.01.005.

18. Zhai C., Wu S., Liu S., Qin L., Xu J. Experimental study on coal pore structure deterioration under freeze–thaw cycles // *Environmental Earth Sciences*. Springer Berlin Heidelberg. 2017. Vol. 76, № 15. P. 507. DOI: 10.1007/s12665-017-6829-9.

19. Liu S.Q., Sang S.X., Liu H.H., Zhu Q.P. Growth characteristics and genetic types of pores and fractures in a high-rank coal reservoir of the southern Qinshui basin // *Ore Geology Reviews*. Elsevier. 2015. Vol. 64, № 1. P. 140–151. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2014.06.018.

20. Yu Y., Liang W., Hu Y., Meng Q. Study of micro-pores development in lean coal with temperature // *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*. Москва: Издательство МГУ. 2012. Vol. 51. P. 91–96. DOI: 10.1016/j.ijrmms.2012.01.010.

21. Коссович Е.Л., Шкуратник В.Л., Просина В.А., Агарков К.В. Различия в термической стойкости каменных углей одного месторождения // В сборнике: Проблемы и перспективы развития науки в России и мире. Сборник статей Международной научно-практической конференции. 2018. С. 54–58.

22. Wang J.G., Xuan Z.Q., Jin Q. et al. Mesoscopic structural damage and permeability evolution of Shale subjected to freeze–thaw treatment // *Scientific Reports*. 2022. Vol. 12. P. 2202. DOI: 10.1038/s41598-021-01863-7.

23. Zhang-qing X., Zhi-min S., Jun-guang W., Wei-ji S., Bing L., Zheng M. Pore structure evolution and damage creep model of shale subjected to freeze-thaw treatment // *Journal of Materials Research and Technology*. Vol. 19. P. 821–836.

24. Jia S., Yu Q., Yin H. et al. Analysis of damage evolution and study on mesoscopic damage constitutive model of granite under freeze–thaw cycling // *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*. 2024. Vol. 83. P. 236.

25. Qin L., Ma C., Li S., Lin H., Wang P., Long H., Yan D. Mechanical damage mechanism of frozen coal subjected to liquid nitrogen freezing // *Fuel*. 2022. Vol. 309. ISSN 0016-2361. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122124.
26. Gao F., Cai C., Yang Y. Experimental research on rock fracture failure characteristics under liquid nitrogen cooling conditions // *Results in Physics*. 2018. Vol. 9. P. 252–262. DOI: 10.1016/j.rinp.2018.02.061.
27. Курилко А.С., Попов В.И. Исследование прочности пород после воздействия циклов замораживания-оттаивания // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2004. № 9. С. 132–134.
28. Захаров Е.В., Курилко А.С. Влияние циклов замораживания-оттаивания на энергоемкость процессов дробления // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2008. № S2. С. 242–248.
29. Захаров Е.В. Удельные показатели разрушения скальных пород под влиянием криогенного выветривания // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. 2016. № S21. С. 90–100.
30. Ettinger J.L. Solubility of methane contained in coal deposits // *Arch. Min. Sci.* 1990. Vol. 33. P. 35. Van Krevelen D.W., Schuyer J. *Coal science, Aspects of Coal Constitution*. Amsterdam: Elsevier, 1957.
31. Pajdak A. Studies on the influence of moisture on the sorption and structural properties of hard coals // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2020. Vol. 103. Article 103193. DOI: 10.1016/j.ijggc.2020.103193.
32. Harpalani P.P., Prusty B.K., Dutta P. Methane/CO₂ sorption modeling for coalbed methane production and CO₂ sequestration // *Energy Fuels*. 2006. Vol. 20 (4). P. 1591–1599. Saghafi A. Potential for ECBM and CO₂ storage in mixed gas Australian coals // *International Journal of Coal Geology*. 2010. Vol. 82 (3–4). P. 240–251.
33. Zhang X., Cai Y., Zhou T., Cheng J., Zhao G., Zhang L., Kang J. Thermodynamic characteristics of methane adsorption on coals from China with selected metamorphism degrees: Considering the influence of temperature, moisture

content, and in situ modification // *Fuel*. 2023. Vol. 342. Article 127771. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.127771.

34. Skiba M., Mlynarczuk M. Identification of macerals of the inertinite group using neural classifiers, based on selected textural features // *Arch. Min. Sci.* 2018. Vol. 63 (4). P. 827–837.

35. Skoczylas N., Pajdak A., Kudasik M., Braga L. CH₄ and CO₂ sorption and diffusion carried out in various temperatures on hard coal samples of various degrees of coalification // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2020. Vol. 81. Article 103449.

36. Zhang J., Liu D., Cai Y., Pan Z., Yao Y., Wang Y. Geological and hydrological controls on the accumulation of coalbed methane within the No. 3 coal seam of the southern Qinshui Basin // *International Journal of Coal Geology*. 2017. Vol. 182. P. 94–111.

37. Wei J., Zhang L., Li B., Wen Z. Non-uniformity of coal damage caused by liquid nitrogen freeze-thaw // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2019. Vol. 69. Article 102946. DOI: 10.1016/j.jngse.2019.102946.

38. Qin L., Lin S., Lin H., Xue Z., Wang W., Zhang X., Li S. Distribution of unfrozen water and heat transfer mechanism during thawing of liquid nitrogen immersed coal // *Energy*. 2023. Vol. 263. Article 125905. DOI: 10.1016/j.energy.2022.125905.

39. Scibioh M.A., Viswanathan B. CO₂ — Capture and Storage. Carbon Dioxide to Chemicals and Fuels. Amsterdam: Elsevier, 2018. P. 61–130. DOI: 10.1016/B978-0-444-63996-7.00003-1.

40. Xu J., Zhai C., Liu S., Qin L., Wu S. Pore variation of three different metamorphic coals by multiple freezing-thawing cycles of liquid CO₂ injection for coalbed methane recovery // *Fuel*. 2017. Vol. 208. P. 41–51. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.07.006.

41. Wen H., Li Z., Deng J., Shu C.M., Laiwang B., Wang Q. Influence on coal pore structure during liquid CO₂-ECBM process for CO₂ utilization // *Journal of CO₂ Utilization*. 2017. Vol. 21. P. 543–552. DOI: 10.1016/j.jcou.2017.09.002.

42. Qu H., Liu J., Chen Z., Wang J., Pan Z., Connell L. Complex evolution of coal permeability during CO₂ injection under variable temperatures // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2012. Vol. 9. P. 281–293. DOI: 10.1016/j.ijggc.2012.04.003.

43. Qin L., Zhai C., Liu S., Xu J. Infrared thermal image and heat transfer characteristics of coal injected with liquid nitrogen under triaxial loading for coalbed methane recovery // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2018. Vol. 118. P. 1231–1242. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.11.051.

44. Qin L., Zhai C., Liu S., Xu J. Mechanical behavior and fracture spatial propagation of coal injected with liquid nitrogen under triaxial stress applied for coalbed methane recovery // *Engineering Geology*. 2018. Vol. 233. P. 1–10. DOI: 10.1016/j.enggeo.2017.11.019.

45. Feng T., Xie X.G. An experimental study of the effect of injecting water and freezing on mechanical properties of outburst-prone coal seam // *Procedia Earth and Planetary Science*. 2009. Vol. 1. P. 560–564. DOI: 10.1016/j.proeps.2009.09.089.

46. Лепнев М.И., Северинов Э.П. Грузы и мороз. Москва: Транспорт, 1988. 143 с.

47. Михайлов Н.М., Шарков А.Т. Физические свойства топлива и борьба с затруднениями на топливоподаче электростанций. Москва: Энергия, 1974. 264 с.

48. Агарков К.В., Эпштейн С.А. Оценка смерзаемости углей при низкотемпературных воздействиях // В сборнике: Наука и образование: актуальные исследования и разработки. Сборник статей III Всероссийской научно-практической конференции. Чита, 2020. С. 62–66.

49. Hower J.C., Finkelman R.B., Eble C.F., Arnold B.J. Understanding coal quality and the critical importance of comprehensive coal analyses // *International Journal of Coal Geology*. 2022. Vol. 263. Article 104120. DOI: 10.1016/j.coal.2022.104120.

50. Yang X., Li X., Zhang Y., Mei Y., Ding R. Insights into moisture content in coals of different ranks by low field nuclear resonance // *Energy Geoscience*. 2020. Vol. 1 (3–4). P. 93–99. DOI: 10.1016/j.engeos.2020.05.004.
51. Zhu H., Zhang Y., Qu B., Liao Q., Wang H., Gao R. Thermodynamic characteristics of methane adsorption about coking coal molecular with different sulfur components: Considering the influence of moisture contents // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2021. Vol. 94. Article 104053. DOI: 10.1016/j.jngse.2021.104053.
52. Gensterblum Y., Merkel A., Busch A., Krooss B.M., Day S., Sakurovs R., Weir S. High-pressure CH₄ and CO₂ sorption isotherms as a function of coal maturity and the influence of moisture // *International Journal of Coal Geology*. 2013. Vol. 118. P. 45–57.
53. Day S., Sakurovs R., Weir S. Supercritical gas sorption on moist coals // *International Journal of Coal Geology*. 2008. Vol. 74 (3–4). P. 203–214.
54. Wang B., Dlugogorski B.Z., Kennedy E.M. Coal oxidation at low temperatures: oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modelling // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2003. Vol. 29 (6). P. 487–513. DOI: 10.1016/S0360-1285(03)00042-X.
55. Xi Z., Xi K., Lu L., Li X. Investigation of the influence of moisture during coal self-heating // *Fuel*. 2022. Vol. 324 (Part A). Article 124581. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124581.
56. Van Krevelen D.W. *Coal Typology, Physics, Chemistry, Constitution* (3rd edition). Amsterdam: Elsevier, 1993.
57. Czapliński A. (red). *Węgiel Kamienny*. Kraków: AGH Publishing House, 1994. P. 84–87.
58. Kreiner K., Żyła M. Binary character of surface of coal // *Górnictwo i Geoinżynieria*. 2006. Vol. 30 (2). P. 19–34.
59. Li T., Wu C. The grain size effect on pores structure characteristics of high-rank coal before and after the methane adsorption // *Journal of Natural Gas Geoscience*. 2021. Vol. 6. P. 111–120.

60. Xi K. Study on the reactivity of oxygen-containing functional groups in coal with and without adsorbed water in low-temperature oxidation // *Fuel*. 2021. Vol. 304. Article 121020.

61. Yu J., Tahmasebi A., Han Y., Yin F., Li X. A review on water in low rank coals: The existence, interaction with coal structure and effects on coal utilization // *Fuel Processing Technology*. 2013. Vol. 106. P. 9–20.

62. Tkach S.M., Gavrillov V.L. Effect of georesource-consumer process flows on coal loss in energy supply of the Polar regions in Yakutia // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2017. Vol. 53. Article 012017. DOI: 10.1088/1755-1315/53/1/012017.

63. Секачев Д.Е., Рахутин М.Г. Проблемы восстановления сыпучести угольного топлива в осенне-весенний и зимний периоды в угольных терминалах // *Уголь*. 2019. № 11 (1124). С. 54–57.

64. Гушин А.А., Ермаков А.Ю., Мирошников А.М. Исследование смерзаемости угля при складировании и транспортировке // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. 2016. № 4. С. 140–154.

65. Учитель А.Д., Кормер М.В., Шмельцер Е.О. Методы предотвращения смерзания углей при их транспортировке // *Вестник Криворожского национального университета*. 2013. № 4 (33). С. 113–117.

66. Гушин А.А., Мирошников А.М., Ермаков А.Ю. Аналитический обзор реагентов для предотвращения смерзания угля // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. 2016. № 3. С. 256–268.

67. Кормер М.В., Шмельцер Е.О., Лялюк В.П., Ляхова И.А. Противодействие смерзанию углей обработкой смесями солей органического и неорганического происхождения // *Кокс и химия*. 2018. № 2. С. 15–21.

68. Prosekov A.Y., Mudrikova O.V., Babich O.O. Determination of cinnamic acid by capillary zone electrophoresis using ion-pair reagents // *Journal of Analytical Chemistry*. 2012. Vol. 67 (5). P. 474–477.

69. Федорова С.Е. Проблемы пожарной и экологической безопасности разработки угольных месторождений криолитозоны // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2009. № S12. С. 329–333.

70. Федорова С.Е. Прогноз и профилактика эндогенной пожароопасности угольных месторождений криолитозоны // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2009. № S13.

71. Deng J., Xiao Y., Li Q., Lu J., Wen H. Experimental studies of spontaneous combustion and anaerobic cooling of coal // Fuel. 2015. Vol. 157. P. 261–269. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.04.063.

72. Agarkov K.V., Epshtein S.A., Kossovich E.L., Dobryakova N.N. Freeze-thaw conditions effects on coals grain size composition and resistance to breakage // Mining Informational and Analytical Bulletin (Scientific and Technical Journal). 2021. № 7. P. 32–40.

73. Jia P., Nadimi S., Jia J. Quantitative micro mechanical and pore structural characterisation of coal before and after freezing // Fuel. 2022. Vol. 316. Article 123421. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123421.

74. 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. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_121_0_223.

75. Singh V., Saxena V.K., Raj R., Venugopal R. Artificial weathering of coal to enhance milling performance // Fuel. 2015. Vol. 142. P. 117–120. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.11.016.

76. Хохолов Ю.А., Гаврилов В.Л. Моделирование условий хранения мерзлого угля в заглубленных складах криолитозоны // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2022. № 1. С. 84–92. DOI: 10.15372/FTPRPI20220109.

77. Miroshnichenko D.V., Desna N.A., Kaftan Y.S. Oxidation of coal in industrial conditions: Modification of the plastic and viscous properties in oxidation // *Coke and Chemistry*. 2014. Vol. 57. P. 375–380.

78. Ingram G.R., Rimstidt J.D. Natural weathering of coal // *Fuel*. 1984. Vol. 63. P. 292–296.

79. Хоютанов Е.А., Гаврилов В.Л. Управление качеством добываемого угля при разработке сложноструктурных месторождений // *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. 2019. № 3. С. 62–71.

80. Агарков К.В., Эпштейн С.А., Соловьев Т.М., Дуров Н.М. Влияние низкотемпературного воздействия на характер термической деструкции углей // *Химическая промышленность сегодня*. 2023. № 5. С. 65–71.

81. Дудникова Ю.Н., Созинов С.А., Федорова Н.М., Исмагилов З.Р. Методика определения параметров пористой структуры ископаемых углей ряда метаморфизма // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. 2019. № 4 (134). С. 55–63.

82. IUPAC. Reporting physisorption data for gas/solid systems // *Pure and Applied Chemistry*. 1985. Vol. 57. P. 603.

83. Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Teller E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases // *Journal of the American Chemical Society*. 1940. Vol. 62. P. 1723–1732. DOI: 10.1021/ja01864a025.

84. Hu B., Cheng Y., Pan Z. Classification methods of pore structures in coal: A review and new insight // *Gas Science and Engineering*. 2023. Vol. 110. Article 204876. DOI: 10.1016/j.jgsce.2023.204876.

85. Epshtein S.A., Kossovich E.L., Prosina V.A., Dobryakova N.N. Features of sorption-induced strength degradation of coals originated from potentially prone to outburst and non-hazardous packs // *Gornyi Zhurnal*. 2018. № 12. P. 18–22.

86. Aipshtein S.A., Suprunenko O.I., Weshauptova Z. Effect of microporous structure of coals on their swelling in organic solvents // *Proceedings of the 11th International Conference on Coal Science (ICCS)*. 2001. San Francisco, CA.

87. Эпштейн С.А., Гаврилова Д.И., Коссович Е.Л., Адамцевич А.О. Использование тепловых методов для оценки склонности углей к окислению и самовозгоранию // Горный журнал. 2016. № 7. С. 100–104. DOI: 10.17580/gzh.2016.07.22.

88. Добрякова Н.Н., Минаев В.И., Нестерова В.Г., Эпштейн С.А. Новые подходы к классификации углей по их склонности к окислению // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2016. № S26. С. 3–12.

89. Добрякова Н.Н. Научно-методическое обоснование оценки склонности углей к окислению для управления их качеством при добыче и хранении: дис. канд. тех. наук: 25.00.16. Москва: НИТУ "МИСиС", 2016. 149 с.

90. 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. P. 145–156. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.02.084.

91. Epshtein S.A., Shkuratnik V.L., Kossovich E.L., Agarkov K.V., Nesterova V.G., Gavrilova D.I. Effects of cyclic freezing and thawing of coals at their behavior at low- and high-temperature oxidation // Fuel. 2020. Vol. 267. Article 117191. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117191.

92. Эпштейн С.А., Коссович Е.Л., Гаврилова Д.И., Агарков К.В. Влияние циклического замораживания-размораживания углей на их способность к окислению // Горный журнал. 2019. № 7. С. 71–76.

93. Коссович Е.Л., Добрякова Н.Н., Минин М.Г., Эпштейн С.А., Агарков К.В. Применение техники непрерывного нано- и микроиндентирования для определения механических свойств микрокомпонентов углей // Современные проблемы механики сплошной среды: труды XVIII Международной конференции. 2016. Т. 2. С. 30–33.

94. Kossovich E.L., Epshtein S.A., Golubeva M.D., Krasilova V.A. On using cyclic nanoindentation technique to assess coals propensity to fine dust formation //

Mining Informational and Analytical Bulletin. 2021. № 5. P. 112–121. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_5_0_112.

95. Kossovich E.L., Epshtein S.A., Shkuratnik V.L., Minin M.G. Perspectives and problems of modern depth-sensing indentation techniques application for diagnostics of coals mechanical properties // *Gornyi Zhurnal*. 2017. № 12. P. 25–30.

96. Коссович Е.Л. Теоретическое и экспериментальное обоснование критериальных показателей для прогноза пылеобразования при разрушении углей и их склонности к самовозгоранию: дис. д-ра тех. наук: 25.00.12. Москва: НИТУ "МИСиС", 2024.

97. Epshtein S.A., Kossovich E.L., Vishnevskaya E.P., Agarkov K.V., Koliukh A.V. Determination of total and fine airborne dust in coals // *Mining Informational and Analytical Bulletin*. 2020. № 6. P. 5–14.

98. Голынская Ф.А. Характеристика наиболее действенных факторов самовозгорания углей в пластах // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2011. № 2. С. 19–23.

99. Zhang W., Zeng Q. Characteristics of coal oxidation and spontaneous combustion in Baishihu Mine, Xinjiang, China // *Frontiers in Earth Science*. 2023. Vol. 11. Article 1208803. DOI: 10.3389/feart.2023.1208803.

100. Wang C., Du Y., Deng Y., Zhang Y., Deng J., Zhao X., Duan X. Study on Spontaneous Combustion Characteristics and Early Warning of Coal in a Deep Mine // *Fire*. 2023. Vol. 6 (10). Article 396. DOI: 10.3390/fire6100396.

101. Wang K., Liu X., Deng J., Zhang Y., Jiang S. Effects of pre-oxidation temperature on coal secondary spontaneous combustion // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019. P. 1–8. DOI: 10.1007/s10973-019-08138-3.

102. Wagner N.J. The characterization of weathered discard coals and their behaviour during combustion // *Fuel*. 2008. Vol. 87 (8–9). P. 1687–1697. DOI: 10.1016/j.fuel.2007.09.009.

103. Kus J., Misz-Kennan M. Coal weathering and laboratory (artificial) coal oxidation // *International Journal of Coal Geology*. 2017. Vol. 171. P. 12–36. DOI: 10.1016/j.coal.2016.11.016.

104. Vyalov V.I., Gamov M.I., Epshtein S.A. Petrographic and electron-microscopic studies of the oxidation and mineral impurities of coal // *Solid Fuel Chemistry*. 2013. Vol. 47 (2). P. 124–128. DOI: 10.3103/S0361521913020122.

105. Жуйков А.В., Матюшенко А.И., Кузнецов П.Н., Стебелева О.П., Самойло А.С. Термогравиметрический анализ горения каменных углей Республики Хакасия, основных опилок и их смесей // *Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии*. 2021. Т. 14 (6). С. 611–622. DOI: 10.17516/1999-494X-0338.

106. Kaminskii V.A., Epshtein S.A., Shirochin D.L., Timashev S.F. The determination of kinetic parameters for the decomposition of complex substances from thermogravimetry data // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2011. Vol. 85. P. 561–567. DOI: 10.1134/S0036024411030137.

107. Yi B., Zhang L., Huang F., Xia Z., Mao Z., Ding J., Zheng C. Investigating the combustion characteristic temperature of 28 kinds of Chinese coal in oxy-fuel conditions // *Energy Conversion and Management*. 2015. Vol. 103. P. 439–447. DOI: 10.1016/j.enconman.2015.06.053.

108. Li Q., Zhao C., Chen X., Wu W., Li Y. Comparison of pulverized coal combustion in air and in O₂/CO₂ mixtures by thermo-gravimetric analysis // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009. Vol. 85. P. 521–528. DOI: 10.1016/j.jaap.2008.10.018.

109. Epshtein S.A. The material composition and reactivity of vitrinites of hard coals of various degrees of reduction // *Solid Fuel Chemistry*. 2005. Vol. 39 (1). P. 19–31.

110. Baumgart F. Stiffness — an unknown world of mechanical science? // *Injury*. 2000. Vol. 31. P. S-B14–S-B23. DOI: 10.1016/S0020-1383(00)80040-6.

111. Epshtein S.A., Kossovich E.L., Minin M.G., Dobryakova N.N., Gavrilova D.I. Prognosis of fine airborne coal dust formation at mechanical effects. Part 1. Effects of structure of different rank coals at their mechanical behavior at cyclic loading // *Mining Informational and Analytical Bulletin*. 2023. № 4. С. 107–124. DOI: 10.25018/0236_1493_2023_4_0_107.

112. Агарков К.В., Эпштейн С.А., Коссович Е.Л., Добрякова Н.Н. Исследование низкотемпературных воздействий на механические свойства углей на микроуровне и склонность к образованию аэрозольной пыли // Горный журнал. 2022. № 4. С. 107–124

113. Kossovich E., Epshtein S.A., Krasilova V., Hao J., Minin M. Effects of coals microscale structural features on their mechanical properties, propensity to crushing and fine dust formation // International Journal of Coal Science & Technology. 2023. Vol. 10 (1). P. 20. DOI: 10.1007/s40789-023-00578-5.

114. Агарков К.В., Эпштейн С.А., Соловьев Т.М., Козырев М.М. Гипотетическая модель трансформации пористой структуры углей при воздействии отрицательных температур // В сборнике: Eurastrencold-2023. Труды XI Евразийского симпозиума.

115. Агарков К.В., Каминский В.А., Фоменко Н.А., Просина В.А. Изменение показателей, характеризующих качество углей, в условиях, приближенных к климату Арктики и Крайнего Севера // В сборнике: Материалы конференций ГНИИ «Нацразвитие». 2019. С. 346–347.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Документ о практическом использовании результатов диссертационного исследования

 **КУЗБАССРАЗРЕЗУГОЛЬ**

Акционерное общество
«Угольная компания «Кузбассразрезуголь»
(АО «УК «Кузбассразрезуголь»)

Пионерский бульвар, 4а, г. Кемерово, Кемеровская область — Кузбасс, 650054

тел. (3842) 44-03-00 | факс (3842) 44-06-58 | e-mail office@kru.ru
ОКПО 14788090 | ОГРН 1034205040935 | ИНН/КПП 4205049090/420501001

Председателю экспертного совета
НИТУ МИСИС
по 2.6.12 – «Химическая
технология топлива
и высокоэнергетических веществ»
Эшштейн С.А.

СПРАВКА

АО «УК «Кузбассразрезуголь» одна из старейших в России компаний по открытой добыче каменного угля. Компания обеспечивает полный производственный цикл и применяет наилучшие доступные технологии на всех этапах — от геолого-разведочных работ и добычи угля до обогащения и отгрузки готовой продукции потребителям.

Одной из актуальных производственных задач компании является предотвращение смерзания углей и их пыления при транспортировке и перегрузках продукции. Результаты по оценке влияния влажности товарных углей на их смерзаемость, а также на гранулометрический состав и пыление, полученные в диссертационной работе К.В. Агаркова «Трансформация структуры и свойств углей при воздействии отрицательных температур», применяются АО «УК «Кузбассразрезуголь» при разработке мероприятий по реагентной обработке углей при их транспортировке в условиях низких температур и помогают обеспечить качество товарной продукции.

Заместитель коммерческого
директора по поставкам



А.С. Пронькин