

## ИЗМЕНЕНИЯ В СТРУКТУРЕ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

д. ф. - м. н. Поляков П. И., к. ф. -м. к. Ульянова Е. В., к. ф. -  
м. н. Василенко Т. А. (Отделение физико технических горных про-  
блем ДонФТИ НАНУ)

Каменный уголь является, как известно, продуктом сложного биохимического синтеза, осуществляемого микробами, при разложении остатков древних растительных организмов. Реальный угольный пласт - это очень сложная равновесная природная система, включающая в себя два компонента - уголь и газ, взаимодействующие между собой с различными физико-химическими видами связи. Характер такой связи определяется структурой угля, свойствами газа и термодинамическими условиями, в которых находится угольный пласт.

Каменный уголь обычно представляют как почти нелетучую, нерастворимую, некристаллическую, чрезвычайно сложную смесь органических молекул различной величины и структуры с включениями минеральных компонентов. В органической массе угля можно выделить два типа активных центров - обобщенные по функциям кватратные фрагменты, являющиеся акцепторами электронов и донорами протонов, и основные фрагменты с функциями доноров электронов и акцепторов протонов. В процессе метаморфизма снижается содержание гетероатомов и богатых водородом структур и растет ароматичность, что приводит к изменению ЭДА-связей различного типа. Одновременно изменяется химический состав отдельных блоков в структуре угля и распределение их молекулярных масс, что позволяет говорить о мультипланетной полиассоциативной структуре угля. Изучение специфической структуры каменного угля и ее изменения под действием внешних факторов имеет исключительную важность для определения физико-химических свойств угля и предсказания поведения угольного пласта в разных условиях.

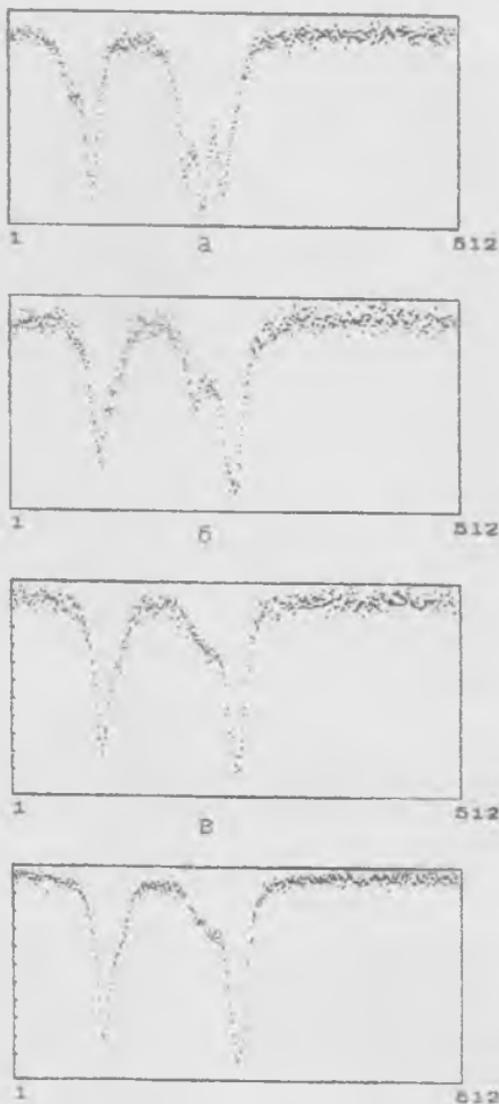
Исследованием изменения структуры углей в процессе метаморфизма занялись около сорока лет назад. Создано около 60 моделей структуры углей. Многие из них достаточно наглядно описывают изменения, происходящие в углях в процессе метаморфизма.

В последние годы применение методов спектроскопии дало возможность проследить изменения, происходящие в структуре углей в предвыбросоопасном состоянии и после выброса.

Мы использовали ЯМР и ЯГР-методы, позволяющие проследить изменения состояния углей на микроуровне. Проведенные нами исследования образцов углей, взятых после внезапных выбросов угля и газа и из целика, методом ЯМР высокого разрешения [1] показали, что выброшенный уголь претерпевает существенные структурные изменения. Происходит уменьшение интенсивности максимума линии спектра ЯМР в области ароматической части угольного вещества, что связано с отрывом легких углеводородов от ароматики. Наиболее существенное уменьшение интенсивности максимума линии спектра отмечено в области алифатики, т.е. выброс угля и газа сопровождается значительным разрушением алифатических цепей, что, в свою очередь, вызывает образование метана. К подобному выводу о разрушении органической массы угля и образованию метана во время внезапных выбросов позже пришли и авторы работы [2], исследуя угли методами ЭПР- и ИК-спектроскопии.

Применение ядерного гамма-резонанса (ЯГР) для углей возможно благодаря наличию в них примеси железа. В работе [3] показано, что количество примесного железа зависит от происхождения углей и варьируется в широких пределах. Судя по интенсивности полученных спектров, количество ионов железа изменяется в пределах 0,1...1%.

Мессбауэровские спектры (спектры ЯГР) всех марок углей (от бурого до антрацита) представлены суперпозицией трех подспектров I, II, III (рис. 1).



Из мессбауэровских спектров может быть получена достоверная информация о валентном состоянии мессбауэровского иона. Об этом говорит изомерный сдвиг (центр тяжести спектра), который для подспектров I и II составляет  $IS_{I,II} = 1,42 \pm 0,01$  мм/с, а для подспектра III  $IS_{III} = 0,25 \pm 0,01$  мм/с (изомерный сдвиг взят относительно нитропрусида натрия).

Эти данные однозначно свидетельствуют о том, что в позициях типа I и II ионы железа находятся в двухвалентном, а в позиции III - в трехвалентном состоянии. Другим параметром, характеризующим симметрию ближайшего окружения иона железа, является квадрупольное расщепление QS, определяемое как расстояние между вершинами пиков дублета. Эти величины составляют  $QS_I = 3,40 \pm 0,02$  мм/с,  $QS_{II} = 2,20 \pm 0,02$  мм/с,  $QS_{III} = 0,76 \pm 0,02$  мм/с для соответствующих подспектров. Эти параметры (IS и QS) являются характерными для всего ряда исследованных углей и, таким образом, все разнообразие мессбауэровских спектров углей может быть описано суперпозицией спектров I, II, III с разными интенсивностями.

Для изучения процесса формирования выбросоопасной зоны и выброса угля и газа отбирали пробы при прохождении пласта "Прасковиевский" шахты "60 лет Советской Украины" п/о "Донецк-уголь" каждые 5 м.

В процессе исследований установили, что мессбауэровские спектры проб, взятые из различных мест угольного пласта, существенно не различаются в пределах спокойного участка и могут служить его характеристикой. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1

Образец	$Fe(2+)/Fe(3+)$ $(S_I + S_{II}) / S_{III}$	$S_{II} / S_I$
Образец №1	1,83	2,50
Образец №2	2,67	0,26
Образец №3	4,06	0,38
Образец №4	5,53	0,18

Образец №1 представляет собой массивные куски из спокойного участка пласта; образец №2 был отобран за 14 часов до выброса; образцы №3 и №4 представляют собой угольную пыль после выброса. Спектры этих образцов представлены в виде суперпозиции подспектров типа I, II, III. Ясно прослеживаются монотонные изменения степени восстановления угля ( $(S_I + S_{II}) / S_{III}$ ) и отношения интенсивностей подспектров I и II ( $S_{II}/S_I$ ). Анализируя результаты, установлено:

1. Количество трехвалентного железа в процессе выброса уменьшается примерно в 3 раза за счет возрастания количества двухвалентного железа.

2. В предвыбросном состоянии и в процессе выброса меняется количественное соотношение между различными состояниями двухвалентного железа.

То, что уголь имеет сложную структуру, в значительной степени затрудняет интерпретацию микроструктурных изменений в процессе выброса. Применение мессбауэровской спектроскопии позволяет проследить структурные превращения, происходящие при выбросе. Об этом можно судить по изменению величины отношения ( $S_{II}/S_I$ ), которое свидетельствует об увеличении количества мессбауэровских зондов с большей степенью локального искажения в процессе выброса. Если предположить, что уголь до выброса представляет собой набор регулярных полимерных структур, то под влиянием высоких давлений происходит разрыв полимерных цепей и увеличение степени мономеризации структуры. При этом величина квадрупольного расщепления должна возрасти, т.к. возрастают локальные искажения. Основанием для подобной аналогии могут быть мессбауэровские исследования полимерных металл-органических соединений типа полиферроцена [4]. Согласно этим исследованиям квадрупольное расщепление мономерных производных ферроцена меньше, чем полиферроцена, структура которого имеет стечный характер. В другом исследовании [5] в структуру тощих и длиннопламенных углей химическим образом были введены ионы железа. При этом мессбауэровские спектры демонстрируют образование химических соединений типа полиферроцена.

Разрыв полимерных цепей вследствие высокого горного давления сопровождается выделением газообразных углеводородов, которые и создают восстановительную атмосферу. Именно это обстоятельство является причиной увеличения в процессе выброса количества двухвалентных зондов железа, обнаруживаемого в мессбауэровских спектрах.

Из полученных с помощью мессбауэровской спектроскопии данных о динамике микроструктуры углей в процессе выброса следует, что зонды железа входят в органическую часть углей, образуя, вероятно, металлоорганические комплексы, т. к. изменения спектров невозможно объяснить фазовыми или химическими трансформациями неорганической части углей.

Структурные превращения в углях в выбросоопасном состоянии и после выброса приводят к изменению количества адсорбционных центров, что сказывается на сорбционной способности углей.

Применение ЯМР-спектрометра широких линий позволило определить степень изменения адсорбции углей. При исследовании системы уголь-метан получены ЯМР-спектры, состоящие из двух линий, которые отличаются друг от друга на порядок по ширине линии  $\Delta H$  ( $\Delta H$  - это расстояние между двумя  $\text{max}$  линии по оси  $X$ ). Каждая линия характеризует группу ядер одной подвижности.  $\Delta H$  широкой линии характеризует ядра, входящие в структуру угля, и

равна 5,5-6,0 э. Узкая линия получается от сорбированных ядер метана и ее  $\Delta H$  меняется от 0,1 э до 0,9 э. Изменение  $\Delta H$  узкой линии несет информацию об изменении сорбционных способностей углей. Расстояние между пиками по координатной оси  $\chi$  называется интенсивностью линии  $I$ .  $I$  - характеризует число ядер, участвующих в резонансе [4].

Адсорбированные молекулы связаны с адсорбционными центрами и не обладают поступательными степенями свободы. Миграция адсорбированных молекул по поверхности происходит скачками от одного адсорбционного центра к другому. Время пребывания молекулы на одном адсорбционном центре зависит от энергии активации  $E$  для скачкообразного перемещения по поверхности. Чем больше величина  $E$ , тем реже происходит перемещение адсорбированной молекулы с одного адсорбционного центра на другой, тем больше величина  $\Delta H$ .

Марки угля отличаются друг от друга адсорбционными центрами, поэтому ширина линии  $\Delta H$  ЯМР-спектра меняется в зависимости от марки угля ( $\Delta H$  уменьшается с ростом степени метаморфизма). В пределах одной марки угля  $\Delta H$  ЯМР-спектра примерно одинакова, это относится к спокойным невыбросоопасным пластам и участкам пластов. Как показали исследования, проведенные на выбросоопасных и невыбросоопасных углях, с ростом выбросоопасности  $\Delta H$  увеличивается (таблица 2).

Таблица 2

Марка	$T_{НВ}$	$T_{В}$	$K_{НВ}$	$K_{В}$
$\Delta H$ , э	0,56	0,65	0,82	0,93

где  $T_{НВ}$  - уголь марки Т (тощий) - из невыбросоопасного пласта шахты "Красный Октябрь" п/о "Орджоникидзеуголь";

$T_{В}$  - уголь марки Т - из выбросоопасного пласта шахты "Запореваляная п/о "Донецкуголь";

$K_{НВ}$  - уголь марки К (коксующийся) - из невыбросоопасного пласта шахты "Бажанова" п/о "Макеевоуголь";

$K_{В}$  - уголь марки К - из выбросоопасного пласта этой шахты.

Т.о., ширина линии ЯМР-спектра для углей марки Т увеличилась на ~13%, для углей марки К - на ~16%. Подобное явление объясняется приведенными выше исследованиями на ЯГР-спектрометре: в выбросоопасном состоянии увеличивается степень полимеризации структуры, что вызывает появление новых адсорбционных центров.

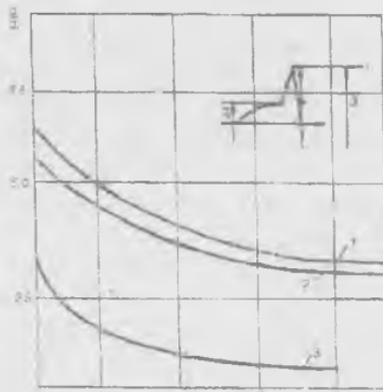
Разрушение алифатических связей во время внезапных выбросов должно сопровождаться изменением адсорбционной способности углей, что происходит не только вследствие разрушения пор, но и за счет уменьшения адсорбционных центров. Для проверки данного вывода нами исследовались метанонасыщенные угли, взятые после выбросов и из целика. Полученные результаты показали изме-

нение связи адсорбированного метана с выброшенным углем /6/. Ширина линии спектра адсорбированного метана в образцах угля после выброса уже, чем до выброса. Это подтверждает сделанный ранее вывод о том, что во время выбросов происходит отрыв части концевых групп, которые являются адсорбционными центрами (поэтому возрастает подвижность адсорбированных молекул метана).

Выявленные изменения в выброшенном угле позволили разработать способ отличия выброса от высыпания. Определение типа ГДЯ осуществлялось следующим образом. На пластах крутого (ш-та им. Румянцева, "Кочегарка") и пологого (ш-та им. 60-летия Украины) падения были отобраны пробы угля, подвергнувшегося ГДЯ, а также для сравнения — контрольные пробы угля из целиков. Исследуемые образцы измельчались до фракции 0,3 ... 0,4 мм, высушивались, дегазировались и в тонкостенных пробирках 0 3,0 мм на 5 дней помещались в систему высокого давления для насыщения метаном. Давление насыщенного метана составляло 3 МПа.

Метанонасыщенные образцы поочередно изучали в ЯМР-спектрометре широких линий. На полученных спектрах уголь-метан разрешаются две линии, определяемые различными по подвижности ядрами водорода. Ядра, жестко фиксированные на месте по отношению к соседним ядрам (структурные группы органической массы угля), дают ширину  $\Delta H = 5.5 \dots 6$  Э. Метан в угле по сравнению со свободным метаном находится в физически связанном состоянии, так как его молекулы как бы прилипают к адсорбционным центрам, совершая около них колебательные и трансляционные движения. С увеличением количества заполнения подвижность молекул метана возрастает. Ширина линии спектра сорбированного метана колеблется от 0,3 до 0,9 Э ( $\Delta H$  зависит от марки угля), т.е. она на порядок меньше ширины линии спектра и эти две линии хорошо разрешимы. Поэтому, если через определенные промежутки времени получать спектры ЯМР метанонасыщенных образцов, то по уменьшению интенсивности узкой линии можно проследить скорость дегазации метана из образцов угля. Интенсивность широкой линии спектра угля для данного образца остается неизменной.

По зафиксированным спектрам ЯМР для каждой из проб угля определяли интенсивности узкой  $I_1$ , и широкой  $I_2$ , линий спектров и их отношение  $I_1/I_2$ . Затем для этих же проб через четыре часа и через сутки после насыщения вновь регистрировали спектры ЯМР, находили  $I_1$ ,  $I_2$  и вычисляли  $I_1/I_2$ . По полученным данным строился график изменения величины отношения  $I_1/I_2$  во времени для каждой из проб (рисунок 2).



Изменение отношения интенсивностей линий спектров ЯМР метанонасыщенных углей от времени десорбции: 1 — уголь из целика; 2 — из зоны обрушения; 3 — из зоны внезапного выброса

Анализ результатов исследования показывает, что отношения интенсивностей линий спектров ЯМР угля из целика и зоны обрушения отличаются не более чем в 1,05 - 1,1 раза, в то время как для угля из целика и из зоны внезапного выброса эти отношения отличаются почти в 2 раза. Причем закономерность эта соблюдается в течение длительного времени. Таким образом, можно сделать вывод, что использование данной методологии позволяет однозначно классифицировать различные типы ГДЯ.

Для установления инженерного критерия были проведены инструментальные наблюдения за различными типами ГДЯ, происшедшими в производственных объединениях Артем- и Донецкуголь. Результаты анализа углей, подвергшихся ГДЯ, приведены в таблице 3.

Таблица 3

Место отбора угольных проб	Отношение $I_1/I_2$ в зависимости от длительности дегазации угольных проб, мин.					Тип ААВА
	0	40	150	210	1440	
Шахта им. 60-летия Украины, пласт $h_7$ , —Просковиевский						
Целик	4.7	4.3	3.6	3.4	1.64	
Зона ГДЯ:						
5-й зап. отк.штрек	4.1	3.2	2.1	1.9	0.82	Внезапный выброс, $B=0.94$
7-й зап. отк.штрек	3.9	3.1	2.0	1.7	0.88	—//—, $B=0.88$
Там же	3.5	3.0	1.9	1.5	0.8	—//—, $B=1.1$

	Отношение $I_1/I_2$ в зависимости от длительности дегазации угольных проб, мин.					
Шахта "Кочегарка", пласт $m_2$ —Тонкий						
Целик	2.04	1.8	1.64	1.5	—	
Зона ГДЯ: 1-й уступ	2.28	2.04	1.68	1.59	—	Обрушение $V=0.01$
Шахта им. Румянцева, пласт $k_4$ —Андреевский						
Целик	4.8	4.3	3.6	3.4	—	
Зона ГДЯ: 2-й уступ	4.5	3.9	3.5	3.0	—	Обрушение $V=0.13$
Шахта им. Ленина, пласт $m_3$ —Толстый						
Целик	2.2	1.8	1.4	1.4	1.4	
Зона ГДЯ: Магазинный уступ	1.55	1.1	0.9	0.89	—	Внезапный выброс $V=0.8$

На основе полученных данных разработан критерий, характеризующий тип ГДЯ, в виде

$$B = \left( \frac{I_{1n}}{I_{2n}} - \frac{I_{1r}}{I_{2r}} \right) \left( \frac{I_{1r}}{I_{2r}} \right)$$

где  $I_{1i}$ ,  $I_{2i}$ , — интенсивность соответственно узкой и широкой линий спектров угля, не подвергнутого ГДЯ, у.е.;  $I_{1a}$ ,  $I_{2a}$  — то же, для угля, подвергнутого ГДЯ.

При значении  $B > 0,6$  газодинамическое явление относится к внезапному выбросу угля и газа, при  $B < 0,3$  — к обрушению.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Алексеев А.Д., Сереброва Н.Н., Ульянова Е.В., Прошко В.Я., ДАН УССР, 13, 3(1987).
2. Фролков Г.Д., Свеколин Н.В., Шестюкова Н.Ф., Темерова Г.П. Структурно-химические особенности органической массы углей из зон , опасных по внезапным выбросам угля и газа. ХТТ - 1988. - N 1. - с.9 - 15.
3. Белов В.Ф., Вишняков Т.П., Гольдинский К.И. и др. ДАН СССР.-1964., с. 831-834 .
4. Алексеев А.Д. и др. Радиофизика в угольной промышленности. - М.: Недра, 1992. - 185 с.
5. Хрипунов С.В., Ксенофонтов В.Г. Синтез металлокомплексных соединений углей в реакции образования ферроцена.- Дип.ВНИТИ.- 1988. - N 147 - В88. - 12 с.
6. Алексеев А.Д., Сереброва Н.Н., Ульянова Е.В. ДАН УССР, серия Б, 19, 25(1989).