

СВЯЗЬ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ В УГЛЕ С ВЫБРОСООПАСНОСТЬЮ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ

к.т.н. Рубинский А.А., к.т.н. Муравьева В.М. (МакНИИ)

Рассмотрены механизм и кинетика механохимических процессов в угле, а также возможности реализации этих процессов в условиях деформации в зависимости от структурных особенностей угля.

THE RELATION BETWEEN MECHANOCHEMICAL DEGRADATION OF COALS AND OUTBURST DANGER OF COAL SEAMS

Rubinsky A.A., Muravyeva V.M.

Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in coal are studied. Possible implementation of these processes at the coal deformation is considered depending on structural features of coal

В результате геологических преобразований, включающих химические, физические, термические, механические и другие виды преобразований, в угольных пластах сложились структурные факторы, позволяющие различать угли по выбросоопасности. Наличие в угле когезионного взаимодействия между частицами угля вследствие горного давления свидетельствует о структурной нарушенности угля, находящегося в препарированном состоянии в течение длительного геологического времени. Именно такие сложившиеся структуры по мнению ученых являются одной из основных предпосылок внезапного выброса.

Целью настоящей работы является рассмотрение отличий в механизме формирования опасных ситуаций в угольных пластах от уровня деформаций и особенностей строения угля.

Исходя из того, что структура органической массы углей в зонах угольных пластов, опасных по внезапным выбросам угля и газа имеет специфически активированный характер, вызванный процессами механохимической деструкции [1], рассмотрим механизм формирования механохимических превращений в угле при изменении напряженно-деформированного состояния горных пород.

Механохимические превращения (трибохимия) – многостадийный процесс, который включает в себя механическое деформирова-

ние вещества (подвод и поглощение механической энергии), первичную химическую реакцию и различные вторичные процессы.

Механохимические превращения отличаются от других химических реакций, инициированных физическими методами тем, что они могут развиваться при сравнительно невысоком среднем уровне упругой энергии в единице объема вещества. При этом определяющую роль играет концентрирование энергии на отдельных связях или в малых локальных объемах вещества. В равновесных условиях прямой чисто механический разрыв связей без участия тепловых флуктуаций возможен только в том случае, если нагрузки, превышающие по величине прочность связи, приложены за время, меньшее периода колебаний ($10^{-12} - 10^{-13}$ сек). Тогда при длине связей порядка 10^{-10} м скорость распространения напряжений должна быть соизмерима со скоростью звука ($\omega \approx 10^{-10}/(10^{-12}-10^{-13}) \approx 100-1000$ м/с). Такой предельный случай механического разрыва реализуется, например, при действии ударных волн.

Существование в углях продуктов разрыва химических связей – свободных радикалов подтверждает факт деструкции напряженных участков молекулярных цепей.

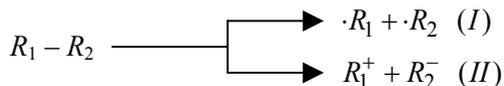
Другой механизм механохимических реакций рассматривает неравновесные процессы, которые могут развиваться во время разгрузки или перераспределения напряжений в веществе. В упруго-напряженном веществе максимально деформированы те части структурного скелета, которые несут на себе механическую нагрузку и при разгрузке именно на этих связях выделяется тепловая колебательная энергия [3]. Поток упругой энергии, запасенной телом, меньшей чем это нужно для его разрушения, приводит к возникновению неравновесно - возбужденных состояний, вызывая химические превращения, в том числе разрывы связей с деструкцией макромолекул.

В трибохимии и химии ударных волн иногда используют модели, объясняющие инициирование и протекание механохимических реакций возникновением локальных областей концентрирования упругой энергии и интенсивного разогрева. При этом под локальной областью понимают состояние активированного комплекса, который при сбросе давления и прохождения ударной волны стабилизируется на той форме вещества, которое устойчиво при данной степени расширения, соответствующей моменту распада активированного комплекса. Возможность такой гипотезы подтверждается тем фактом,

Физика угля и горных пород

что электронные переходы осуществляются быстрее, чем перестройка атомов и молекул.

При механохимических процессах основными являются два направления деструкции:



В первом случае затрата энергии определяется величиной прочности связи $R_1 - R_2$, а во втором нужно дополнительно подвести энергию, равную разности потенциала $E_{R_1^+ / R_1^-}$.

Накопленные опытные данные подтверждают, что путь распада связей при механохимическом разрушении в большинстве органических веществ, включая уголь, радикальный или молекулярный, но не ионный. Свободно – радикальные продукты механохимической деструкции исследуют методом ЭПР или методом инициирования цепных химических реакций в образованных активных частицах.

В кинетике механохимических реакций выделяют два предельных случая: первый соответствует условиям, в которых скорость всего процесса определяется скоростью первичной механохимической стадии; второй – когда лимитирующей стадией является подвод или поглощение механической энергии.

Первый случай реализуется в условиях, когда уголь находится в постоянном поле механических напряжений. При приложении постоянной нагрузки стадия упругого деформирования может оказаться отделенной во времени от дальнейших более медленных химических превращений. В таких условиях скорость механохимического процесса определяется скоростью первичной химической реакции, инициированной упругими напряжениями. В результате неравномерного распределения напряжений по пласту в нем формируются зоны с различной степенью ослабления и разрыва механически напряженных структур, характер и количество которых связано с видом функции распределения напряжений по его объему, с зависимостью скорости реакции от величины действующих напряжений, с вероятностью цепного развития деструкции и др.

После завершения деформирующих пригрузок и перераспределения статических напряжений по пласту скорость деформации и

разрыва напряженных связей, несущих нагрузку, начинает снижаться во времени. Если предположить, что скорость разрыва напряженных связей описывается уравнением реакции первого порядка, то это снижение подчиняется закону кинетической концепции прочности полимерных цепей [3]

$$N = N_o \exp(-k_{\text{мех}} \tau_{\text{долг}}), \quad (1)$$

где $k_{\text{мех}}$ - константа скорости механического разрыва полимерных цепей; $\tau_{\text{долг}}$ - время до разрыва цепей (продолжительность механохимической реакции); N_o - число цепей в объеме образца (пласта) в определенной области напряжений, где σ - const.

Полное разрушение цепей начинается при $k_{\text{мех}} \cdot \tau_{\text{долг}} \approx 1$.

Полученные ранее результаты измерения зависимости эффективного энергетического барьера $U = RT \ln \frac{\tau_{\text{долг}}}{\tau_o}$ от разрывного напряжения σ на таких материалах как каменная соль, алюминий поликристаллический, капроновое волокно и др. показали, что следуя в расчетах уравнению

$$\tau_{\text{долг}} = \tau_o \exp\left(\frac{U - \gamma\sigma}{RT}\right), \quad (2)$$

где R - универсальная газовая постоянная; τ_o - константа по порядку величины близка к периоду колебаний атомов в молекулярной структуре вещества; T - температура, K ; $\gamma\sigma$ - величина равнозначная γH для условий угольного пласта, где γ - удельный вес угля; H - глубина залегания пласта; величина эффективного энергетического барьера согласуется с энергией активации термодеструкции материала (теплотой сублимации). Для угля эта величина определяется в зависимости от степени метаморфизма.

Отсюда следует, что на степень деструкции угля оказывает влияние не только величина механических напряжений горных пород, но и продолжительность их действия также как и период их перераспределения, в течение которого реализуются восстановительные процессы деформационного поведения связей в молекулярных цепях и образование вторичных структурных формирований, вклю-

чающих твердофазные химические реакции и газообразование за счет процессов рекомбинации.

Предполагая, что угли как высокомолекулярные соединения сохраняют характер структурных изменений в результате тектонических преобразований, были исследованы эти изменения рядом методов структурной физики [1]. Установлено, что выбросоопасные зоны угольных пластов характеризуются нарушенностью элементов структуры, повышенными значениями показателей парамагнитных центров. Выводы авторов свидетельствуют о наличии в угольных пластах так называемых нарушенных зон, сложенных в угольных пластах вследствие геостатических сил, т.е. после завершения механохимических превращений. Такие структуры формируют слабые пачки (зоны) пласта, которые способны легко разрушаться при слабых деформационных нагрузках пород. Сходимость таких показателей нарушенности угля как ΔJ , ΔP и ПМЦ свидетельствует о том, что речь идет о степени агрегативной устойчивости угольного пласта [2].

Если уровень деформации один и тот же, то в угольном пласте в зависимости от его структурных особенностей возможны следующие изменения состояния (схема).

Повторяющиеся процессы подвода и поглощения упругой энергии угольным пластом, вызванные деформационными подвижками горных пород, могут быть рассмотрены как второй предельный случай кинетики механохимических процессов в угле, соответствующий условиям, в которых скорость подвода или поглощения упругой энергии на много меньше скорости реакции, инициированной в результате поглощения этой энергии. Такие наведенные условия, например, создаются при измельчении твердых тел в мельницах, разрушении поверхностных слоев материалов трением и т.п.

Если при циклическом воздействии в стационарных условиях средняя во времени нагрузка, подводимая к участку пласта, сохраняется постоянной, то легко установить зависимость скорости поглощения энергии и подводимой мощности напряжения, позволяющей определить к.п.д. механохимического процесса. Однако в реальных условиях прежде всего из-за неоднородности структурных образований энергия деформации по системе связей распределена неравномерно и определить функцию распределения в общем случае невозможно.



Физика угля и горных пород

В случае, когда энергия механохимического процесса лимитируется перераспределением механохимической энергии в системе, константа скорости должна быть пропорциональна скорости перераспределения энергии деформации между связями A (сек^{-1}) и вероятности накопления на данной связи некоторой критической энергии деформации $E_{\text{деф.}}$, достаточной для инициирования механохимической реакции [3]:

$$k_{\text{мех}} \sim A_{\text{exp}} \left(-\frac{E_{\text{деф}}}{\alpha \tau_p W} \right), \quad (3)$$

где α - коэффициент, величина которого близка к механохимическому к.п.д. ($\text{к.п.д.} < \alpha < 1$); τ_p - время релаксации напряжений; W - подводимая мощность напряжений.

Из соотношения (3) вытекает, что скорость механохимического процесса увеличивается с ростом интенсивности пригрузки и концентрации механической энергии на единицу объема вещества (угля) в единицу времени. Установлено, что скорость деструкции материала в прерывных процессах снижается в зависимости от величины макромолекул и степени упорядочности молекулярной структуры [3].

Существенным признаком повторных деформаций является наличие "слабых" связей в твердых телах, особенно во вторичных структурных образованиях, в которых скорость механохимических реакций уменьшается гораздо быстрее или не вызывается вовсе, т.к. их диспергирование происходит при гораздо меньших деформационных нагрузках, чем необходимо для нарушения межмолекулярных связей.

Следовательно, с точки зрения формальной кинетики скорость механохимических процессов в угле связана с такими параметрами как неоднородность распределения механохимических напряжений по объему угля, времени релаксации напряжений, степени диспергации и прочностью связи.

Из изложенного следует, что структурные параметры выбросоопасного угольного пласта зависят как от скорости и продолжительности прилагаемой деформации так и от параметров первичных или вторичных структурных образований. С точки зрения механизмов и кинетики процессов механохимической деструкции параметр нарушенности угольного пласта не является однозначным по выбросо-

опасности, а пределы проявления пластического деформирования в угольных пластах, равно как и сохранение деформаций ползучести при разгрузке [4] возможны лишь в углях с первичной структурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролков Г.Д. и др. Механохимические превращения углей при метаморфизме как ведущий фактор внезапных выбросов. Уголь. – М. 1998- № 7. – С. 60-64.
2. Маевский В.С., Муравьева В.М. Способ определения агрегативной устойчивости угля выбросоопасных пластов // Совершенствование технологии строительства горных предприятий. Сб. научн. тр.- Донецк: ДПИ, 1992. – С. 150-152.
3. Боуден Ф.П., Иоффе А.Д. Быстрые реакции в твердых веществах. М. – 1962, 280 с.
4. Николин В.И. и др. Современные представления природы выбросоопасности и механизма выбросов как научная основа безопасности труда. Донецк, 1999 – 96 с.