



Рассказова Анна Вадимовна

**ОБОСНОВАНИЕ РАЦИОНАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ
БРИКЕТИРОВАНИЯ БУРОГО УГЛЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ
МЕХАНОАКТИВАЦИИ ТОПЛИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ**

Специальность 25.00.13 – Обогащение
полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Чита – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте горного дела Дальневосточного отделения
Российской академии наук

Научный руководитель

**Александрова Татьяна
Николаевна**

доктор технических наук, доцент, зав. кафедрой
обогащения полезных ископаемых
Национального минерально-сырьевого
университета «Горный»

Официальные оппоненты:

Лурий Валерий Григорьевич

доктор технических наук, профессор,
Национальный исследовательский
технологический университет "МИСиС"

**Петухов Александр
Николаевич**

кандидат технических наук, доцент, зав.
сектором обогащения Южно-Российского
государственного политехнического
университета

Ведущая организация

Институт горного дела Севера им. Черского
Сибирского отделения Российской академии
наук

Защита состоится «30» июня 2014 г. в 10.00 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.299.01 при Забайкальском государственном
университете по адресу:

672039 г. Чита, ул. Александрово-Заводская, 30, ЗабГУ, зал заседаний
Ученого совета.

Факс: (3022) 41-64-44; E-mail: mail@zabgu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Забайкальского государственного университета

Автореферат разослан «__» мая 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
канд. техн. наук, доцент

И.А. Бондарь

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. На территорию Дальнего Востока приходится 35% угольных ресурсов страны. В структуре установленной мощности энергетики Дальневосточного федерального округа 70 % составляют тепловые электростанции. Основным видом топлива для действующих тепловых электростанций являются бурые угли валовой добычи, доля которых в топливопотреблении составляет около 69 %.

При выемке, обогащении и транспортировке ископаемых углей в районы потребления, образуется значительное количество тонких классов, которое, по самым приближенным подсчетам, достигает 6 – 8 %. Часть мелкодисперсных углей выдувается и просыпается из вагонов при транспортировке, теряется и интенсивно измельчается при погрузо-разгрузочных работах. Сокращение уровня потерь в виде шламов и мелочи путем прямого сжигания затруднено из-за сложности их транспортировки к месту использования. Вместе с тем, угольная мелочь по качественным характеристикам может использоваться для получения качественного брикетного топлива, но её переработка затруднена из-за сложности организации брикетного производства и необходимости выполнения большого объема строительного-монтажных работ.

Для эффективного брикетирования угольной мелочи необходима разработка новых или модернизация традиционных технологических и технических средств, учитывающая инфраструктурные особенности объекта. В связи с этим, актуальны исследования, направленные на разработку рациональной технологии брикетирования низкокачественной буроугольной мелочи Средне-Амурского буроугольного бассейна. При этом перспективным, но недостаточно исследованным направлением является механоактивация, изменение структуры и поверхностной энергии наполнителей брикета, оказывающая непосредственное и значительное влияние на прочностные и структурные характеристики топлива.

Связь работы с крупными научными программами. Работа выполнена в рамках плана научно исследовательских работ: «Фундаментальные проблемы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья и оценки экологических рисков в горнопромышленных районах» ГР №

01201253449, программы президиума РАН № 27 и программы фундаментальных исследований ОНЗ РАН № 09-I-ОНЗ-08.

Объект исследования - бурые угли Ушумунского месторождения, являющиеся характерным для Средне – Амурского бассейна.

Предмет исследования. Процессы брикетирования бурого угля с применением углеводородного связующего и техногенного углеродсодержащего наполнителя.

Цель работы – научно обосновать и установить рациональные технолого-физические параметры брикетирования буроугольного сырья, обеспечивающие повышение эффективности его использования.

Идея работы заключается в том, что установление рациональных параметров и направленное изменение прочностных характеристик угольных брикетов при введении механоактивированного наполнителя обеспечивает эффективное брикетирование низкосортных бурых углей.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные **задачи**:

1. Осуществить технологическую диагностику буроугольной мелочи, исследование структурных характеристик технического гидролизного лигнина (ТГЛ).

2. Установить зависимости теплоты сгорания от компонентного состава и зольности буроугольного брикета; его прочности от массовой доли связующего вещества, давления прессования и влажности шихты.

3. Определить влияние механоактивации на структурные характеристики технического гидролизного лигнина и прочность топливных брикетов.

4. Установить рациональные технолого-физические параметры процесса брикетирования на основе анализа полученных зависимостей.

5. Эколого-экономически обосновать рациональную технологическую схему брикетирования буроугольного сырья.

Методы исследований. При исследовании применялся комплекс экспериментальных методов: гранулометрический состав угля и ТГЛ определялся методами ситового и лазерно-дифракционного анализом; элементный состав определен рентгенофлуоресцентным методом, содержание общего органического углерода измерялось с применением реактора низкотемпературного термokatалитического окисления методом ИК –

детектирования; структурные исследования проводились методами ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии; установление количественных зависимостей и статистическая обработка экспериментальных данных выполнялись с применением математических средств научного исследования.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Повышение качественных характеристик буроугольной мелочи достигается её брикетированием с рациональными физико - технологическими параметрами (давлением прессования и влажностью шихты) и применением углеводородного связующего и наполнителя - технического гидролизного лигнина в количестве 15 и 11 % соответственно.

2. Увеличение прочности на сжатие угольного топливного брикета до 58 % достигается за счет механоактивации наполнителя, способствующей увеличению удельной поверхности технического гидролизного лигнина и изменению его структуры.

Научная новизна работы:

1. На базе раскрытия технологических характеристик буроугольного сырья и техногенного углеродсодержащего наполнителя предложен способ брикетирования, обеспечивающий вовлечение в переработку низкокачественной мелочи и гидролизного лигнина.

2. Установленные закономерности изменения основных качественных характеристик брикета (прочности на сжатие и теплоты сгорания) от давления прессования, влажности и состава шихты позволили обосновать рациональные технологические параметры процесса.

3. Выявлена модификация химического группового состава и структуры технического гидролизного лигнина под действием механоактивации на основе спектрального анализа.

4. Установлена зависимость прочностных характеристик брикета от продолжительности механоактивации наполнителя и выявлено повышение его прочности в результате введения в состав механоактивированного компонента - технического гидролизного лигнина.

Практическая значимость полученных результатов.

1. Разработана рациональная технология брикетирования буроугольного сырья, обеспечивающая повышение его качественных характеристик и

вовлечение в переработку техногенных углеродсодержащих отходов и заключается в подготовке буроугольной мелочи, механоактивации наполнителя – технического гидролизного лигнина и их смешении с расплавленным углеводородным связующим (Пат. 2455345, РФ, заявка на изобретение 2013156705 от 19.12.2013 «Состав для получения топливного брикета»).

2. Установлены рациональные параметры брикетирования буроугольного сырья: влажность шихты 4 - 5 %, температура шихты, охлажденной перед брикетированием - 45 °С; давление прессования - 160 МПа.

3. Обоснована эффективность предварительного пневматического обогащения буроугольной мелочи крупностью – 2 мм (выход концентрата 78 %), в результате которого снижается зольность исходного угля.

4. Выявлена эффективность предварительной механоактивации наполнителя топливного брикета – технического гидролизного лигнина, которая позволяет повысить прочность брикетов на сжатие до 58 %.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением стандартных методов исследования и поверенного научно – исследовательского оборудования, использованием представительных выборок и достаточным количеством параллельных испытаний.

Реализация результатов работы. Разработаны рекомендации по организации линии брикетирования на углеобогащительной фабрике «Чегдомын», ОАО «Ургалуголь». Результаты исследования получили практическую реализацию на стадии проектирования технологического регламента работы линии брикетирования ООО «Биоресурс» с ожидаемым экономическим эффектом 0,33 млн.руб. за первый год производственной деятельности. Результаты работы реализованы в учебном процессе Тихоокеанского Государственного Университета (специальность «Открытые горные работы», учебная дисциплина «Обогащение полезных ископаемых»).

Оригинальность разработанных технологических решений подтверждена патентом РФ № 2455345 «Способ брикетирования буроугольного сырья», от 17.02.2011.

Личный вклад автора заключается в постановке цели, задач исследований; организации и участии в технологических исследованиях угольных проб и образцов технического гидролизного лигнина; определении состава угольного брикета; разработке технологической схемы и **установлении**

рациональных параметров брикетирования угля; анализе и обработке полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты работы и отдельные ее положения были представлены на следующих научных российских конференциях: IX Конгресс обогатителей стран СНГ, 26-28 февраля 2013 года, г. Москва; III, IV, V Всероссийские научные конференции с участием иностранных учёных «Проблемы комплексного освоения георесурсов», г. Хабаровск, 2009, 2011, 2013 г.г.; «Неделя горняка 2011», г. Москва, 2011г.; XII, XIII Краевой конкурсы-конференции молодых учёных, г. Хабаровск, 2010-2011 гг.; XVII Международный молодежный научный форум «Ломоносов – 2010», г. Москва, 2010 г.; XIV Международная экологическая конференция студентов и молодых ученых «Экологическая безопасность», г. Москва, 2010 г.

Публикации. Результаты исследований отражены в 13 публикациях, в том числе в 4 статьях в научных журналах, входящих в перечень ВАК и в 2 патентах РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 165 наименований отечественных и зарубежных авторов, приложений. Объем диссертации составляет 150 стр., включая 22 рисунка и 58 таблиц.

Автор выражает признательность научному руководителю д. т. н., проф. Т.Н. Александровой за всестороннюю помощь в подготовке диссертационной работы, коллегам, в том числе д.т.н., проф. Г.В. Секисову, к.э.н. Архиповой Ю.А. и н.с. Лаврик Н.А.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, практическая значимость и научная новизна исследования.

В главе 1 отражены основные направления развития угольной промышленности России, современное состояние углепереработки и роль брикетирования углей с учетом особенностей состояния сырьевой угольной базы Дальневосточного региона. Показана актуальность проблемы потерь угольной мелочи при транспортировке, погрузочно-разгрузочных операциях и обогащении, решением которой может стать разработка и реализация

технологии брикетирования мелочи со связующим веществом. Рассмотрены гипотезы, раскрывающие механизм образования брикета. Представлена классификация применяемых в углебрикетном производстве связующих по температурному признаку. Осуществлен обзор современных разработок в области углебрикетного производства.

Показано влияние механоактивации материалов на их структуру. Предложено в качестве наполнителя угольных брикетов использовать механоактивированный технический гидролизный лигнин, способствующий улучшению межфазного взаимодействия и адгезионных характеристик. В качестве связующего вещества предложен отход нефтепереработки.

Глава 2 отражает структурные особенности буроугольного сырья и наполнителя, раскрыты современные представления о химическом и коллоидном строении применяемого углеводородного связующего. Приведены методики и оборудование, применяемые для экспериментальных исследований.

В главе 3 дана предметная характеристика объекта исследования: бурого угля Ушумунского месторождения, технологическая оценка минерального сырья. Определены технологические и структурные характеристики углеродсодержащего сырья техногенного происхождения – технического гидролизного лигнина.

Глава 4 посвящена исследованию брикетируемости угольной мелочи, установлению рациональных технологических параметров и разработке принципиальной технологической схемы брикетирования. При статистической обработке экспериментальных данных рассчитывалось значение среднеквадратичного отклонения и границы доверительных интервалов по критерию Стьюдента при уровне надежности 0,95.

Глава 5 содержит эколого – экономическое обоснование проекта производства топливных брикетов, получаемых согласно разработанной автором технологии. Проведена оценка влияния сжигания топливных брикетов на окружающую среду. Построена карта рассеивания выбросов и выполнено сравнение уровня выбросов с предельно допустимыми концентрациями. Сделано заключение о том, что применение топливных брикетов рекомендованного состава в котельных установках не способствует превышению существующих экологических норм. Несомненным

экологическим преимуществом является вовлечение в переработку отвального технического гидролизного лигнина, наносящего вред окружающей среде.

В роли наполнителя брикета выступает твердое горючее ископаемое (каменный, бурый, антрацит, коксовая крошка и т. д.) или его смесь с углеродсодержащей биомассой. Добавка пористых углеродсодержащих материалов (в частности, технического гидролизного лигнина) и перфорированная форма топливного брикета способствуют улучшению кинетики сгорания. Существуют добавки, катализирующие процесс розжига брикета (неорганические окислители, торф, древесный уголь). В зависимости от характеристик брикетируемого материала применяются схемы с введением связующего материала и брикетирование без него. Различают связующие вещества нефтяного происхождения, продукты термохимической переработки углей и связующие неуглеводородного характера.

Проведение постформовочной термообработки способствует снижению дымности и повышению пористости, но влечет дополнительные затраты. Факторами, влияющими на процесс брикетирования, являются влажность, крупность и температура материала, давление и продолжительность прессования. Данные параметры находятся между собой в тесной зависимости.

Теоретические аспекты механизма образования брикета, основные факторы, влияющие на эффективность брикетирования и практика брикетирования углей освещены в работах А.Т. Елишевича, Л.Л. Хотунцева, В.Н. Крохина, М.Г. Акопова, Пахалока И.Ф. и др. Представителями современных научных школ указанного направления являются С.С. Будаев, Ю.В. Шувалов, Ю.А. Нифонтов, А.Р. Молякко, В.И. Косов, В.А. Рубан, Н.С. Егоров, А.Е. Молчанов, Лурий В.Г. Решением вопросов брикетирования, в том числе углей, подвергнутых электрохимической переработке, занимались учёные Института горного дела им. Н.В. Черского СО РАН - Бычев М.И., Петрова Г.И.

Большой вклад в развитие теории и практического применения механоактивации внесли Е.Г. Аввакумов, В.В. Болдырев, Н.Г. Каказей, В.И. Молчанов, Г.С. Ходаков, П.А. Ребиндер, А.С. Медведев, которые показали, что механическая активация способствует повышению реакционной способности твердых тел, накоплению поверхностной энергии, изменению структуры. Вместе с тем, не достаточно решенными остались вопросы влияния

механоактивации техногенных углеродсодержащих материалов, используемых в качестве наполнителей, на их структуру и прочностные характеристики топливного брикета.

***Первое научное положение.* Повышение качественных характеристик буроугольной мелочи достигается её брикетированием с рациональными физико - технологическими параметрами (давлением прессования и влажностью шихты) и применением углеводородного связующего и наполнителя - технического гидролизного лигнина в количестве 15 и 11 % соответственно.**

Бурые угли Ушумунского месторождения матовые, характеризуются бурым и черным цветом; полосчатой, линзовидной, слоистой, листовой, пунктирно-штриховой макроструктурой; землистой, рыхлой, комковатой и плотной текстурой. Высокая влагеёмкость обуславливает их слабую устойчивость к выветриванию. Степень углефикации неоднородная. Наблюдаемый желтоватый оттенок углей указывает на наличие в их составе гуминовых кислот. По перечисленным макропетрографическим признакам, а также высшей теплоте сгорания, пересчитанной на влажное беззольное состояние, бурые угли могут быть отнесены к технологической группе Б (ГОСТ-25543-88). Результаты последовательной экстракции групп веществ: битумоиды (6%), гуминовые кислоты (22%), остаточный уголь (72%). Достаточно высокое содержание гуминовых кислот предопределяет целесообразность использования бурых углей Ушумунского месторождения для производства брикетов, так как возможно эффективное брикетирование бурого угля с применением в качестве связующего гуматов этого же угля.

Расшифровка номеров проб и установленные технологические показатели углей Ушумунского месторождения (влажность - W^a , %; выход летучих веществ - V^a , %; зольность - A^a , %; содержание общей серы - $S_{\text{общ}}$, %; содержание азота по Кьедалью - N , %; высшая теплота сгорания на аналитическое состояние топлива - Q_s^a , МДж/кг) приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Технологические характеристики углей Ушумунского месторождения

№	Расшифровка номеров проб	W ^a , %	V ^a , %	A ^a , %	S _{общ.} , %	N, %	Q ^a _s , МДж/кг
1	Пласт 1, 1 точка отбора, проба 1	29,61	27,62	16,99	0,41	0,35	24,25
2	Пласт 1, 1 точка отбора, проба 2	26,02	26,63	19,92	0,66	0,25	22,49
3	Пласт 1, 1 точка отбора, проба 3	35,78	25,59	8,37	0,42	0,43	25,13
4	Пласт 1, 2 точка отбора	25,74	26,14	25,75	0,26	0,57	22,28
5	Пласт 1, 3 точка отбора	21,25	22,1	35,26	0,23	0,15	20,81
6	Пласт 2	22,25	35,93	11,06	0,39	0,65	24,29
7	Пласт 3	17,78	31,01	24,6	0,35	0,31	22,41
8	Проба со склада углей, 1	22,01	33,68	11,65	0,31	0,46	24,05
9	Проба со склада углей, 2	19,74	34,81	12,14	0,32	0,54	23,65
10	Проба со склада углей, 3	23,09	30,18	10,13	0,39	0,64	24,51
Среднее		24,32	29,37	17,59	0,37	0,43	23,39

Проведенные методом ситового анализа исследования гранулометрического состава исходных проб угля выявили, что содержание тонкой пыли (-0,2 мм) в среднем составляет 8 % и колеблется в широких пределах: от 3 до 14 % (экспериментальные данные приведены на рисунке 1).

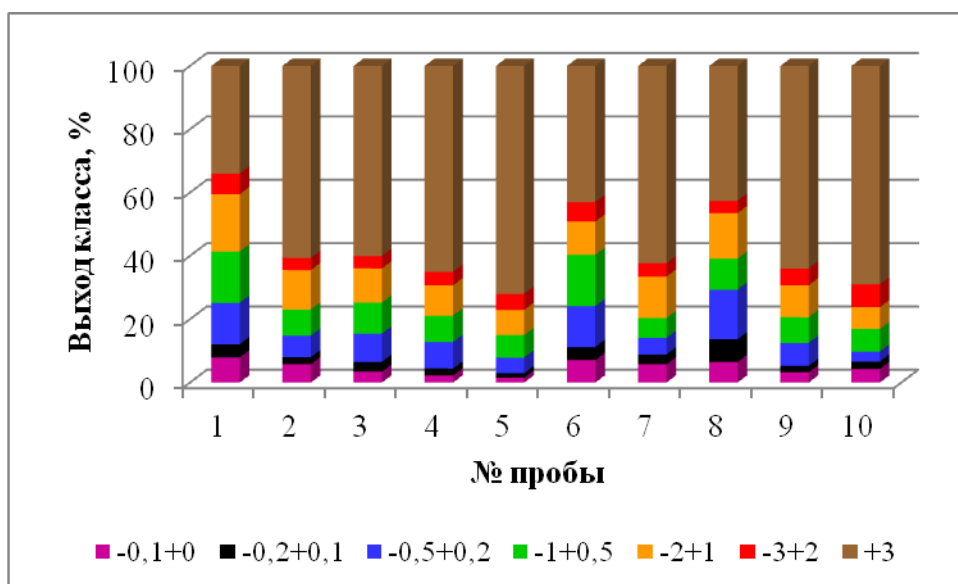


Рисунок 1 - Гистограмма распределения классов крупности угля Ушумунского месторождения

Высокий выход шламовых фракций (до 8%) предопределяет целесообразность использования бурых углей Ушумунского месторождения для изготовления брикетов.

Содержание общего органического углерода $C_{орг}^a$ колеблется от 53 до 84 %, среднее значение 73 %, что свидетельствует о достаточно высоком процентном содержании горючей органической массы в угольном веществе.

Проведенные экспериментальные исследования технологических характеристик буроугольного сырья Ушумунского месторождения подтвердили неравномерность распределения качественных характеристик по пластам, высокую зольность участков пласта, граничащих с вмещающими породами.

Установлено, что варьированием соотношения компонентов топливного брикета достигается улучшение его качественных характеристик, в том числе повышение теплоты сгорания. Проведена серия опытов по определению теплоты сгорания топливных брикетов с различным соотношением компонентов брикета (С, В, L – уголь, углеводородное связующее и лигнин соответственно, % масс.). Содержание лигнина (L) варьировалось от 10 до 11,5 % масс., содержание угля изменялось от 74 до 90 % масс. Результаты обрабатывались с применением программного обеспечения «Statistica 10.0». Графическое представление полученной зависимости между компонентным составом топливного брикета и высшей теплотой сгорания смеси представлено на рисунке 2.

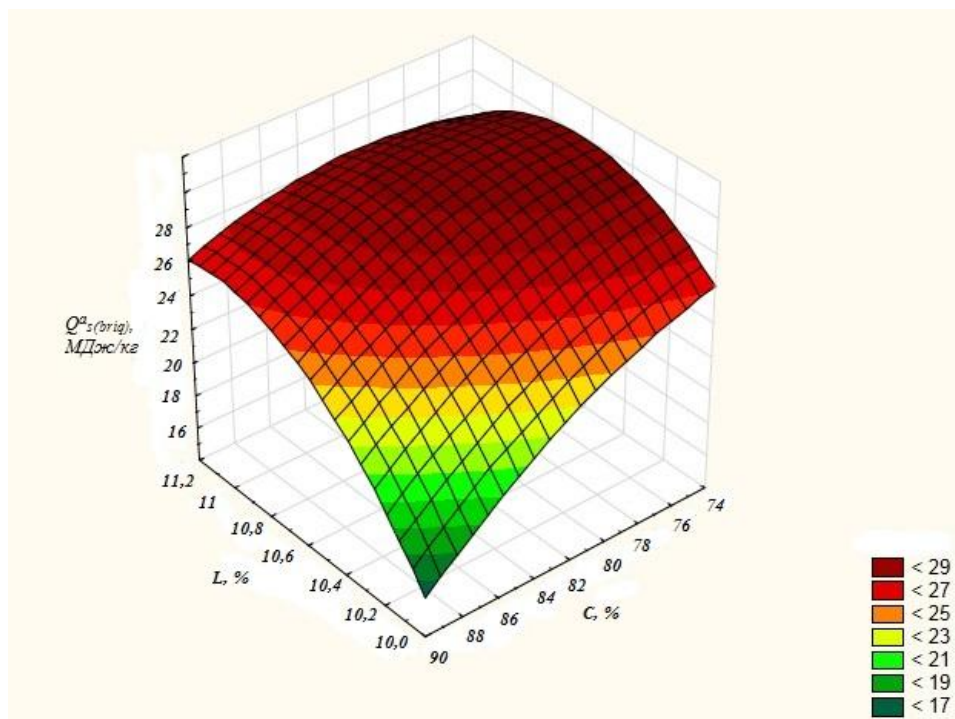


Рисунок 2 - Теплота сгорания топливного брикета ($Q_{s(briq)}^a$, МДж/кг) при варьировании содержания угля (С) и ТГЛ (L), %

Поверхность отклика описывается уравнением:

$$Q_{s(briq)}^a = 1595,46 + 8,92 \times C + 230,16 \times L - 0,023 \times C^2 - 0,45 \times C \times L - 8,91 \times L^2. \quad (1)$$

Коэффициент корреляции $R=0,9$. В результате исследования функции на экстремум методом дифференцирования выявлена точка перегиба: $C=74\%$, $L=11\%$. При соотношении компонентов брикета уголь 74% , лигнин 11% , углеводородное связующее 15% обеспечивается повышенной теплотой сгорания ($28,5$ МДж/кг по сравнению с теплотой сгорания угля $23,4$ МДж/кг, т.е. на $21,8\%$).

Определен характер влияния зольности топливного брикета на его теплоту сгорания, получено аналитическое уравнение зависимости для класса крупности -2 мм:

$$Q_s^{a}(briq) = 25,96 - 0,15 \times A^a \quad (2)$$

Коэффициент корреляции $R=0,9$. Данное уравнение справедливо при зольности от 8 до 36% . Полученные данные демонстрируют необходимость снижения зольности посредством обогащения угольного компонента топливного брикета с целью повышения теплоты сгорания угля.

Для определения выходов и зольностей продуктов обогащения угля выполнен фракционный анализ бурого угля Ушумунского месторождения в соответствии с ГОСТ 4790 – 93. Зольность исходной фракции $14,21\%$. Графическое представление полученных результатов приведено на рис. 3,4.

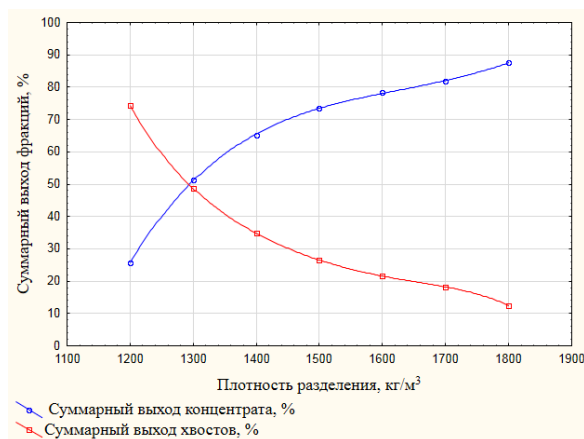


Рисунок 3 - Кривые обогатимости Ушумунского угля

Точка разделения $\Delta\rho = 1300$ кг/м³. Вероятное отклонение от теоретических условий разделения $E_{pm} = 175$ кг/м³. При плотности разделения 1600 кг/м³ выход буроугольного концентрата с зольностью 9% составит $78,3\%$, выход хвостов обогащения – $21,7\%$ при зольности 33% .

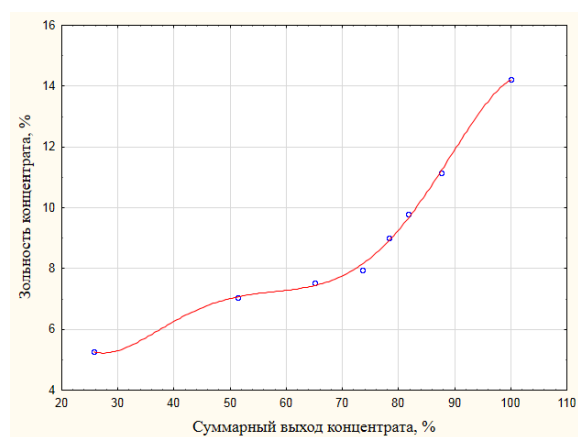


Рисунок 4 - Зависимость зольности фракций от суммарного выхода концентрата Ушумунского угля

Выполнены исследования гранулометрического состава шихты для брикетирования угля Ушумунского месторождения. При смешении отсеянной из исходного буроугольного сырья фракции -2 мм с дробленной фракцией +2 мм, получен следующий гранулометрический состав: -2+1 мм – 11 %, -1+0,2 мм – 54 %, -0,2+0 мм – 36 %, являющийся приемлемым по плотности упаковки, по сравнению с гранулометрическим составом смеси, рассчитанной по формуле Фуллера-Томпсона, позволяющей определить максимальную плотность упаковки частиц. С помощью отсева мелкой фракции (- 2 мм) и додробливания крупной (+2 мм) достигается оптимальная крупность угольной мелочи для изготовления топливного брикета.

Установлен характер влияния **влажности брикетируемой шихты на прочностные характеристики топливных брикетов**. В проведенном испытании приняты: давление прессование 150 МПа; состав топливного брикета – уголь 74%, технический гидролизный лигнин – 11%, связующее – 15 %. Установленная зависимость между влажностью шихты и прочностью брикета на сжатие представлена на рисунке 5.

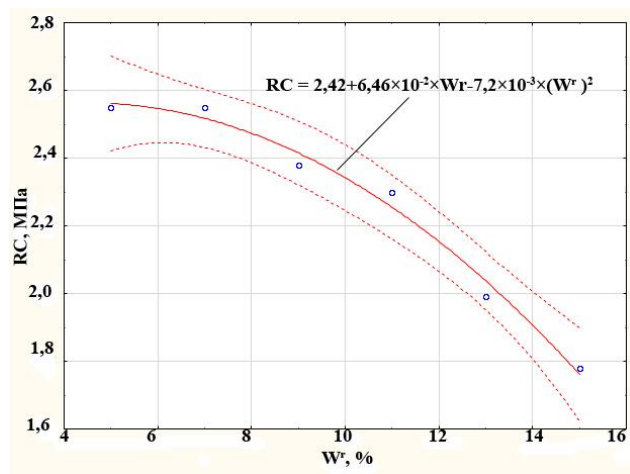


Рисунок 5 – Зависимость прочности брикета на сжатие от влажности шихты

Коэффициент корреляции $R=0,9$. Методом дифференцирования исследуем функцию на точки экстремума и определяем оптимальное значение влажности, равное 4,5 %.

В стандартных схемах брикетирования влажность угольной шихты для брикетирования с применением углеводородного связующего должна составлять 2-3 %. Добавка механоактивированного ТГЛ способствует адсорбции излишнего количества влаги и препятствует гидрофобизации органической массы угля, повышая при этом оптимальную влажность угля до 4-5 %, что в некоторой степени снижает затраты на сушку материала.

Проведены испытания брикетов на влагостойкость при варьировании содержания связующего от 5 до 25 % (содержание лигнина постоянно $L = 11$ %) Испытания выявили, что оптимальное содержание связующего в топливном брикете составляет 15 - 17 %, дальнейшее увеличение доли связующего нецелесообразно по эколого – экономическим соображениям.

Определено влияние давления прессования на прочностные характеристики брикетов. Зависимость прочности брикетов на сжатие (15 % связующего, 11 % наполнителя - ТГЛ) от давления прессования представлена на рисунке 6.

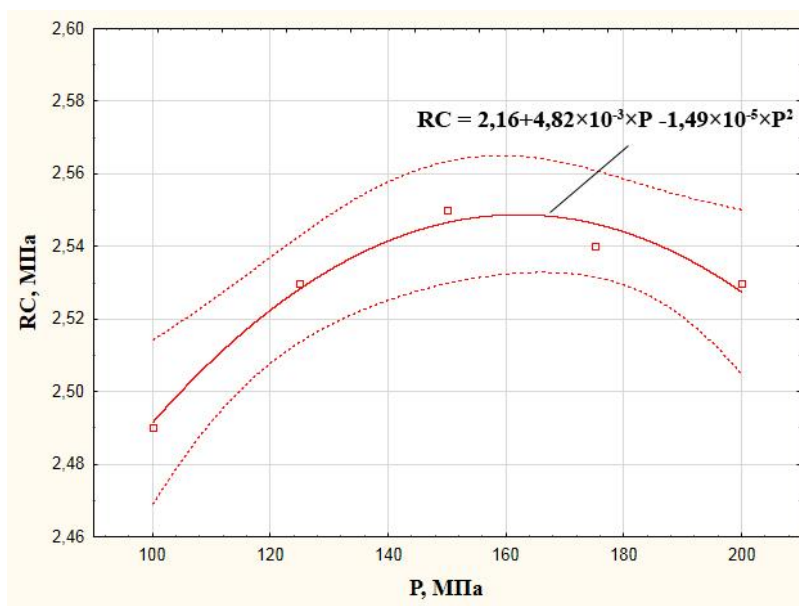


Рисунок 6 - Зависимость прочности брикетов (RC) на сжатие от давления прессования (P)

Коэффициент корреляции $R=0,9$. При исследовании полученной функции на экстремум, выявлен максимум в точке, соответствующей давлению прессования $P_{пресс} = 159$ МПа (округленно 160 МПа). С помощью исследования полученной зависимости между давлением прессования и прочностью брикетов, выявлено оптимальное значение давления прессования, равное 160 МПа для брикетов с 15 % - ным содержанием связующего вещества, при более высоких давлениях наблюдается перепрессовка материала, а более низкие давления не обеспечивают требуемую прочность.

Таким образом, доказано **первое научное положение**.

Брикетирование угля со связующим представляет собой физико-механический процесс уплотнения частиц под действием прилагаемого усилия и процесс адгезионного взаимодействия между наполнителем и связующим. Адгезионные взаимодействия трактуются адсорбционной, механической, электрической, диффузионной и химической теориями. С

позиций последней, адгезия объясняется химическим взаимодействием между углем, наполнителем – техническим гидролизным лигнином (ТГЛ) и углеводородным связующим.

Так как механоактивация способствует повышению реакционной способности вещества за счет перехода электронов обрабатываемого вещества в возбужденное состояние, частичного разрыва химических связей и отщепления реакционноспособных групп, можно рассматривать ее как способ усиления адгезионного взаимодействия между наполнителем и связующим.

***Второе научное положение* - Увеличение прочности на сжатие угольного топливного брикета до 58 % достигается за счет механоактивации наполнителя, способствующей увеличению удельной поверхности технического гидролизного лигнина и изменению его структуры.**

В качестве наполнителя топливного брикета предложено использовать сырье техногенного происхождения - технический гидролизный лигнин (ТГЛ), который относится к кислотным лигнинам и является многотоннажным отходом гидролизной промышленности. Лигнина представляет собой смесь родственных по химическому строению полимерных соединений, общей структурной единицей которых является фенилпропан (C_9H_{10}), а функциональные группы весьма разнообразны: метоксильные, гидроксильные фенольные и алифатические, карбонильные альдегидные и кетонные, карбоксильные, а также двойные связи алкенового типа. Адгезионные свойства ТГЛ применяются при брикетировании, так как входящие в его состав лигносульфонаты служат дополнительным связующим веществом для компонентов топливного брикета. Пробы ТГЛ были отобраны на отвале лигносульфонатов Хорского гидролизного завода, определены их технологические свойства (таблица 2) и исследован элементный состав. В таблице 2 – W^a , V^a , A^a – влажность, выход летучих веществ и зольность (r , a – рабочее и аналитическое состояние соответственно), $S_{общ}$, N – содержание серы и азота, Q_s^a - высшая теплота сгорания лигнина.

Таблица 2 - Технологические характеристики ТГЛ

Технологический показатель	W^r , %	W^a , %	V^a , %	A^a , %	A^r , %	A^d , %	$S_{общ}$, %	N , %	Q_s^a , МДж/кг
Значение	58,7	61,8	29,5	0,65	0,7	1,7	1,1	0,57	16,6

В составе золы, определенном методом рентгенофлуоресцентного анализа, преобладают силикаты: Al_2O_3 – 1 %; SiO_2 – 93,4 %; P_2O_5 – 1,5 %; CaO – 1,5 %; Na_2O – 0,3 %; K_2O – 0,3 %; MgO – 0,3 %; TiO_2 – 0,1 %. Токсичных компонентов не обнаружено. Среднее содержание органического углерода в пробах лигнина $C_{орг}^a = 34$ %.

Анализ экспериментальных данных показывает, что механоактивация ТГЛ в планетарной мельнице Fritch «Pulverisette 5» продолжительностью 5 и 10 минут (крупность исходной фракции – 2 мм, соотношение загрузки измельчаемого материала и шаров составляет 20:1, скорость вращения барабана – 1000 об/мин) увеличивает его удельную поверхность с 6321 до 8467 и 9113 $см^2/см^3$ соответственно. Распределение частиц по крупности после механоактивации подчиняется нормальному Гауссовскому распределению. Проведенные исследования подтверждают, что механоактивация наполнителя – гидролизного лигнина перед введением его в смесь для получения топливных буроугольных брикетов способствует повышению его удельной поверхности и дисперсности.

Важную информацию о нарушениях структуры и изменении энергий химических связей даёт ИК-спектрометрия активированных и неактивированных твердых тел. На спектрах поглощения в ряде случаев наблюдаются смещения, а иногда исчезновение старых и появление новых полос поглощения. Спектроскопические исследования качественного группового состава исходных и механоактивированных образцов были выполнены на УФ – спектрофотометре Shimadzu UV-2600 с интеграционной сферой IRS-2600 Plus для твердых образцов. Инфракрасные и ультрафиолетовые спектры гидролизного технического лигнина представлены на рисунках 7 и 8 (τ_a – продолжительность механоактивации, мин.). Уменьшение площади полос поглощения ИК – спектров ТГЛ после механоактивации свидетельствует об уменьшении количества функциональных групп и протекании деструкционных процессов.

При анализе ИК-спектра выявлено несколько областей поглощения, соответствующих разным видам колебаний. Пики в интервале $2850 - 3000 \text{ см}^{-1}$ описывают колебания радикалов $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}$. Максимумы при длинах волн $1590 - 1650 \text{ см}^{-1}$ характерны для деформационных колебаний O-C связей, а $970 - 1250 \text{ см}^{-1}$ – для C-O связи в составе фенольных соединений, являющихся структурной единицей технического гидролизного лигнина. Максимумы поглощения при длинах волн $1350 - 1470 \text{ см}^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ групп, а пик в области $1350 - 1450 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о присутствии в исследуемом веществе сульфатных групп. Карбоксильная группа характеризуется двойным пиком в районе длин волн $1210 - 1320 \text{ см}^{-1}$. Максимумы поглощения при $880 - 995 \text{ см}^{-1}$ свойственны непредельным функциональным группам состава $=\text{C}-\text{H}$ и $=\text{CH}_2$. Для ИК-спектров механоактивированного технического лигнина характерно уменьшение площадей полос поглощения пропорционально увеличению продолжительности воздействия на материал, которое свидетельствует о протекании механодеструктивных процессов.

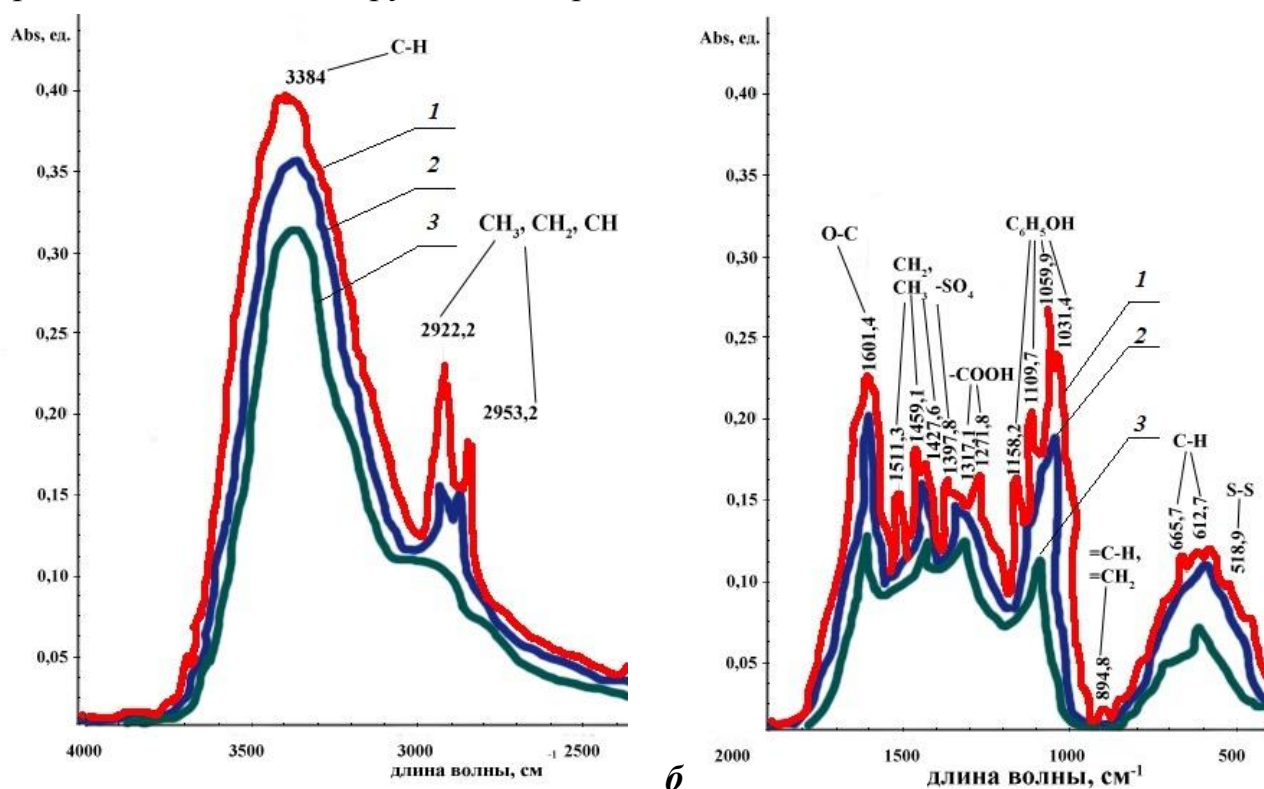


Рисунок 7 - Инфракрасные спектры гидролизного технического лигнина, отражающие изменение структуры ТГЛ под действием механоактивации:

1 - $\tau_{\text{м.а.}}=0$ мин; 2 - $\tau_{\text{а}}=5$ мин; 3 - $\tau_{\text{а}}=10$ мин.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают изменения структуры наполнителя топливного брикета – технического гидролизного лигнина под действием механоактивации. Вследствие механохимического воздействия происходит частичный разрыв химических связей и увеличение доли активных групп, участвующих в образовании межмолекулярных связей между наполнителем, углем и связующим. При механоактивации происходит разрушение внутримолекулярных связей фенольных структур, отщепление карбонильных и сульфатных групп.

Снижение поглощения света в ультрафиолетовой области при увеличении времени механоактивирующего воздействия объясняется возбужденным состоянием электронов, находящихся на ближней орбите молекулы.

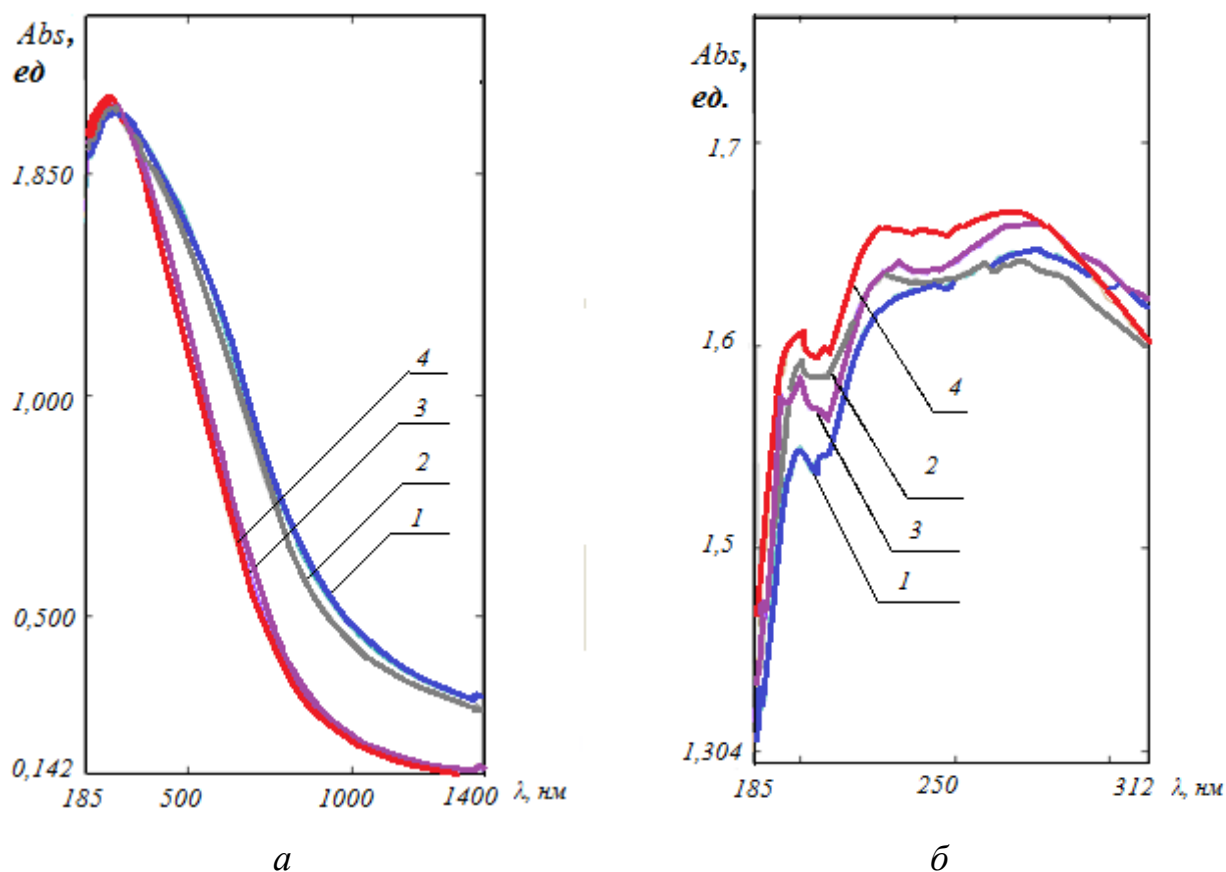


Рисунок 8 - Спектральные характеристики ТГЛ в ультрафиолетовой и видимой областях, отражающие изменение структуры под действием механоактивации:

1 – фр. $-2+0,25$ мм; 2 – фр. $-0,25$ мм; 3 – $\tau_a = 5$ мин; 4 – $\tau_a = 10$ мин.

По данным спектроскопии в ультрафиолетовой (рис. 8 б), видимой и ближней инфракрасной областях (рис. 8 а), у технического гидролизного лигнина различной крупности ($-0,25$ и $-2+0,25$ мм) совпадают основные

максимумы. В образце, подвергнутом механоактивации в течение 5 минут, исчезает пик в районе 200 нм, что объясняется частичной деструкцией ароматических соединений и наблюдается батохромный сдвиг от 227 до 231 нм, который объясняется распадом и перегруппировкой молекулярных структур ТГЛ – образованием фенильного радикала из карбонильного соединения ароматического характера. При более длительном механоактивирующем воздействии продолжительностью в 10 минут, полностью исчезает и пик в области 231 нм, что иллюстрирует более глубокое протекание процесса отщепления фенильных радикалов, обладающих высокой реакционной способностью. У механоактивированного ТГЛ наблюдается сильный гипохромный эффект при 1383 нм, что свидетельствует о расщеплении связей между ароматическими фрагментами ТГЛ.

Для оценки протекания процесса механоактивации предлагается ввести коэффициент механоактивации, представляющий отношение высоты пиков поглощения материала после механоактивации к первоначальной адсорбции. Так как наиболее стабильным является пик с максимумом поглощения при 1383 нм, предлагается сравнивать высоту пиков при указанной длине волны. Выявлено, что коэффициент механоактивации ($\lambda = 1383$ нм) составляет $K_{ma} = 0,5$ для продолжительности механоактивирующего воздействия 5 и 10 минут. Коэффициент K_{ma} отражает снижение поглощения ТГЛ после механоактивации, которое свидетельствует о глубоких структурных изменениях.

Установлена зависимость прочности брикета на сжатие от продолжительности механоактивации наполнителя - ТГЛ (рисунок 9).

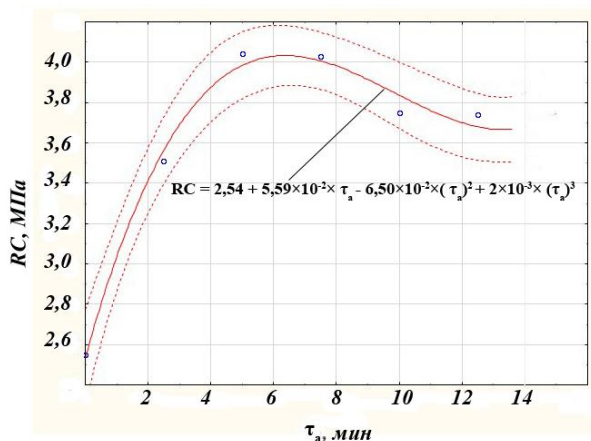


Рисунок 9 - Зависимость прочности брикета на сжатие от продолжительности механоактивации наполнителя ТГЛ

Пунктиром показан доверительный интервал (по Стьюденту) с вероятностью 0,95, коэффициент корреляции $R= 0,9$. При исследовании функции на предмет экстремума выявлен максимум в районе 6,36 мин.

Получены данные, отражающие влияние продолжительности механоактивации (τ_a) наполнителя на прочность топливных брикетов (RC) при различных давлениях прессования ($P_{\text{пресс}}$) и содержании связующего (B , %, масс., таблица 3).

Выявлено, что механоактивирующее воздействие на компонент брикета изменяет структуру обрабатываемого вещества и позволяет повысить прочностные характеристики углебрикетного топлива. Повышение прочности топливных брикетов, получаемых на основе наполнителя, подвергнутого механоактивации является косвенным доказательством усиления адгезионных взаимодействий.

Таблица 3 - Прочностные характеристики брикетов

№№ п/п	Давление прессования $P_{\text{пресс}}$, МПа	Содержание связующего B , %	Прочность на сжатие RC , МПа			Увеличение прочности на сжатие A_{RC} , %	
			$\tau_a = 0$ мин	$\tau_a = 6$ мин	$\tau_a = 10$ мин	$\tau_a = 6$ мин	$\tau_a = 10$ мин
1	100	10	2,27	3,05	2,95	34,36	29,96
2	160	10	2,45	3,58	3,31	46,12	35,10
3	100	15	2,49	3,85	3,66	54,62	46,99
4	160	15	2,55	4,04	3,75	58,43	47,06

Наиболее эффективным с точки зрения направленного изменения физических свойств ТГЛ составляет время механоактивации 6 минут. Проведенные исследования подтверждают, что механоактивация наполнителя – гидролизного лигнина перед введением его в смесь для получения топливных буроугольных брикетов способствует повышению прочности брикета.

Разработана принципиальная технологическая схема производства топливных брикетов (рис. 10). После сушки из угольной мелочи отделяют мелкую фракцию (- 2 мм), надрешетный продукт дробится, смешивается с мелочью и подвергается пневматическому обогащению. ТГЛ после сушки и отделения мелкой фракции (- 2 мм) поступает на механоактивацию. Применяемый в качестве связующего остаточный продукт нефтепереработки расплавляется, затем все компоненты направляются на дозирование и

смешение и после охлаждения (до 45 °С) брикетируются на штемпельном прессе. Брикетты охлаждаются и фасуются.

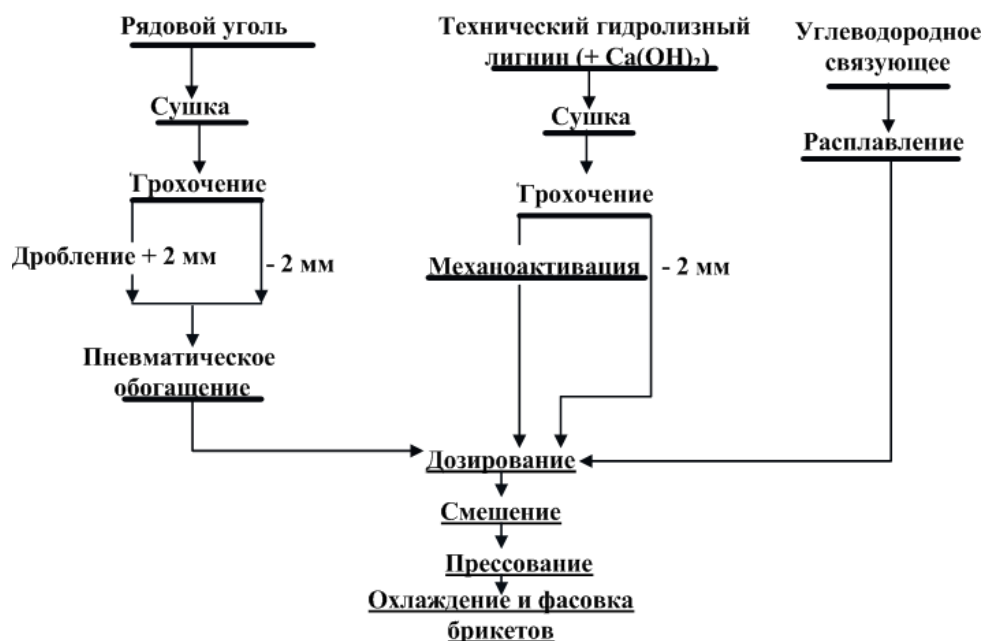


Рисунок 10 - Технологическая схема процесса производства буроугольных брикетов

Определены качественные характеристики топливных брикетов. Результаты приведены в таблице 4; обозначения, принятые в таблице C , L , B – содержание угля, лигнина и углеводородного связующего соответственно (масс. %); RC – предел прочности при сжатии; A^{a}_{briq} – зольность брикета на аналитическое состояние; V^{a}_{briq} – выход летучих; S^{a}_{briq} – общее содержание серы в брикете; W^{a}_{briq} – массовая доля общей влаги в брикете; X_{briq} – водопоглощение брикета; $Q^{a}_{s(briq)}$ – высшая теплота сгорания брикета на аналитическое состояние, $\Pi_{M(briq)}$ – механическая прочность брикетов после испытания их сбрасыванием, $t_{сгор}$ – время сгорания брикета, мин.

Таблица 4 - Качественные показатели топливных брикетов

Состав брикета			RC , МПа	A^{a}_{briq} , %	V^{a}_{briq} , %	S^{a}_{briq} , %	W^{a}_{briq} , %	X_{briq} , %	$Q^{a}_{s(briq)}$, МДж/кг	$\Pi_{M(briq)}$, %	$t_{сгор}$, МИН
C , %	L , %	B , %									
85	10	5	3,05	8,57	27,92	0,60	4,54	2,1	25,6	89,0	8,5
80	10	10	3,58	8,08	26,45	0,76	4,52	2,5	26,4	94,1	8,55
74	11	15	4,04	7,58	24,98	0,91	4,51	3,5	28,5	95,3	9

Брикетты имеют цилиндрическую форму (высота и диаметр 50 мм), масса брикетов колеблется в пределах 98 -102 г.

Повышение содержания связующего приводит к улучшению механических характеристик (предел прочности при сжатии, механическая прочность брикетов) и теплоты сгорания. Состав, обеспечивающий

оптимальную теплоту сгорания и физико-механические свойства брикета (такие как устойчивость к истиранию, влагостойкость): 74 % угля, 15% углеводородного связующего, 11% гидролизного лигнина.

Таким образом, доказано **второе научное положение**.

Заключение

В диссертационной работе на основе выполненных исследований решена актуальная научно-практическая задача повышения эффективности брикетирования низкокачественного буроугольного сырья, что позволяет вовлекать в переработку тонкодисперсные угольные и техногенные углеродсодержащие горючие отходы.

Основные научные и практические результаты, полученные при выполнении исследований:

1. Выявлены технологические особенности буроугольного сырья и техногенного углеродсодержащего наполнителя, включая высокий выход мелких классов.

2. Установлена зависимость между компонентным составом топливного брикета и теплотой его сгорания, позволяющая определить рациональный состав топливного брикета, обеспечивающий повышенную теплоту сгорания ($C=74\%$, $L=11\%$, $Q_s^a(briq) = 28,52$ МДж/кг):

$$Q_s^a(briq)=1595,46+8,92\times C+230,16\times L-0,023\times C^2-0,447\times C\times L-8,91\times L^2,$$

где C , B , L – массовая доля угля, углеводородного связующего и лигнина соответственно, %.

3. Выявлен характер влияния зольности на теплоту сгорания топливного брикета и обоснована необходимость ее снижения методом пневматической сепарации. Построена кривая обогатимости Ушумунского угля, позволяющая определить выход и зольность продуктов обогащения (выход буроугольного концентрата $\gamma_k = 78\%$ с зольностью 9 %, зольность хвостов 33 % при исходной зольности 22 %).

4. Дано математическое описание зависимостей прочности буроугольного брикета от влажности шихты и давления прессования, определены рациональные значения этих показателей (влажность $W^r = 4 - 5\%$, давление 160 МПа).

5. Экспериментально подтверждена эффективность предварительной механоактивации наполнителя, которая способствует повышению прочности топливного брикета до 58 %.

6. Определены качественные характеристики топливных брикетов. В результате обогащения и брикетирования угольного сырья достигнуто повышение теплоты сгорания с 23,4 до 28,52 МДж/кг, снижение зольности с 17,6 % до 7,6 % и влажности с 24,3 до 4,5 %.

7. Разработан способ получения топливных брикетов из бурогоугольной мелочи, технического гидролизного лигнина и углеводородного связующего (патент № 2455345 «Способ брикетирования бурогоугольного сырья» от 10.07.2012), ожидаемый экономический эффект от его внедрения во втором году производственной деятельности (при выпуске брикетов 15,8 тыс. т./год) составит 3,4 млн. руб. Экономический эффект обеспечивается реализацией продукта, обладающей более высокой, по сравнению с низкокачественной бурогоугольной мелочью, добавленной стоимостью. При этом экологическим преимуществом является вовлечение в переработку отходов технического гидролизного лигнина, наносящих вред окружающей среде.

8. Выполнена укрупненная эколого–экономическая оценка ущерба, предотвращенного от загрязнения земель химическими веществами в результате вовлечения в переработку отходов гидролизной промышленности, величина которого составляет 7,1 млн.руб. Выбросы при сжигании получаемых топливных брикетов не превышают существующие нормы.

9. Рекомендации по организации линии брикетирования на ОФ «Чегдомын» переданы в ОАО «Ургалуголь», что подтверждено соответствующим актом. Результаты исследования получили практическую реализацию на стадии проектных работ при разработке технологического регламента работы линии брикетирования ООО «Биоресурс», что подтверждено соответствующим актом. Прогнозируется, что экономический эффект от реализации предложенной схемы достигнет 0,33 млн руб. за первый год производственной деятельности и 3,35 млн руб. за пятый год с учетом увеличения выпуска продукции. Результаты теоретической части исследования внедрены в учебный процесс Тихоокеанского государственного университета (специальность «Открытые горные работы», дисциплина «Обогащение полезных ископаемых»).

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Научные статьи в изданиях из перечня ВАК России:

1. **Александрова, Т.Н.** Разработка технологии брикетирования бурогоугольной мелочи на основе связующей композиции из отходов [Текст] / Т.Н. Александрова, А.В. Рассказова, К.В. Прохоров // Горный информационно-аналитический бюллетень. Mining informational and analytical bulletin. – 2012.– №9.– С. 284–289.

2. **Александрова, Т.Н.** Технологические и экологические аспекты производства угольных брикетов [Текст] / Т.Н. Александрова, А.В. Рассказова // Дальний Восток: Отдельный выпуск Горного информационно-аналитического бюллетеня (научно-технического журнала) Mining Informational and analytical bulletin (Scientific and Technical Journal) – М.: Издательство «Горная книга», 2013.–№ 4.–С. 209–215.

3. **Рассказова, А. В.** Исследование и разработка флотационно-гидрометаллургического метода извлечения золота из черносланцевого сырья [Текст] / А.В. Рассказова // Маркшейдерия и недропользование. – 2011. – № 4. – С. 11-13.

4. **Рассказова, А.В.** Рациональное использование бурых углей юга Дальнего востока [Текст] / А.В. Рассказова, Т.Н. Александрова, Н.А. Лаврик // Горный журнал. – М.: Руда и Металлы, 2013. - № 10. – С. 42-44.

Статьи в других изданиях:

5. **Aleksandrova, T. N.** Substantiation of the innovative technology of fuel briquettes production from the brown coal raw material in the Far East of the Russian Federation [Текст] / T. N. Aleksandrova, A. V. Rasskazova, K. V. Prohorov // VI International Brown Coal Mining Congress “Role and position of Brown Coal in the Global Power Industry of the 21-st Century” (Poland, Belchatow, 11-13 April 2011). – 2011. – Vol. 1. – P. 21 – 24.

6. **Сорочинская, А.В. (Рассказова, А.В.)** Обоснование методов повышения экологической безопасности технологии переработки бурогоугольного сырья (Substantiation of methods of ecological safety growth in brown coal raw materia technology) [Электронный ресурс] / А.В. Сорочинская, Т.Н. Александрова // Научный вестник Московского государственного горного университета. – 2010. – № 3. – Режим доступа: http://vestnik.msmu.ru/archive.php?archive_id=1#.

7. **Рассказова, А.В.** Использование углеродсодержащих отходов для повышения качества угольных брикетов [Текст] / А.В. Рассказова, Т.Н. Александрова // IX Конгресс обогатителей стран СНГ. Сборник материалов. Том II. – М.: МИСиС, 2013.– С. 731-733.

8. **Сорочинская, А.В. (Рассказова, А.В.)** Проблемы рационального использования буроугольного сырья в Дальневосточном регионе и инновационный подход к их решению // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов - 2010» / Отв. ред. И.А. Алешковский, П.Н. Костылев, А.И. Андреев, А.В. Андриянов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2010. — 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

9. **Рассказова, А.В.** Разработка инновационной технологии переработки буроугольного сырья [Текст] / А.В. Рассказова // Молодые ученые - Хабаровскому краю: материалы XIII краевого конкурса молодых ученых и аспирантов, Хабаровск, 14-25 января 2011г.: в 2 т. – Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та.– 2011. – Т. 2. – С.74–78.

10. **Рассказова, А. В.** Повышение комплексности использования энергетических ресурсов Дальневосточного региона и экологические аспекты переработки буроугольной мелочи [Текст] / А.В. Рассказова // Молодые исследователи – регионам: Материалы Всероссийской научной конференции студентов. В 2-х томах. - Вологда: ВОГТУ. – 2011. – Т.1. – С. 382-384.

11. **Рассказова, А. В.** Углеродсодержащие отходы как источник инновационных товарных продуктов [Текст] / А.В. Рассказова, К.В. Прохоров // Проблемы комплексного освоения георесурсов: материалы IV Всероссийской научной конференции с участием иностранных ученых (Хабаровск, 27-29 сентября 2011 г.). В 2 т. – Хабаровск: ИГД ДВО РАН. – 2011. – Т.1. – С. 389 – 395.

12. **Рассказова, А.В** Технологические аспекты комплексного использования буроугольного сырья Дальневосточного региона [Текст] / А.В. Рассказова, К.В. Прохоров // Проблемы геологии и освоения недр: труды XV Международного симпозиума имени академика А. М. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 110 – летию со дня основания горно – геологического образования в Сибири. Том II; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2011. – С. 588-590.

13. **Сорочинская, А.В. (Рассказова, А.В.)** Экологические аспекты и инновационный подход к энергетическому использованию ресурсов угольных месторождений Юга Дальневосточного региона [Текст] / А.В. Сорочинская // Молодые исследователи – регионам: Материалы Всероссийской научной конференции. В 2-х т. – Вологда ВоГТУ. – 2010. – Т. 1. – С. 404-406.

Патенты РФ:

14. **Пат. 2452583 Рос. Федерация: МПК В03D1/02.** Способ обогащения угольного сырья [Электронный ресурс] / Рассказова А.В., Александрова Т.Н.; патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт горного дела Дальневосточного отделения РАН (ИГД ДВО РАН). - № 2010118956/03; заявл. 11.05.2010; опубл. 20.11.2011. – Режим доступа: <http://www.fips.ru>.

15. **Пат. 2455345 Рос. Федерация: МПК С10L5/16.** Способ брикетирования буроугольного сырья [Электронный ресурс] / Александрова Т.Н., Сорочинская (Рассказова) А.В.; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт горного дела Дальневосточного отделения РАН (ИГД ДВО РАН). - № 2011106057/04; заявл. 17.02.2011; опубл. 10.07.2012. – Режим доступа: <http://www1.fips.ru>.