

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

Гаврилова Дарья Ивановна

**ПРИМЕНЕНИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ
ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ПЫЛЕПОДАВЛЕНИЯ И СНИЖЕНИЯ
ОКИСЛЯЕМОСТИ УГЛЕЙ ПРИ ИХ ХРАНЕНИИ И
ТРАНСПОРТИРОВКЕ**

Специальность 25.00.36 – «Геоэкология»
(горно-перерабатывающая промышленность)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: д.т.н., старший научный сотрудник
Эпштейн Светлана Абрамовна

Москва, 2020 г.

Общая характеристика работы

Актуальность работы.

Добыча, хранение и транспортировка углей сопровождаются загрязнением атмосферного воздуха угольной пылью, которая наносит серьезный урон окружающей среде, а также представляет значительную угрозу для безопасности работников предприятий. Отечественные и зарубежные законодательные и нормативные акты предъявляют жесткие требования к мероприятиям по защите окружающей среды от воздействия угольной пыли. В связи с этим снижение пыления углей при их перемещении является в настоящее время актуальной проблемой, особенно учитывая сложную экологическую обстановку в местах погрузки и разгрузки железнодорожного и автомобильного транспорта. Одним из наиболее перспективных методов в борьбе с угольной пылью является применение пылесвязывающих растворов. Аналогично этому для снижения окисляемости углей при их длительном хранении нормативно допускается применение ингибиторов-антиокислителей в виде растворов, водных эмульсий, суспензий (в теплое время года) или сухих реагентов. Окисление углей при их хранении в штабелях оказывает негативное влияние на их качество, повышает риски самовозгорания углей, а также при окислении углей снижается их прочность, что приводит к растрескиванию кусков углей, образованию мелких фракций и, как следствие, к возрастанию пыления. В последнее время возрос интерес к использованию эмульсий на основе природных и синтетических полимеров, проявляющих высокую эффективность связывания пыли и снижения окисляемости углей. Однако, выбор растворов для решения задач, связанных с подавлением пыли и снижением окисления углей, в настоящее время осуществляется, преимущественно исходя из экономических соображений, и не обеспечен обоснованными критериями, определяющими эффективность их применения. В связи с этим изучение влияния пленкообразующих полимерных веществ на эффективность пылеподавления и окисляемость углей для снижения экологических рисков при их хранении и перемещении, является **актуальной научной задачей**.

Работа выполнена в рамках гранта «Образование нано- и микроразмерной пыли при техногенных и природных воздействиях на угли разных генетических типов» Российского научного фонда (грант № 18-77-10052).

Цель работы. Изучение влияния растворов на основе пленкообразующих полимерных веществ на эффективность связывания угольной пыли и окислительную стойкость углей.

Идея работы заключается в использовании свойств растворов на основе полимерных веществ агрегировать мелкие угольные частицы и повышать окислительную стойкость углей за счет образования на их поверхности гидрофобных пленок.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Эффективность применения растворов на основе латекса и акрилового сополимера для пылеподавления и снижения окисляемости углей определяется показателями смачивания ими углей, наличием устойчивых пленок на поверхности угольных частиц и их агломератов, а также повышением окислительной стойкости обработанных углей;

2. Подавление угольной пыли при обработке растворами на основе латекса происходит за счет образования агломератов мелких частиц углей, устойчивых к механическим воздействиям и влаге;

3. Применение растворов на основе акрилового сополимера позволяет повысить окислительную стойкость бурых углей за счет снижения доступа кислорода к их поверхности, что уменьшает риски самовозгорания углей и потерю ими качества при хранении в штабелях.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендации подтверждаются: представительным объемом экспериментальных исследований, проведенных на пробах углей разных видов; применением стандартных методов и хорошо апробированных методик для оценки показателей качества углей, а также современного аналитического и аппаратного оборудования с высокими метрологическими характеристиками; воспроизводимостью результатов опробования полимерных эмульсий для пылеподавления и повышения окислительной стойкости углей в лабораторных и натурных условиях.

Методы исследований, использованные в работе: стандартные методы определения вещественного и химического состава углей, изотермическая калориметрия, определение проникающей способности растворов, определение краевых углов смачивания на аншлиф-кусках углей, ситовый анализ, электронная растровая микроскопия, определение

сорбционной активности углей по отношению к озону, определение содержания тонкодисперсной пыли в углях.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- установлено, что повышение окислительной стойкости бурых углей при применении раствора на основе акрилового сополимера связано с образованием на их поверхности пленок, препятствующих доступу кислорода;
- показано, что образование пленки на бурых углях после обработки раствором на основе акрилового сополимера препятствует удалению из углей влаги, что приводит к повышению тепловыделения при их низкотемпературном окислении;
- установлено, что смачиваемость углей растворами на основе акрилового сополимера и латекса зависит от класса крупности углей: смачиваемость мелких классов углей (менее 0,2 мм) значительно выше по сравнению с углями крупностью менее 3 мм. Так, по данным изотермической калориметрии максимальные значения тепловых потоков при смачивании бурого угля мелкого класса выше в 1,6 раз; а для каменного – в 3,5 и в 6,3 раза (для растворов на основе латекса и акрилового сополимера соответственно) по сравнению с более крупным классом (менее 3 мм) соответствующих углей.

Научное значение работы заключается в установлении особенностей взаимодействия растворов пленкообразующих полимерных веществ с мелкими классами углей.

Практическое значение и реализация результатов работы.

Результаты диссертационной работы по изучению влияния концентрации растворов на основе латекса на снижение содержания пыли при обработке углей приняты к использованию ООО «ОргХим-Технология» для разработки технических требований к полимерным эмульсиям, применяемым для пылеподавления углей. Результаты экспериментальных работ по снижению пыления углей в рабочей зоне при их обработке на конвейере полимерной эмульсией на основе латекса используются ООО «Разрез Аршановский» для разработки технологических решений по пылеподавлению при перевалке угольной продукции предприятия.

Апробация работы. Результаты работы были доложены на международной конференции «Thermal Analysis and Calorimetry in Russia» (RTAC-2016) (16-23 сентября 2016 г., Санкт-Петербург), международной научно-практической конференции «Закономерности и тенденции развития

науки в современном обществе» (1 ноября 2016 г., Уфа), на научных симпозиумах «Неделя горняка» (НИТУ «МИСиС», Москва, 2017-2019 гг.), на семинарах НИТУ «МИСиС».

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 4 – в научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в наукометрических базах данных Web of Science и Scopus, 4 – в трудах международных конференций и в 1 депонированной рукописи.

Структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка цитируемой литературы из 108 источников, содержит 42 рисунка и 15 таблиц.

Основное содержание работы

В первой главе приведен аналитический обзор современных методов подавления пыли и снижения окисляемости углей при их хранении и перемещении. Наряду с традиционными мероприятиями по борьбе с образованием и распространением пыли такими, как применение сложных стационарных вытяжных вентиляционных систем, экранирующих решетчатых ограждений на угольных складах, закрытых способов транспортировки угольной массы, послойной укатке углей при их хранении в штабелях, орошением водой, нормативными документами допускается применять обработку углей специальными пылесвязывающими закрепителями. В соответствии с типовой инструкцией по хранению углей, горючих сланцев и фрезерного торфа на открытых складах электростанций (РД 34.44.101-96) для торможения процессов окисления и самовозгорания угля (сланца) и торфа в штабелях также могут быть применены ингибиторы. В связи с этим многие исследования направлены на разработку высокоэффективных средств для снижения концентрации тонкой угольной пыли, а также на разработку ингибиторов окисления и изучение их влияния на процессы низкотемпературного окисления углей. В настоящее время наибольший интерес представляют полимерные эмульсии на основе латекса, винилацетата и акрила. Полимерные эмульсии приобретают популярность и на российском рынке. Однако предлагаемая продукция не обеспечена обоснованными критериями, определяющими эффективность её применения. Изучение влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) на улучшение связывания тонкой пыли проводится многими авторами. В основном для оценки их эффективности в процессе подавления угольной пыли применяют

два вида методов. Статические методы, направленные на изучение взаимодействия между частицами угля и раствором, находящимися в контакте в течение определенного периода времени - определение поверхностного натяжения ПАВ, дзета-потенциала, краевых углов смачивания, оценка адсорбции ПАВ на углях, определение поглощения частиц раствором, определения капиллярного подъема и др. С использованием динамических методов, имитирующих реальные условия распространения угольной пыли в контролируемой среде, изучают эффективность пылеподавления растворами. Также к ним относят и натурные испытания. В литературе практически не приводится информация о контроле эффективности применяемых растворов, реальном времени их действия и влиянии на качество продукции.

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

1. Обосновать и разработать методы оценки эффективности пленкообразующих полимерных веществ для пылеподавления углей и повышения их окислительной стойкости;
2. Провести экспериментальные исследования с использованием предложенных методов по оценке влияния обработки углей растворами, содержащих пленкообразующие полимерные вещества, на смачиваемость углей, изменение их гранулометрического состава, структуру их поверхности, устойчивость агломератов угольных частиц к механическим воздействиям и воде, снижение угольной пыли, склонность углей к окислению;
3. Провести опытно-промышленную апробацию пленкообразующих полимерных растворов на производственных площадках для их применения с целью пылеподавления и торможения процессов окисления углей;
4. Исследовать и оценить изменения показателей, характеризующих снижение качества углей при хранении в результате окисления, и на основании этого выбрать наиболее информативные из них.

Во второй главе приведены характеристика объектов исследования и методы исследования эффективности растворов на основе пленкообразующих полимерных веществ.

В качестве объектов исследования были выбраны угли различных месторождений России: №1 – бурый уголь (марка ЗБР) Канско-Ачинского бассейна, №2 – бурый уголь (марка 2БР) Подмосковского бассейна, №3 – каменный уголь (марка Д) Минусинского каменноугольного бассейна, №4 –

каменный уголь (марка Т) Кузнецкого бассейна, №5 – каменный уголь (марка СС) Кузнецкого бассейна, № 6 – каменный уголь (марка КС) Кузнецкого бассейна. Определение основных показателей качества углей проводили с использованием стандартных методов анализа. Выбранные для исследования угли характеризуются широким диапазоном зольности (от 6,8 до 44,1 %). Уголь 2 является высокозольным и обладает низкой теплотворной способностью. Высокое содержание серы характерно только для угля 2. Петрографический состав углей представлен преимущественно мацералами групп витринита (не менее 75 %).

Для изучения эффективности применения пленкообразующих полимерных веществ для пылеподавления углей при перемещении и снижению их окисляемости в процессе хранения были выбраны две промышленные полимерные эмульсии: на основе латекса (*далее* – ПЭЛ) и на основе акрилового сополимера торговой марки «AMS-1000» (*далее* – «AMS-1000»). Оба раствора представляют собой жидкости молочно-белого цвета, устойчивые при разведении водой 1:100. Перед непосредственной обработкой угля эмульсии разбавляют водой до необходимой концентрации: «AMS-1000» – 1 часть эмульсии на 5 частей воды; ПЭЛ разбавляли водой, исходя из содержания в ней сухого вещества, до концентраций 3 %, 5 % и 10 %.

Изучение взаимодействия углей с растворами было направлено на определение смачиваемости углей и агрегирующих свойств растворов на основе полимерных веществ. Для определения смачиваемости углей растворами использовали методы изотермической калориметрии, определения проникающей способности растворов, определения краевых углов смачивания на аншлиф-кусках углей. Агрегирующие свойства растворов определяли с использованием метода ситового анализа. Также были оценены устойчивость агломератов к воде и эффективность подавления угольной пыли при перевалке, смоделированной в лабораторных условиях. Методом электронной сканирующей микроскопии была изучена микроструктура обработанных углей. Влияние растворов на окислительную стойкость углей изучали, используя метод, основанный на определении активности углей по отношению к озону.

Метод изотермической калориметрии позволил исследовать тепловые эффекты, возникающие при взаимодействии растворов с углем. Исследование было реализовано с использованием изотермического микрокалориметра

TAM Air. Исследуемый образец угля (масса ≈ 2 г) в стеклянной ампуле емкостью 20 мл загружали в калориметр. Ампулу оснащали смешивающим устройством. Смешивающее устройство с 2-мя установленными шприцами использовали для дозирования исследуемых растворов (общий объем 2 мл). Соотношение твердой фазы (уголь) к жидкой (раствор) (Т:Ж) в настоящей работе составило 1:1. Эксперимент и регистрацию результатов измерений тепловых потоков проводили непрерывно в режиме реального времени с помощью программного обеспечения TAM Assistant (TA Instruments). Измерения проводили при температуре 40 °С, установленной и поддерживающейся в калориметре. Эксперимент завершали, когда изменение теплового потока не превышало 1%.

Для исследования проникающей способности растворов на тонкий слой угля (крупностью менее 0,2 мм), помещенного на предметное стекло, наносили каплю раствора и фиксировали его впитывание с течением времени с помощью цифровой камеры, совмещенной с компьютером. Это позволило визуально оценить эффективность смачивания углей растворами.

Определение краевых углов смачивания проводили на аншлиф-кусках углей методом сидячей капли. На исследуемый образец, закрепленный на предметном столике специальной установки, с помощью пипетки наносили каплю раствора и фиксировали ее растекание фотосъемкой на камеру, подключенную к ПК. С помощью специализированного ПО на полученных изображениях были измерены значения краевых углов смачивания.

Агрегирующие свойства растворов были определены с использованием метода ситового анализа путем сравнения гранулометрического состава углей, необработанных и обработанных раствором. На тонкий слой угля (крупностью 0-3 мм) массой 50 г из распылителя равномерно по всей его поверхности наносили заданное количество раствора. После высыхания раствора проводили рассев обработанного угля на ситовом ударном анализаторе «АС-200У» (Ротап) в течение 1 минуты. Затем взвешивали массу каждого полученного класса пробы. После отсева с верхнего сита отбирали около 1 г надрешеточного продукта (агломераты) для дальнейшего изучения структуры поверхности обработанных углей и устойчивости агломератов к воздействию влаги.

Для исследования водостойкости часть надрешеточного продукта помещали в чашку Петри и фиксировали его вид с использованием

оптического микроскопа. Затем в чашку Петри добавляли небольшое количество воды, таким образом, чтобы все находящиеся в ней агломераты были покрыты водой. После добавления воды фиксировали вид и состояние агломератов каждые 5 минут в течение получаса.

Методом электронной сканирующей микроскопии проводили исследование микроструктуры поверхности агломератов угольных частиц. Исследуемые частицы угля, закрепленные с помощью двухстороннего электропроводящего скотча на предметном столике, помещали в рабочую камеру микроскопа. Затем фиксировали изображения исследуемой поверхности углей при различном увеличении. Полученные изображения позволили провести качественный анализ и измерение линейных размеров микрорельефа поверхности образцов.

Изучение влияния растворов на окисляемость углей проводили путем измерения окислительной стойкости углей по отношению к озону. Исследование было проведено на экспериментальной установке, состоящей из генератора озона (ГС-024-1М) и хемилюминесцентного газоанализатора (3.02П-А) фирмы АО «Оптэк». Пробу угля (около 1 г) помещали в специальный реактор, герметично соединенный с генератором и анализатором, таким образом, что, озон подавался в реактор снизу, а на выходе его концентрация измерялась газоанализатором. Перед обработкой озоном навеска угля в течение часа продувалась «нуль-газом» (воздухом с нулевой концентрацией озона). Изучение сорбции исследуемых углей озона проводили при постоянной концентрации озона 300 мкг/м^3 . Определение активности углей по отношению к озону было оценено с использованием кинетического моделирования, разработанного ранее авторами Каминским В.А., Коссович Е.Л., Эпштейн С.А., Обвинцевой Л.А. и Нестеровой В.Г. В основе модели лежит представление о том, что на поверхности углей существуют активные центры, способные разлагать озон при взаимодействии с ними. Окислительная стойкость углей по отношению к озону определяется по количеству прореагировавшего озона.

Определение содержания пыли и установление влияния на него обработки углей растворами проводили на лабораторной установке, представляющей собой вращающийся барабан с подключенным к нему аспиратором. Вращение барабана с загруженной в него пробой угля моделирует процессы перевалки. В барабан загружали пробу угля

(крупностью 0-3 мм) массой 10 г и вращали его с постоянной скоростью в течение 1 минуты. Одновременно с этим включали аспиратор, снабженный нетканым волокнистым фильтром, и прокачивали через барабан 40 л воздуха для отбора на фильтр взвешенной угольной пыли. Затем определяли массу пыли, осевшей на фильтре. Аналогично определяли содержание пыли в пробах углей после их обработки растворами. После обработки уголь оставляли на 60 и 90 минут, а затем проводили определение пыли.

В третьей главе описана опытно-промышленная апробация по обработке угольных штабелей и угля на конвейере растворами на основе пленкообразующих полимерных веществ с целью пылеподавления и торможения процессов окисления углей.

Экспериментальная обработка рядового угля раствором ПЭЛ была проведена на конвейере дробильно-сортировочной установки ООО «Разрез Аршановский». Для проведения испытания был использован 10 % раствор ПЭЛ (1 часть эмульсии на 4 части воды). Обработку угля раствором проводили на месте перевалки с одного конвейера на другой с целью снижения пылеобразования. Фактический расход раствора составил 5 л/т. На обработанном угле зафиксировано голубовато-белое покрытие.

Для оценки эффективности пылеподавления при перевалке обработанного раствором и необработанного угля с конвейера-штабелера на площадку формирования штабелей, а также при имитации погрузки-разгрузки угля, проведенной после высыхания раствора на угольной поверхности, проводили определение максимально-разового содержания в воздухе взвешенных веществ (пыль неорганическая) в соответствии с РД 52.04.186-89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы». Спустя месяц хранения на открытом складе штабелей с обработанным и необработанным углями провели повторное определение содержания взвешенных веществ в воздухе при имитации его погрузки-разгрузки. Измерения проводил аккредитованный испытательный лабораторный центр ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Республике Хакасия». Полученные результаты представлены в таблице 2. Значения разовой концентрации пыли, образующейся в атмосферном воздухе при перевалке обработанного угля (после высыхания раствора и спустя месяц хранения в штабеле), находятся ниже соответствующих пределов обнаружения (ниже 0,26 мг/м³).

Таблица 2 – Результаты исследования атмосферного воздуха

№ пп	Проводимые операции	Температура, °С	Относительная влажность, %	Скорость и направление ветра	Обнаруженная концентрация взвешенных веществ, мг/м ³
1	Перевалка необработанного угля с конвейера на площадку и формирование штабеля 1	29	22	2 м/с ю/з	0,81±0,20
2	Перевалка обработанного угля с конвейера на площадку и формирование штабеля 2	28	24	2 м/с ю/з	0,90±0,20
3	Перевалка необработанного угля из штабеля 1 в новый штабель 3	28	24	2 м/с ю/з	0,36±0,20
4	Перевалка обработанного угля из штабеля 2 в новый штабель 4	26	25	2 м/с ю/з	ниже предела обнаружения
5	Погрузка и транспортирование штабелей 3 и 4 на временный железнодорожный склад. Формирование штабелей 5 (необработанный) и 6 (обработанный)	Измерение состава атмосферного воздуха не проводили			
6	Перевалка фронтальным погрузчиком необработанного угля из штабеля 5 в новый штабель 7 (время хранения штабеля 5 – 1 месяц)	25	37	1 м/с ю/з	0,32±0,08
7	Перевалка фронтальным погрузчиком обработанного угля из штабеля 6 в новый штабель 8 (время хранения штабеля 6 – 1 месяц)	26	40	1 м/с ю/з	ниже предела обнаружения

Анализ показателей качества обработанного угля (таблица 1) показал, что обработка угля раствором ПЭЛ не приводит к его ухудшению. Меньшее значение низшей теплоты сгорания на рабочее состояние угля после обработки связано с большей зольностью угля.

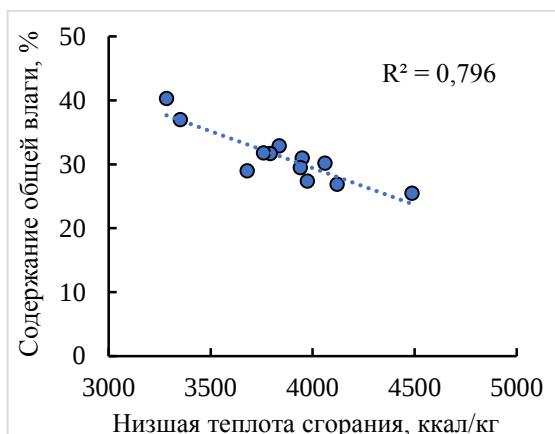
Таблица 1 – Результаты измерений показателей качества угля до и после обработки

№ угля	Сведения об обработке угля	W^t , %	W^a , %	A^d , %	V^{daf} , %	S^d , %	Q_s^d , ккал/кг	Q_s^{daf} , ккал/кг	Q_i^r , ккал/кг
3	Не обработан	11,2	6,7	8,9	44,4	0,62	7108	7799	6030
3	Обработан ПЭЛ	11,6	6,6	9,7	44,8	0,56	7029	7785	5930

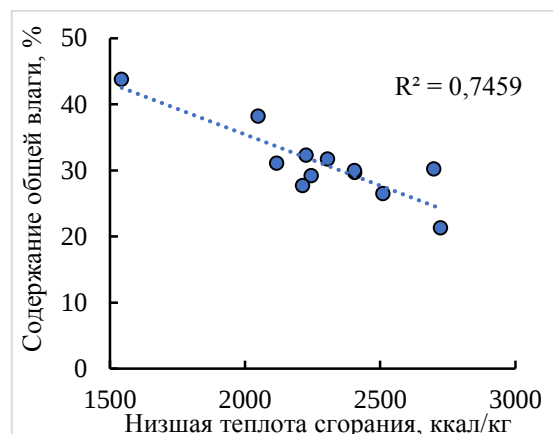
Опытно-промышленное испытание по закладке экспериментальных угольных штабелей на площадке цеха топливоподачи предприятия проводили с целью изучения изменения качества угля при хранении за счет окисления, а также для оценки влияния раствора «AMS-1000» на окисляемость углей. Всего было заложено 4 угольных штабеля: штабели № 1 и № 2 – уголь 1, штабели № 3 и № 4 – уголь 2. Обработке раствором «AMS-1000» были подвергнуты штабели № 1 и № 3. Для обработки штабелей эмульсия была разведена водой в соотношении 1 часть эмульсии на 5 частей воды. На поверхности обработанных штабелей № 1 и № 3 был зафиксирован белый налет, представляющий собой слой активного вещества, консервирующего штабель и уменьшающий его взаимодействие с окружающей средой.

Для определения наиболее информативных показателей качества углей, позволяющих выявить начальные стадии их окисления, в течение 8-ми месяцев проводили мониторинг основных показателей качества углей, необработанных и поверхностно обработанных водным раствором «AMS-1000». Для испытаний использовали стандартные методы, регламентирующие определение базовых показателей качества углей. Результаты мониторинга показали, что снижение содержания общей влаги приводит к обратно пропорциональному изменению низшей теплоты сгорания исследованных углей (рисунок 1). Однако подобное сопоставление практически не несет информативности о влиянии окисления. Это свидетельствует о том, что использование низшей теплоты сгорания углей для оценки изменения их качества за счет окисления не представляется возможным. Поэтому, чтобы установить вклад процессов окисления углей на снижение их калорийности, были проведены сопоставления изменения низшей теплоты сгорания и

соответствующей высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние в течение всего срока хранения.

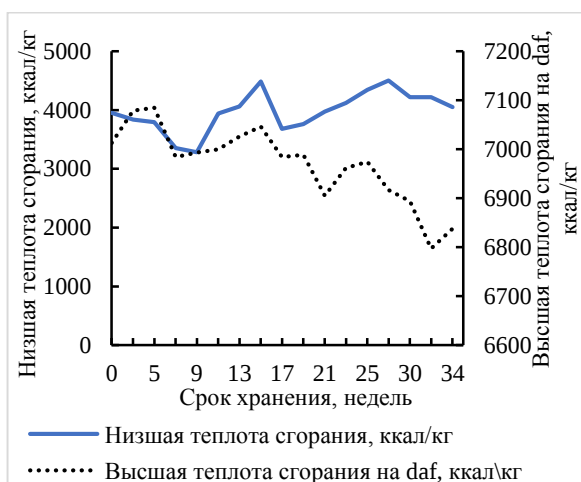


а) уголь 1 (штабель № 2)

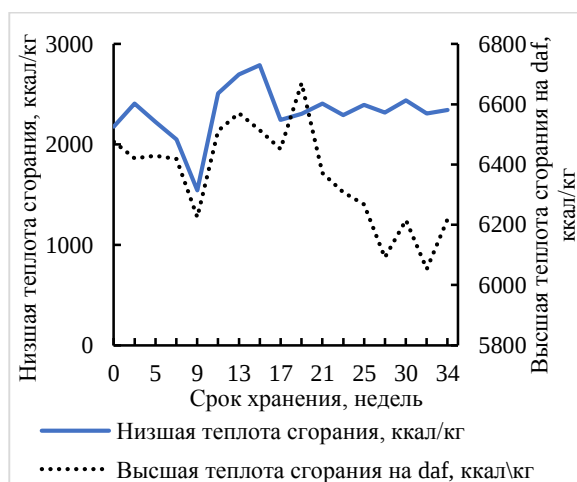


б) уголь 2 (штабель № 4)

Рисунок 1 – Влияние содержания общей влаги в угле на изменение низшей теплоты сгорания (на рабочее состояние топлива)



а) уголь 1 (штабель № 2)



б) уголь 2 (штабель № 4)

Рисунок 2 – Изменение низшей теплоты сгорания (на рабочее состояние) и высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние топлива в течение срока хранения

Полученные результаты (рисунок 2) показали, что при существенном снижении высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние топлива (для угля 1 – после 15 недели хранения, угля 2 – после 19 недели хранения) наблюдается рост или незначительное колебание низшей теплоты, происходящие за счет снижения содержания общей влаги. Такой предварительный анализ позволяет говорить о том, что в этот период начинается активное окисление углей. При этом уголь 1 начинает окисляться раньше, чем уголь 2. Таким образом, для предварительного определения

начинающихся процессов окисления углей следует использовать именно высшую теплоту сгорания на сухое беззольное состояние топлива, являющуюся одним из наиболее чувствительных к окислению показателей качества.

Для оценки влияния обработки угольных штабелей раствором «AMS-1000» на окисляемость углей было проведено сопоставление показателей низшей теплоты на рабочее состояние топлива, высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние топлива и содержание общей влаги обработанного и необработанного угля (таблица 3).

Таблица 3 – Сопоставление результатов мониторинга показателей качества угля 1, обработанного раствором и необработанного

Срок хранения	Уголь 1					
	Штабель № 1 (обработанный)			Штабель № 2 (необработанный)		
	Q_i^r , ккал/кг	Q_s^{daf} , ккал/кг	W^r , %	Q_i^r , ккал/кг	Q_s^{daf} , ккал/кг	W^r , %
В день закладки штабеля	3820	7021	31,7	3950	7013	31,0
15 недель	3277	7005	38,8	4488	7046	25,5
23 недели	4070	6981	28,1	4120	6962	26,9
34 недели	4119	6904	28,0	4050	6838	25,7

За весь период хранения штабелей степень изменения показателя Q_s^{daf} на обработанном угле за весь период хранения в 1,5 раза меньше по сравнению с необработанным углем. При этом, даже не смотря на большее содержание общей влаги в обработанном угле (на 34-й неделе хранения), его низшая теплота сгорания выше, чем для необработанного. Из этого следует, что обработка угля раствором «AMS-1000» позволяет снизить его окисляемость. Для угля № 2, характеризующегося высокой зольностью (около 40 %), достоверные данные об изменении показателя Q_s^{daf} получить не удалось из-за высокой степени неоднородности проб углей.

Хорошо известно, что одним из методов снижения окисления углей является их послойная укатка в штабеле. В связи с этим возник вопрос о возможности послойной обработки углей раствором при формировании штабеля с целью замедления окисления топлива. Для этого были проведены лабораторные исследования по низкотемпературному окислению углей. Сопоставление тепловых потоков обработанного и необработанного углей (рисунок 3) показало, что обработка углей раствором приводит к повышению

тепловыделения при их низкотемпературном окислении, что связано, скорее всего с консервацией влаги за счет пленкообразующего покрытия. Об этом также свидетельствуют данные таблицы 3 (на 15-й неделе хранения в обработанном угле увеличивается содержание общей влаги). Это указывает на то, что послойная обработка угля раствором может привести к созданию в штабеле локальных очагов самонагревания угля.

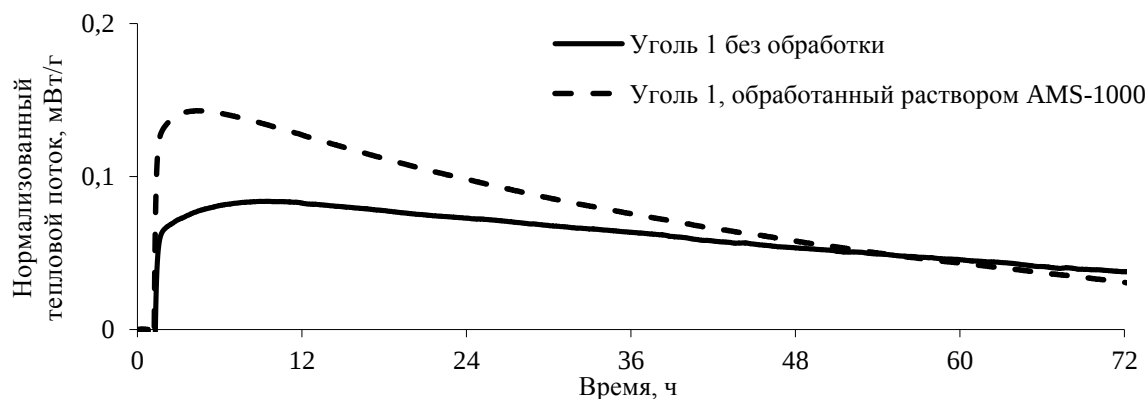


Рисунок 3 – Графики теплового потока угля 1, обработанного и необработанного раствором «AMS-1000»

Таким образом результаты проведенных промышленных испытаний показали высокую эффективность применения растворов для обработки углей как с целью пылеподавления углей при перемещении, так и для снижения их окисляемости при хранении в штабелях. Обработка угля на конвейерной ленте раствором ПЭЛ приводит к снижению содержания угольной пыли в воздухе рабочей зоны при перевалке угля за счет образования на поверхности угольных частиц покрытия, устойчивого к влаге и эрозии, а также не оказывает влияние на качество угля. На основе данных мониторинга углей, заложенных в штабели, выявлено, что по контролю именно высшей теплоты сгорания углей на сухое беззольное состояние можно установить начало процесса окисления. Обработка углей раствором «AMS-1000» приводит к меньшему снижению Q_s^{daf} .

В четвертой главе приведены результаты экспериментальных лабораторных исследований взаимодействия углей с растворами, в том числе по оценке смачиваемости ими углей и агрегирующей способности растворов, устойчивости агломератов угольных частиц к воде, а также окислительной стойкости обработанных углей по отношению к озону.

На рисунке 4 приведены характерные графики тепловых потоков при смачивании углей в зависимости от их крупности. Проведенное исследование

показало, что смачивание бурого угля водой не зависит от его крупности, т.к. тепловые потоки (рис. 4 а) при взаимодействии с водой сопоставимы на крупном и мелком классе. Максимальное значение теплового потока (рис. 4 б) при смачивании бурого угля мелкого класса (менее 0,2 мм) раствором «AMS-1000» в 1,6 раз выше по сравнению с соответствующими значениями на том же угле большей крупности. Таким образом, бурый уголь крупностью менее 0,2 мм лучше смачивается по сравнению с более крупным углем (менее 3 мм). Результаты, полученные при смачивании углей ПЭЛ, аналогичны результатам при смачивании «AMS-1000».

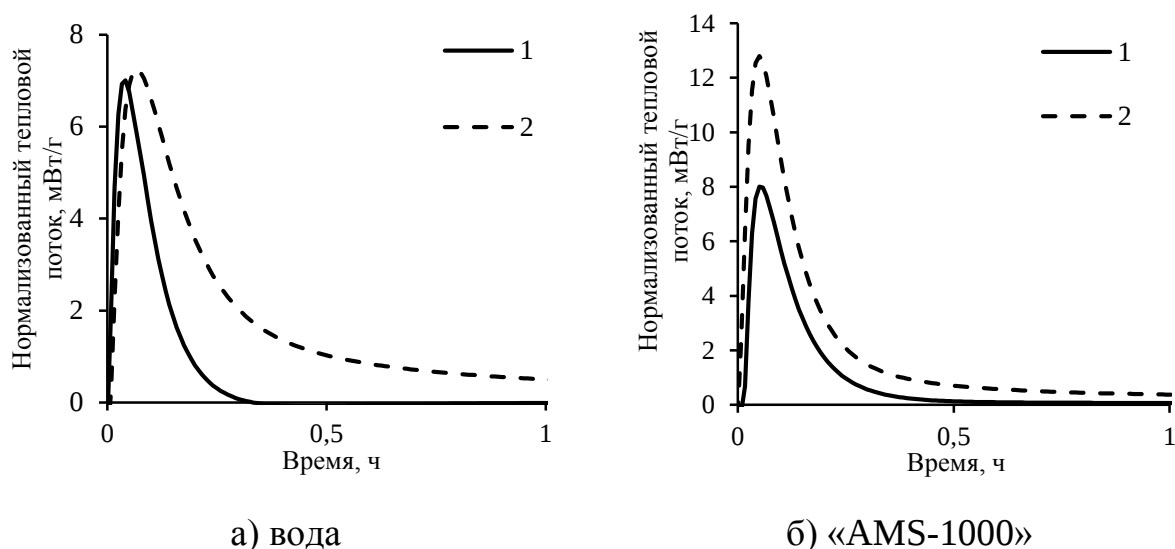


Рисунок 4 – Влияние крупности углей на их смачивание: 1 – уголь №1 крупностью менее 3 мм, 2 – уголь №1 крупностью менее 0,2 мм

Испытания, направленные на изучение смачиваемости углей крупностью менее 3 мм в зависимости от концентрации ПЭЛ, показали (рисунок 5), что смачивающее действие ПЭЛ улучшается с увеличением концентрации основного вещества. Сопоставление тепловых потоков при смачивании угля № 3 (крупностью менее 0,2 мм) двумя растворами и водой показало, что на каменном угле большую эффективность смачивания (по тепловым эффектам) проявляет «AMS-1000» (рисунок 6). При смачивании каменного угля (менее 0,2 мм) максимальное значение теплового потока в 3,5 (10% ПЭЛ) и в 6,3 («AMS-1000») раза выше по сравнению с тем же показателем при смачивании угля крупностью менее 3 мм.

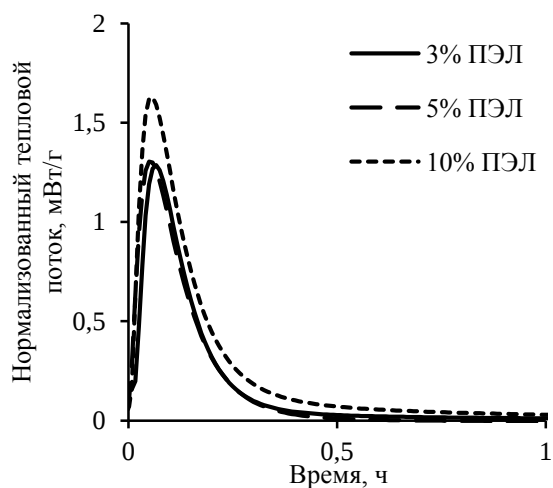


Рисунок 5 – Влияние концентрации ПЭЛ на смачивание угля № 3 (крупность менее 3 мм)

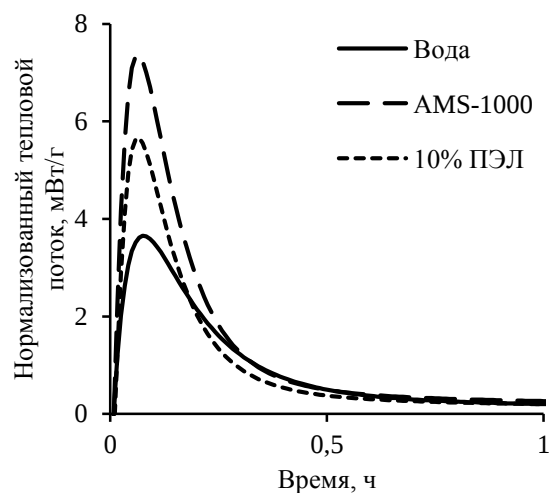


Рисунок 6 – Тепловые потоки при смачивании угля № 3 (крупность менее 0,2 мм) водой и растворами

Исследование проникающей способности растворов позволило установить, что при попадании капли на поверхность угля (крупностью менее 0,2 мм) в первые же секунды происходит ее активное растекание, сопровождающееся коагуляцией мелких угольных частиц. Время полного проникновения капель растворов в уголь мелкого класса составляет 20-30 секунд. На рисунке 7 приведены фотографии, на которых показано растекание капли раствора (на примере ПЭЛ) на поверхности угля и ее последующее впитывание, зафиксированное спустя 20 секунд. Аналогичные свойства проявляет раствор «AMS-1000».

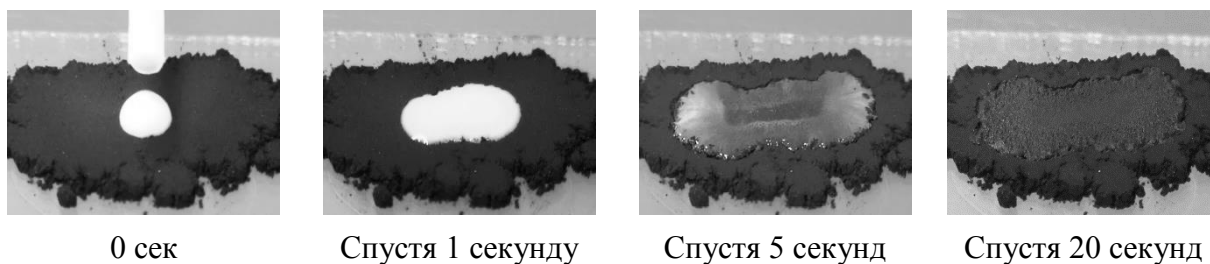
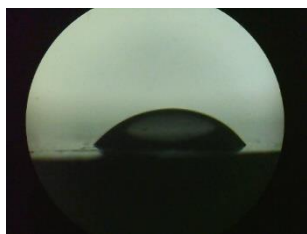
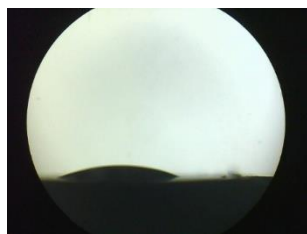


Рисунок 7 – Взаимодействие капли ПЭЛ с углем № 4

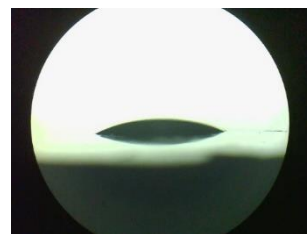
По результатам измерения краевых углов смачивания разных углей растворами их численные значения составили 23-29 град., что почти в 2 раза ниже, чем соответствующие значения при смачивании водой (55–58 град.). Значения краевых углов смачивания раствором «AMS-1000» и 10 % раствором ПЭЛ на разных углях сопоставимы. Это свидетельствует о высокой смачиваемости поверхности угля растворами на основе полимерных веществ. На рисунке 8 показаны типичные изображения капель на поверхности угля.



Вода



10 % ПЭЛ

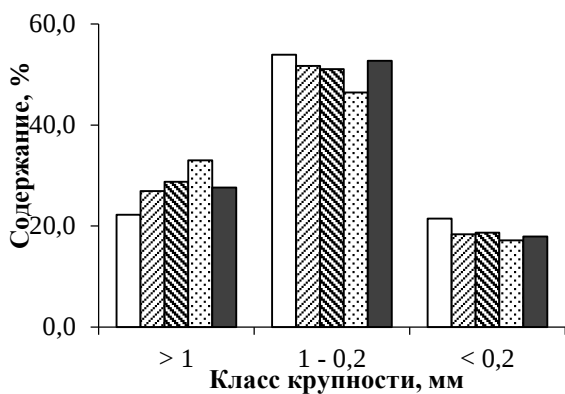


«AMS-1000»

Рисунок 8 – Профили капель растворов на поверхности угля № 4

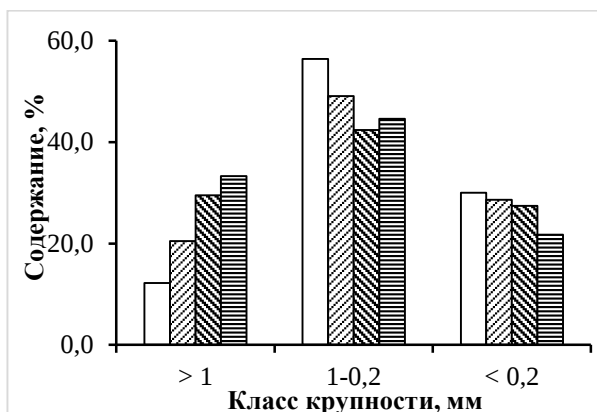
Анализ гранулометрического состава углей позволил оценить эффективность агломерации мелких классов угля раствором ПЭЛ и «AMS-1000», а также подобрать для этой цели оптимальную концентрацию разбавления ПЭЛ. Результаты ситового анализа показали, что обработка угля растворами приводит к снижению выхода класса крупности менее 0,2 мм по сравнению с необработанным углем (рисунок 9а). С увеличением концентрации раствора ПЭЛ (рисунок 9а) эффективность агрегирования частиц увеличивается, о чем свидетельствует увеличение класса более 1 мм.

Изучение влияния количества (6, 10 и 14 % от массы угля) наносимого раствора ПЭЛ (10 % концентрации) на эффективность агломерации угольных частиц показало (рисунок 9 б), что наибольшее снижение мелочи (менее 0,2 мм) происходит при применении максимального количества раствора, т.е. в количестве 14 % от массы угля. На углях 5 и 6 получены аналогичные результаты.



□ Необработанный уголь
 ▨ Уголь, обработанный 3% ПЭЛ
 ▩ Уголь, обработанный 5% ПЭЛ
 ▤ Уголь, обработанный 10% ПЭЛ
 ■ Уголь, обработанный «AMS-1000»

а) уголь № 3



□ Необработанный уголь
 ▨ Уголь, обработанный ПЭЛ (6% от массы угля)
 ▩ Уголь, обработанный ПЭЛ (10% от массы угля)
 ▤ Уголь, обработанный ПЭЛ (14% от массы угля)

б) уголь № 4

Рисунок 9 – Изменение гранулометрического состава углей после обработки эмульсиями

После обработки растворами образуются достаточно плотные и крупные агломераты угольных частиц, устойчивые к непродолжительным механическим воздействиям, таким как колебательные движения при расसेве на ситовом ударном анализаторе «АС-200У».

Результаты определения водостойкости образовавшихся после обработки растворами агломератов угольных частиц показаны на примере обработки 10% раствором ПЭЛ. После добавления воды угольные агломераты остались на ее поверхности. Наблюдения в течение получаса не выявили их разрушения. Полученные результаты наблюдения приведены на рисунке 10. Таким образом, выявлено, что агломераты гидрофобны и устойчивы к воде.

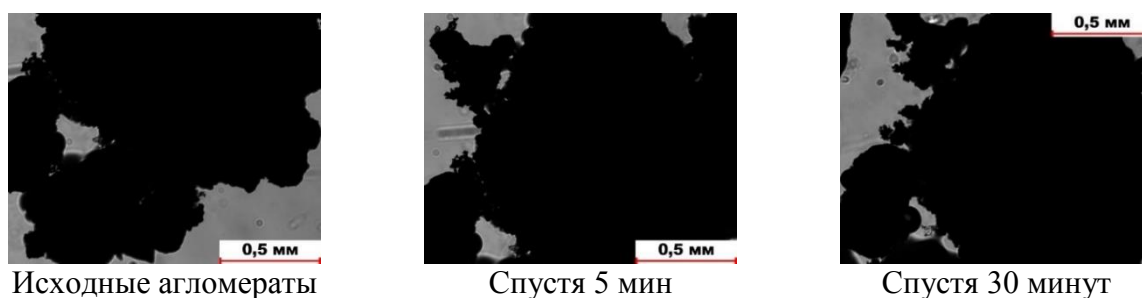
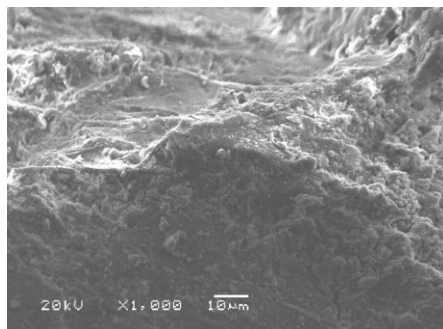


Рисунок 10 – Устойчивость образовавшихся при обработке раствором ПЭЛ агломератов частиц угля № 5 при взаимодействии с водой

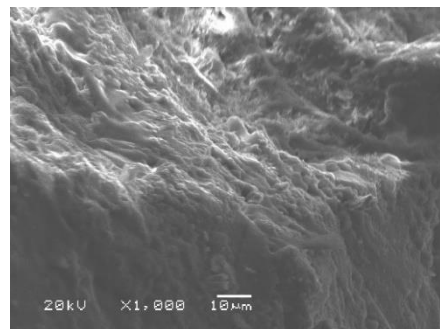
Исследование образцов угольных частиц методом электронной растровой микроскопии показало (рисунок 11), что применение растворов для обработки угля, приводит к агломерации мелких угольных частиц (менее 10 мкм) на поверхности более крупных и образованию на их поверхности пленки.

Для исследования изменения окислительной стойкости бурых углей после обработки раствором «AMS-1000» были рассчитаны основные кинетические параметры, характеризующие окислительную стойкость и сорбционную активность углей: интегральная активность по озону $K_L(0)$, k_{10} и k_{20} , отражающие начальную активность центров первого и второго типа, а также a_1 и a_2 – скорости дезактивации центров первого и второго типа. Для обработанных раствором «AMS-1000» бурых углей по сравнению с необработанными отмечено существенное снижение показателей $K_L(0)$ и k_{10} : $K_L(0)$ снизился на 51,4 и 49,4 %, k_{10} снизился на 59,4 % и 54,4 % для бурых углей №1 и №2 соответственно (таблица 4). При этом показатель a_1 остается практически неизменным. Полученные результаты свидетельствуют о повышении окислительной стойкости бурых углей после их обработки «AMS-1000» по сравнению с углями, не подвергнутыми обработке раствором.

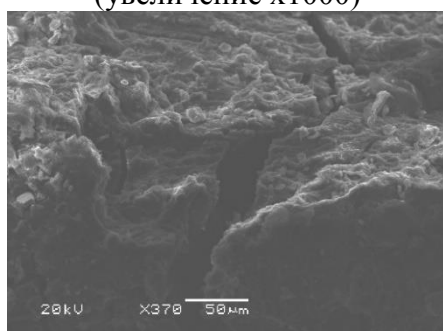
Вероятнее всего этот эффект достигается за счет образования на поверхности обработанных углей плёночного покрытия, что способствует снижению доступа озона к угольному веществу.



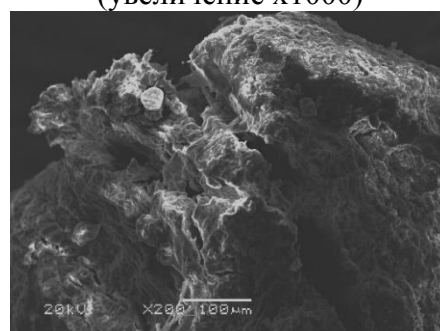
а) уголь 1 необработанный
(увеличение x1000)



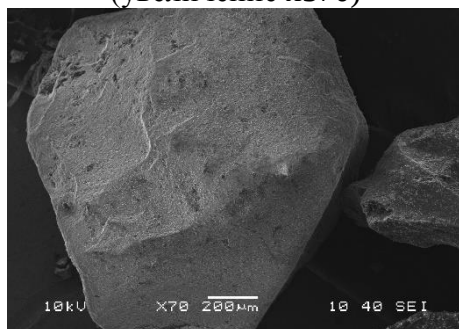
б) уголь 1, обработанный «AMS-1000»
(увеличение x1000)



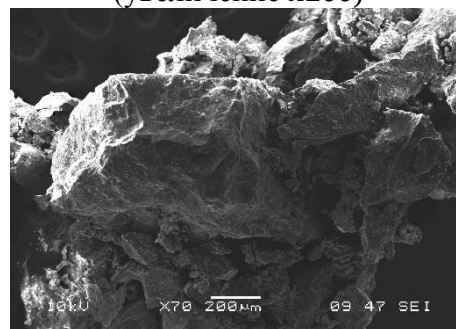
в) уголь 2 необработанный
(увеличение x370)



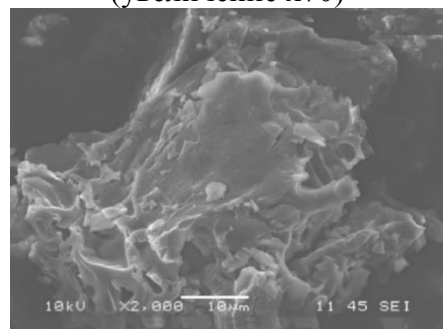
г) уголь 2, обработанный «AMS-1000»
(увеличение x200)



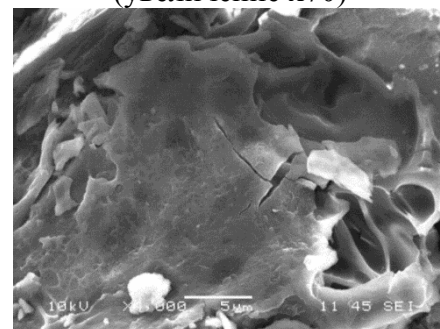
д) уголь 3 необработанный
(увеличение x70)



е) уголь 3, обработанный «AMS-1000»
(увеличение x70)



ж) уголь 3, обработанный 10 % ПЭЛ
(увеличение x2000)



з) уголь 3, обработанный 10 % ПЭЛ
(увеличение x4000)

Рисунок 11 – Электронномикроскопические изображения микроструктуры поверхности углей до и после обработки растворами

Таблица 4 – Кинетические параметры активности образцов бурых углей по отношению к озону

Уголь, обработка	k_{10} , 1/мин	k_{20} , 1/мин	$a_1 * 10^{-6}$, $\text{м}^3 \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$a_2 * 10^{-6}$, $\text{м}^3 \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$K_L(0)$
Уголь №1 исходный	5050	205	8,0	0,5000	7,0
Уголь №1, обработанный раствором «AMS-1000»	2050	475	7,0	0,5000	3,4
Уголь №2 исходный	4500	2205	21,8	0,0200	8,9
Уголь №2, обработанный раствором «AMS-1000»	2050	1305	17,0	0,0002	4,5

Результаты определения содержания пыли в угле показали, что спустя 60 минут после обработки угля растворами ПЭЛ (10% концентрации) и «AMS-1000» (разбавлен водой 1:5) количество пыли в нем снижается на 30 % по сравнению с необработанным углем. При этом отмечено, что эффективность связывания угольной пыли раствором ПЭЛ увеличивается с течением времени, прошедшего после обработки, почти в 2 раза. Это подтверждает результаты опытно-промышленного испытания по определению содержания в воздухе рабочей зоны взвешенных веществ. Эффективность снижения пыли раствором «AMS-1000» практически не изменяется. Вероятно, это связано с низкой устойчивостью раствора к механическим воздействиям.

Таблица 5 – Результаты определения содержания тонкодисперсной пыли в угле до и после обработки

№ угля	Средство обработки, время после обработки	Количество пыли на фильтре, в % от общего количества пробы	Среднее количество пыли на фильтре, %	Снижение пыли, %
3	Без обработки	1,83	1,83	-
		1,78		
		1,95		
		1,77		
	ПЭЛ (60 минут)	1,46	1,40	23,50
		1,33		
	10 % ПЭЛ (90 минут)	1,17	1,09	40,44
		1,02		
	«AMS-1000» (60 минут)	1,24	1,27	30,60
		1,30		
	«AMS-1000» (90 минут)	1,32	1,29	29,51
		1,26		

По результатам лабораторных исследований взаимодействия растворов на основе пленкообразующих полимерных веществ с углем выявлено, что

растворы проявляют высокую эффективность смачивания углей, снижают в угле количество мелкого класса (менее 0,2 мм) за счет образования агломератов угольных частиц. Увеличение концентрации раствора на основе латекса приводит к повышению эффективности смачивания им углей и к повышению количества агломератов. Агломераты устойчивы к непродолжительным механическим воздействиям и влаге. На поверхности обработанных растворами углей зафиксировано пленочное покрытие. По данным рассчитанных кинетических показателей сорбции озона на углях выявлено, что обработка бурых углей раствором на основе акрилового сополимера повышает их окислительную стойкость за счет снижения пленочным покрытием доступа озона к углю. Установлено, что обработка угля растворами приводит к снижению содержания в нем пыли (на 23-40 %) по сравнению с необработанным углем. Таким образом разработанные методы обеспечивают проведение надежной оценки эффективности пленкообразующих полимерных растворов, применяемых для пылеподавления и снижения окисляемости углей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации, представляющей собой научно-квалифицированную работу, на основе экспериментальных и теоретических исследований решена актуальная научная задача изучения влияния пленкообразующих полимерных веществ на эффективность пылеподавления и окисляемость углей для снижения экологических рисков при их перемещении и хранении.

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

1. Установлено, что применение раствора на основе латекса для промышленной обработки угля на конвейере дробильно-сортировочного комплекса позволяет снизить содержание взвешенных веществ в воздухе рабочей зоны при перегрузке угольной продукции. Значения разовой концентрации пыли находятся ниже соответствующих пределов обнаружения как сразу после обработки, так и спустя месяц хранения. Показано, что обработка раствором латекса каменного товарного угля не приводит к ухудшению его качества.

2. Показано, что обработка угольных штабелей раствором на основе акрилового сополимера препятствует окислению бурых углей при их длительном хранении на складе. Снижение окисляемости углей происходит за

счет образования на их поверхности пленочного покрытия, препятствующего доступу кислорода в глубину штабеля. Такая обработка позволяет увеличить сроки хранения бурых углей без существенного ухудшения их качества и снижает риски самонагревания и самовозгорания.

3. На основании мониторинга состава и свойств бурых углей при их длительном хранении в штабеле установлено, что наиболее информативным показателем, отражающим динамику окисления углей при хранении, является высшая теплота сгорания углей на сухое беззольное состояние.

4. Обоснованы и разработаны методы, позволяющие оценивать эффективность применения растворов для пылеподавления углей. Для определения эффективности смачивания углей растворами следует использовать методы изотермической калориметрии, определения проникающей способности растворов и измерения краевых углов смачивания ими поверхности углей. Показано, что агрегирующие свойства растворов целесообразно оценивать по изменению гранулометрического состава углей после их обработки и по результатам электронной сканирующей микроскопии. Устойчивость образовавшихся после обработки растворами агломератов угольных частиц оценивают по их стойкости к воде и механическим воздействиям. Влияние растворов на окислительную стойкость определяют методом сорбции углями озона.

5. Показано, что взаимодействие углей с растворами на основе пленкообразующих полимерных веществ (латекса и акрилового сополимера) приводит к образованию пленки как на поверхности отдельных частиц, так и их агломератов. Это обуславливает повышение окислительной стойкости углей, обработанных растворами, по отношению к озону, агломерацию мелких угольных частиц, устойчивость агломератов пыли к механическим воздействиям и влаге, а также снижение тонкодисперсной пыли в углях.

6. Установлено, что эффективность растворов определяется высокой смачиваемостью ими углей, снижением содержания тонкодисперсной угольной пыли, водостойкостью и устойчивостью к механическим воздействиям угольных агломератов при условии не ухудшения качества товарной продукции.

7. Результаты диссертационной работы по изучению влияния концентрации растворов на основе латекса на снижение содержания пыли при обработке углей приняты к использованию ООО «ОргХим-Технология» для

разработки технических требований к полимерным эмульсиям, применяемым для пылеподавления углей. Результаты экспериментальных работ по снижению пыления углей в рабочей зоне при их обработке на конвейере полимерной эмульсией на основе латекса используются на ООО «Разрез Аршановский» для разработки технологических решений по пылеподавлению при перевалке угольной продукции предприятия.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

В изданиях, входящих в перечень ВАК:

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

2. S. Epshtein, D. Gavrilova, E. Kossovich, V. Nesterova, I. Nikitina and S. Fedorov. Technologies of coatings employment for coals oxidation resistance improvement // AIMS Energy. – 2019. – Volume 7. – Issue 1. – pp. 20-30. DOI: 10.3934/energy.2019.1.20.

3. Эпштейн С. А., Гаврилова Д. И., Завелев И. Г., Шамшин С. А., Юрин Е. Ю. Опыт применения полимерной эмульсии для снижения пыления углей при их перемещении // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2019. – № 10. – С. 5-15. DOI: 10.25018/0236-1493-2019-10-0-5-15.

4. Гаврилова Д.И. Изучение взаимодействия углей с полимерными эмульсиями различного состава // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2019. – № 12. – С. 86-101. DOI: 10.25018/0236-1493-2019-12-0-86-101.

В прочих изданиях:

5. Gavrilova D.I., Adamtsevich A.O., Kossovich E.L. TAM Air isothermal calorimeter utilization at characterization of coals low-temperature oxidation // International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016) (September 16-23, 2016, St. Petersburg, Russia): Proceedings – St. Petersburg, SPbPU Publisher, 2016, Vol II – 473 p. pp. 379-381.

6. Коссович Е.Л., Эпштейн С.А., Шкуратник В.Л., Гаврилова Д.И. Эффект разных масштабов при оценке механических свойств неоднородных органических композитов природного происхождения методом индентирования // В сборнике: Практическая биомеханика: Материалы

докладов Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием. Под редакцией Л.Ю. Коссовича. – 2016. – С. 83-85.

7. Дуров Н.М., Коссович Е.Л., Гаврилова Д.И. Характеристика процессов окисления углей методом термогравиметрического анализа // В сборнике: Закономерности и тенденции развития науки в современном обществе: сборник статей Международной научно-практической конференции (1 ноября 2016 г., г. Уфа). – В 3 ч. - Ч.3/ - Уфа: АЭТЕРНА, 2016. – 239 с. – С. 45-48.

8. Kossovich E.L., Epshtein S.A., Dobryakova N.N., Minin M.G., Gavrilova D.I. Mechanical properties of thin films of coals by nanoindentation. In: Karev V., Klimov D., Pokazeev K. (eds) Physical and Mathematical Modeling of Earth and Environment Processes. PMMEEP 2017. Springer Geology. Springer, Cham (DOI: 10.1007/978-3-319-77788-7_6) pp. 31-34. (В сборнике: Физическое и математическое моделирование процессов в геосредах: Третья международная школа молодых ученых 2017. С. 31-34.

9. Гаврилова Д.И., Никитина И.М., Минаев В.И., Эпштейн С.А. Использование пленкообразующих полимерных эмульсий для снижения окисления углей при хранении в штабеле // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2019. – № 11. – 17 с. – М.: Издательство «Горная книга». – Деп. в ГИАБ 28.10.2019, № 1209/11-19.