

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Агарков Кирилл Владимирович

**ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ УГЛЕЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ
ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР**

Специальность - 2.6.12 Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

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

Москва, 2025

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 рекомендации 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 наноидентирования. 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.

Содержание работы

В **первой главе** диссертации рассмотрены современные представления о влиянии отрицательных температур на структуру и свойства углей. Анализ этих данных показал, что воздействие отрицательных температур приводит к значительным изменениям пористой структуры и механических свойств углей. В многочисленных зарубежных и отечественных исследованиях (Qin L., Zhai C., Liu S., Xu J.; Cai C., Li G., Huang Z., Tian S., Shen Z., Fu X.; Yu Y., Liang W., Hu Y., Meng Q., Федоров В. И., Хохолов Ю. А., Ткач С. М., Захаров Е. В., Курилко А. С.) установлено, что замораживание и последующее размораживание углей приводит к снижению их прочности, увеличению пористости и трещиноватости. На основании таких данных исследователи оценивали возможность использования низкотемпературных воздействий для повышения газоносности углей, степени извлечения метана и способности углей к удерживанию углекислого газа. Также отмечено, что не только температура замораживания, но и содержание влаги в углях оказывает значительное влияние на изменение их структуры и свойств (Wei J, Zhang L, Li B, Wen Z.; Qin L, Zhai C, Liu S, Xu J.; Feng T, Xie X). Установлено, что процессы замораживания-размораживания приводят к трансформации структуры угольного вещества, а содержание и форма нахождения влаги оказывают ключевое влияние на эти изменения. Это подтверждается данными о перераспределении влаги в микро-, мезо- и макропорах в процессах размораживания-оттаивания, что может приводить к «схлопыванию» пор и уплотнению угольного вещества. Отмечено, что существующие исследования не охватывают вопросы, связанные с изменением механических свойств углей, их качества и склонности к окислению и самовозгоранию после воздействия отрицательных температур.

Во второй главе диссертации представлена методология исследований, 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 при воздействиях отрицательных температур

На основании проведенного анализа литературных данных разработана гипотетическая модель структуры угля и варианты ее трансформации при воздействии отрицательных температур. Гипотетическая модель структуры угля представлена на рисунке 1. В органической составляющей угля представлены поры разного размера: микропоры (<2 нм); мезопоры (2–50 нм) и макропоры (>50 нм). 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.

Рисунок 1 иллюстрирует возможные сценарии трансформации структуры угля в процессе замораживания и последующего размораживания:

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.

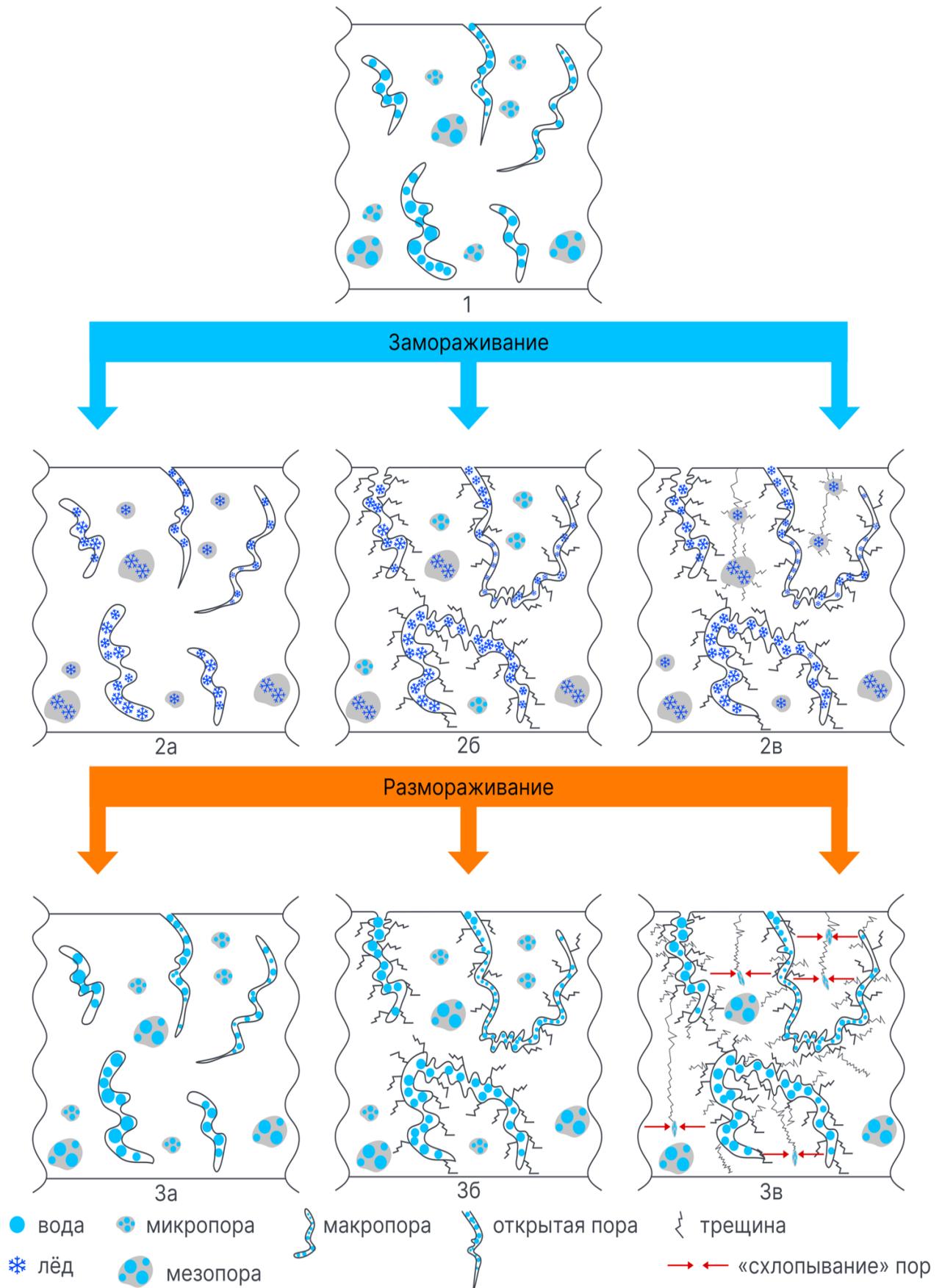


Рисунок 1 – Гипотетическая модель трансформации пористой структуры углей при воздействиях отрицательных температур

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.

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.

2 - Выбор коллекции углей

Для исследования была собрана коллекция углей, включающая бурые и каменные угли из различных бассейнов и месторождений России. Выбранные для исследования угли (таблица 1) характеризуются разной стадией метаморфизма – произвольный показатель отражения ($R_{o,r}$) 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%. 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%. В коллекцию вошли угли, добываемые как открытым, так и подземным способом: бурые угли Кангаласского месторождения (Арктическая зона, открытая добыча) и Канско-Ачинского бассейна (Красноярский край, открытая добыча), каменные угли Апсатского месторождения (Арктическая зона, открытая добыча) и Печорского бассейна (Арктическая зона, подземная добыча), а также каменный уголь Восточного Донбасса (подземная добыча). Особое внимание было уделено углям Апсатского месторождения, залегающим в зоне криогенного выветривания.

В коллекции углей представлены 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 (Красиловой В.А., Эпштейн С.А., Коссович Е.Л.), что эти угли имеют близкие петрографический состав и произвольный показатель отражения витринита и относятся, соответственно, к I и III генотипу по степени восстановленности витринита. Ранее в работах Эпштейн С.А. было показано, что структура углей I генотипа представлена отдельными фрагментами практически неразложившейся клеточной структуры растительной ткани. Эти угли характеризуются высокой гетерогенностью и наличием значительного количества пор и пустот, а также четкими границами между отдельными фрагментами. Витриниты углей III и IV генотипа представлены однородным бесструктурным веществом и характеризуются более высоким содержанием кислорода и развитой микропористостью по сравнению с изометаморфными углями I генотипа.

Таблица 1 – 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

Для того, чтобы оценить изменение свойств на разных масштабных уровнях использовали образцы углей разной крупности: куски размером 25–50 мм и пробы крупностью менее 3 мм;

3- Разработка режимов низкотемпературного воздействия

Исследование влияния низких температур на уголь проводили с использованием различных температурных режимов: однократное замораживание-размораживание (ОЗР) при температурах $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, имитирующее реальные условия добычи, хранения и транспортировки углей в северных регионах; циклические воздействия (ЦЗР) при температуре $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ и количестве циклов от 1 до 4-х, имитирующие процессы суточных и сезонных перепадов температур с переходами через «0». При реализации циклических и однократных воздействий использовали одинаковую скорость замораживания-размораживания ($1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$), для того чтобы исключить влияние скорости изменения температуры на соответствующие превращения углей. ОЗР даёт возможность определить, как низкие температуры влияют на структуру и свойства угля, тогда как ЦЗР ориентирован на исследование последствий многократных циклов замораживания и оттаивания, которые типичны для условий добычи, хранения и транспортировки в северных регионах.

4 - Выбор наиболее информативных параметров, отражающих склонность углей к окислению и самовозгоранию, физико-механические свойства углей на разных масштабных уровнях и показатели качества углей, а также соответствующих методов их измерений.

Для оценки склонности углей к низкотемпературному окислению и самовозгоранию использовали метод изотермической калориметрии на базе микрокалориметра TMAir. Измерения проводили при температуре $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. По результатам измерений определяли показатели: W_{max} (мВт/г) – максимальная скорость тепловыделения углей и Q (Дж/г) – суммарное тепловыделение за все время эксперимента. Ранее в работах Гавриловой Д.И., Добряковой Н.Н. и Эпштейн С.А. было показано, что выбранные показатели отражают склонность углей к окислению и самовозгоранию.

Для исследования поведения углей при пиролизе (в инертной среде) и горении (в среде воздуха), использовали метод термогравиметрического анализа. Эксперименты проводили на установке NetzschSTA 449C Jupiter. Эксперимент заключался в нагревании угля от 30 до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ с одновременной продувкой воздухом или аргоном со скоростью $25\text{ мл}/\text{мин}$. Полученные данные (ТГ- кривые изменения массы образца, а также ДТГ – дифференциальные кривые изменения массы) обрабатывали с помощью специализированного программного комплекса Proteus (Netzsch).

Морфологию угольных частиц исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на полевом эмиссионном микроскопе JSM-6700F (Jeol). Поверхность частиц также изучали методом оптической микроскопии в отраженном свете с использованием микроскопа Olympus VX51 и комплекса Lucia Vitritone для петрографического анализа.

Механическую прочность углей определяли аналогично ГОСТ 33620-2015 в цилиндрическом барабане с электроприводом, используя уголь крупностью 25–50 мм. Образцы помещали в барабан, вращали его 10 минут со скоростью 52 об/мин, затем извлекали уголь и проводили ситовый анализ (размеры ячеек сит: 10; 5,6; 2,8; 1; 0,5; 0,2 мм). Прочность угля ($\sigma, \%$) рассчитывали по ГОСТ 33620-2015 по выходу классов крупнее 2,8 мм.

Микромеханические свойства углей изучали на нанотрибоинденторе TI750 UBI с использованием пирамиды Берковича. Использовали два режима нагружения: квазистатическое нагружение и циклическое с увеличивающейся нагрузкой. Квазистатическое наноиндентирование проводилось на двух удаленных участках, с выполнением не менее 36 измерений на каждом (всего 72 измерения) для обеспечения статистической достоверности. Максимальная нагрузка составила 4 мН, а глубина внедрения варьировалась в пределах 550–650 нм. Циклическое наноиндентирование

проводилось на двух удаленных участках с качественной поверхностью, выполнялось не менее 4 экспериментов на каждом участке (всего 8 на образце). Нагрузку увеличивали от цикла к циклу (12 циклов, 0,01–12 мН) в одной точке. Глубина внедрения на 12-м цикле не превышала 1,4 мкм. В результате измерений получали модуль упругости E для квазистатического нагружения и E_{10} (после 10-го цикла) для циклического с увеличивающейся нагрузкой.

Гранулометрический состав углей, в том числе содержание «пылевой» фракции (с размерами частиц менее 200 мкм, M_{200} , %), определяли методом ситового анализа по ГОСТ 2093. Содержание взвешенной пыли определяли на специализированной установке, состоящей из барабана и аспирационной системы. Методика 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), который после барабана попадает в систему последовательно расположенных фильтров АФА-ВП-2-20 и ФТ-100-G2. 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.

Базовые характеристики, определяющие качество углей, определяли стандартными методами.

Принципиальная схема исследований приведена на рисунке 2.

Третья глава посвящена изучению влияния воздействия отрицательных температур на склонность углей к окислению и самовозгоранию.

Результаты исследования низкотемпературного окисления углей методом изотермической калориметрии приведены в таблице 2 и на рисунке 3.

Данные таблицы 2 и рисунка 3 показывают, что показатель W_{max} , характеризующий максимальную скорость тепловыделения при окислении углей при 40 °С, снижается с увеличением произвольного показателя отражения витринита $R_{o,r}$, что хорошо согласуется с данными о снижении склонности углей к окислению и самовозгоранию в ряду метаморфизма углей. Такая же тенденция сохраняется для углей, подвергнутых ОЗР при разных температурах, однако соответствующие графики смещены в область более высоких значений W_{max} .

Каменные угли более чувствительны к ОЗР в части изменения показателей максимальной скорости тепловыделения и суммарного тепловыделения по сравнению с бурым углем. Максимальная скорость тепловыделения после ОЗР у каменных углей увеличивается в 3,6-8,0 раз, а у бурого угля – в 1,1-1,25 раза.

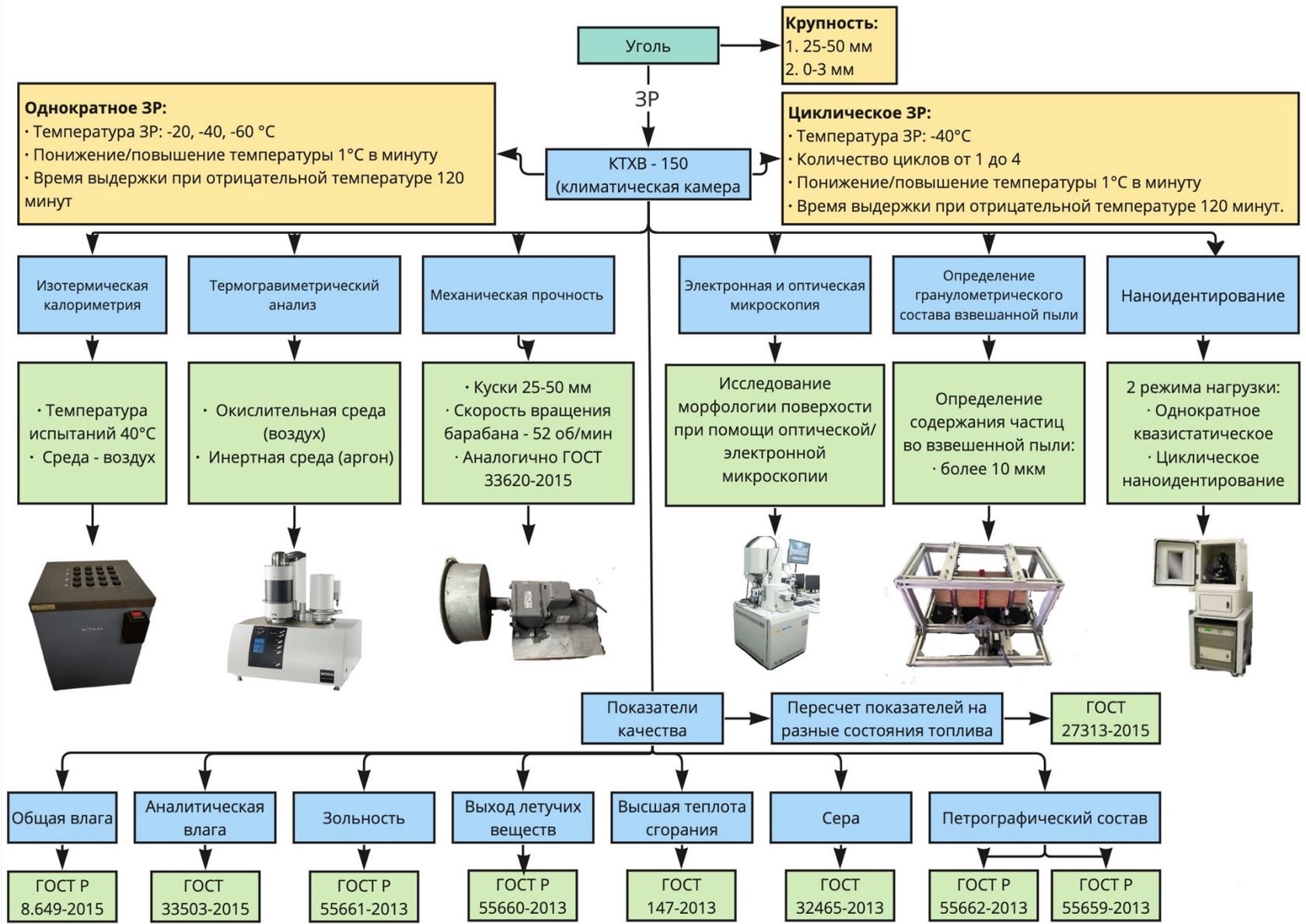


Рисунок 2 – Принципиальная схема исследования влияния отрицательных температур на структуру и свойства углей

Таблица 2 – Параметры низкотемпературного окисления углей

Уголь	Температура обработки, °С	W_{max} , мВт/г	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

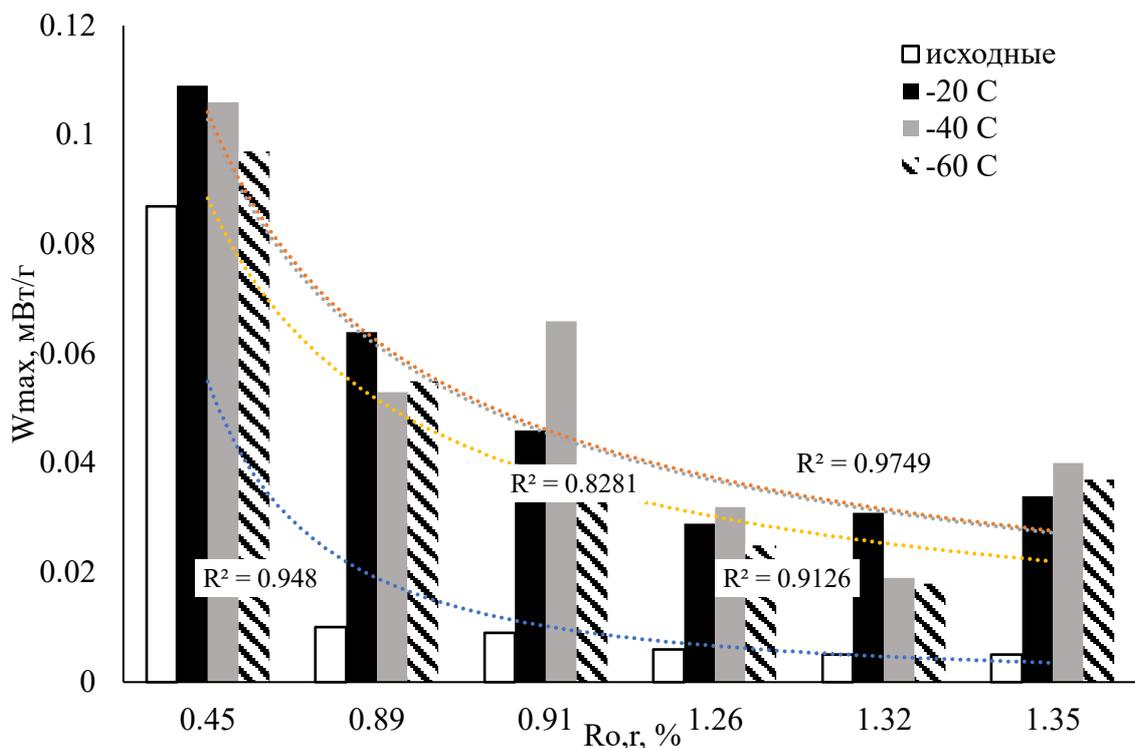


Рисунок 3 – Изменение величины максимальной скорости тепловыделения углей (W_{max}) в ряду метаморфизма углей до и после ОЗР (однократное замораживание-размораживания)

Показано, что при последовательном снижении температуры воздействия от -20 до -60 °С не происходит пропорциональное изменение W_{max} . Максимальное увеличение W_{max} происходит после обработки углей при -20 °С, затем, при снижении температуры до -40 и -60 °С, W_{max} либо не изменяется, либо незначительно снижается, оставаясь при этом численно выше, чем для исходных углей. Отсутствие пропорциональной зависимости между температурой замораживания углей и изменением показателей, отражающих их склонность к окислению, позволяет полагать, что разрушение структуры углей в результате кристаллизации воды может сопровождаться частичным уплотнением вещества при оттаивании и удалении влаги.

Увеличение числа ЦЗР бурого угля (таблица 3) не приводит к существенным изменениям суммарного тепловыделения и максимальной скорости тепловыделения по сравнению с первым циклом обработки (ЦЗР 1). Для каменных углей разного метаморфизма (№№ 6, 10 и 11) существенное увеличение максимальной скорости тепловыделения происходит только после 4-го цикла ЦЗР (таблица 3).

Таблица 3 – Параметры низкотемпературного окисления углей после циклического замораживания и размораживания

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

Для объяснения полученных данных были проведены исследования морфологии поверхности углей методами оптической и электронной микроскопии.

На рисунке 4 представлены микрофотографии каменного угля Апсатского месторождения (№6) после ЦЗР 1 и ЦЗР 4. На краях зерен угля после ЦЗР 1 образуется светлая плотная пленка, которая является характерной для окисленных углей. После 4-кратного воздействия (ЦЗР 4) пленка начинает отслаиваться, а в некоторых случаях такое отслоение сопровождается характерным образованием трещин и снижением рельефа. Такие же результаты были получены и для других каменных углей. Исследования образцов бурого угля показали, что на уровне оптической микроскопии образование пленок после воздействия ЦЗР не наблюдается.

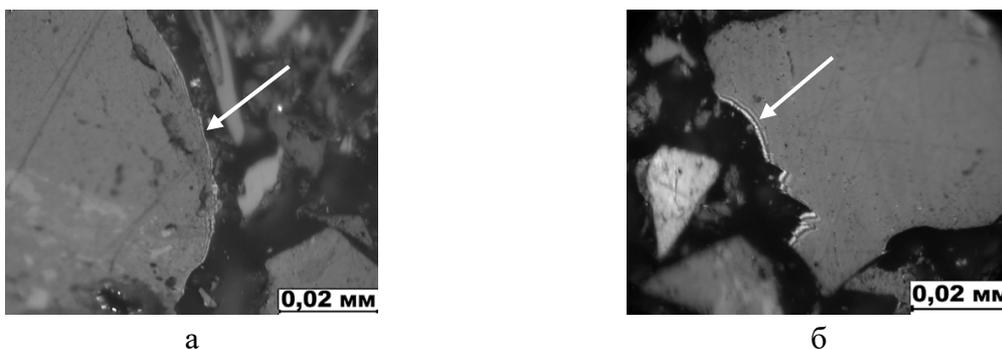


Рисунок 4 – Поверхность аншлиф-брикетов угля №6:
а) после ЦЗР 1, б) после ЦЗР 4

Изображения поверхности углей, полученные методом электронной микроскопии, показаны на рисунках 5 и 6.

Да данным электронной микроскопии (рис. 6) поверхность исходного бурого №1 и каменного угля №6 характеризуется достаточно гладким рельефом и наличием на ней мелких угольных частиц. Для всех исследованных углей обнаружены общие закономерности - изменения поверхности после разных циклов воздействий. Так, однократное воздействие приводит к увеличению шероховатости поверхности, а в случае бурого угля и к эффекту «зарастания» крупных и мелких трещин. Микрофотографии 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 углей к окислению и самовозгоранию.

Результаты термогравиметрического анализа позволили установить, что температура начала и максимума интенсивного разложения при высокотемпературном окислении и пиролизе определяется стадией метаморфизма углей: с увеличением показателя отражения витринита происходит повышение температуры начала и максимума интенсивной деструкции (рис. 7, 8). Однократные воздействия при разных отрицательных температурах качественно не нарушают указанные зависимости, что дает основание полагать, что ОЗР не приводит к изменению базовой структуры углей.

Результаты исследования термической деструкции углей в инертной и окислительной среде (кривые потери массы – ТГ и скорости потери массы – ДТГ) приведены на рисунках 9-12.

Анализ термогравиметрических кривых до и после ОЗР при разных температурах позволил ранжировать исследованные угли на 3 группы. Первая группа характеризуется тем, что однократное замораживание-размораживание не приводит к изменениям в поведении угля при пиролизе и высокотемпературном окислении (уголь Апсатского месторождения №7). Во второй группе (угли Печорского бассейна №4 – I генотипа, Апсатского месторождения №8 и бурый уголь Кангаласского месторождения №2) окислительная деструкция сопровождается расширением интервала интенсивной деструкции с одновременным снижением её максимальной скорости, что может указывать на уплотнение угольного вещества в результате частичного схлопывания пор. Третья группа (угли Печорского бассейна №5 - III генотипа и Апсатского месторождения №9) демонстрирует увеличение максимальной скорости разложения в инертной среде, при этом после ОЗР изменения поведения углей при высокотемпературном окислении минимальны. Увеличение скорости разложения в интервале интенсивной деструкции в инертной среде может быть связано с частичной механодеструкцией угольного вещества во время замораживания.

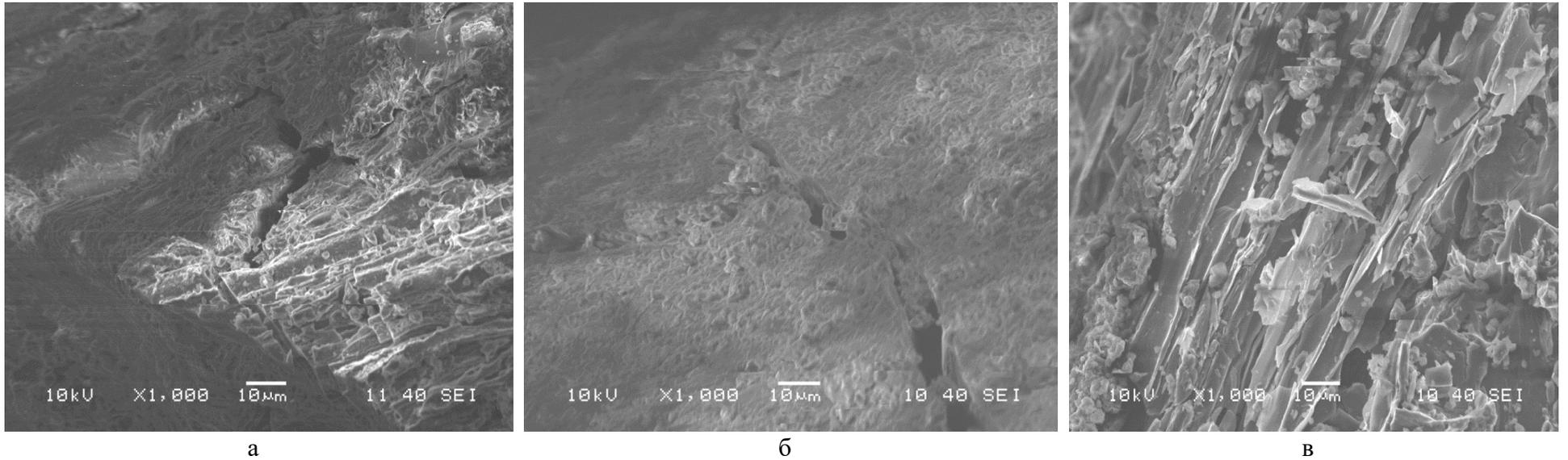


Рисунок 5 – SEM изображения бурого угля №1 а) исходный; б) после 1 ЦЗР; в) после 4 ЦЗР

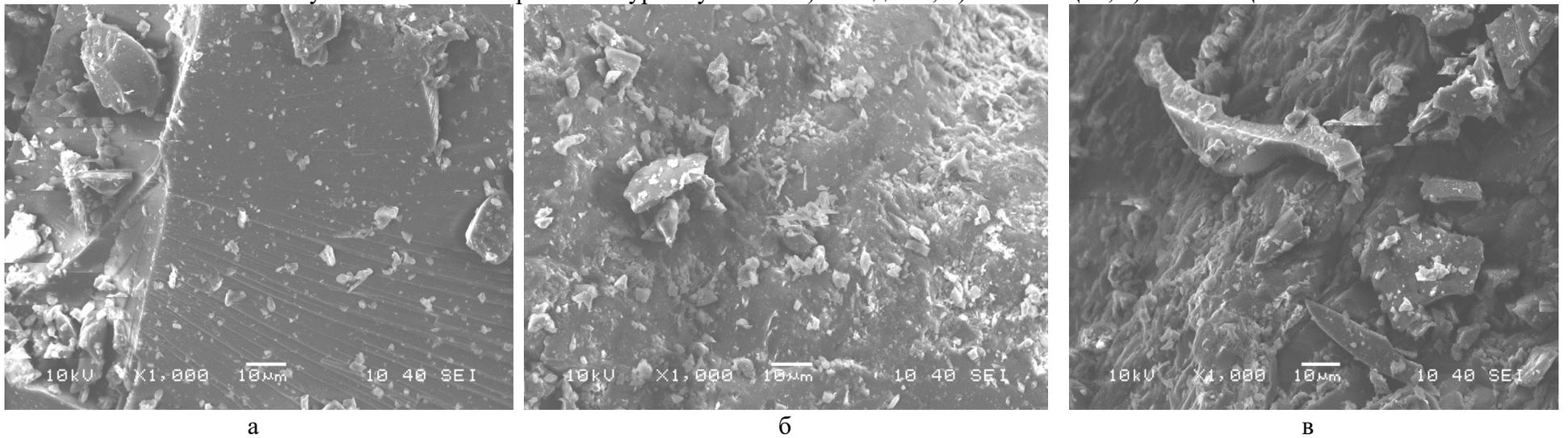
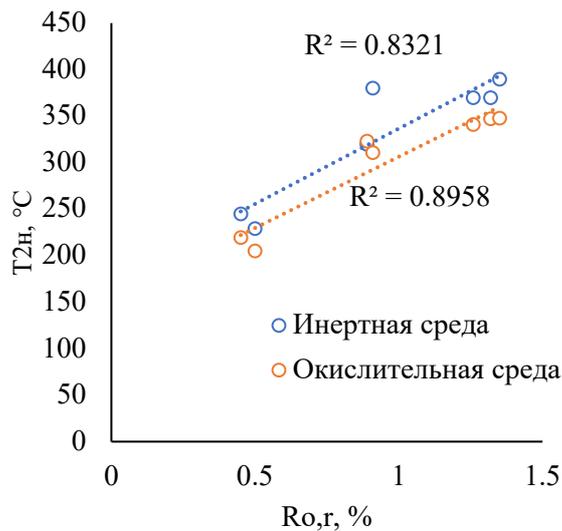
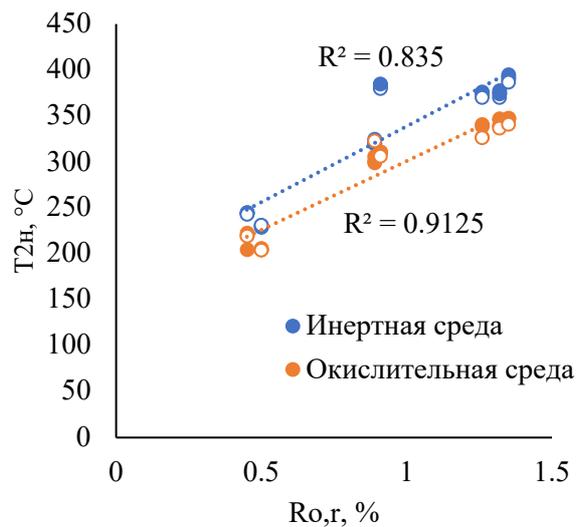


Рисунок 6 – SEM изображения каменного угля №6 а) исходный; б) после 1 ЦЗР; в) после 4 ЦЗР

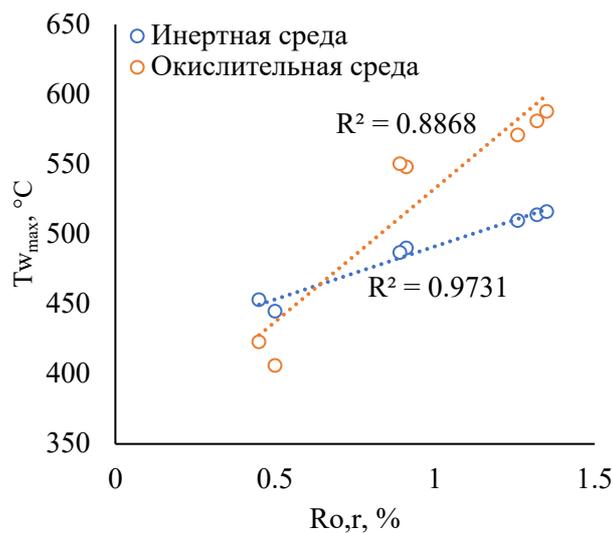


а)

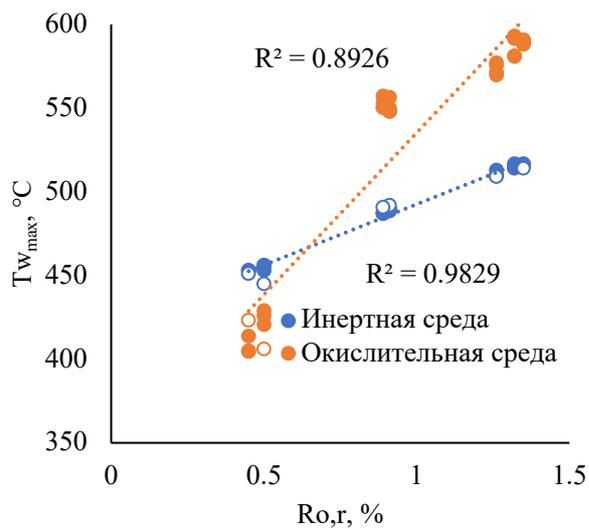


б)

Рисунок 7 – Зависимость температуры начала интенсивной деструкции углей в инертной и окислительной среде от произвольного показателя отражения витринита: а) исходные угли; б) угли до и после ЗР



а)



б)

Рисунок 8 – Зависимость температуры максимальной скорости интенсивной деструкции углей в инертной и окислительной среде от произвольного показателя отражения витринита: а) исходные угли; б) угли до и после заморозки

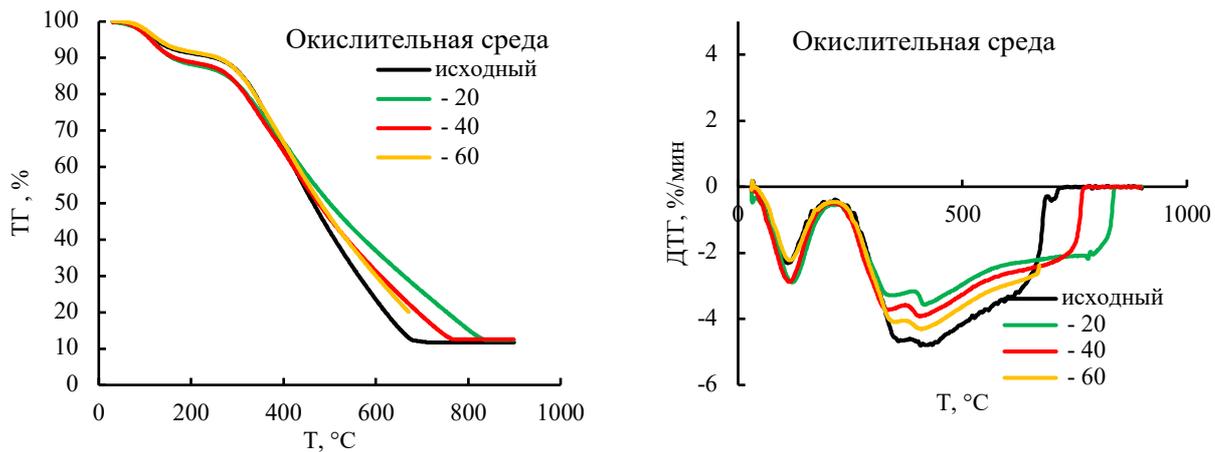
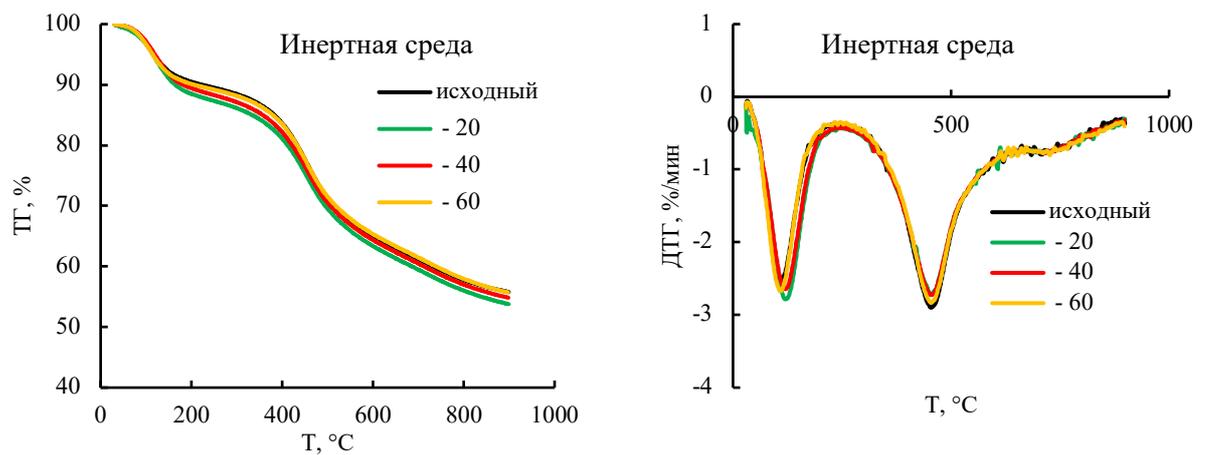


Рисунок 9 – Термограммы бурого угля №2 в окислительной и инертной среде

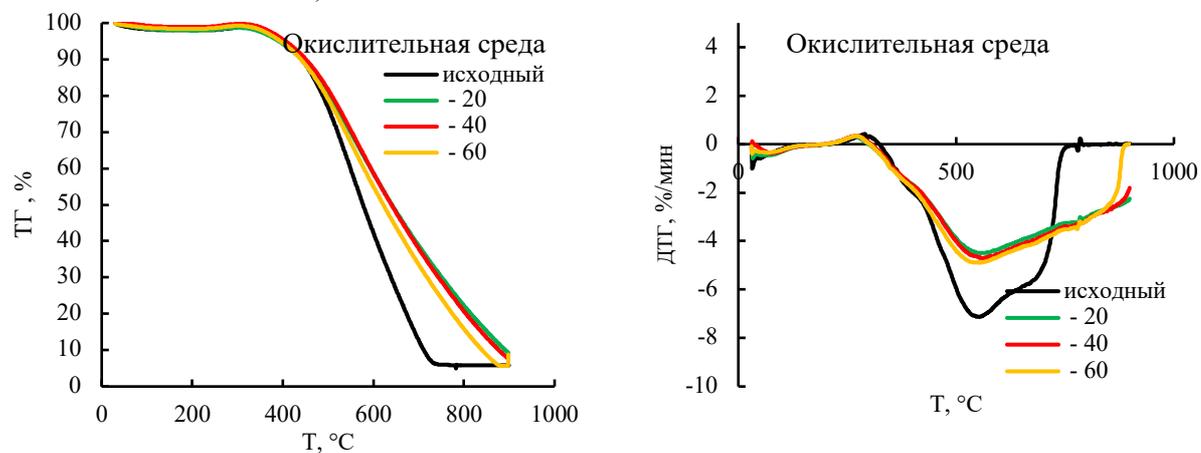
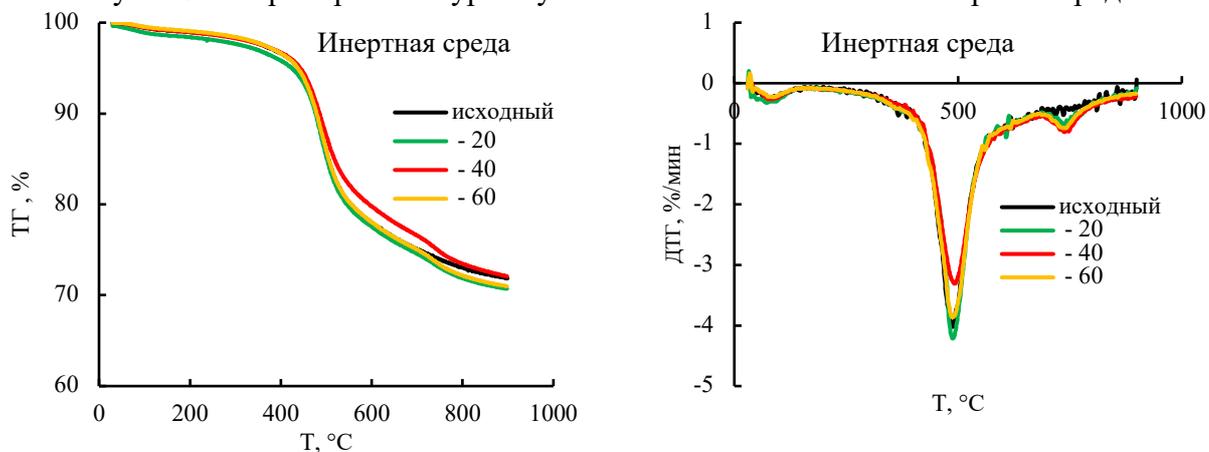


Рисунок 10 – Термограммы каменного угля №4 в окислительной и инертной среде

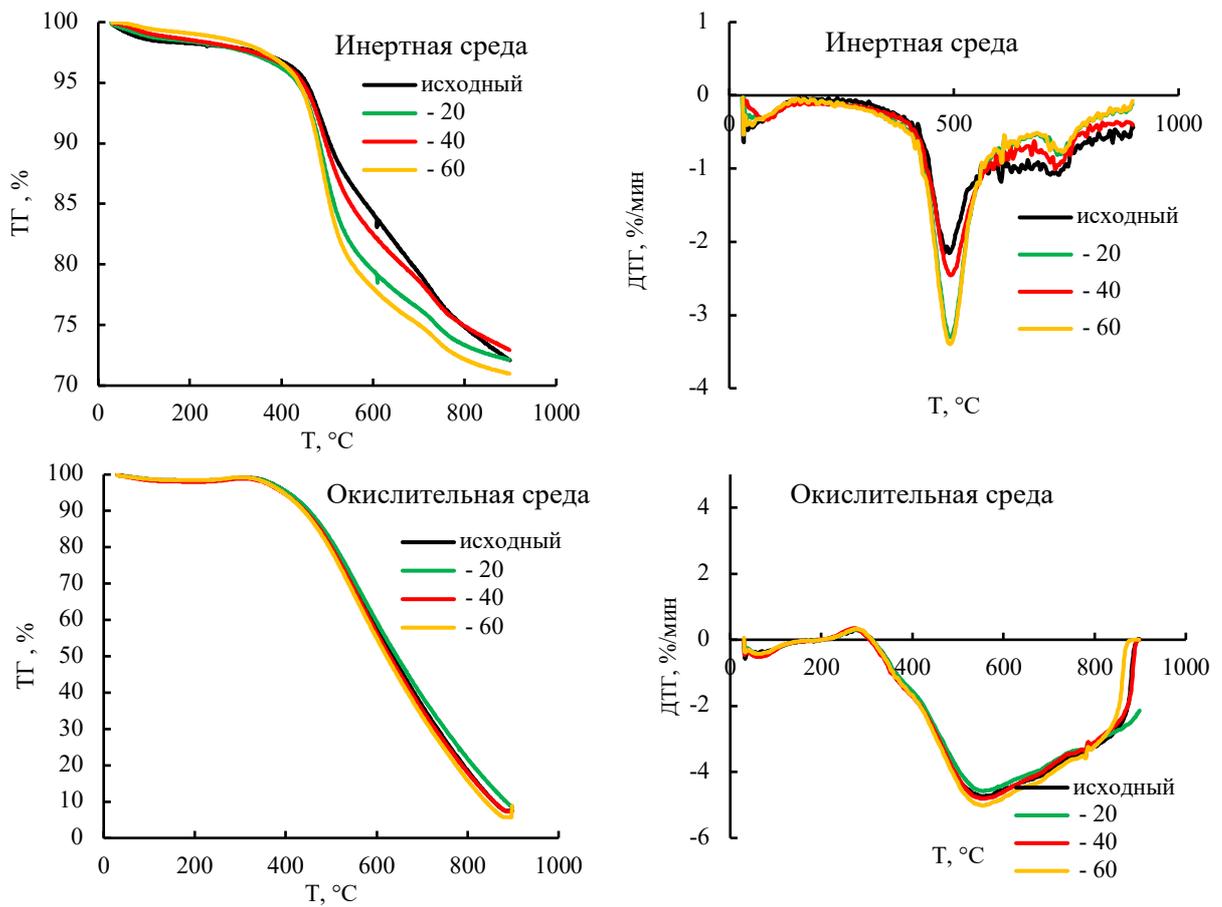


Рисунок 11 – Термограммы каменного угля №5 в окислительной и инертной среде

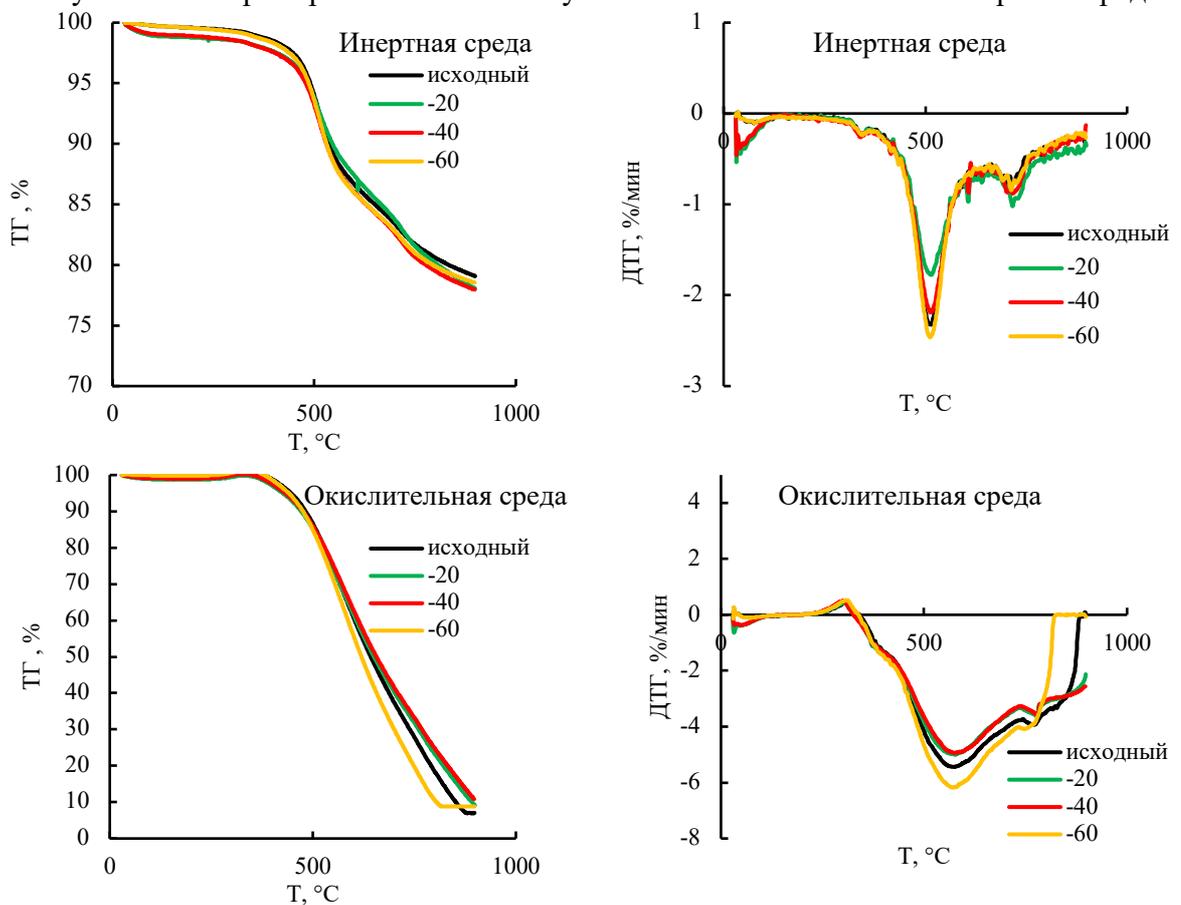
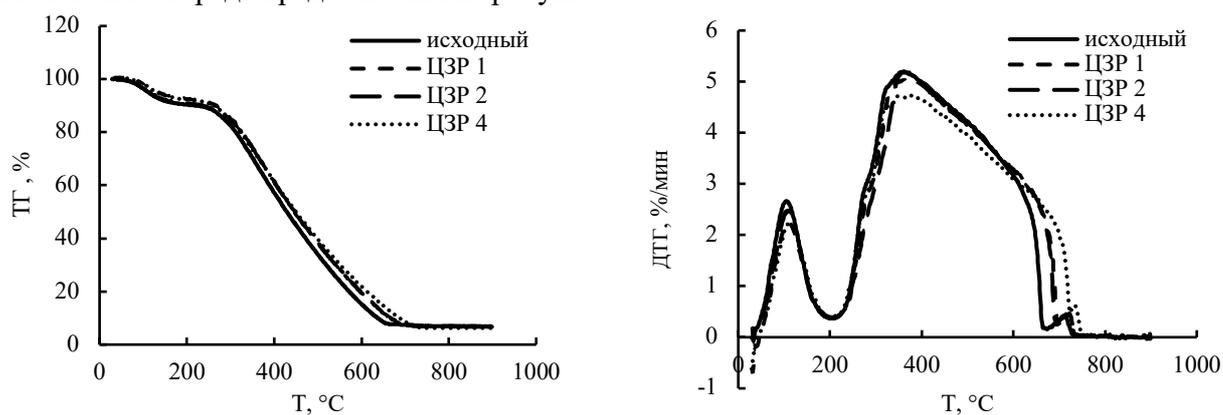


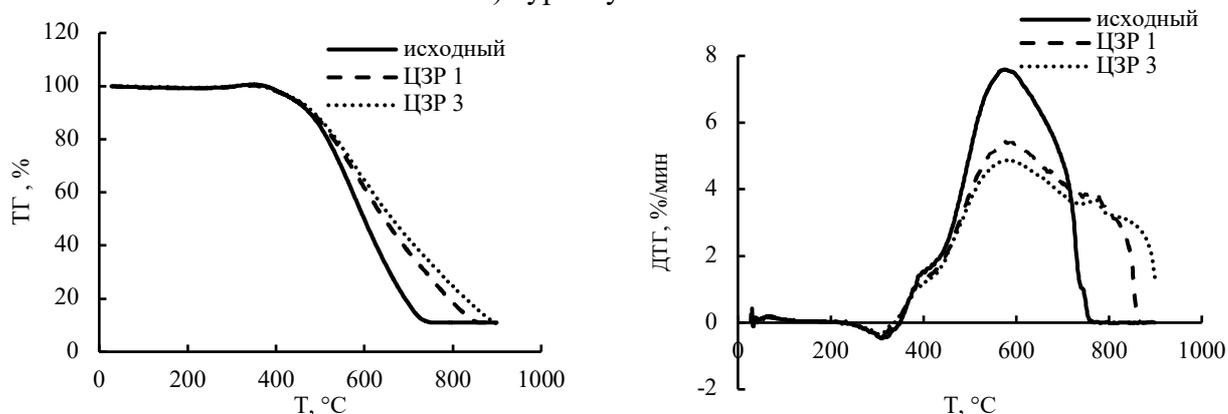
Рисунок 12 – Термограммы каменного угля №7 в окислительной и инертной среде

Изометаморфные угли I и III генотипа демонстрируют различное поведение после ОЗР. После ОЗР угля I генотипа (№4) характер его окислительной деструкции изменяется: расширяется интервал и снижается максимальная скорость горения. В то же время для угля III генотипа (№5) ОЗР не изменяет характер окислительной деструкции, однако при пиролизе (в инертной среде) отмечено увеличение максимальной скорости разложения, что может быть связано с частичной механодеструкцией угольного вещества. Такие различия, в рамках предложенной модели, могут быть связаны с частичным уплотнением угольного вещества (для угля I генотипа), что проявляется в снижении его реакционной способности в процессе горения, или с частичной механодеструкцией угля III генотипа и, как результат, снижением его термостойкости в процессе пиролиза.

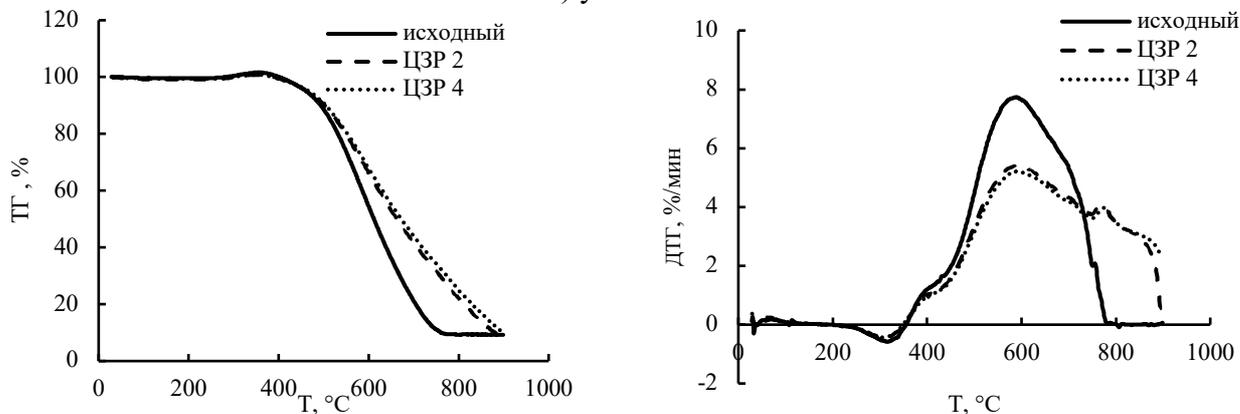
Влияние циклического замораживания-размораживания изучали на буром угле (№1) и каменных углях (№ 6, 10, 11) разного метаморфизма. ТГ-кривые углей после ЦЗР в окислительной среде представлены на рисунке 13.



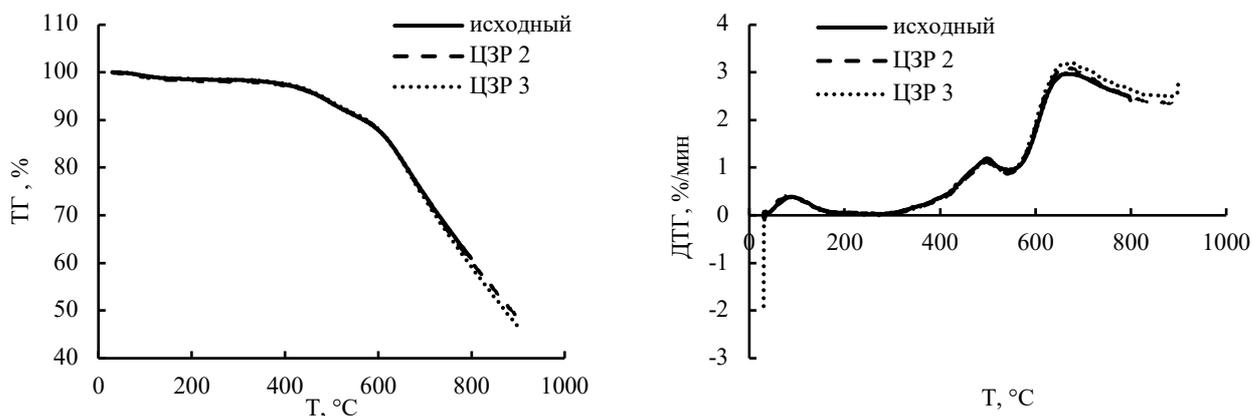
а) бурый уголь №1



б) уголь №6



в) уголь №10



г) уголь №11

Рисунок 13 – Термограммы углей № 1, 6, 10, 11 (в среде воздуха) до и после ЦЗР

Анализ термогравиметрических кривых, полученных при исследовании в окислительной атмосфере углей после ЦЗР, позволил выделить 2 группы углей. В первой группе каменных углей (№6, 10), после первого цикла ЦЗР происходит расширение интервала горения и снижение максимальной скорости этого процесса. Увеличение числа циклов обработки не приводит к существенным изменениям поведения углей. Вторая группа представлена каменным углем высокой стадии метаморфизма (№11) и бурым углем (№1). Низкотемпературные циклические воздействия не привели к изменениям в поведении угля при высокотемпературном окислении.

В **четвертой** главе приведены результаты исследований влияния воздействия отрицательных температур на физико-механические свойства углей

В таблице 4 представлены результаты измерения модуля упругости углей (как меры жесткости угольного вещества) до и после ОЗР при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Результаты получены методом квазистатического и циклического нагружения с увеличивающейся нагрузкой.

Таблица 4 – Механические свойства каменных углей до и после ОЗР

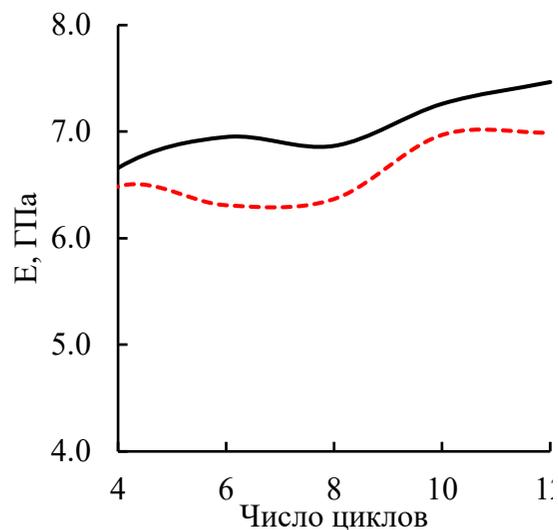
Уголь №	Условия ОЗР	E , ГПа (квазистатическое наноиндентирование)	E_{10} , ГПа (циклическое наноиндентирование)
4	исходный	6,88	7,87
	$-60\text{ }^{\circ}\text{C}$	6,17	4,77
5	исходный	6,74	7,89
	$-60\text{ }^{\circ}\text{C}$	6,36	7,17
7	исходный	6,71	7,26
	$-60\text{ }^{\circ}\text{C}$	6,63	6,97
8	исходный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

Данные квазистатического нагружения позволили установить, что низкотемпературные воздействия (ОЗР при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) приводят к снижению жесткости угольного вещества (модуля упругости) для всех исследованных каменных углей. Значительное уменьшение модуля упругости, в 1,7 раза, наблюдается у каменного угля I генотипа Печорского бассейна, что может свидетельствовать о разупрочнении структуры угля после замораживания и размораживания. В то же время для каменного угля III генотипа Печорского бассейна, той же степени метаморфизма, снижение модуля упругости происходит в значительно меньшей степени (в 1,1 раза). Более активное разрушение

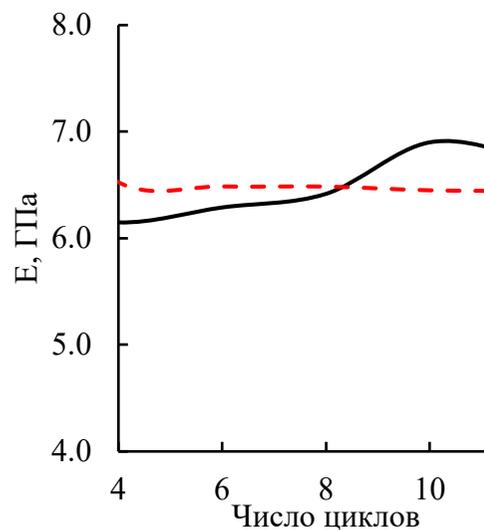
органического вещества угля I генотипа после ОЗР связано, по видимому, с высокой гетерогенностью и пористостью его структуры. Снижение модуля упругости углей Апсатского месторождения (№7 - 9) после ОЗР незначительно, либо отсутствует (для пробы №9), что указывает на устойчивость к разрушению структуры этих углей при воздействиях отрицательных температур.

Кривые изменения величины модуля упругости угольного вещества при циклическом индентировании с увеличивающейся нагрузкой представлены на рисунке 14. Как видно из таблицы 4 и рисунка 14, низкотемпературные воздействия приводят к изменению показателей, отражающих механизм разрушения углей на микроуровне. Ранее в работах Коссович Е.Л. были выявлены три механизма разрушения угольного вещества при циклическом наноиндентировании с увеличивающейся нагрузкой. «Локальный» механизм разрушения заключается в том, что разрушение угля происходит преимущественно в зоне контакта с индентором, не затрагивая окружающей объем. «Объемное» разрушение угля происходит в окружающей зону контакта объеме материала. Механизм разрушения «переходная зона» характеризуется тем, что разрушение угля происходит как локально (в зоне контакта с индентором), так и частично затрагивая объем материала. Исходя из данных, приведенных на рисунке 14 и в таблице 4, исследованные угли, не подверженные ОЗР, характеризуются «локальным» механизмом разрушения угольного вещества. Низкотемпературные воздействия, в целом, привели к снижению величин модуля упругости углей при циклическом наноиндентировании (кривые зависимостей, представленных на рисунке 14, для углей после ОЗР расположены ниже, чем для исходных углей). Отмечено, что для каменного угля I генотипа (№4) обработка при – 60 °С привела к качественному изменению механизма разрушения с «локального» на «объемное», в отличие от угля №5 III генотипа того же месторождения. Для углей Апсатского месторождения качественное изменение механизма разрушения с «локального» на «переходная зона» отмечено для угля №8.

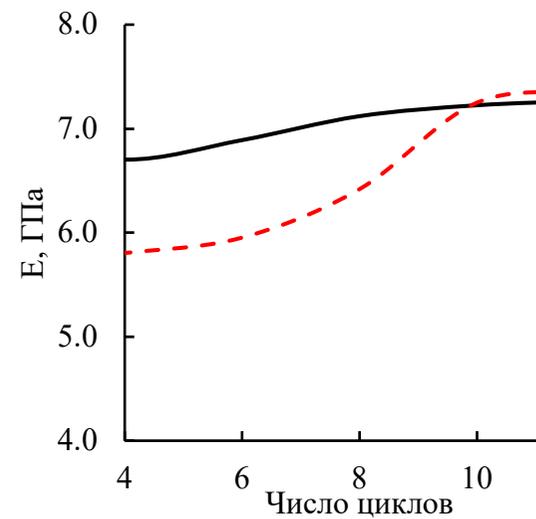
В целом, полученные данные указывают на то, что ОЗР при -60 °С для всех углей приводит к разрушению структуры угольного вещества, что проявляется в снижении модуля упругости при квазистатическом и циклическом наноиндентировании и, в некоторых случаях, в изменении механизма разрушения при нагружении с увеличивающейся нагрузкой. Отмечено, что уголь I генотипа Печорского бассейна в значительно более высокой степени подвержен разрушению на микроуровне 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».



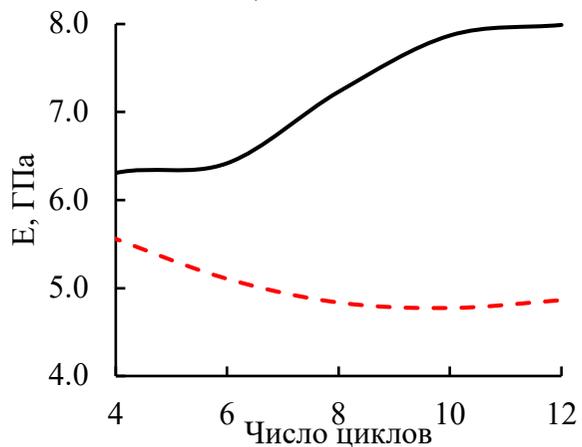
а)



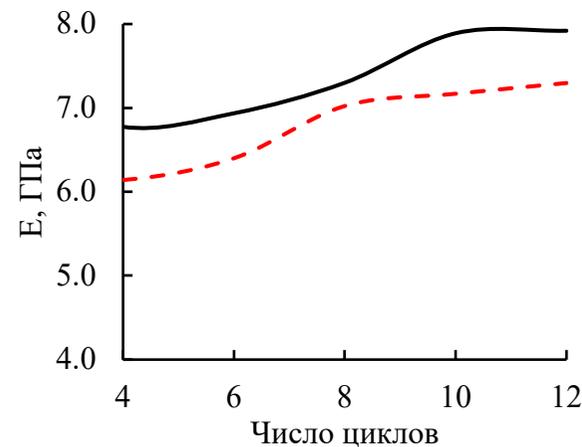
б)



в)



г)

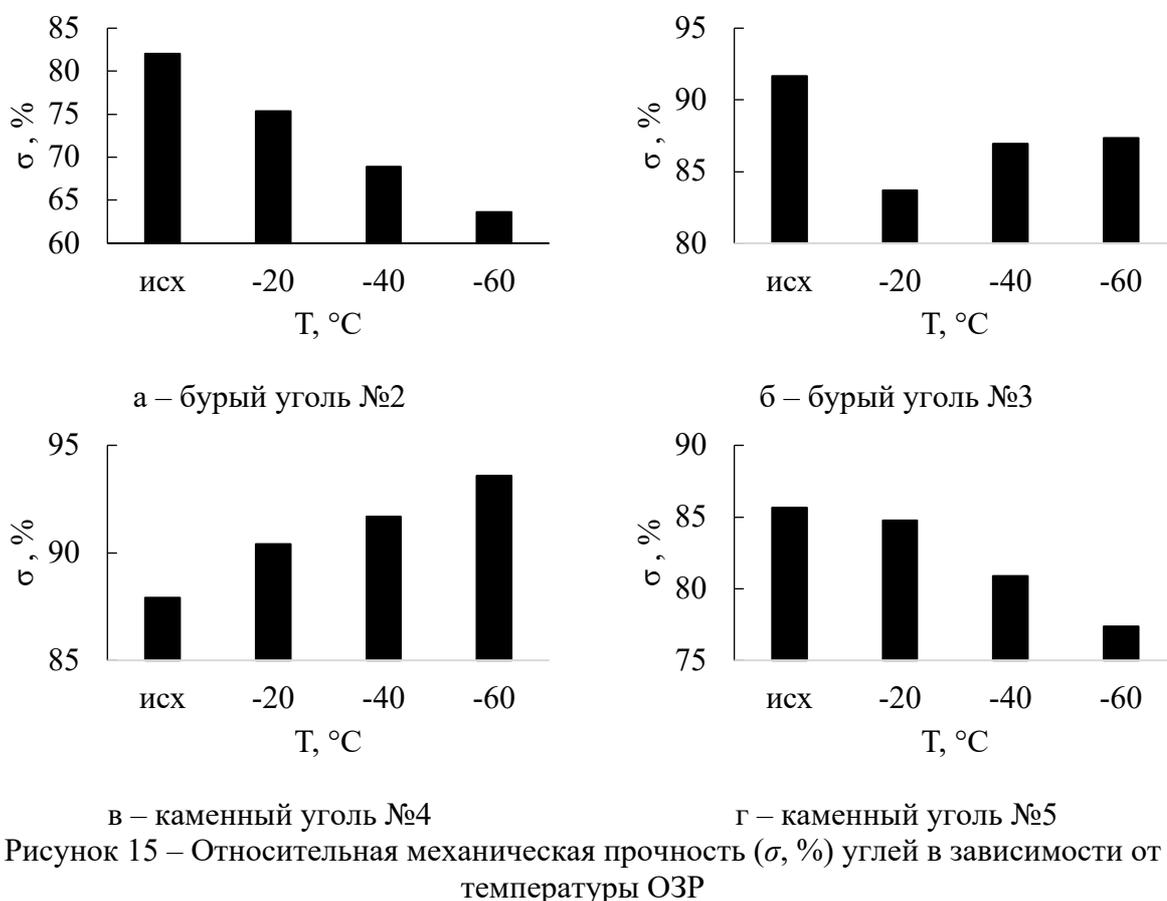


д)

Рисунок 14 – Изменение величин модуля упругости с увеличением числа циклов при циклическом нагружении с увеличивающейся нагрузкой до и после ОЗР: а) уголь №7, б) уголь №8, в) уголь №9, г) уголь №4, д) уголь №5. Сплошная линия – исходные угли; пунктирная линия – угли после ОЗР (-60 °С).

Исследование прочности кусков углей (рис.15) показали, что уголь №4 (I генотип) характеризуется постепенным ростом механической прочности с понижением температуры замораживания. Уголь №5 (III генотип), напротив, характеризуется постепенным понижением механической прочности с уменьшением температуры замораживания.

Для бурых углей механическая прочность после ОЗР в целом снижается. Однако степень снижения прочности для бурых углей № 2 и 3 разная. После обработки при -20 °С угля №3, имеющего большую прочность по сравнению с углем №2, происходит снижение его прочности в 1,09 раза. Снижение температуры ОЗР не приводит к заметному изменению прочности этого угля по сравнению с ее значением, полученным при -20 °С. Для угля №2 уменьшение прочности угля происходит пропорционально снижению температуры ОЗР. Однократное замораживание-размораживание бурых углей приводило к растрескиванию кусков (рис.16) и образованию в материале большого количества трещин и пустот (рис. 17). Отмечено, что однократное замораживание-размораживание не оказывает существенного влияния на изменение механической прочности углей Апсатского месторождения.



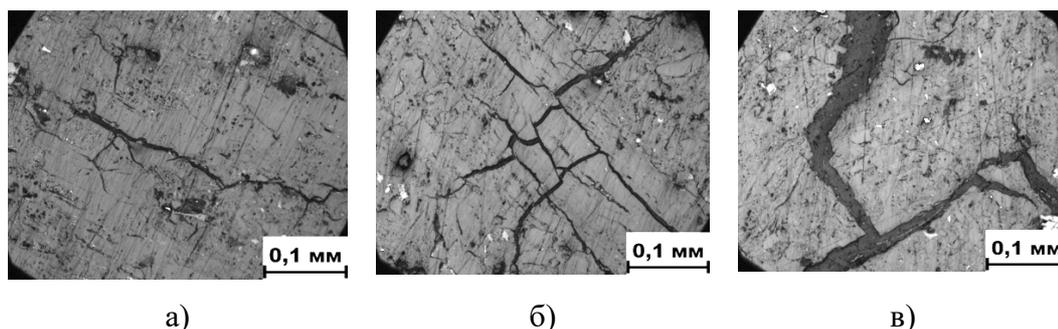
а) исходный уголь



б) уголь после ОЗР

Рисунок 16 – Внешний вид кусков бурого угля №2 до и после ОЗР

при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$



а) б) в)
Рисунок 17 – Трещиновато-пористая структура бурого угля №2 до (а) и после ОЗР при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б, в)

Для оценки механических свойств углей после ОЗР исследовали также изменение их гранулометрического состава. Для этого по результатам ситового анализа определяли содержание класса $<0,2\text{ мм}$ отражающего степень разрушения углей. Данные о содержании пылевой фракции ($<0,2\text{ мм}$, %) в пробах углей представлены в таблице 5.

Результаты гранулометрического анализа показали, что однократное замораживание-размораживание (ОЗР) при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к увеличению содержания «пылевой» фракции (менее 200 мкм) для всех исследованных углей. Это дополнительно указывает на то, что переход влаги в кристаллическое состояние при ОЗР приводит к разрушению 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 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ по сравнению с $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для угля I генотипа (№4) наблюдается обратная зависимость: снижение температуры заморозки до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ сопровождается увеличением «пылевой» фракции. В то же время угли Апсатского месторождения демонстрируют минимальные изменения в содержании фракции менее 200 мкм , что может свидетельствовать об устойчивости их структуры к низкотемпературным воздействиям.

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 $P_{t,200}$. Как было сказано ранее, 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} (таблица 5) по формуле 2.

Полученные данные показывают, что для всех исследованных углей низкотемпературные воздействия приводят к сокращению доли взвешенной пыли в составе «пылевой» фракции. Наиболее существенное уменьшение 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 незначительно. Отмеченное снижение в составе пылевой фракции доли взвешенной пыли после низкотемпературных воздействий может быть связано с локальным уплотнением угольного вещества, что в результате приводит к образованию при разрушении частиц более крупных размеров.

Таблица 5 – Содержание «пылевой» фракции (<0,2 мм, %) в пробах углей и содержание массовой доли взвешенной пыли в «пылевой фракции»

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

Результаты исследований влияния воздействия отрицательных температур на физико-механические свойства углей позволяют заключить, что воздействие отрицательных температур приводит к изменению микромеханических свойств каменных углей, их механической прочности и гранулометрического состава, в том числе содержания тонкодисперсной пыли, что служит доказательством второго научного положения.

Результаты исследования дают основания полагать, что замораживание влаги в углях приводит к разрушению их структуры. Это проявляется в увеличении содержания «пылевой» фракции в гранулометрическом составе углей, разрушении поверхности угольных частиц (по данным оптической и электронной микроскопии), снижении модуля упругости при наноиндентировании, а также в изменении механизма разрушения при циклическом нагружении с увеличивающейся нагрузкой. Разрушение структуры приводит к увеличению реакционной способности углей в процессах низкотемпературного окисления.

В то же время при размораживании влаги могут происходить процессы локального уплотнения угольного вещества. Это проявляется в снижении массовой доли взвешенной пыли в «пылевой» фракции углей после ОЗР, в отсутствии пропорциональной зависимости скорости тепловыделения при низкотемпературном окислении углей от температуры замораживания, в увеличении интервала и снижении скорости горения углей и росте их механической прочности.

В **пятой главе** приведены данные о влиянии низкотемпературных воздействий на показатели качества углей. 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 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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. Для углей Печорского бассейна №4 и №5 незначительное снижение высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние происходит после обработки при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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 бурого угля №1 многократные низкотемпературные воздействия приводят к небольшому снижению общей влаги, независимо от количества ЦЗР (рис. 18). Остальные показатели для каменных углей существенно не изменяются.

Анализ результатов ЦЗР бурого угля показал существенное увеличение его низшей теплоты сгорания на рабочее состояние топлива (Q_i^r) после ЦЗР. Такое повышение низшей теплоты сгорания бурого угля связано скорее всего с соответствующим снижением содержания общей влаги (рис. 19).

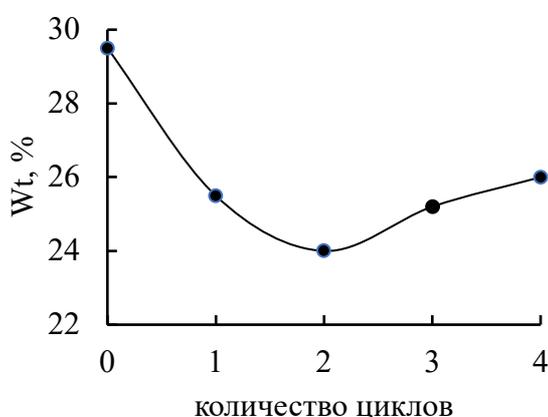


Рисунок 18– Влияние циклических низкотемпературных воздействий на массовую долю общей влаги бурого угля

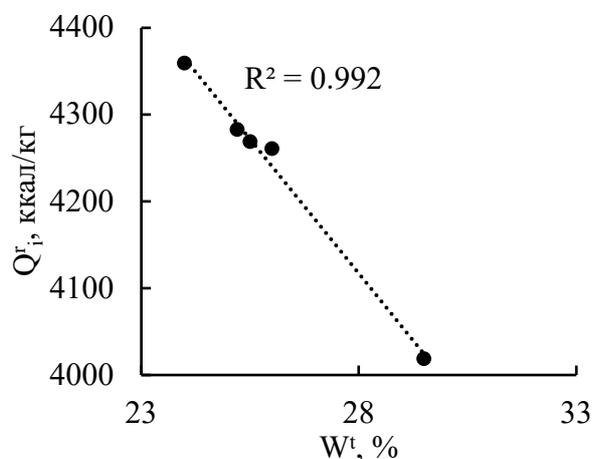


Рисунок 19 – Зависимость величины низшей теплоты сгорания бурого угля №1 (до и после ЦЗР) от содержания общей влаги

В работе были проведены исследования влияния воздействий отрицательных температур на смерзаемость товарных углей и их пыление. 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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации на основе выполненных автором теоретических и экспериментальных исследований решена актуальная научная задача установления 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.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

В изданиях, входящих в перечень ВАК, Scopus и RSCI:

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. 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.

5. 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 (Scientific and Technical Journal). 2020. № 6. С. 5-14.

6. 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. Т. 267. С. 117191.

7. 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. – No. 6. – P. 72-83. – DOI 10.25018/0236_1493_2021_6_0_72.

В прочих изданиях:

8. 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.

9. 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. В сборнике: Современные проблемы механики сплошной среды. Труды XVIII Международной конференции: в 2 томах.

Ответственный редактор А. О. Ватульян; редакторы: А. В. Наседкин, А. В. Попов. 2016. С. 30-33.

10. 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.

11. 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: Сборник избранных статей по материалам научных конференций ГНИИ «Нацразвитие». Материалы конференций ГНИИ «НАЦРАЗВИТИЕ». Выпускающий редактор Ю.Ф. Эльзесер, Ответственный за выпуск С.В. Викторенкова. 2019. С. 346-347.

12. 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.