© В.П. Иванов, Ю.Е. Прошунин, 2008

УДК 622.02:531

В.П. Иванов, Ю.И. Прошунин

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ УГЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ИХ МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ

Семинар № 4

В практике исследования механических свойств углей и их деструкции часто не учитывается их происхождение и состояние в момент исследования. Известно, что причиной механической деструкции становится воздействие на уголь таких внешних сил, как давление, сжатие и растяжение. Их направленность часто определяет степень трещиноватости пласта и форму трещин [1].

В углях тектонические и геомеханические процессы, изменяя морфологию пластов, становятся причиной образования в них разрывных нарушений. В горном массиве в местах появления тектонических нарушений происходит возникновение системы макро- и микротрещин. Они же обусловливают начало механической деструкции углей, которая инициирует возникновение механохимических реакций, приводящих к разрушению макромолекул углей.

Под воздействием сил внешней энергии в твёрдых веществах механодеструкция представляет собой сложный многостадийный процесс, который включает в себя стадию механического деформирования вещества (подвод и поглощение системой механической энергии), первичную химическую реакцию и различные иные вторичные процессы в их структуре.

Согласно [2], в идеальном случае равномерного постоянного напряжения (σ) по пласту число химических связей (N_i) несущих нагрузку, по аналогии с полимерами, будет меняться по закону:

$$N_i \sim N_o \exp(-K_{мех} \cdot \tau), \qquad (1)$$

где N_o – число химических связей в начале процесса; $K_{мех}$ – константа скорости механических разрывов полимерных молекул; τ – время. При условии $K_{мех}\ \tau \approx 1$, по мнению [2], наступает сильное разрушение образца материала.

«При действии периодических нагрузок с частотами, попадающими в область собственных механических потерь материала, скорость подвода и поглощение упругой энергии внешних сил становится меньше скорости реакции ($K_{мех}$), инициированной в результате поглощения этой энергией. Константа скорости механохимического процесса ровна:

$$K_{мех} \sim A \exp\left(-\frac{E^*_{деф}}{\alpha \tau_\rho \omega}\right), \qquad (2)$$

где А, $с^{-1}$ - скорость перераспределения энергии деформации между связями; ($E^*_{деф.}$ – средний уровень поглощения энергии, достаточный для инициирования механохимической реакции; ω – подводимая мощность; α – коэффициент, близкий по величине механохимическом КПД процесса (КПД< α <1); $\tau_р$ – время релаксации напряжений, т. е. образования новой, свободной от напряжений, системы» [2].

Как показывают исследования [3 - 5] уравнения (1) и (2) дают лишь общее представление перехода внешних механических нагрузок в механохимические реакции внутри вещества. Угли, как отмечено в [4], под воздействием механодеструкции (МД) не просто разрушаются, а становятся химически активными и легко вступают в окислительные реакции из-за преобразования их пористой структуры. На скорость и характер механохимических реакций в углях оказывает влияние среда, в которой происходит их механическая деструкция и направленность энергии деформации [5]. Замечено [3], что сдвиговая деструкция углей сопровождается большим числом разрыва химических связей, разрушением органоминеральных соединений и углублением оксидеструктивных процессов, чем энергия прямого удара.

Дробимость углей, обусловленная совокупностью их твёрдости, вязкости и трещиноватости, является наиболее распространённым методом измерения сопротивляемости углей к внешним нагрузкам, поскольку под ней чаще понимают сопротивление углей сжатию и хрупкость. Среди показателей, оценивающих специфическое поведение углей под воздействием внешних сил (т.е. механические свойства) [6, 7], наиболее распространённым являются коэффициент размолоспособности по Хардгрову (*HGI*, ед.), характеризующий их механическую прочность (ГОСТ 15489.2-93), а точнее совокупность прочности, твёрдости, пластичности, упругости, хрупкости и дробимости.

Процесс механического разрушения (деструкции) углей зависит от их микро- и молекулярной структуры. Замечено, что механодеструкция углей проходит по границе между микропрослойками литотипов, образуя селективное разделение угля на группы витринита и инертинита [8]. Это подтверждает общие наблюдения о влиянии петрографического состава углей на их механические свойства, однако, в литературе этот вопрос освещён явно недостаточно.

Характер изменения общей структуры и механических свойств углей под воздействием деструктивных сил зависит от местоположения основных атомов C, H, O, N и S в структурах простых и сложных молекул, степени ароматичности, размера ядер самих структур [9, 10] и химического состава петрографических составляющих углей (таблица).

При механическом воздействии происходит разрушение молекулярной структуры углей, которое сопровождается разрывом эфирных связей с ароматическими ядрами внутри алифатических структур с последующим высвобождением водорода, в виде повышенного содержания CH_2− и CH_3−групп и образованием фенольных гидроксилов [5], что указывает на возникновение процесса окисления в углях. При этом установлено, что при сдвиговом ударе окисление углей проявляется более существенно [3]. Окисление также возрастает при условии протекании механодеструкции в воздушной среде и сопровождается увеличением в углях ароматических фрагментов и большого количества −C=O−групп. Наоборот, при дефиците кислорода в их структуре отмечается рост алифатических групп [11]. Главная особенность структурных изменений в механически деструктивных углях в том, что не зависимо от среды длина химических цепочек уменьшается, а степень ароматичности возрастает. Применение спектрометрических методов позволило дать объяснение многим

Элементный состав и содержание водорода и углерода в структурах мацералов

Группа	Выход летучих веществ V^{daf}, %	C, %	H, %	O,%	Водород в структурах			Углерод в структурах			Индекс ароматичности
					ароматических	алифатических	гидроксильных	ароматических	алифатических	H/C	
Липтинит L	66,7	84,1	7,0	6,3	5,4	1,4	0,2	15,7	9,6	0,99	0,71
Витринит Vt	35,2	83,9	5,5	8,0	3,3	1,9	0,3	18,0	5,4	0,78	0,75
Инертинит I	22,9	85,7	3,9	8,0	1,7	2,0	0,2	22,3	2,8	0,54	1,0

структурным изменениям в углях и через них выявлять причины возникновения газоносности, самовозгорания и выбросов угля в угольных пластах [2, 6, 7, 9, 12 - 14].

Авторами [2] предложен механохимический показатель (МП), позволяющий по отношению CH_{ap}/CH_3 оценивать склонность углей к механохимическим процессам, приводящих к возникновению их выброса. При вычислении уравнение имеет следующий вид:

$$МП = \frac{CH_{ap}}{CH_3} = \frac{74b}{10^4 a} \qquad (2)$$

где $a = \lg I_0/I$ – интегральный пиковый коэффициент поглощения CH_3–групп в области ИК-спектра 1380 см $^{-1}$; $b = \sum 10 \lg I'_0/I'$ – интегральный коэффициент поглощения СН ароматических групп в области ИК-спектра частот 650 – 910 см $^{-1}$.

Данное отношение отражает коренные изменения в структуре углей, возникающие из-за осложнения пластов механическими напряжениями тектонической природы. Однако, как показывают исследования [15] проводимые на неокисленных углях Кузбасса, между размолоспособностью и химико-петрографическими характеристиками углей существует связь в виде полинома, описываемая следующим уравнением:

$$HGI = 3{,}0 - 0{,}34A^d + 0{,}33\sum ОК - 0{,}52\sum ОК \cdot R_0 + 96{,}1R_0 - 20{,}2R_0^2 \qquad (3)$$

где показатели R_0 (показатель стадии метаморфизма углей), $\sum ОК$ (петрографический показатель) и A^d (показатель зольности углей), которые замеряются в углях стандартными методами.

Позже изучение взаимосвязей физико-механических свойств с петрографическим составом, степенью восстанов-

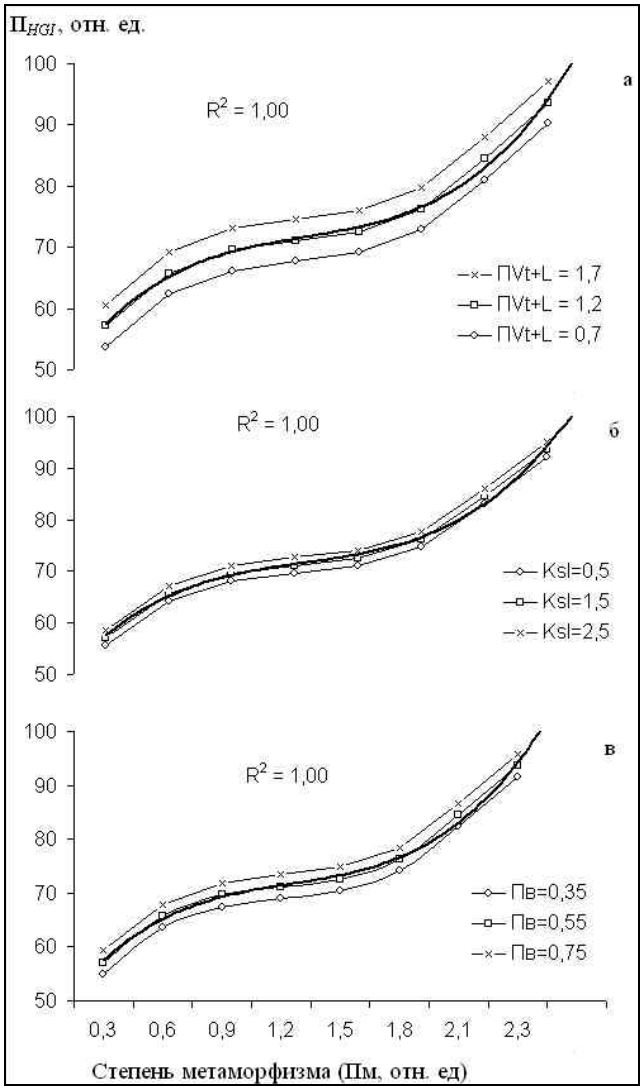

Рис. 1. Изменение показателя механической деструкции ($П_{HGI}$) углей от содержания в них спекающихся компонентов ($П_{Vt+L}$), их структурной прочности (Ksl) и восстановленности (Пв)

ленности и окисленности углей с использованием инфракрасной спектроскопии, позволило с привлечением спектральных параметров Ко [16], Пв [17] и К*sl* [18] оценивать *HGI* в неоднородных углях разной степени окисленности, используя уравнение регрессии:

$$HGI = 102{,}4\ R_0 - 24{,}0\ R_0^2 - 0{,}378\ (R_0 \cdot \sum ОК) + 0{,}786\ (R_0 \cdot Пв) + 0{,}14\ (\sum ОК \cdot Ко) + 0{,}12\ (\sum ОК \cdot Ksl) - 0{,}372\ A^d - 1{,}47, \quad (4)$$

где R_0 – показатель отражения витринита, %; ∑ОК – содержание отощающих компонентов, %; A^d – содержание золы в углях, %; Пв и Ко – спектральные показатели степени восстановленности и окисленности углей, К*sl* – спектральный параметр, отражающий структурную прочность углей.

Авторы настоящей работы, систематизируя и анализируя результаты собственных экспериментальных работ в области изменения структуры углей от механических воздействий в процессе их дробления [18] и транспортировки [19] установили, что на ИК-спектре хорошо фиксируются результаты воздействия механических нагрузок на угли, а именно, наблюдается:

- снижение интенсивности полосы D_{3040} см$^{-1}$, которую связывают с уменьшением прочности или частичным разрушением водородных связей;
- возрастание интенсивности полос D_{2920} и D_{2860} см$^{-1}$, связанных с алифатическими CH_2 и CH_3 группами;
- снижение интенсивности полосы D_{1600} см$^{-1}$, отражающей разрушение ароматических структур;

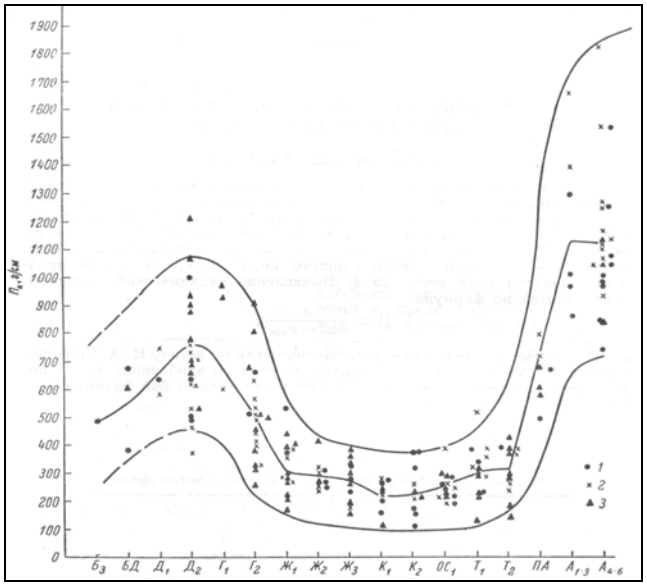

Рис. 2. Изменение механической прочности углей в ряду метаморфизма по методу копра [14]

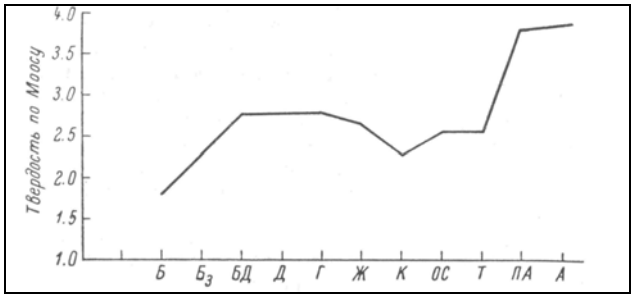

Рис. 3. Изменение твёрдости углей по шкале Мооса [14]

- увеличение интенсивности полосы D_{1720} см$^{-1}$, отражающей наличие алифатических карбоксилов и окисления углей;

- снижение интенсивности полосы D_{1280} см$^{-1}$, которую связывают с окислением фенольных гидроксилов до хиноидных групп. На частотах D_{1380} , D_{1250} , D_{910} см$^{-1}$ отражаются перечисленные группы в других формах.

Разработанные на основе ИК-спектрального анализа параметры Ко, Пв, К*sd*, а также параметры Пм, Пз [20] и $П_{Vt+L}$ [21], отражающие степень метаморфизма углей и содержание в них спекающихся компонентов, включают в формулы расчётов выше перечисленные оптические частоты.

Поэтому на основе выборки из 123 опытов было получено новое уравнение регрессии следующего вида:

$$HGI_{икс} = 34{,}61+66{,}26\ Пм - 51{,}77\ Пм^2 + 14{,}27\ Пм^3 - -2{,}02\ Пз - 3{,}98Ksl + 4{,}58(Ksl \cdot П_{Vt+L}) + 11{,}04\ Пв, \quad (5)$$

где *HGI* – спектральный показатель степени размолоспособности углей; Пм – спектральный показатель, отражающий степень метаморфизма углей, отн. ед.; $П_{Vt+L}$ – спектральный показатель, отражающий содержание спекающихся компонентов в углях, отн. ед.; Пв и Ко – спектральные показатели степени восстановленности и окисленности углей, К*sl* – спектральный параметр структурной прочности углей; Пз – спектральный показатель, отражающий содержание золы в углях, отн. ед.

В уравнении (5) коэффициент детерминации В=0,657, а множественная корреляция переменных R=0,81, при этом стандартное отклонение на уровне 6,8 ед. Оценка ***t*** – распределения по Стьюденту и критического значения ***ρ*** показала, что связь между переменными существенна, а коэффициенты значимы.

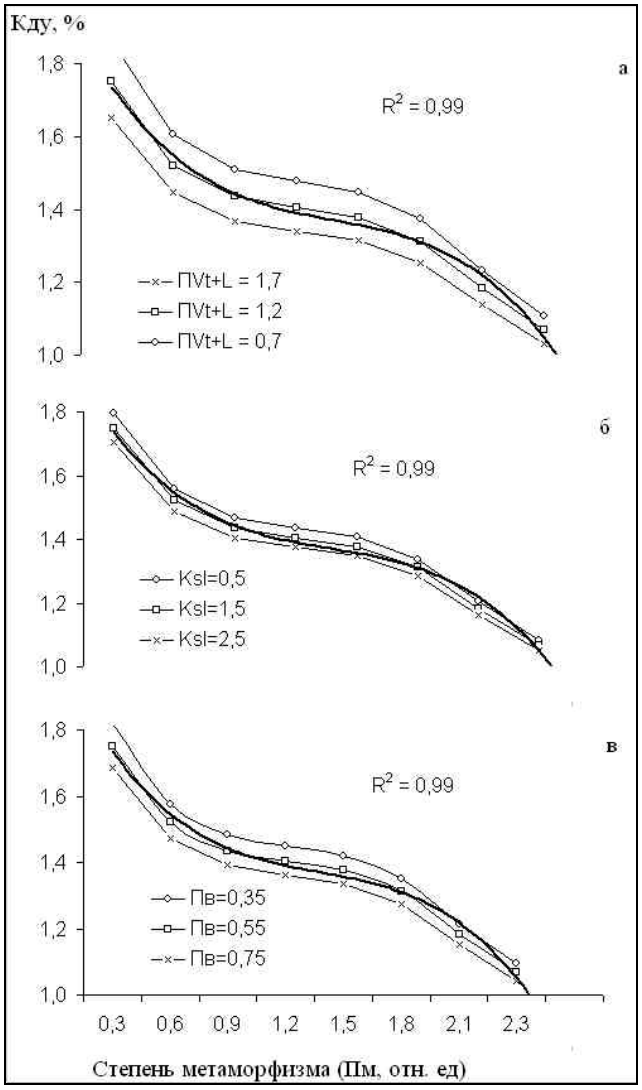

Рис. 4. Изменение коэффициента механической прочности (Кмп) от содержания спекающихся компонентов ($П_{Vt+L}$), прочности структуры (Ksl) и восстановленности (Пв) углей

Сравнение фактических и расчётных коэффициентов $HGI_{икс}$ показало, что величина парной корреляции между ними составляет 82 %, а среднеквадратичное отклонение ±8,7 ед.

В отличие от механохимического показателя [3] данное уравнение позволяет более полно оценить степень механической деструкции углей, поскольку учитывает генетические, физико-механические свойства углей и их степень окисленности.

Поэтому для оценки механической деструкции предлагается новый спектральный показатель – $П_{HGI}$ (показатель механической деструкции углей), который рассчитывается по уравнению (5) и измеряется в отн. ед. С помощью данного показателя можно определять механодеструкцию углей с точностью ±5 отн. ед., при достоверности (***r***) 75 %, учитывая погрешность спектрометра ±3 %.

На рис. 1 показан характер изменения показателя $П_{HGI}$ от параметров $П_{Vt+L}$, К*sl* и Пв, отражающих петрографический состав, структурную прочность и восстановленность углей. Из него видно, что $П_{HGI}$ значительно изменяется от петрографического состава (рис. 1, *а*), существенно от структурной прочности (рис. 1, *б*) и степени восстановленности углей (рис. 1, *в*).

Было установлено, что в области Пм = 0,3…2,1 отн. ед. при фиксированных параметрах угля (К*sl* = 1,5 и Пв = 0,55 отн. ед.) возрастание $П_{Vt+L}$ на каждые 0,5 отн. ед. приводит к снижению показателя $П_{HGI}$ на 3-4 ед. При фиксированных параметрах угля ($П_{Vt+L}$ = 1,2 и Пв = 0,55 отн. ед.) увеличение показателя К*sl* на 1,0 отн. ед. приводит к снижению $П_{HGI}$ на 1-2 ед., а при фиксированных пара-

метрах угля ($П_{Vt+L}$=1,2 и К*sl* = 1,5 отн. ед.) увеличение Пв на 0,2 отн. ед. ведёт к стабильному изменению показателя $П_{HGI}$ на 2 ед.

В ряду метаморфизма углей зависимость показателя $П_{HGI}$ (рис. 1) от спектральных параметров (Пм, Пз, К*sl*, $П_{Vt+L}$, Пв), отражающие их структурно-генетические особенности, имеет схожий вид с твёрдостью витринита по шкале Мооса (рис. 2) и механической прочностью по методу копра (рис. 3) [14]. Из этого следует, что мягкие и механически не прочные длиннопламенные и газовые угли имеют пониженные размольные свойства. Наоборот, тощие угли - твёрдые и механически прочные, дробятся достаточно легко.

Это хорошо отражает параметр $К_{ду}$ (коэффициент дробимости углей) углей, который рассчитывается по формуле:

$$К_{ду} = (1/ П_{HGI})\cdot 100\ \%. \qquad (6)$$

Данный параметр является обратной величиной его механической прочности углей. Получаемые максимальные значения $К_{ду}$ в процентах указывают на низкую механическую прочность углей, соответственно, максимальные величины $К_{ду}$ – это достаточно прочные угли (рис. 4).

Таким образом, установлено, что характер изменения механических свойств и деструкции углей зависит от их генетических особенностей и молекулярного строения. Для оперативной оценки механической прочности углей в производственных условиях предлагается показатель $К_{ду}$, получаемый с помощью ИК-спектрального анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тараканов Р.А.* Геологические работы на угольных карьерах. – М.: Недра, 1975. – 296 с.

2. *Иванов Б.М., Яновская М.Ф., Бызгалова Н.И. и др.* Показатель процесса механодеструкции в угольном пласте // Химия твердого топлива. – 1988. - № 2. – С. 78–81.

3. *Гирина Л.В., Лукьяненко Л.В., Амосова Я.М. и др.* Изменение физико-механических свойств бурого угля при механических воздействиях различного характера // Химия твердого топлива. – 1991. – № 5. – С. 37–42.

4. *Лебедев В.В., Головина Г.С, Чередкова К.И.*. Изменение пористости углей при вибропомоле // Химия твердого топлива. – 1978. – № 5. – С. 43–44.

5. *Хренкова Т.М., Голденко Н.Л.* Исследование продуктов механодеструкции газового угля, применяемого в процессе гидрогенезации // Химия твердого топлива. – 1978. – № 5. – С. 44–45.

6. *Ерёмин И.В., Лебедев В.В., Цикарев Д.А.* Петрография и физические свойства углей Кузбасса. – М.: Недра, 1980. – 263 с.

7. *Агроскин А.А.* Физика угля. – М.: Недра, 1965. – 352 с.

8. *Мищенко Г.П.* Микроструктура и состав микролитотипов углей рабочих пластов Донецкого бассейна // Химия твердого топлива. – 1991. – № 5. - С. 3 – 6.

9. *Касаточкин В.И., Ларина Н.К.* Строение и свойства природных углей. М.: Недра, 1975. – 159 с.

10. *Школлер М.Б.* Полукоксование каменных и бурых углей. − Новокузнецк: Инженерная академия России, 2001. – 232с.

11. *Тюдзе Р., Коваш Т.* Физическая химия полимеров. – М.: Химия, 1977. – 296с.

12. *Ерёмин И.В., Арцер А.С., Броневец Т.М.* Петрология и химико-технологические параметры углей Кузбасса. – Кемерово: Изд-во «Притомское», 2001. – 399с.

13. *Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е.* Надмолекулярная организация структура и свойства угля. – Киев: Наукова думка, 1988. – 192 с.

14. *Сарбеева Л.И.* Некоторые физические свойства углей метаморфического ряда // Вопросы метаморфизма и эпигенез вмещающих пород. – Л.: Наука, 1968. – С. 121 – 132.

15.*Арцер А.С., Протасов С.И.* Угли Кузбасса. Кемерово: Изд-во КузГТУ, 1999. – 334с.

16. А.С № 1491145. МКИ G01N 21/35. Способ определения окисленности углей. /Станкевич А.С., Станкевич Ф.М., Иванов В.П. Заявлено 02.06.1987; Опубликовано 01.03.1989.

17. *Иванов В.П., Школлер М.Б.* Способ определения степени восстановленности углей с использованием ИК-спектроскопии. // Математические методы в оперативном управлении технологическими процессами. Новокузнецк: Изд-во НФИ КемГУ. 1999. С.34–36.

18. *Иванов В.П., Арцер А.С.* Оценка механической прочности и возможности прогноза пожароопасных зон на основе ИК-спектроскопии. // Бюллетень МГГУ. – 2004. № 11. - С. 345-347.

19. *Прошунин Ю.Е.* Теория и расчёт процесса истечения углеродсодержащих сыпучих материалов из аппаратов. Новокузнецк: Изд-во КузбассРИА, 2001. – 204 с.

20. *Иванов В.П., Школлер М.Б., Станкевич А.С.* Изменение структурных характеристик и свойств кузнецких углей разной степени метаморфизма и восстановленности. в процессе их окисления // Химия твёрдого топлива. – 2002. – № 5. - С. 4–11.

21. *Иванов В.П.* Оценка окисления мацералов кузнецких углей на основе ИК-спектроскопии // Химия твёрдого топлива. – 2004. – № 5. – С. 14-21. ГИАБ

Коротко об авторах

Иванов В.П. – кандидат технических наук, заведующий угольной лабораторией, ГУП Кузнецкий центр «Восточный научно-исследовательский углехимический институт» (ВУХИН), г. Новокузнецк,

Прошунин Ю.Е. – доктор технических наук, директор Новокузнецкого филиала ГОУ ВПО «Томского политехнического университета», г. Новокузнецк.

Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 4 симпозиума «Неделя горняка-2007». Рецензент д-р техн. наук, проф. *С.А. Гончаров.*

ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ

Автор	*Название работы*	*Специальность*	*Ученая степень*
ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ			
ШЕВЧЕНКО Алексей Николаевич	Выбор рационального типа бурового инструмента и системы очистки скважин при бурении мерзлых пород	05.05. 06	к.т.н.