

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Коссович Елена Леонидовна

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ
КРИТЕРИАЛЬНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ДЛЯ ПРОГНОЗА
ПЫЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ РАЗРУШЕНИИ УГЛЕЙ И ИХ
СКЛОННОСТИ К САМОВОЗГОРАНИЮ

2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических
веществ

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант:

Доктор технических наук,
Зав. «НУИЛ «Физико-химии углей»
Профессор кафедры БЭГП
Эпштейн Светлана Абрамовна

Москва – 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ.....	8
Глава 1 Современные представления о механизме пылеобразования углей и методы оценки и прогноза их склонности к самовозгоранию	17
1.1 Пылеобразование и окисление углей в процессах их добычи и переработки.....	17
1.2 Современные представления о механизме пылеобразования при разрушении углей в процессах их добычи и переработки.....	19
1.3 Методы оценки и прогноза склонности углей к самовозгоранию.....	32
Выводы к главе 1	41
Глава 2 Объекты и методы исследования.....	43
2.1 Характеристика объектов исследования	43
2.2 Методы инструментального индентирования	49
2.2.1 Методика подготовки образцов углей для инструментального индентирования	49
2.2.2 Квази-статическое инструментальное индентирование	54
2.2.2 Автоматизированное индентирование по сетке	61
2.2.3 Циклическое наноиндентирование с увеличивающейся нагрузкой ...	62
2.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния (Рамановская спектроскопия)	66
2.3.1 Разработка математической модели деконволюции спектров	67
2.4 Определение содержания и гранулометрического состава тонкодисперсной пыли	71
2.5 Метод определения активности углей по отношению к озону	72
2.6 Метод изотермической калориметрии.....	73
2.7 Термогравиметрический анализ	74

2.7.1 Кинетическое моделирование процессов высокотемпературного окисления углей.....	75
Выводы к главе 2	83
Глава 3 Применение инструментального индентирования для определения физико-механических свойств углей и их отдельных мацералов.....	84
3.1 Характер деформирования отдельных мацералов углей в ряду метаморфизма.....	84
3.2 Физико-механические свойства витринита углей в ряду метаморфизма.....	90
3.3 Влияние разномасштабной нарушенности углей на их физико-механические свойства и способность к разрушению	100
3.4 Оценка неоднородности витринитов углей по результатам автоматизированного индентирования по сетке.....	119
3.5 Применение метода картирования механических свойств витринита для прогноза потенциальной выбросоопасности углей	123
Выводы к главе 3	127
Глава 4 Математическое моделирование и экспериментальное исследование механизма разрушения углей с образованием тонкодисперсной пыли	129
4.1 Разработка математической модели разрушения угольного вещества с образованием тонкодисперсной пыли	129
4.2 Экспериментальное исследование разрушения углей при циклическом наноиндентировании с увеличивающейся нагрузкой	138
4.3 Влияние особенностей надмолекулярной структуры витринита на механизм разрушения угольного вещества с образованием тонкодисперсной пыли	146
4.4 Критериальные показатели пылеобразования при разрушении углей	150
4.5 Применение критериальных показателей для прогноза пылеобразования при добыче и переработке углей	154
Выводы к главе 4	158

Глава 5 Теоретическое и экспериментальное обоснование критериальных показателей, характеризующих склонность углей к окислению и самовозгоранию.....	160
5.1 Разработка кинетической модели взаимодействия углей с озоном.....	160
5.2 Влияние стадии метаморфизма и структуры углей на активность центров разных типов при взаимодействии с озоном.....	168
5.3 Критериальные показатели для прогноза склонности углей к самовозгоранию.....	172
Выводы к главе 5	184
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	185
Основные результаты, полученные лично автором	185
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	188
Приложение А Порядок обработки экспериментальных данных по квазистатическому и циклическому инструментальному индентированию	215
Приложение Б Процедура обработки результатов Рамановской спектроскопии углей.....	230
Приложение В Основные уравнения математической модели индентирования углей как хрупких материалов.....	244
Приложение Г Руководство по определению способности углей к разрушению с образованием тонкодисперсной пыли	251
Приложение Д Информация о внедрении результатов работы на предприятиях	271

ПЕРЕЧЕНЬ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Показатели качества углей:

W^a , % - массовая доля общей влаги;

A^d , % - зольность на сухое состояние топлива;

V^{daf} , % - выход летучих веществ на сухое беззольное состояние топлива;

S_t^d , % - содержание общей серы на сухое состояние топлива;

Q_s^{daf} , ккал/кг – высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние топлива;

V_t , % - объемная доля мацералов группы витринита;

I , % - объемная доля мацералов группы инертинита;

L , % - объемная доля мацералов группы липтинита.

$R_{o,r}$, % - произвольный показатель отражения витринита;

C^{daf} , % – содержание общего углерода на сухое беззольное состояние топлива;

Инструментальное индентирование:

P , мН (мкН) – величина прикладываемого нагружения при индентировании;

P_{max} , мН (мкН) – максимальная величина нагрузки при инструментальном индентировании;

h , нм – глубина внедрения индентора в образец;

S^* – контактная жесткость материала при индентировании;

A – площадь контакта между индентором и образцом;

a – радиус контакта между индентором и образцом;

E^* , ГПа – контактный модуль упругости материала по данным инструментального индентирования;

E_e , ГПа – модуль упругости образца;

E_{eq}^* , ГПа – контактный модуль упругости системы «тонкая пленка-подложка» при индентировании тонких шлифов углей;

E_s^* , ГПа – модуль упругости подложки при индентировании тонких шлифов углей;

E_f^* , ГПа – модуль упругости образца (тонкой пленки) при индентировании тонких шлифов углей;

η , отн. ед. – отношение между модулями упругости подложки и пленки;

$\frac{a}{t}$ – малый параметр, определяющий отношение между радиусом контакта индентора с образцом к толщине образца – тонкой пленки;

H , МПа – твердость материала по данным инструментального индентирования;

R_w , % – показатель нарушенности угольного вещества по данным инструментального индентирования;

m , мкм – средний размер частиц в ядре раскрошенного материала;

R_m , мкм – максимальный размер частиц в ядре раскрошенного материала;

P , мДж/м³ – удельная энергия, затраченная на образование единицы объема ядра раскрошенного материала;

E_{10} , ГПа – модуль упругости, измеренный после десятого цикла нагружения при циклическом наноиндентировании с увеличивающейся нагрузкой;

$E_{compaction}$, % – показатель, количественно отражающий механизм разрушения угольного вещества в зоне контакта;

Рамановская спектроскопия:

S , отн. ед. – соотношение аморфных и кристаллитных форм соединений углерода;

Пылеобразование углей:

P_{1200} , % – долевое содержание тонкодисперсной пыли (с размерами частиц менее 10 мкм) в пылевой фракции разрушенного угля (частиц с размерами менее 200 мкм);

Характеристики процессов низко- и высокотемпературного окисления углей:

W_{max} , мВт/г – удельная максимальная скорость тепловыделения при низкотемпературном окислении углей;

M_i , % - масса разложившегося на фракции i ($i=0,1,2$) угольного вещества при термогравиметрическом анализе

TGT_{max} , °C – температура достижения максимальной скорости горения углей по данным термогравиметрического анализа в окислительной среде;

TGW_{max} , %/мин – максимальная скорость горения угольного вещества по данным термогравиметрического анализа в окислительной среде;

k_i , 1/мин – константа скорости разложения угольного вещества на фракции i ($i=0,1,2$);

E_i , кДж/моль – энергия активации процессов разложения фракции i ($i=0,1,2$);

k_{i0} , 1/мин – активность центров первого и второго типа ($i = 1,2$) по отношению к озону. Представляют собой начальные значения констант квази-гомогенной реакции;

a_i , м³·мкг⁻¹ мин⁻¹ - скорости деактивации активных центров первого и второго типа

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Качество углей в пластах для разных направлений технологической переработки, определяется комплексом генетических (стадия метаморфизма, петрографический состав), технических и технологических (содержание влаги, зольность, теплота сгорания, выход летучих веществ, содержание серы, характеристики спекаемости и коксуемости) показателей. Классификационными параметрами, на основе которых определяют марку углей и прогнозируют их потенциальное использование, являются, в первую очередь, количественные показатели, отражающие стадию метаморфизма углей и их петрографический состав. Многочисленные исследования российских и зарубежных ученых позволили установить взаимосвязи между этими показателями и качественным изменением надмолекулярной структуры углей и их химического состава, которые определяют такие важные технологические свойства, как калорийность углей, их спекаемость и коксуемость.

Разрушение углей в результате механических воздействий при их добыче и переработке, а также окисление на всех этапах жизненного цикла угля, существенно влияют на качество продукции и приводят к серьезным негативным последствиям для окружающей среды и здоровья человека. Так, тонкодисперсная угольная пыль (с размерами частиц менее 10 мкм), образующаяся при разрушении углей, не только существенно осложняет процессы их обогащения и снижает спекаемость, но и является серьезным источником загрязнения окружающей среды, участвует во взрыве пыле-воздушных смесей, образующихся в рудничной атмосфере угольных шахт и приводит к профессиональным заболеваниям шахтеров. Окисление углей в природных и техногенных условиях приводит к снижению их теплоты сгорания и спекаемости, а также является причиной эндогенных пожаров, сопровождающихся выбросом в атмосферу парниковых газов и сажи.

В настоящее время для прогноза образования тонкодисперсной пыли при разрушении углей в большинстве случаев используют количественное содержание пылевой фракции (менее 100-200 мкм) при определении размолоспособности углей по Хардгроу и показатели хрупкости углей при вдавливании штампов. Склонность углей к самовозгоранию принято прогнозировать либо по скорости поглощения ими кислорода воздуха при комнатной температуре (метод ИГД им. Скочинского), либо по показателю R_{70} , отражающему скорость повышения температуры угля вплоть до 70 °С при его окислении чистым кислородом (А.Аrisoy и В.Вeamish), или по содержанию в углях соединений железа, способных окисляться с выделением значительного количества тепла при достаточно низких температурах (Ю.Б.Войтковский, И.А.Александров, В.И.Вялов, Гамов М.И., С.А.Эпштейн) и т.п. Современные исследования, основанные на использовании инструментальных методов микро- и наноиндентирования, томографии, электронной микроскопии, спектрального и термического анализа, сорбционных методов, и т.п. показывают, что образование тонкодисперсной пыли при разрушении углей и их склонность к самовозгоранию в значительной степени определяются особенностями надмолекулярной структуры углей и их разномасштабной нарушенностью и неоднородностью. Разработка теоретических моделей разрушения угольного вещества на масштабных уровнях, сопоставимых с размерами тонкодисперсной пыли и кинетического моделирования окисления углей, являются надежными инструментами для установления критериальных показателей, однозначно определяющих химическую активность углей в процессах низкотемпературного окисления и механизм образования тонкодисперсной пыли при механических воздействиях.

В связи с этим, разработка новых научно обоснованных теоретических и методических подходов к решению проблемы прогноза пылеобразования и самовозгорания углей для повышения качества продукции и снижения

экологической нагрузки на окружающую среду в местах добычи, переработки, хранения и перевалки углей, является актуальной научной проблемой.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского научного фонда «Микро и нанодиагностика механических свойств ископаемых углей» (грант № 16-17-10217), «Образование нано- и микроразмерной пыли при техногенных и природных воздействиях на угли разных генетических типов» (грант №18-77-10052, №18-77-10052-П), ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно- технологического комплекса России на 2014–2020 годы» по теме «Научно- методическое обоснование и разработка способов мониторинга и прогнозирования рисков самовозгорания углей и потери их качества при хранении и транспортировке с целью снижения техногенной нагрузки на окружающую среду», гранта РФФИ № 18-05-70002 «Изучение влияния криогенного выветривания на качество углей при их добыче, транспортировке и хранении в условиях Крайнего Севера» и Стратегического проекта «Технологии устойчивого развития» Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030».

Цель работы – Обоснование критериальных показателей для прогноза пылеобразования и склонности углей к самовозгоранию в процессах их добычи и переработки.

Идея работы основана на представлениях о том, что образование тонкодисперсной пыли определяется особенностями механизма разрушения витринита углей на масштабных уровнях, сопоставимых с размерами частиц пыли, а склонность углей к самовозгоранию зависит от наличия на поверхности углей активных центров, различающихся скоростью деактивации в процессах низкотемпературного окисления.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Методы инструментального индентирования позволяют проследить эволюцию характера деформирования витринита: от пластического - для бурых углей, упруго-пластического - для каменных и

упругого - для антрацитов; определить величину модуля упругости в ряду метаморфизма углей и качественно оценить хрупкость отдельных мацералов.

2. Деформирование углей при взаимодействии с индентором на масштабных уровнях, сопоставимых с размерами частиц тонкодисперсной пыли, сопровождается разрушением в зоне контакта и образованием ядра раскрошенного вещества, средний размер частиц в котором составляет менее 10 мкм.

3. Новый показатель $E_{compaction}$, отражающий относительное изменение модуля упругости вещества витринита при циклическом наноиндентировании с увеличивающейся нагрузкой, позволяет ранжировать угли по механизму разрушения: «локальное разрушение» в зоне контакта при отрицательных значениях $E_{compaction}$; «разрушение в объеме», то есть в зоне контакта и вне ее – при положительных значениях $E_{compaction}$ и «переходная зона» при значениях $E_{compaction}$ вблизи нуля.

4. Критериальными показателями для прогноза пылеобразования при разрушении углей являются: показатель $E_{compaction}$, отражающий механизм разрушения витринита при циклическом наноиндентировании с увеличивающейся нагрузкой и структурный показатель S – соотношение аморфных и кристаллитных форм соединений углерода в витрините угля по данным Рамановской спектроскопии, пропорционально связанные между собой.

5. Кинетическая модель взаимодействия углей с озоном позволяет оценивать активность центров, различающихся скоростью деактивации. Соотношение активности центров в углях, наряду со структурным показателем S , определяют склонность углей к окислению и самовозгоранию.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждаются: использованием для характеристики состава и свойств углей стандартных методов и хорошо апробированных методик; удовлетворительной сходимостью результатов параллельных

измерений механических свойств углей, параметров их низко- и высокотемпературного окисления, гранулометрического состава пыли, спектральных характеристик комбинационного рассеяния углей; воспроизводимостью результатов определения характера деформирования, модуля упругости и показателя нарушенности при микро- и наноиндентировании в ряду метаморфизма углей (бурых, каменных и антрацитов) разных месторождений; применением аппаратного обеспечения с высокими метрологическими характеристиками; использованием современного программного обеспечения для математического моделирования и обработки результатов измерений; экспериментальной валидацией результатов математического моделирования механизма разрушения углей с образованием тонкодисперсной пыли и кинетики их взаимодействия с озоном.

Методы исследований: инструментальное микро- и наноиндентирование в квази-статическом и циклическом режиме для определения физико-механических свойств отдельных мацералов углей и механизма их разрушения; спектроскопия комбинационного рассеяния для оценки надмолекулярной структуры угольного вещества; синхронный термический анализ для изучения термохимических превращений углей в окислительной среде; изотермическая калориметрия для определения тепловых потоков, формирующихся при окислении углей при температуре 40°C; стандартные методы технического, элементного, петрографического и рефлектометрического анализа углей; ситовый анализ и лазерная дифракция для определения гранулометрического состава углей и пыли; математическое моделирование процессов разрушения углей с образованием пыли, разложения Рамановских спектров углей, кинетики их окислительной деструкции при высоких температурах и взаимодействия с озоном при комнатной температуре; статистическая и математическая обработка результатов измерений с использованием программных пакетов Maple, Grapher, Surfer и Origin.

Научная новизна работы:

1. Впервые, на основании анализа P-h диаграмм, установлено, что антрациты проявляют свойство упругого деформирования, в отличие от существующих представлений об их пластичности или хрупкости.

2. Впервые установлено, что в диапазоне нагрузок от 4 мН до 1 Н разномасштабная нарушенность углей проявляется в пропорциональном снижении их твердости при увеличении нагрузки, что не позволяет использовать этот показатель для надежной характеристики механических свойств углей при инструментальном индентировании.

3. Разработана математическая модель, описывающая особенности разрушения угольного вещества в зоне контакта с индентором. Модель позволяет оценивать энергию, затраченную на образование ядра раскрошенного материала, и размеры образующихся частиц. Впервые показано, что средний размер частиц в ядре не превышает размеры тонкодисперсной пыли и экстремально изменяется в ряду метаморфизма каменных углей, достигая максимума при показателе отражения витринита $R_{o,r} = 0.9 \%$.

4. Предложены и обоснованы три механизма разрушения углей с образованием тонкодисперсной пыли в зоне контакта с индентором; введен новый количественный показатель для их описания, отражающий изменение модуля упругости угольного вещества при циклическом наноиндентировании с увеличивающейся нагрузкой.

5. Установлено, что механизм разрушения углей с образованием тонкодисперсной пыли определяется соотношением аморфных и кристаллитных форм углерода в веществе витринита.

6. Показано, что содержание тонкодисперсной пыли в пылевой фракции угля определяется механизмом разрушения вещества витринита и соотношением в нем аморфных и кристаллитных форм соединений углерода. Соответствующие зависимости описываются кусочно-линейными

аппроксимациями и могут быть использованы при прогнозе пылеобразования углей на стадии разведки и эксплуатации угольных месторождений.

7. Установлено, что активность центров с высокой скоростью деактивации при взаимодействии углей с озоном увеличивается в ряду метаморфизма и снижается с увеличением соотношения аморфных и кристаллитных форм углерода в витрините углей.

8. Показано, что максимальная скорость тепловыделения при низкотемпературном окислении углей и температура начала их горения определяются соотношением активности центров, различающихся скоростью деактивации при взаимодействии с озоном.

Практическая значимость и реализация результатов

Разработано «Руководство по определению способности углей к разрушению с образованием тонкодисперсной пыли» (далее – Руководство). Руководство принято к использованию группой предприятий АО «Стройсервис» для ранжирования углей по «пылевому» фактору и применения дифференцированного подхода на всех стадиях производства для минимизации пылеобразования и его негативного влияния на окружающую среду.

Предлагаемые в работе решения по определению структурных показателей углей, соотношения активности центров разных типов при взаимодействии углей с озоном, а также тепловых эффектов, сопровождающих низкотемпературное окисление углей, приняты к использованию на АО «Разрез Харанорский» (АО СУЭК) для определения склонности к самовозгоранию бурых углей предприятия и разработки мероприятий по снижению рисков при хранении углей и их транспортировке.

Теоретические и методические подходы, разработанные в диссертации, внедрены ФГБУ «Всероссийский ордена «Знак Почета» научно-исследовательский институт противопожарной обороны» (ФГБУ ВНИИПО МЧС России) в ходе выполнения плановой НИР «Разработка метода термогравиметрического анализа для определения степени участия смесей

угольной и сланцевой пыли во взрыве и определения возможности повторных взрывов в ходе ликвидации ЧС» (утверждённого приказом МЧС России от 29 января 2021 № 37) для оценки пылеобразования углей при их разрушении и прогноза дисперсного состава и концентрации витающей пыли.

Результаты работы используются в учебном процессе в курсе «Физико-технический контроль минерального сырья, продукции и отходов предприятий горной промышленности» по направлению подготовки специалитета 21.05.05 «Физические процессы горного или нефтегазового производства».

Апробация работы

Основные научные и практические результаты работы доложены на российских и международных конференциях: Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием «Практическая биомеханика» (21 – 24 октября 2015 г., г. Саратов, Россия), XVIII Международной конференции «Современные проблемы механики сплошной среды» (7–10 ноября 2016 г., г. Ростов-на-Дону, Россия, Международных конференциях CARBTRIB Workshop on "Nano-phenomena and Functionality of modern Carbon-Based Tribo-Coatings", Кардифф, январь 19 - 20, 2016, Великобритания, CARBTRIB-2 Workshop, Севилья, 19-21 апреля 2017 г., Испания, The third CARBTRIB Meeting on "Nano-phenomena and Functionality of modern Carbon-Based Tribo-Coatings" Under support of the Leverhulme Trust Вена, 4, 5 Апреля, Винер Нештадт, 6 апреля 2018 г., Австрия, Международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития науки в России и мире» 08 апреля 2018 г., Челябинск, Россия, Четвертой международной школе молодых ученых «Физическое и математическое моделирование процессов в геосредах» (24-26 октября 2018 г., Москва), III Всероссийской научно-практической конференции «Наука и образование: актуальные исследования и разработки» (Чита, 29-30 апреля 2020 г.), XXIV Международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле», 25 сентября - 1 октября 2023 г., Москва,

научных симпозиумах «Неделя горняка» (2018-2023, Москва), научных семинарах НИТУ МИСИС.

Публикации. Основные положения и результаты работы представлены в 37 печатных публикациях, из них – 29 в изданиях, индексируемых в RSCI и Scopus, 20 в журналах, рекомендуемых ВАК по специальности защищаемой диссертации.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения, содержит 77 рисунков, 25 таблиц, список использованных источников из 224 наименований.

Автор выражает искреннюю благодарность научному консультанту Эпштейн Светлане Абрамовне за неоценимую помощь и поддержку на всех этапах диссертационной работы. Автор благодарит Владимира Лазаревича Шкуратника, Федора Михайловича Бородича, Стива Булла и Владимира Александровича Каминского за профессиональную помощь, поддержку и участие в обсуждении полученных результатов. Автор благодарит весь коллектив НУИЛ «Физико-химии углей» и сотрудников кафедры ФизГео за дружескую и профессиональную поддержку в работе.

Глава 1 Современные представления о механизме пылеобразования углей и методы оценки и прогноза их склонности к самовозгоранию

Традиционные методы оценки качества углей основаны на измерениях показателей, позволяющих определить классификационную марку угля (стадия метаморфизма углей по показателю отражения витринита и петрографический состав), а также характеристик, отражающих качество продукции для конкретных видов потребления. Для энергетики такими показателями являются высшая и низшая теплоты сгорания, содержание общей влаги, зольность, выход летучих веществ, содержание общей серы, химический состав золы и ее плавкостные характеристики. Для использования в коксовании, помимо части указанных характеристик, приоритетными являются показатели спекаемости и коксуемости, выход и качество получаемого кокса и продуктов коксования и т.п. [1]. Номенклатура показателей качества углей разных видов регламентирована ГОСТ 33130-2014 [2]. Комплекс указанных показателей позволяет однозначно прогнозировать поведение углей в составе шихт для получения кокса и оценивать их энергетический потенциал. В настоящем разделе будут рассмотрены вопросы, связанные с применением различных характеристик и свойств углей, а также методов их определения, для прогноза образования при разрушении углей тонкодисперсной пыли и рисков их самовозгорания.

1.1 Пылеобразование и окисление углей в процессах их добычи и переработки

Добыча, переработка и хранение углей сопровождается их разрушением и окислением, что существенно влияет на качество угольной продукции и приводит к негативным явлениям, связанным с загрязнением окружающей среды угольной пылью и самовозгоранием углей при их хранении и транспортировке.

Пылеобразование при добыче и переработке углей снижает качество добываемых углей за счет формирования большого количества мелких

классов, снижения обогатимости [3], спекаемости и коксующести углей [4]. С точки зрения негативных воздействий на окружающую среду и здоровье человека особую опасность представляет тонкодисперсная пыль (с размером частиц менее 10 мкм) [5–7], которая способна находиться в воздушной среде на протяжении длительного времени [8]. Если концентрация такой угольной пыли в рудничной атмосфере достигает критической величины [9], отличающейся для углей разных типов [10], возникает риск взрыва пылевоздушных смесей в шахтах. Так как тонкодисперсная пыль, находящаяся в воздухе шахт, разрезов, предприятий по углепереработке, в местах хранения и складирования продукции, присутствует в виде аэрозолей и практически не оседает с течением времени на поверхности, она является причиной возникновения профессиональных заболеваний работников, в том числе пневмокониоза («болезнь черных легких») [11–13]. Содержащиеся в угольной пыли неорганические компоненты, например, алюмосиликаты, также являются причиной угрозы здоровью и жизни работников шахт, разрезов и углеперерабатывающих предприятий [6, 8, 14–16]. Попадая в атмосферный воздух, угольная пыль наносит серьезный урон окружающей среде [17, 18]. В угольной пыли также могут содержаться потенциально опасные и токсичные микроэлементы, которые транспортируются воздушными потоками и оседают вблизи шахт, угольных предприятий, транспортных терминалов, загрязняя почвы и воды (см., например, [17–20]).

Ввиду отсутствия на сегодняшний день надежных критериев для ранжирования углей по способности к пылеобразованию, современные исследования, в большинстве случаев, направлены на разработку различных мер по пылеподавлению (см., например, [21–28]), способов оперативного контроля концентрации пыли в местах добычи, перевалки и переработки углей [21], а также по мероприятий по предотвращению пылеобразования при добыче и транспортировке углей [8, 22–26, 29–31].

Известно, что качество добываемых углей и продуктов их переработки напрямую зависит от их склонности к окислению [32]. Окисление углей при

добыче и хранении приводит к снижению их теплотворной способности, спекаемости, коксуетости, обогатимости и т.п. [33,34], а также к образованию большого количества мелких классов и пыли вследствие разрушения угля [34]. Кроме того, окисление углей является причиной развития таких негативных явлений как самовозгорание углей в шахтах, при хранении в штабелях и при транспортировке угольной продукции [35–44]. Существующие на сегодняшний день методы оценки склонности углей к окислению и самовозгоранию, о которых будет сказано далее, позволяют ранжировать угли, либо по привязке к марке углей в пластах, либо по инкубационному периоду самовозгорания шахтопластов, либо по показателям, отражающим количество поглощенного углем кислорода и скорость его поглощения и т.д., однако не учитывают различные факторы, влияющие на ускорение либо замедление процессов окисления углей, определяющихся, в первую очередь, их неоднородностью и особенностями надмолекулярной структуры.

1.2 Современные представления о механизме пылеобразования при разрушении углей в процессах их добычи и переработки

Современные исследования механизма образования тонкодисперсной пыли при разрушении углей можно условно разделить на несколько направлений:

- исследование влияния способов добычи и механической обработки углей на пылеобразование;
- изучение влияния генетических характеристик и структурных особенностей углей на их пылеобразование при внешних воздействиях.

В рамках первого направления, авторы [23, 26,31] проводили изучение зависимости количества образующейся тонкодисперсной пыли от способа разработки угольного пласта. Экспериментально и с использованием математического моделирования было доказано, что способ разработки оказывает существенное влияние на количество образующейся

тонкодисперсной пыли. Например, показано, что экскаваторный способ менее «пылеемкий» по сравнению с роторным [23, 26,31].

В рамках второго направления исследований, пылеобразование углей принято оценивать во взаимосвязи с различными показателями, в том числе являющимися критериальными при оценке марки и качества углей и угольной продукции, и характеризующими особенности состава, структуры и механических свойств угольного вещества на разных масштабных уровнях. Так, в начале – середине XX столетия было обращено внимание на экспериментально обнаруженные взаимосвязи между количеством угольной пыли и стадией метаморфизма угля [45], что в дальнейшем изучали с привлечением математического аппарата на основе теории механики разрушения (см., например, [46]).

Пылеобразование углей при разрушении под влиянием механического нагружения наиболее часто анализируют на основе применения метода оценки размолоспособности (ГОСТ 15489.2-2018 «Угли каменные. Метод определения коэффициента размолоспособности по Хардгрову») с анализом гранулометрического состава пробы после размола в аппарате Хардгрова [47,48]. В подобных исследованиях в качестве показателя, характеризующего пылеобразование углей, чаще всего используют содержание в пробе (после теста на дробимость) частиц с размерами менее 150-200 мкм (так называемой пылевой фракции). Результаты таких экспериментов позволили установить влияние стадии метаморфизма углей на пылеобразование (см. работы [13,49,50]). Однако данные зачастую оказывались противоречивыми. Например, J.C. Hower и соавторы указали на увеличение содержания пылевой фракции (частиц с размерами менее 250 мкм) в углях после теста по Хардгрову в ряду метаморфизма (см., например, [49]), тогда как J.A. Organiscak и S.J. Page, напротив, отметили ее снижение [51].

Наиболее значимые результаты были получены J.A. Organiscak и S.J. Page. Их работы посвящены проблемам разработки методов оценки образования угольной пыли (в том числе тонкодисперсной) в лабораторных

условиях [13,50,51] и на основе анализа разных способов добычи углей [24,52]. В статье [8] J.A. Organiscak и S.J. Page показали, что содержание пылевой фракции в углях (частиц с размерами менее 250 мкм) и общее количество пыли в первую очередь определяются способом механического воздействия на угли. При этом авторы показали, что для индивидуальных углей можно выделить характеристический показатель, отражающий долю взвешенной пыли с размерами частиц менее 23 мкм в пылевой фракции. При этом предложенный ими показатель не изменяется в зависимости от способа воздействия на угли, частично определяется стадией метаморфизма и, по всей видимости, зависит от индивидуальных особенностей угольного вещества [8]. Также J.A. Organiscak и S.J. Page разрабатывали способы снижения пыления при добыче углей [24,53] и рассматривали причинно-следственные связи между наличием тонкодисперсной угольной пыли в воздухе рабочей зоны и рисками возникновения легочных заболеваний работников угледобывающих предприятий [8, 13,51].

Естественно предположить, что разномасштабная нарушенность углей с точки зрения неоднородности их петрографического состава, слоистости и наличия в угольном веществе пор, пустот, трещин, произвольно расположенных в объеме, должна оказывать значительное влияние на разрушение и пылеобразование при механических воздействиях. Так, авторы [54–56] на основании исследований механических свойств углей на макро уровне (например, прочность на растяжение, сжатие и изгиб, модуль упругости и коэффициент Пуассона и т.д.), отметили значительное расхождение между показателями, измеренными на разных образцах одного и того же угля [55]. Такие факты могут свидетельствовать о том, что поведение неоднородных по своей структуре объектов, таких как угли и горные породы, зачастую определяется именно их составом, то есть наличием в структуре различных по механическим свойствам микрокомпонентов, а также их взаимным влиянием.

Основным принципом материаловедения композитов, является постулат о том, что различия в механических свойствах отдельных элементов композиционного материала (как искусственно созданного, так и природного, например, различные горные породы и угли) определяют его интегральные характеристики, такие как, например, податливость и способность к разрушению при механических воздействиях. Это легло в основу работ, направленных на оценку влияния неоднородности углей по петрографическому составу на их хрупкость и разрушение при механических воздействиях [48, 54,57,58]. В этих работах было показано, что петрографический состав, в особенности содержание витринита и инертинита в углях, оказывает существенное влияние на их интегральную прочность и способность разрушаться при различных воздействиях, в том числе сорбции парниковых газов. Влиянию петрографического состава углей на пылеобразование посвящено большое количество работ (см., например, [47,59]). J.C. Hower с соавторами показали, что большое содержание в угле мацералов группы липтинита [49,60] может быть причиной увеличения доли пылевой фракции в углях при разрушении в условиях эксперимента в аппарате Хардгрова. При этом E.Y. Baafi и R. Ramani указали на влияние инертинита [47] на количество образованной пылевой фракции в углях при их разрушении.

Исследование надмолекулярной структуры отдельных мацералов углей методом Рамановской спектроскопии позволило установить, что угли представляют собой материал с выраженными различиями в надмолекулярной структуре отдельных мацералов, что влияет на механические свойства угольного вещества на макроуровне [61–64]. В качестве примера на рисунке 1.1 представлены Рамановские спектры каменных углей разной степени метаморфизма и антрацита [62], полученные на разных группах мацералов. Рамановские спектры для каменных углей были получены для витринита (три кривых с наивысшей интенсивностью рассеяния) и инертинита (три кривых с наименьшей интенсивностью рассеяния) (см. рисунок 1.1 а, б). На антраците съемку проводили только для витринита. Результаты хорошо

согласуются с данными работы [63]. Для исследованных углей ширина D-пиков максимальна для витринита низкометаморфизованного каменного угля. Это указывает на сравнительно большее содержание в нем аморфного вещества по сравнению с графитизированными структурами [63]. Как и ожидалось, антрацит имеет наибольшую долю графитизированных структур [63]. При этом необходимо отметить, что интенсивность и ширина пиков для спектров, соответствующих мацералам группы инертинита для каменных углей сопоставимы, что хорошо согласуется с данными о схожести механических свойств этих мацералов для углей разных стадий метаморфизма [58,65].

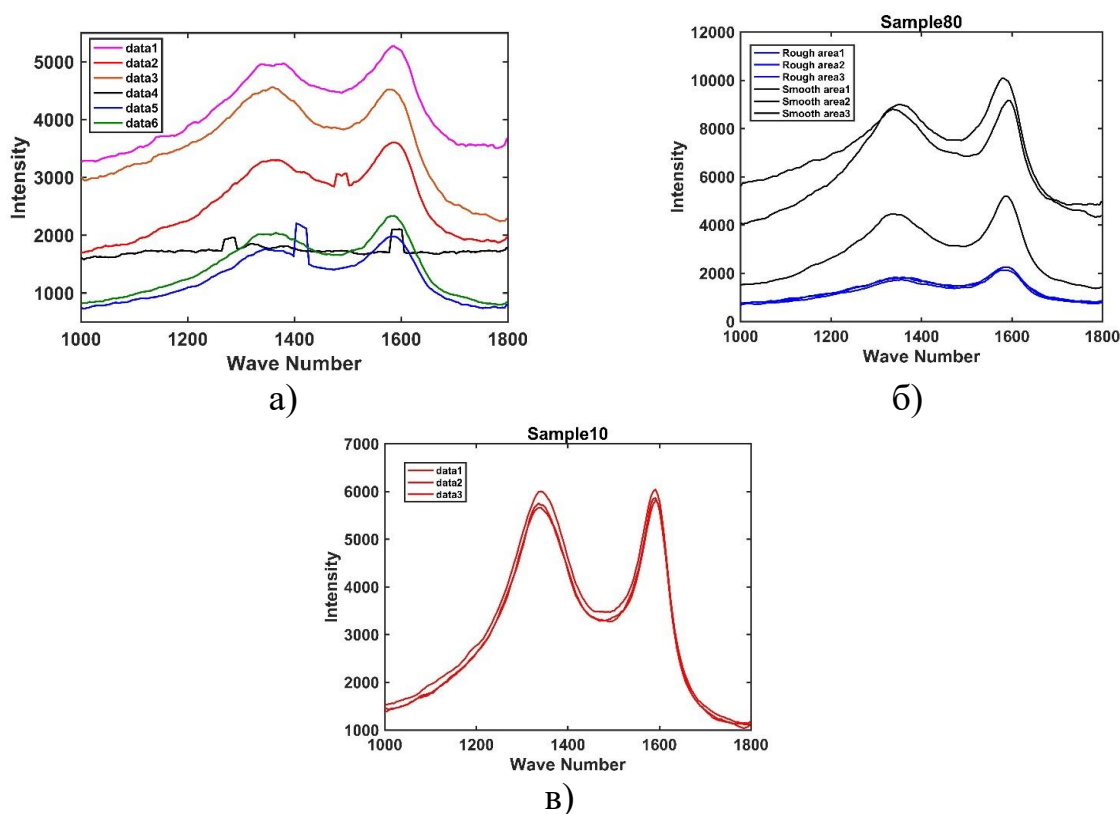


Рисунок 1.1 – Рамановские спектры углей: а) каменный уголь низкой стадии метаморфизма; б) каменный уголь средней стадии метаморфизма; в) антрацит [62]

Методами компьютерной томографии авторы работ [66–68] указали на изменение трещиновато-пористой структуры углей в ряду метаморфизма бурых, каменных углей и антрацитов и отметили ее влияние на механические свойства угольного вещества. С использованием метода ядерно-магнитного резонанса, в [69] и подобных работах, авторы показали влияние трещиновато-

пористой структуры углей на их прочность и сорбционную активность по отношению к парниковым газам.

Методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (ИК-Фурье) [70] показано, что надмолекулярная структура углей может в значительной степени различаться в рамках близкой стадии метаморфизма в части активных кислородсодержащих групп, что оказывает значительное влияние на хрупкость углей и их склонность к окислению и самовозгоранию. На это же ранее указывали авторы [71–73] при исследовании структурных особенностей и свойств углей, характеризующихся близкой стадией метаморфизма, но различающихся по степени восстановленности витринита.

Использование рентгеновской дифрактометрии при исследовании углей позволило выявить изменение структуры угольного вещества в ряду метаморфизма [74,75] и ее нарушенность (неоднородность) на наноразмерном масштабном уровне.

Однако наибольший интерес в настоящее время представляют методы, позволяющие напрямую измерять механические свойства отдельных мацералов. К таким методам, в первую очередь, относят методы статического и инструментального индентирования.

Методы статического микроиндентирования на приборе ПМТ-3 еще во второй половине XX столетия показали свою эффективность для оценки механических свойств углей (твердости, то есть способности сопротивляться внешним механическим воздействиям) и их склонности к разрушению (трещинообразование под влиянием нагружения). Так, в 70-х годах прошлого столетия на основе использования метода микроиндентирования был разработан и внедрен Государственный стандарт СССР [76], регламентирующий способ оценки твердости витринитов каменных углей и их способности к разрушению по показателю микрохрупкости. В 2020 году стандарт был пересмотрен с учетом отечественного опыта его использования и современных подходов к обработке оптических изображений [77]. Метод реализуется путем внедрения индентора в поверхность образца угля при

фиксированной и переменной нагрузке. После снятия нагружения определяют вид и размеры отпечатка, полученного после контакта с индентором. Механические свойства витринита каменных углей и антрацитов определяют на основе измерения диагоналей отпечатков для расчета показателя твердости, описания и подсчета количества отпечатков, содержащих трещины и сколы для оценки микрохрупкости. Полученные характеристики зависят как от использованной при фиксации отпечатков оптики и разрешающей способности микроскопов, так и от качества поверхности и субъективности оператора при идентификации вида трещин. Также необходимо указать на то, что отпечатки после микроиндентирования могут частично восстанавливаться, что не дает возможности оценить истинные значения величин твердости.

Использование таких методов позволило установить, что микротвердость витринита углей определяется их стадией метаморфизма и имеет экстремальный характер, увеличиваясь для углей в интервале показателя отражения от 0,50 до 1,00-1,10 %, затем уменьшаясь для углей с показателем отражения от 1,00 до 1,50% и снова увеличиваясь для высокометаморфизованных каменных углей и антрацитов (рисунок 1.2) [78–80]. При этом микрохрупкость и трещиноватость витринитов также изменяется в ряду метаморфизма, увеличиваясь для углей с произвольным показателем отражения витринита от 0,50 до 1,40%, снижаясь затем в диапазоне показателя отражения от 1,40 до 3% и далее (стадия антрацитов). Полученные закономерности хорошо согласуются с экстремальным характером изменения пористости, плотности и других характеристик угольного вещества в ряду метаморфизма [78,81], и скорее всего связаны с трансформацией при метаморфизме структуры углей [74,75,82], что в конечном итоге и определяет такие интегральные физико-механические характеристики как дробимость и размолоспособность [78,80,81]. Тем не менее, результаты статического индентирования углей не дают возможность

определить механизм их разрушения с образованием тонкодисперсной пыли (с размерами частиц менее 10 мкм).

Результаты статического индентирования позволили авторам [79,83] оценить характер деформирования углей в ряду метаморфизма. Так, показано, что характер деформирования каменных углей отличается в большей степени хрупкостью, трансформируясь в пластический лишь для углей высокой стадии метаморфизма (при произвольном показателе отражения витринита около 1,80%), а для антрацитов разных месторождений СССР установлено, что они могут проявлять либо пластический, либо хрупкий характер деформирования. Эти данные были установлены по результатам оценки микрохрупкости витринита по стандартному методу [77].

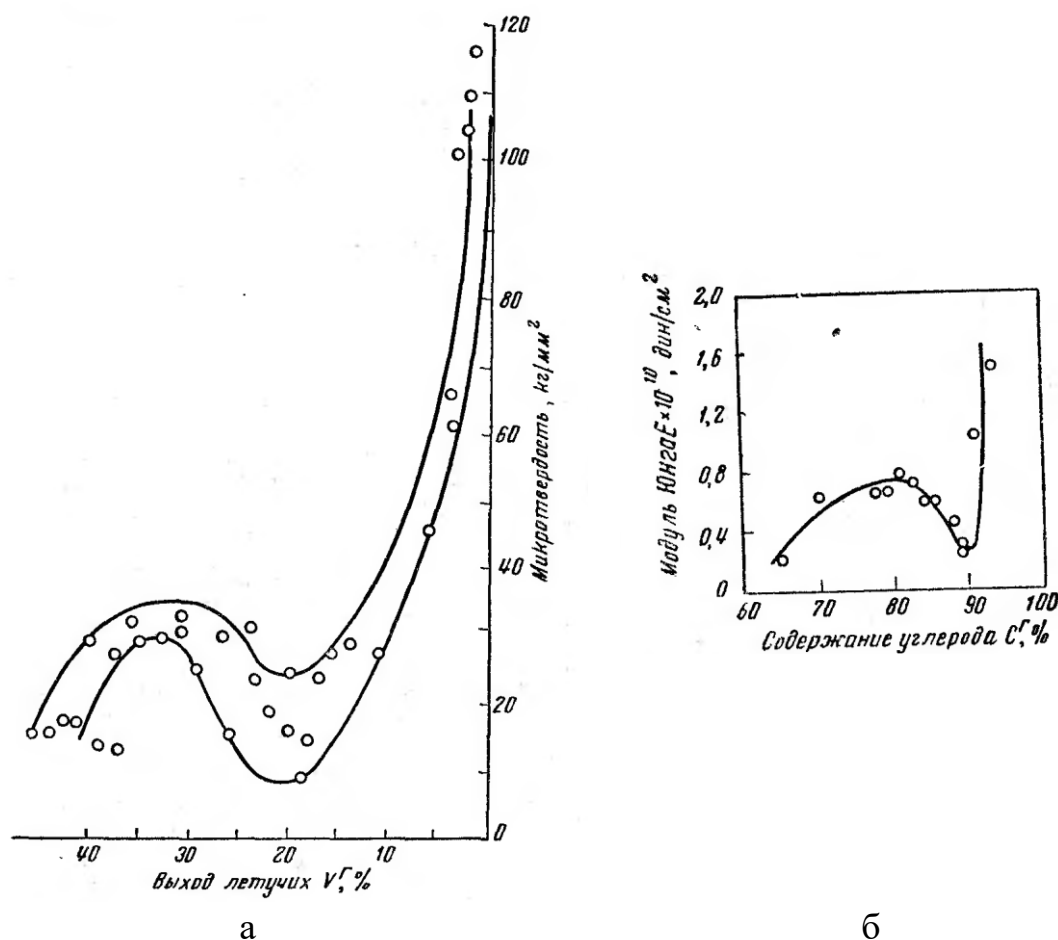


Рисунок 1.2 – Изменение микротвердости и модуля Юнга углей в ряду метаморфизма (по данным [78–80])

Инструментальное (непрерывное) индентирование является усовершенствованной техникой статического индентирования. Модификация

закljučается в автоматизированном нагружении и разгрузке образца индентором с определенной заданной скоростью и непрерывной записью диаграммы «нагружение-глубина внедрения в образец». Применение БАШ-формулы (формулы Булычева-Алехина-Шоршорова) [84] позволило использовать методы инструментального индентирования для оценки упругих характеристик материалов (модуля упругости) [84,85]. При этом радиус области контакта между индентором и образцом может достигать от нескольких десятков микрометров до нескольких сотен нанометров, что значительно расширяет область применения техники инструментального индентирования для неоднородных объектов, в которых отдельные структурные элементы по размерам составляют менее 1 мм. К таким объектам, в частности, относятся угли и горные породы.

Использование инструментального (непрерывного) индентирования для оценки механических свойств отдельных компонентов сложных систем было успешно апробировано на образцах горных пород и цемента. Исследование микромеханических свойств отдельных фазовых компонентов цементных смесей методами микро- и наноиндентирования было проведено еще в прошлом десятилетии в работе [86]. Знаковой является работа [87], в которой детально был разобран случай явной разномодульности исследованных структур (от различных цементных смесей до скальных пород), построены и обсуждены карты изменения механических свойств (модулей упругости и твердости) образцов с явно выраженными неоднородностями на микро- и наномасштабах. При этом авторы показали, что подобные карты хорошо коррелируют с распределением неоднородностей и включений, визуализируемых при помощи микроскопов.

С использованием метода микроиндентирования (на нагрузках выше 100 мН) А. Kožušníková [88] показала, что различные группы мацералов каменных углей характеризуются упруго-пластическим деформированием и различаются по механическим свойствам и способности к трещинообразованию после нагружения: витринит каменных углей обладает

низкой твердостью, а мацералы группы инертинита имеют наивысшую склонность к образованию трещин. Аналогичные наблюдения были сделаны авторами [89] на серии углей, отобранных из пластов, склонных к внезапным выбросам. Однако использование метода непрерывного микроиндентирования накладывает ряд ограничений на размер и форму диагностируемых микрокомпонентов углей – невозможно измерить механические свойства мацералов, размеры которых меньше, сопоставимы, либо хотя бы в два раза больше, чем диагональ отпечатка (около двадцати микрометров) [65,88].

Для исключения вышеописанных факторов, способных влиять на результаты оценки механических свойств отдельных мацералов углей, Ф.М. Бородичем, С.А. Эпштейн и S. Bull [90,91] был предложен подход, основанный на наноиндентировании образцов тонких пленок углей, наклеенных на прозрачные подложки. В работах [90,91] впервые были даны оценки реологических характеристик микрокомпонентов (мацералов) углей, которые показали не только разницу в модулях упругости и твердости витринита, инертинита и липтинита, но и различие между характером деформирования мацералов (их упругости и вязкоупругости) при нагружении. Развитие таких подходов дало возможность авторам [57,92–94] оценить различия в механических свойствах и характере деформирования отдельных мацералов углей на наноуровне, однако не позволило выявить механизм разрушения угольного вещества с образованием частиц тонкодисперсной пыли.

Вопросы взаимосвязи структуры и выделения субмикронных частиц при механических воздействиях активно изучаются в Институте проблем комплексного освоения недр (ИПКОН РАН) для горных пород [95–97]. Предварительные результаты показали, что разрушение образцов происходит по границам раздела фаз [96,97], что подтвердило прямую взаимосвязь между степенью неоднородности горных пород и их способностью разрушаться при механических воздействиях с выделением частиц микронных размеров.

Однако разрушение угольного вещества по границам раздела между мацералами не представляется достаточным для образовывания тонкодисперсной пыли (частиц с размерами менее 10 мкм). Особенно это важно для тех углей, размеры мацералов в которых составляют сотни микрометров и более. По-видимому, разрушение углей с образованием тонкодисперсной пыли происходит не только за счет разрушения по границе раздела петрографических разностей, но и при разрушении вещества отдельных мацералов. Так, по результатам микроиндентирования, в работе [89] было установлено, что витринит углей, отобранных из пластов, опасных по склонности к внезапным выбросам угля и газа, отличается сравнительно более низкими значениями твердости, то есть, для этих углей мацералы группы витринита более податливы при механическом воздействии. Авторами [98,99] было высказано предположение, что в зоне контакта с индентором угольное вещество разрушается с формированием ядра раскрошенных частиц. Это хорошо согласуется с известной аналитической моделью индентирования хрупких материалов Галанова-Григорьева [100], разработанной для характеристики механических свойств и разрушения керамик. Практически одновременно с этими работами авторы [101] определили взаимосвязь между показателями, характеризующими микрохрупкость витринита угля и количеством образующейся при разрушении тонкодисперсной пыли на основании экспериментов по макро индентированию углей острым коническим индентором. В указанной статье было также как и в [98,99] предложено рассматривать разрушение угля под индентором в виде формирования ядра раскрошенного материала.

Однако следует отметить, что инструментальное индентирование в самом общем случае является методом неразрушающего контроля, так как основано на теории механики сплошных сред [84,102,103], которые при механических воздействиях деформируются, не разрушаясь. Следовательно, этот метод не может быть напрямую использован для характеристики пылеобразования углей при механических и других (например,

окислительных) воздействиях [104]. С другой стороны, образование частиц пыли (то есть раскрашивание) тесно связано с необратимыми изменениями, возникающими после механических воздействий на угли и другие хрупкие материалы [98, 100,105]. Поэтому возникает необходимость использования методов, позволяющих получить качественные и количественные показатели, характеризующие необратимые изменения в структуре угольного вещества.

Одним из наиболее эффективных способов определения способности материалов к необратимой деформации или разрушению является циклическое индентирование [106–109]. Согласно этому подходу, поверхность образца нагружают (с помощью индентора) до достижения заданной глубины внедрения или максимальной нагрузки, после чего проводят разгрузку. Далее на том же участке поверхности образца проводят следующий цикл нагружения-разгрузки. Количество циклов определяется условиями эксперимента и возможностями прибора. С точки зрения характеристики способности материалов к разрушению, наиболее информативный эксперимент основан на циклическом вдавливании, при котором на последующих циклах увеличивается максимальная нагрузка [107,109]. Вывод о свойствах образцов (то есть о необратимых структурных изменениях или разрушении) проводят на основании диаграмм «нагружение-глубина внедрения», например наличия изломов, изменения формы отпечатков от цикла к циклу, а также различных показателей, измеренных на основе этих кривых и характеризующих потери энергии при вдавливании и разгрузении [110,111].

Примером качественного изменения вида диаграмм «нагружение-глубина внедрения», указывающего на разрушение образца, может служить рисунок 1.3. На рисунке приведены типичные графики зависимости нагружения-глубины внедрения при циклическом нагружении образцов неокисленного и окисленного каменного угля средней стадии метаморфизма [62]. Кривая на рисунке 1.3 б (для окисленного угля) характерна для хрупких керамик [112]. Такое изменение в механических свойствах угля также может

свидетельствовать о разрушении связей между отдельными структурными элементами угольного вещества, с учетом представления о его структуре в соответствии с [74].

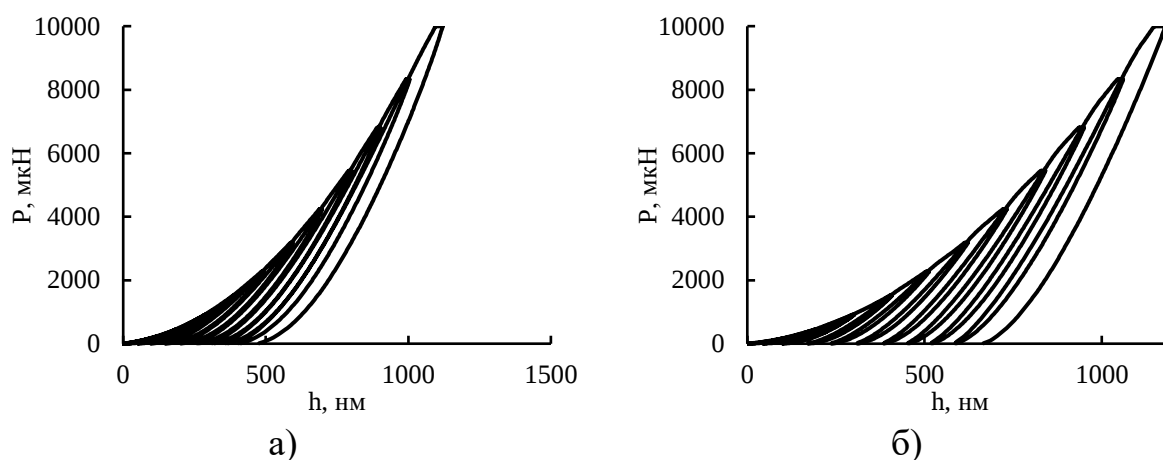


Рисунок 1.3 – Диаграммы «нагрузка-глубина внедрения», полученные при циклическом нагружении каменного угля средней стадии метаморфизма (12 циклов, 10-10000мкН): а) исходный образец, б) окисленный образец [62]

Так как разрушенное на предыдущих циклах угольное вещество может изменять измеряемые в ходе эксперимента величины твердости и модуля упругости, для интерпретации результатов такого индентирования следует фиксировать изменение указанных показателей от цикла к циклу. Если рассматривать пример, приведенный на рисунке 1.3, в этом случае величины модулей упругости изменялись для неокисленного образца в пределах от 5.50 до 6.09 ГПа. Для окисленного образца модули упругости росли от 5.26 до 6.36 ГПа. Таким образом, в последнем случае рост модуля упругости был более выраженным. Это в совокупности указывает на явление «деформационного упрочнения», которое, в случае индентирования хрупких материалов, в первую очередь связано с их разрушением в зоне контакта [100, 107, 111,113]

Таким образом, анализ литературных источников показал, что в настоящее время отсутствуют надежные научно обоснованные критериальные показатели, позволяющие прогнозировать пылеобразование на стадии разведки и добычи углей. Показана перспективность применения методов циклического инструментального индентирования для изучения механизма

разрушения угольного вещества с образованием тонкодисперсной пыли с целью дальнейшего обоснования показателей, характеризующих особенности образования таких частиц при разрушении углей вследствие механических воздействий.

1.3 Методы оценки и прогноза склонности углей к самовозгоранию

Самовозгорание углей в процессах их добычи и переработки является одним из наиболее важных явлений, изучению которого посвящено множество знаковых работ.

Так, в работах В.М. Маевской [114] предложено классифицировать шахтотпласты углей по склонности к самовозгоранию в соответствии с петрографическим составом. Работы В.С. Веселовского показали, что важную роль в процессах самовозгорания углей играет их химическая активность по отношению к кислороду [115]. Предложенная автором [115] методика оценки константы скорости сорбции кислорода углем K в настоящее время широко используется для оценки инкубационного периода самовозгорания для шахтопластов и является основой «Методики оценки склонности шахтопластов угля к самовозгоранию» [116]. В Российской Федерации наибольший вклад в изучение процессов самовозгорания угольных пластов, вмещающих и вскрышных пород, а также способов предотвращения возгорания с использованием антипирогенов, в том числе, основанных на методике [115], внесен сотрудниками Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева и АО «Научный центр ВостНИИ по промышленной и экологической безопасности в горной отрасли» (см., например, работы [117–122]).

За рубежом с 1990-х годов для оценки склонности углей к окислению и самовозгоранию наиболее часто используют метод R_{70} , основанный на использовании адиабатических калориметров [36,37,123]. При начальной температуре системы 40°C и постоянном доступе чистого кислорода (продувке) проводят определение скорости самонагрева, предварительно

измельченного до крупности менее 212 мкм и просушенного в токе инертного газа при 105 °С, образца угля вплоть до достижения им температуры 70°С. Как показали авторы [123,124], в указанном температурном интервале процесс самонагрева углей происходит с постоянной скоростью, значение которой используют в качестве показателя R_{70} [°С/час]. На основании этого показателя проводят ранжирование углей по их склонности к самовозгоранию. Однако необходимо отметить, что недостатком этого метода является существенное влияние на показатель R_{70} способа подготовки проб. В особенности, требование по предварительной термообработке в инертном газе образцов в течение 15 и более часов при достаточно высокой температуре (105-110°С) [123,125,126]. Такая термообработка может привести к необратимым изменениям структуры и свойств угольного вещества, определяющих, в свою очередь, его реакционную способность в процессе окисления. Как показано в работе [126], использование образцов углей с естественной (рабочей) влажностью, без предварительной термообработки, приводит к существенному уменьшению показателя R_{70} . С другой стороны, известно, что увеличение содержания влаги, особенно в бурых и низкометаморфизованных каменных углях, определяет их большую склонность к окислению и самовозгоранию в естественных условиях [127–129]. Но несмотря на указанные ограничения, метод R_{70} является наиболее распространенным в ряде зарубежных стран для оценки склонности углей к самовозгоранию [9].

Используют также методы, позволяющие исследовать образцы углей *in situ*, без усложненных процедур пробоподготовки. К таким способам относится так называемый метод «точки пересечения» (Crossing Point Temperature) [38,39,130]. В основе этого метода лежит сопоставление скорости нагрева образца угля, помещенного в печь, со скоростью нагрева боковой стенки печи. В определенный момент процессы окисления угля приводят к его саморазогреванию, таким образом скорость нагрева образца начинает расти. Графики роста температур в печи и в центре образца пересекаются, после чего температура образца продолжает расти со скоростью, намного превышающей

скорость нагрева печи. Температура точки пересечения этих кривых и считается искомой характеристикой склонности углей к самонагреванию. В силу особенностей метода «точки пересечения» существует возможность прямого определения температуры и условий возникновения процесса самовозгорания углей.

Существует модификация классического метода «точки пересечения» - метод Чена, в рамках которого предлагается помещать внутрь образца несколько термпар: одну – в центр, другие – на некотором расстоянии, ближе к краю печи [131–133]. Данные об изменении температуры в этих точках используют далее в достаточно простой кинетической модели для оценки скорости тепловыделения при окислении.

Однако эти методы, также как и метод R_{70} , не позволяют учитывать влияние различных факторов (например, степени увлажненности углей, крупности, плотности и т.п.), в значительной степени определяющих результаты проводимых испытаний [38]. В этой связи, использование современных методов изотермической микрокалориметрии, которые позволяют оценивать тепловые потоки при низкотемпературном окислении углей различной влажности, позволяет получить более достоверную информацию о склонности углей к окислению и самовозгоранию [44,134,135].

Термогравиметрический анализ (ТГА) активно используют для характеристики процессов окисления и самовозгорания углей [40,41,136–138]. Авторы [136,137] отметили, что на профилях потери массы при нагревании в температурном диапазоне $\sim 120-400^{\circ}\text{C}$ присутствует рост массы образцов, связываемый с процессами сорбции кислорода углем. В работах [41,139–141] предложен показатель, основанный на расчете изменения массы образца угля при его термическом разложении в инертной и окислительной средах. В [139–141] этот показатель был использован при ранжировании углей по склонности к окислению и самовозгоранию. В работах [136,142] были представлены различные кинетические показатели, полученные при анализе ТГ-кривых, отражающие характеристики процессов самовозгорания углей. Показано, что

они во многом определяются стадией метаморфизма углей [136]. Многими авторами отмечено, что характеристика склонности углей к самовозгоранию невозможна при использовании только данных ТГА [42,143,144]. В связи с этим в настоящее время используют различные комбинации ТГА и других тепловых методов, например дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) или дифференциальных термических методов (ДТА), а также комбинирование ТГА и инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR) для анализа выделяемых при термическом разложении углей газов [42,143,144].

Помимо этого, как показали многочисленные работы (см., например, [136,142]), исследование процессов высокотемпературного окисления углей по данным термогравиметрического анализа, необходимо проводить с использованием кинетического моделирования, позволяющего оценивать показатели, характеризующие реакционную способность углей при высокотемпературном окислении и горении. Так, в работах [40, 138,145,146] и др. предложены различные кинетические модели, позволяющие оценивать реакционную способность углей на стадии сорбции кислорода воздуха при ТГА в окислительной среде по аппроксимации алгебраически преобразованных экспериментальных данных (ТГ-кривых). Отмечено [40, 138,145,146], что энергии активации этих процессов сопоставимы и изменяются в диапазоне от 50 до 110 кДж/моль, однако зависят от условий проведения эксперимента, таких как концентрация кислорода в газовой смеси, скорость линейного нагрева, скорость продувки кислородсодержащей газовой смесью и т.д. Показано влияние условий проведения экспериментов на порядок протекающей реакции высокотемпературного окисления [146]. Отмечено, что кинетика высокотемпературного окисления углей сложна в моделировании ввиду неоднородности угольного вещества и одновременного протекания разных процессов присоединения кислорода и окислительной деструкции [138]. Авторы [40] предложили оценивать склонность к самовозгоранию углей по данным оценки реакционной способности углей по

ТГ-кривым, полученным путем вычитания экспериментальных результатов в инертной среде из соответствующих ТГ-кривых, полученных в окислительной и определения кинетических показателей (энергии активации) на трех отдельных стадиях (температурных интервалах): удаления влаги, стадии присоединения кислорода и интенсивного термического разложения в окислительной среде.

Ранее В.А. Каминским [147] была предложена кинетическая модель разложения сложных многокомпонентных веществ в инертной среде, основанная на близких принципах оценки кинетики разложения отдельных фракций, границы которых не пересекаются и число которых конечно. Преимуществом этой модели является оценка кинетических показателей (константа скорости и энергия активации процесса, происходящего при разложении отдельной фракции) путем аппроксимации экспериментальных данных (ТГ-кривых) без алгебраического преобразования последних. Отметим, что применение такого подхода для оценки кинетики разложения углей в окислительной среде представляется перспективным с точки зрения повышения информативности получаемых кинетических показателей, отражающих реакционную способность углей при горении. Это может быть использовано для получения новой информации о факторах, влияющих на реакционную способность углей при окислении и их склонность к самовозгоранию.

Показатели, получаемые в соответствии с использованием вышеперечисленных методов, позволяют разделять угли одного пласта, месторождения или близкой стадии метаморфизма по склонности к самовозгоранию в соответствии с их химической активностью при окислении, без раскрытия механизма этого процесса.

Для развития представлений о механизмах окисления углей, определяющих их способность при этом разогреваться до критических температур воспламенения, перспективными считаются подходы,

позволяющие описывать процессы низкотемпературного окисления углей на основе теории активных центров [148–150].

В частности, к таким методам относят исследование взаимодействия углей с озоном как с более активным, по сравнению с кислородом воздуха, окислителем [151]. Так, в работе [151] была предложена методика оценки активности углей к озону. В рамках экспериментальных исследований проводили обработку слоя измельченного угля газовой смесью, состоящей из воздуха и озона при его низких (250 мкг/м^3) концентрациях. При этом непрерывно фиксировали изменение концентрации озона в газовой смеси после взаимодействия с углем во времени. Для оценки активности углей по озону использовали кинетическую модель, основанную на представлении, что на поверхности углей существуют активные центры, разлагающие озон и способные к деактивации при взаимодействии с ним [141]. Для описания процессов взаимодействия угля с озоном была разработана и использована простая модель кинетики разложения озона на активных центрах [139,152]. Для этого предполагали, что разложение озона на поверхности угля (на активных центрах) описывается реакцией первого порядка. В соответствии с моделью, выражение для безразмерной концентрации озона на выходе из угля $\tilde{c}_L = c(L,t) / c_0$ может быть представлено в явном виде как [152]:

$$\tilde{c}_L(\tau) = \frac{1}{1 + \exp(-\tau)(\exp(K_{L0}) - 1)}, \quad (1.1)$$

где L – высота фильтра (угля),

$\tau = ac_0t$ – безразмерное время,

t – время, с;

a – скорость деактивации поверхностных активных центров угля;

$$K_z(\tau) = \ln[1 - \exp(K_{z0}) - \exp(\tau)] - \tau,$$

где $K_{z0} = K_z(0) = k_0\theta_z$,

$$k_0 = k(z, 0),$$

$\theta_z = z / u$ – это время, за которое поток озоновоздушной смеси проходит через слой фильтра-угля на высоту z ($0, z$),

z – вертикальная координата, изменяющаяся по высоте фильтра (угля) ($0 \leq z \leq L$),

$k = k(z, t)$ - константа квази-гомогенной реакции,

u – скорость потока газа, отнесенная к толщине слоя угля/

Эта модель была использована для расчета показателя dK_L/dt , отражающего скорость деактивации угля по отношению к озону и характеризующего химическую активность угля при его низкотемпературном окислении в комплексе показателей, представленных в [139,141].

На рисунке 1.4 представлены некоторые теоретические зависимости изменения безразмерной концентрации озона на выходе из фильтра угля $\tilde{c}_L = c(L, t) / c_0$ от времени τ и кинетического показателя K_{L0} [152].

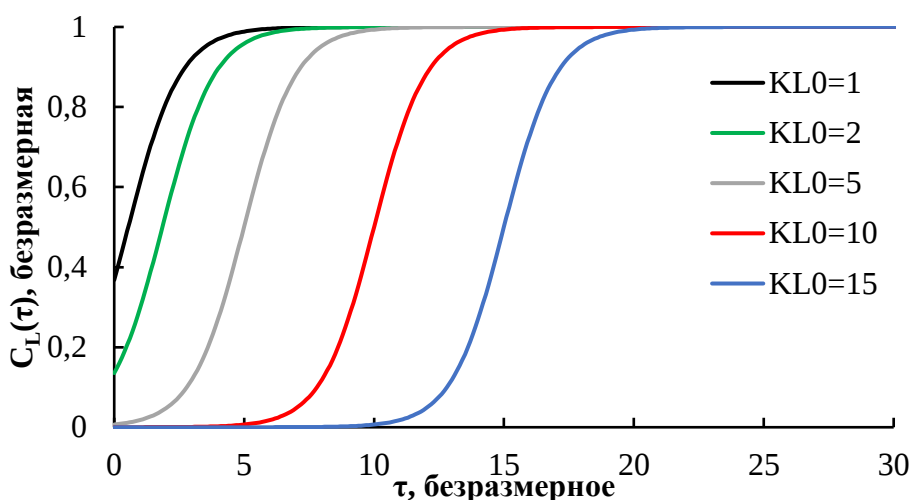


Рисунок 1.4 – Зависимость концентрации озона на выходе из угля от времени взаимодействия и кинетического показателя K_{L0} [152]

На рисунке 1.5 представлены экспериментально полученные зависимости концентрации озона на выходе из слоя угля от времени.

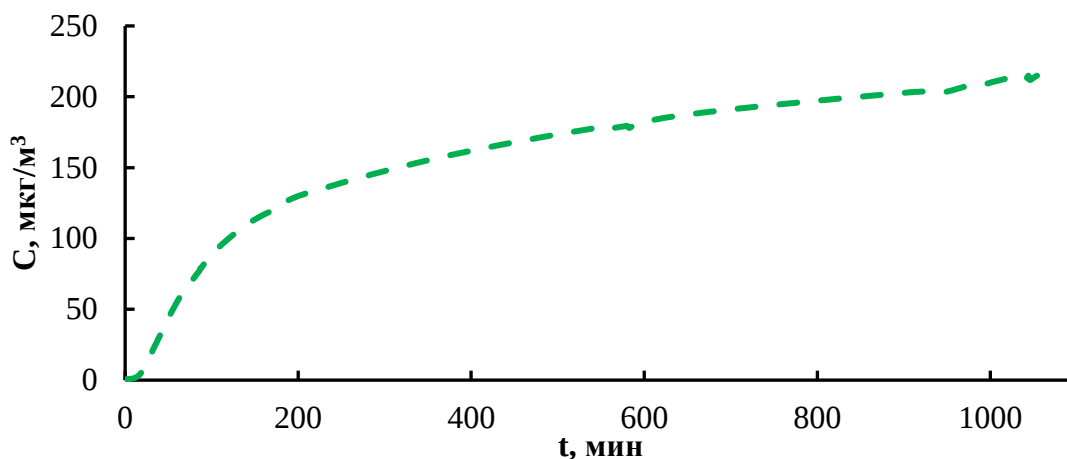


Рисунок 1.5 – Изменение концентрации озона на выходе из слоя каменного угля во времени [152]

Качественное сопоставление данных, приведенных на рис. 1.4 и 1.5 указывает на невозможность аппроксимации экспериментально полученных зависимостей концентрации озона на выходе из слоя угля кинетической моделью (1.5) на всем диапазоне данных ввиду наличия как минимум двух зон на кривых с разным углом наклона к горизонтали [152]. Следовательно, оценку активности углей при низкотемпературном окислении на основании данных о кинетике их взаимодействия с озоном для выявления природы и механизма самовозгорания следует проводить на основании кинетических моделей, позволяющих учитывать неоднородность угольного вещества, то есть наличия разных видов активных центров.

Необходимо отметить, что показатели, получаемые описанными выше методами, не позволяют учесть влияние других факторов, ускоряющих либо замедляющих процессы, приводящие к возгоранию. Так, к факторам, определяющим склонность углей к самовозгоранию, также относят наличие различных форм соединений железа [153–157], особенности трещиновато-пористой структуры углей [158,159] и показатель, отражающий разномасштабную нарушенность угольного вещества по данным термостимулированной акустической эмиссии [160,161], ИК-Фурье спектроскопии и ЯМР анализа [33]. Отмечено, что склонность углей близких

стадий метаморфизма к окислению и самовозгоранию определяется также генотипом углей по степени восстановленности витринита [158,162].

Следовательно, прогноз склонности углей к самовозгоранию необходимо проводить на основании комплекса показателей, наиболее полно отражающих влияние различных факторов, влияющих на этот процесс. В качестве развития таких подходов в НИТУ МИСИС в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно- технологического комплекса России на 2014–2020 годы» по теме «Научно- методическое обоснование и разработка способов мониторинга и прогнозирования рисков самовозгорания углей и потери их качества при хранении и транспортировке с целью снижения техногенной нагрузки на окружающую среду» была разработана методология [139,141], позволяющая классифицировать угли по склонности к окислению и самовозгоранию по комплексу следующих показателей:

генетические признаки (произвольный показатель отражения витринита, петрографический состав);

содержание общей влаги в угле;

химическая активность углей (по показателю скорости изменения активности угля по отношению к озону при комнатной температуре) [141,163];

сорбционная активность углей при высокотемпературном окислении методом, определяемая по увеличению массы угля в интервале, предшествующем горению (показатель δ_M) при термогравиметрическом анализе [41];

скорость тепловыделения при окислении углей в изотермических условиях при температуре 40 °С [44];

величина показателя, характеризующего нарушенность угольного вещества по данным термостимулированной акустической эмиссии [160];

содержание разных форм соединений железа, способных к интенсивному разогреву при окислении [156].

Использование для ранжирования таких показателей в наиболее полной степени отражает различные факторы, обуславливающие самовозгорание углей при окислении и позволяет прогнозировать соответствующие риски. Однако следует отметить, что показатель dK_L/dt , определяющий химическую активность углей в предложенном комплексе показателей [139,141], основан на использовании модели (1.1) и, следовательно, не позволяет полностью описать особенности окисления углей с точки зрения наличия в них как минимум двух активных центров.

В связи с этим, в настоящей работе будет рассмотрен вопрос, связанный с обоснованием критериальных показателей, позволяющих прогнозировать склонность углей к самовозгоранию по их химической активности при низкотемпературном окислении на основании разработки кинетической модели взаимодействия углей с озоном, учитывающей наличие на поверхности углей центров, различающихся по скорости деактивации.

Выводы к главе 1

Процессы пылеобразования, а также окисления и самовозгорания углей, сопровождающие процессы их добычи и переработки, приводят к потере качества угольной продукции и обуславливают негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека.

Показано, что образование тонкодисперсной пыли при разрушении углей и их склонность к самовозгоранию в значительной степени определяются особенностями надмолекулярной структуры углей и их разномасштабной нарушенностью и неоднородностью.

Показано, что разработка теоретических моделей разрушения угольного вещества на масштабных уровнях, сопоставимых с размерами тонкодисперсной пыли и кинетического моделирования окисления углей, являются надежными инструментами для установления критериальных показателей, определяющих химическую активность углей в процессах

низкотемпературного окисления и механизм образования тонкодисперсной пыли при механических воздействиях.

На основании проведенного в настоящей главе анализа, были сформулированы следующие задачи исследования:

1) Исследование физико-механических свойств углей и их отдельных мацералов методом инструментального индентирования для определения влияния разномасштабной нарушенности угольного вещества на характер его деформирования.

2) Теоретическое и экспериментальное обоснование механизма разрушения угольного вещества с образованием тонкодисперсной пыли при механических воздействиях.

3) Установление показателей, количественно отражающих механизм разрушения угольного вещества с образованием тонкодисперсной пыли и характеризующих особенности надмолекулярной структуры углей.

4) Экспериментальные исследования образования тонкодисперсной пыли при механических воздействиях на уголь и установление влияния механизма разрушения и структуры угольного вещества на пылеобразование.

5) Разработка кинетической модели взаимодействия углей с озоном, учитывающей наличие на поверхности углей центров, различающихся скорости деактивации.

6) Экспериментальные исследования по установлению зависимостей между параметрами термической деструкции (горения) углей, их низкотемпературного окисления и активностью центров разных типов, рассчитанных по кинетической модели.

Глава 2 Объекты и методы исследования

2.1 Характеристика объектов исследования

Для проведения исследований были выбраны угли разных видов (бурые, каменные и антрациты), характеристики которых представлены в таблице 1.

В коллекции представлены четыре бурых угля (№№1-4) Канско-Ачинского бассейна, Павловского и Азейского месторождений. Бурые угли характеризуются произвольным показателем отражения витринита ($R_{o,r}$, %) от 0,30 до 0,38 %. Содержание витринита (V_t , %) для этих углей изменяется от 75 до 94%, инертинита (I , %) от 4 до 16 %, содержание липтинита (L , %) достигает 9 - 10% в бурых углях Азейского и Павловского месторождений. Выход летучих веществ на сухое беззольное состояние топлива (V^{daf} , %) из бурых углей изменяется в диапазоне от 47,5 до 59,3 % мас. Содержание общей серы на сухое состояние топлива (S_t^d , %) для угля Азейского месторождения (№3) достигает 1,79%. Зольность на сухое состояние (A^d , %) бурых углей изменяется в диапазоне от 4,3 до 17,9 %.

Каменные угли (№№5-24) Кузнецкого, Печорского угольных бассейнов и Апсатского месторождения характеризуются широким диапазоном произвольного показателя отражения витринита (от 0,43 до 1,89 %). Угли различаются по петрографическому составу: содержание витринита составляет от 30 до 94 %, инертинита – от 2 до 58%, липтинита – до 10%. Зольность каменных углей, представленных в коллекции, составляет от 6,5 до 30%.

Отдельно следует отметить, что в коллекцию углей были включены каменные угли Печорского угольного бассейна, отобранные от пачек одного пласта, различающихся по выбросоопасности угля и газа. Эти угли были использованы для исследования влияния особенностей структуры их витринитов на механизм разрушения с образованием пыли и потенциальную выбросоопасность.

Антрациты Горловского угольного бассейна (№ 28, 29) отличаются повышенным содержанием инертинита и высокими значениями

произвольного показателя отражения витринита (4,15 и 4,25 %) по сравнению с антрацитами Донецкого (№27) и Омсукчанского (№25,26) угольных бассейнов. Антрацит Донецкого бассейна (№27) представлен преимущественно витринитом и характеризуется высоким содержанием серы (1,60 %). В коллекцию были включены антрацит (№25), метаантрацит (№26) и природный графит (№27), отобранные из одного пласта Омсукчанского угольного бассейна Магаданской области. По данным [164], при формировании этого бассейна, угли испытали контактный и термальный метаморфизм под воздействием интрузий кислого состава верхнемелового и палеогенового возраста. Следует отметить, что, значения произвольного показателя отражения антрацита Донецкого бассейна и метаантрацита Омсукчанского угольного бассейна практически не различаются.

Таким образом, использованная в настоящей работе коллекция, охватывает весь ряд метаморфизма углей разных видов, приуроченных к различным месторождениям Российской Федерации. Угли в коллекции характеризуются широким диапазоном изменения произвольного показателя отражения витринита от 0,30 % для бурых углей до 4,25 % для антрацитов и 5,55 % для природного графита, различаются по петрографическому составу (содержание витринита изменяется от 30 до 94%, содержание инертинита от 2 до 58 % об., содержание липтинита до 10 %) и зольности (от 4,3 до 30,9 %).

Для работы использовали представительные пластовые пробы углей и пробы рядовых углей, отобранные в соответствии со стандартной практикой по ГОСТ Р 59252-2020 «Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Метод отбора пластовых проб» и ГОСТ Р 59248-2020 «Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний».

Для характеристики углей определяли:

петрографический состав – объемную долю (% об) мацералов групп витринита (*Vt*), семивитринита (*Sv*), инертинита (*I*) и липтинита (*L*) по ГОСТ

Р 55662-2013 «Методы петрографического анализа углей. Часть 3. Метод определения мацерального состава»;

произвольный показатель отражения витринита - $R_{o,r}$ (%) по ГОСТ Р 55659-2013 «Методы петрографического анализа углей. Часть 5. Метод определения показателя отражения витринита с помощью микроскопа»;

показатели технического анализа - массовая доля общей влаги W_t (%) по ГОСТ Р 52911-2020 «Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги»; массовую долю аналитической влаги W^a (%) по ГОСТ 33503-2015 «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе»; зольность аналитической пробы на сухое состояние топлива A^d (%) по ГОСТ Р 55661-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение зольности»; массовую долю общей серы в аналитической пробе на сухое состояние топлива S_t^d (%) по ГОСТ 32465-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение серы с использованием ИК-спектрометрии»; выход летучих веществ из аналитической пробы на сухое беззольное состояние топлива V^{daf} (%) по ГОСТ Р 55660-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ»; высшую теплоту сгорания на сухое Q_s^d (ккал/кг) и сухое беззольное состояние топлива Q_s^{daf} (ккал/кг) по ГОСТ 147-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания».

Элементный анализ углей (определение общего углерода C (%), водорода H (%) и азота N (%)) определяли по ГОСТ 32979-2014 «Топливо твердое минеральное. Инструментальный метод определения углерода, водорода и азота».

Пересчет на разные состояния топлива (в аналитической пробе, на сухое, сухое беззольное состояние) проводили по ГОСТ 27313-2015 «Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа на различные состояния топлива».

Подготовку проб углей для разных видов испытаний проводили по ГОСТ Р 59248-2020 «Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и

угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний», а также по нормативным и методическим документам, регламентирующим отдельные испытания.

Пробы углей хранили в герметичной упаковке в условиях, максимально исключающих их окисление.

Таблица 2.1 – Характеристика углей [20,165,166]

№	Вид угля	Происхождение	Петрографический состав, % об.				Показатели технического анализа, % мас.				$R_{o,r}$, %	Q_s^{daf} , ккал/кг	C^{daf} , %
			V_t	S_v	I	L	W^a	A^d	V^{daf}	S_t^d			
1	Бурый	Канско-Ачинский бассейн	94	-	6	0	10,8	4,3	47,5	0,26	0,30	6524	69,63
2	Бурый	Павловское бурогольное месторождение	75	-	16	9	7,4	11,5	59,3	0,35	0,30	6454	66,22
3	Бурый	Азейское бурогольное месторождение	79	0	12	9	14,9	13,3	49,3	1,79	0,33	7301	73,90
4	Бурый	Азейское бурогольное месторождение	86	-	4	10	5,9	17,9	48,8	0,61	0,38	7128	74,54
5	Каменный	Кузнецкий угольный бассейн	80	2	17	1	6,8	14,8	41,6	0,42	0,43	6720	67,24
6	Каменный	Кузнецкий угольный бассейн	54	11	27	8	3,1	15,3	38,8	0,37	0,56	7562	76,83
7	Каменный	Иркутский угольный бассейн	94	0	2	4	4,8	23,1	45,9	1,10	0,51	7659	75,74
8	Каменный	Кузнецкий угольный бассейн	71	4	22	3	2,8	20,2	37,2	0,37	0,60	-	-
9	Каменный	Кузнецкий угольный бассейн	39	31	20	10	2,1	17,5	37,6	0,51	0,65	7961	80,19
10	Каменный	Кузнецкий угольный бассейн	35	28	31	6	2,3	13,1	35,7	0,41	0,66	7916	81,14
11	Каменный	Кузнецкий угольный бассейн	68	7	23	2	1,0	30,9	35,1	0,56	0,85	-	-
12	Каменный	Печорский бассейн, блок шахты «Воркутинская», пласт «Тройной», потенциально выбросоопасная пачка (в верхней пачке)	77	2	19	3	1,1	6,5	33,4	0,47	0,91	8504	-

Продолжение таблицы 2.1

№	Вид угля	Происхождение	Петрографический состав, % об.				Показатели технического анализа, % мас.				$R_{o,r}$, %	Q_s^{daf} , ккал/кг	C^{daf} , %
			V_t	S_v	I	L	W^a	A^d	V^{daf}	S_t^d			
13	Каменный	Печорский бассейн, блок шахты «Воркутинская», пласт «Тройной», нижняя пачка	85	2	11	2	1,2	7,9	32,3	0,53	0,90	8447	-
14	Каменный	Кузнецкий угольный бассейн	34	29	32	5	1,0	18,9	23,7	0,33	0,96	8270	85,21
15	Каменный	Кузнецкий угольный бассейн	30	11	58	1	0,8	20,7	24,8	0,18	1,00		
16	Каменный	Кузнецкий угольный бассейн	31	24	45	0	1,2	11,3	21,9	0,16	1,04	8064	85,63
17	Каменный	Кузнецкий угольный бассейн	37	12	51	0	0,6	19,8	24,9	0,15	1,05	-	-
18	Каменный	Кузнецкий угольный бассейн	37	11	52	0	1,0	14,2	24,2	0,19	1,11	-	-
19	Каменный	Апсатское месторождение	73	2	26	0	0,5	6,9	23,5	0,30	1,27	8668	-
20	Каменный	Апсатское месторождение	69	1	29	0	0,6	9,7	22,7	0,29	1,32	8581	-
21	Каменный	Апсатское месторождение	57	6	37	0	0,5	12,3	21,9	0,22	1,36	8426	-
22	Каменный	Кузнецкий угольный бассейн	55	15	30	0	1,8	26,4	18,7	0,65	1,52	8096	86,16
23	Каменный	Кузнецкий угольный бассейн	64	9	27	0	1,2	19,6	13,4	0,51	1,80	8365	88,57
24	Каменный	Кузнецкий угольный бассейн	53	12	35	0	0,7	22,2	15,1	0,21	1,89	-	-
25	Антрацит	Омсукчанский бассейн	-	-	-	-	-	-	-	-	2,57	-	-
26	Метаантрацит	Омсукчанский бассейн	-	-	-	-	-	-	-	-	3,28	-	-
27	Антрацит	Донецкий бассейн	85	6	9	0	1,2	4,3	3,5	1,60	3,58	8762	92,39
28	Антрацит	Горловский угольный бассейн	67	1	32	0	0,9	7,5	2,2	0,14	4,14	-	-
29	Антрацит	Горловский угольный бассейн	67	0	33	0	1,2	10,7	3,9	0,31	4,25	-	-
30	Природный графит	Омсукчанский бассейн	-	-	-	-	-	-	-	-	5,55	-	-

2.2 Методы инструментального индентирования

2.2.1 Методика подготовки образцов углей для инструментального индентирования

Для получения достоверных результатов измерений при инструментальном индентировании необходимо соблюдать несколько условий, предъявляемых к образцам. В соответствии с общими положениями ГОСТ Р 8.748-2011 «Государственная система обеспечения единства измерений. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Часть 1. Метод испытаний», которые достаточно универсальны не только для металлов, но и любых материалов, подготовка поверхности образца для индентирования должна выполняться так, чтобы минимизировать любые изменения поверхностной твердости. Например, связанные с окислением и разрушением приповерхностных слоев в результате механической подготовки углей. Поверхность образца в области индентирования не должна иметь дефектов (трещин, пор и т.п.), инородных включений и быть максимально гладкой.

Очевидно, что одним из наиболее важных условий для достижения достоверных результатов наноиндентирования является обеспечение сохранения целостности приповерхностных слоев образцов при их подготовке. Особенно важно учитывать этот факт при подготовке поверхностей слоистых материалов, к которым относятся угли, когда шлифование и полировка могут привести к расслаиванию и нарушению целостности их структуры.

Традиционно, изучение микрокомпонентного состава и микроструктуры углей проводят на специальных петрографических препаратах - аншлифах и тонких прозрачных шлифах. Основным условием подготовки таких препаратов является получение полированной поверхности, которая должна удовлетворять следующим требованиям: должна быть плоской и без рельефа; не должна иметь заметных царапин и углублений; должна быть чистой, без каких-либо загрязнений и следов абразивных материалов. Особое внимание

уделяют последней стадии полирования образцов. При необходимости на этой стадии заменяют полирующий абразив полировальным диском из ткани и исключают использование воды, заменяя ее глицерином. Подготовка образцов для микро- и наноиндентирования отчасти может быть основана на методике подготовки образцов для петрографического анализа углей, однако с внесением дополнений, связанных с особенностями требований к образцам для индентирования, в первую очередь для тонких шлифов.

В экспериментах по инструментальному индентированию использовали следующие образцы: тонкие шлифы углей (рисунок 1а), аншлиф-брикеты (рисунок 1б), полученные из угля крупностью менее 1,6 мм и связующего материала (шеллак либо эпоксидная смола) и аншлиф-штуфы углей (рисунок 1в).



а



б



в

Рисунок 2.1 – Образцы для инструментального индентирования углей: а) тонкий шлиф, б) аншлиф-брикет, в) аншлиф-штуф

Аншлиф-штуф – это образец угля, в котором подготовлена (отполирована) одна или несколько поверхностей. Для подготовки аншлиф-штуфов [65] использовали поверхности, ориентированные перпендикулярно напластованию (слоистости) угля. На основе вышеприведенных требований к образцам для индентирования, кусок угля для изготовления аншлифа должен быть без видимых дефектов (трещин, макропор и т.п.). Учитывая особенности поведения влаги в углях, испарение которой приводит к образованию приповерхностных дефектов, необходимо свести к минимуму контакт образца с водой при полировке и шлифовании. Образцы обрабатывали путем последовательного шлифования и полировки на минералогическом комплексе RotoPol-35 (Struers, Дания) (рисунок 2.2). После грубой шлифовки образцы оставляли на воздухе для удаления влаги. Полирование поверхности (окончательную подготовку) проводили с использованием глицерина вместо воды.



Рисунок 2.2 – Минералогический комплекс RotoPol-35 (Struers, Дания)

Для обеспечения представительности результатов при анализе механических свойств углей их отдельных мацералов, основным видом образцов в работе являлись аншлиф-брикеты. Подготовку образцов проводили

из представительных проб углей крупностью менее 1,6 мм в соответствии с методикой, регламентируемой ГОСТ Р 55663-2013 «Методы петрографического анализа углей. Часть 2. Методы подготовки проб углей», с использованием глицерина вместо воды на стадии финальной подготовки поверхности. Эти же образцы углей были использованы для определения петрографического состава по ГОСТ Р 55662-2013 «Методы петрографического анализа углей. Часть 3. Метод определения мацерального состава», произвольного показателя отражения витринита по ГОСТ Р 55659-2013 «Методы петрографического анализа углей. Часть 5. Метод определения показателя отражения витринита с помощью микроскопа» и для исследования особенностей надмолекулярной структуры витринита методом спектроскопии комбинационного рассеяния (Рамановской спектроскопии).

Исследования показали, что подготовка пригодных для анализа методами инструментального индентирования образцов бурых углей в соответствии с методами, представленными выше, затруднена ввиду разрушения поверхности из-за высокого содержания в этих углях свободной влаги и ее быстрого удаления из приповерхностных слоев образца.

Дополнительно, для оценки механических свойств отдельных мацералов углей методом наноиндентирования, по аналогии с работами [90,91] были использованы образцы тонких шлифов углей. Тонкий шлиф угля - это многослойный препарат, схема его строения представлена на рисунке 6. Толщина такого шлифа составляет 12-15 мкм, что делает его пригодным для изучения в проходящем свете, в том числе поляризованном. При этом достигается более высокая точность идентификации микрокомпонентов углей, чем в отраженном свете [90,91]. Микрокомпоненты угля в образце однородны по толщине, а под ними расположена подложка – клей с известными свойствами (обычно – термопластичная эпоксидная смола).

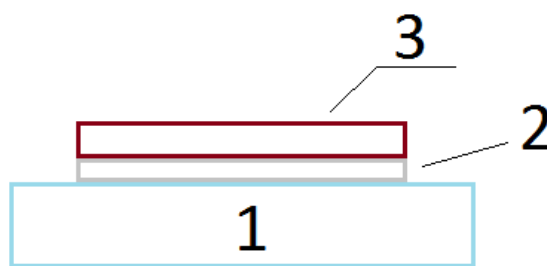


Рисунок 2.3 – Схема образца тонкого шлифа угля (1 – основание (стекло), 2 – клей-связующее, 3 – уголь (тонкая пленка))

При подготовке тонких шлифов необходимо учитывать требования к клею-подложке, такие как отсутствие химической активности по отношению к углю и обеспечение жесткого скрепления между углем и основанием, функцию которого чаще всего выполняет предметное стекло.

Для изготовления тонких шлифов в соответствии с методикой [90,91], отбирали куски углей размером 25х25 мм. Выбирали поверхность, перпендикулярную напластованию. Поверхность образца последовательно шлифовали и полировали, максимально исключая на последней стадии использование воды. Затем подготовленную поверхность приклеивали на предметное стекло при помощи специально подготовленной эпоксидной смолы. После приклеивания образец выдерживали в вакууме несколько часов для обеспечения удаления пузырьков воздуха и просушивания клея. Затем проводили новую процедуру шлифования и полировки поверхности образца (со стороны, противоположной наклеенной поверхности) на автоматическом минералогическом комплексе RotoPol-35 (Struers, Дания), обеспечивающем строго параллельную ориентацию образца поверхности предметного стекла. Последовательные процедуры шлифования и полировки проводили до тех пор, пока толщина образца не составляла 12-15 мкм (в зависимости от свойств исходного угля). В процессе подготовки образца контролировали его толщину на разных участках и качество поверхности.

2.2.2 Квази-статическое инструментальное индентирование

Метод квази-статического индентирования заключается во вдавливании специальной иглы (индентора) с известными механическими и геометрическими характеристиками наконечника (модуль Юнга, форма сечения наконечника, площадь поверхности и т.п.) с контролируемым усилием/глубиной проникновения внутрь образца. В приборах по статическому индентированию по ГОСТ Р 59262-2020 «Угли бурые, каменные и антрацит. Метод определения микротвердости и микрохрупкости» фиксируют форму и (по определенным формулам) глубину полученного отпечатка, в то время как современные приборы, реализующие инструментальное индентирование, позволяют снимать кривую нагружения/разгрузки образца в выбранной точке. Использование современных методов инструментального индентирования позволяет получать диаграммы нагружения и разгрузки образца при испытании в координатах «сила-глубина внедрения» (рисунок 4). При этом h – глубина индентирования (перемещение индентора в поверхность образца), и сила P , действующая на индентор, непрерывно отслеживаются как для возрастающей нагрузки, так и для разгрузки. Типичная диаграмма (P - h кривая) «нагрузка-смещение» имеет обычно две ветви. Ветви кривой не совпадают, поскольку указанная кривая при нагрузке отражает как упругие, так и пластические деформации материала, в то время как разгрузка обычно происходит упруго. Эта кривая является основополагающей для получения данных о механических свойствах образца. В зависимости от вида кривой можно судить о том или ином характере механического поведения материала, так называемом отклике на внешние механические воздействия. Если ветви кривой практически совпадают, то можно говорить о том, что материал идеально упругий. Если ветви не совпадают, то можно говорить о пластичности материала, и т.п. По виду отпечатка также можно предварительно судить о характере механического отклика материала на внешние воздействия с заданными усилиями. Если отпечаток имеет четко

выраженные границы без каких-либо явных сколов, и при этом не восстанавливается, то имеет место пластичность материала. Если отпечаток носит на себе признаки разрушения (трещины, сколы), то материал хрупкий. Такие оценки механического поведения достаточно распространены в материаловедении [167–169].

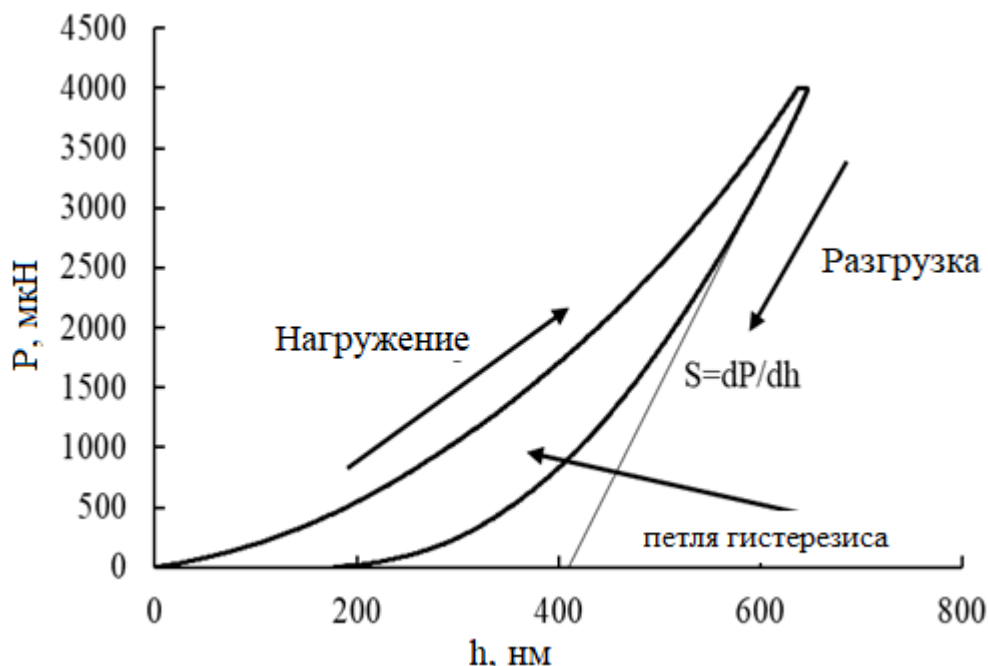


Рисунок 2.4 – Типичный вид P-h диаграммы углей при инструментальном индентировании

Анализ разгрузочной ветви P – h диаграмм позволяет оценивать упругие характеристики материалов. Использование зависимости Булычева-Алехина-Шорошова [84] позволяет определить модуль упругости контактной пары «индентор-образец» по углу наклона начальной части ветви разгрузки

$$S' = dP / dh = 2E^* a \approx 2E^* \sqrt{A / \pi} , \quad (2.1)$$

где S' – наклон кривой нагрузка-смещение, характеризующий упругую контактную жесткость материала при вдавливании индентора,

a - характерный размер области контакта,

A – площадь области контакта,

h – глубина индентирования (перемещение индентора в поверхность образца),

P – сила, действующая на индентор,

E^* – контактный упругий модуль.

Модуль E^* определяется как комбинация упругих модулей E_i (упругий модуль индентора) и E_e (упругий модуль образца), а также коэффициентов Пуассона ν_i и ν_e для индентора и испытываемого образца:

$$1/E^* = (1 - \nu_e^2)/E_e + (1 - \nu_i^2)/E_i. \quad (2.2)$$

В настоящей работе эксперименты по наноиндентированию (в диапазоне нагрузок от 10 мкН до 12 мН) образцов углей проводили на трибоинденторе TI750 UBI (Hysitron Inc, США) [170] (рисунок 2.5), обеспечивающем следующие условия эксперимента: наличие автоматического сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) (в качестве зонда используется игла индентора) для анализа рельефа поверхности до и после испытаний; обеспечение нанометрового разрешения позиционирования; возможность проведения измерений в автоматическом режиме на площадке 60х60 мкм, по заранее заданной траектории проколов; учет теплового и вибрационного дрейфа при обработке результатов; диапазон нагружений – от 10 до 12000 мкН; диапазон измерения глубины внедрения – от 0.1 нм до 10 мкм. В качестве индентора в приборе использовалась алмазная трехгранная пирамида Берковича.



Рисунок 2.5 - Нанотрибоиндентор Nysitron TI 750 UBI

Определение области индентирования для тонких шлифов проводили с использованием микроскопов, работающих в проходящем свете, а для аншлиф-штуфов и аншлиф-брикетов – с использованием микроскопов, работающих в отраженном свете. Выбор площадки индентирования подтверждали анализом топологии поверхности при СЗМ-анализе. Эксперименты по наноиндентированию проводили в квадратной области $60 \times 60 \text{ мкм}$, занятой отдельным мацералом. Поверхность выбирали так, чтобы ее шероховатость составляла не более 0.5 мкм для витринита и 1 мкм для инертинита. Такой выбор шероховатости поверхности для инертинита был обусловлен топологическими особенностями данного микрокомпонента, структура которого является пористой как на микро-, так и на наноуровнях, что было обнаружено при его сканировании методами СЗМ. При проведении измерений использовали трапецевидный протокол измерений: 5 с – нагружение до максимальной величины нагрузки, 2 с выдержки индентора и 5 с – разгружение до достижения значения усилия, равного 0 (Рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 – Пример протокола нагружения при квази-статическом инструментальном индентировании

Максимальную нагрузку при измерениях подбирали таким образом, чтобы добиться статистически достоверных результатов (модулей упругости) на каждом из исследуемых микрокомпонентов каждого из образцов. Процесс подбора заключался в выборе однородной области и наложении на нее сетки с шагом 10 мкм. В каждом из узлов этой сетки задавали разные усилия, изменяющиеся в определенных пределах (500-5000 мкН или 5000-12000 мкН). Максимальное нагружение определяли как максимальную величину нагрузки, вблизи которой достигали минимальные изменения в величинах модулей упругости и твердости (см. рисунок 2.7).

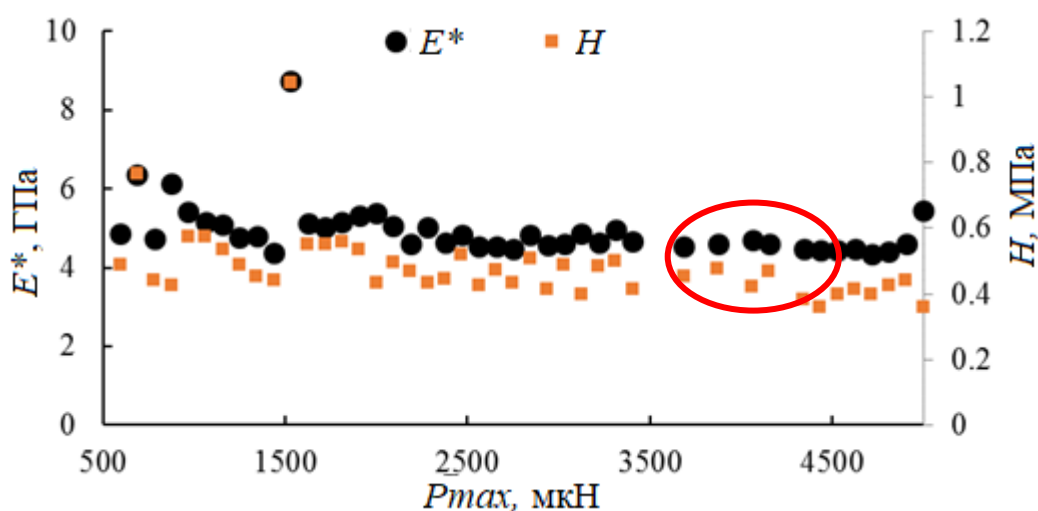


Рисунок 2.7 – Пример подбора значений максимального нагружения для образцов углей

Основной эксперимент по определению механических характеристик образцов углей проводили в условиях выбранного режима индентирования. В

области индентирования выбирали точки будущих проколов (индентов). Как правило, расстояние между точками не должно составлять менее 5 мкм для того, чтобы избежать возможного влияния повреждений, внесенных в материал при индентировании. Количество проколов в выбранной области не было менее 36 для того, чтобы получить статистическую характеристику результатов измерений. В программе, контролирующей эксперимент, задавали параметры индентирования (режим нагружения) и запускали эксперимент. Всего на образце выбирали не менее двух удаленных площадок, на которых проводили эксперименты по указанной схеме.

Результатами квази-статического индентирования являлись:

1) Типичные диаграммы «нагружение-глубина внедрения в образец» (P-h диаграммы),

2) Средние по всем измерениям значения модуля упругости E^* отдельных мацералов, рассчитанные по зависимости Булычева-Алехина-Шорошова (2.1) [84,85,171]. Отметим, что модуль упругости, измеренный методом инструментального индентирования, принято использовать как меру жесткости материала [103], так как он определяется из соотношения (2.1), связывающего контактную жесткость материала при вдавливании индентора в образец и характеристики (геометрию) контакта.

Отметим, что в работе, ввиду существенных различий в механических свойствах угольного вещества и индентора (алмазной пирамиды Берковича), анализировали контактный модуль упругости E^* , приняв его приближенно равным упругому модулю E_e , следовательно, далее, эту величину будем обозначать как E^* .

3) Твердость H , МПа (средние значения по всем измерениям) при инструментальном индентировании определяли по формуле

$$H = \frac{P_{max}}{A}, \quad (2.3)$$

где P_{max} – максимальная величина приложенной нагрузки,

A – площадь области контакта.

4) Для изучения особенностей характера деформирования углей при инструментальном индентировании был введен показатель R_w , характеризующий нарушенность углей [172,173] (наличие гистерезиса на P-h диаграммах) как долю энергии, затраченной на формирование необратимых изменений в угольном веществе в общей работе сил по нагружению (рисунок 2.8):

$$R_w = \frac{A_{hys}}{A_{load}} \cdot 100\%. \quad (2.4)$$

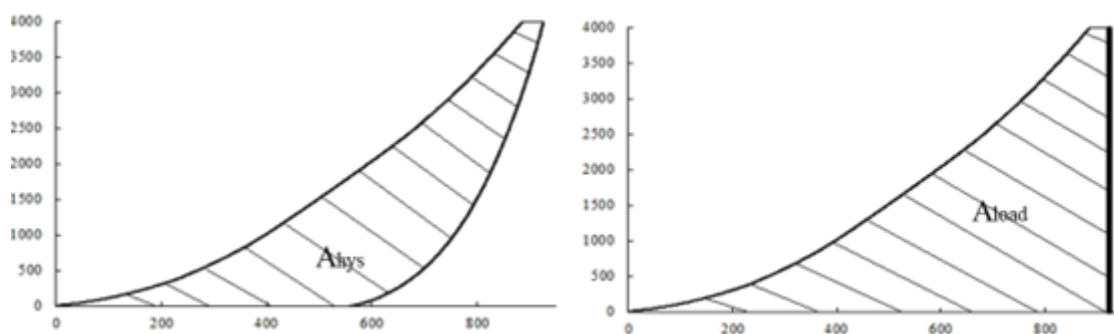


Рисунок 2.8 – Графическое изображение метода расчета показателя нарушенности R_w [172,173]

Эксперименты по микроиндентированию [65,174] (в диапазоне нагрузок от 100 мН до 1 Н) отдельных мацералов углей и антрацитов проводили на микротвердомере Micro Indenter (МНТ) (CSM Instruments, Швейцария), представляющим собой прецизионный твердомер, совмещенный с оптическим микроскопом, работающим в технике отраженного света. Возможности прибора позволяют проводить измерения в непрерывном режиме и использовать его в автоматическом режиме для проведения измерений на заранее заданной сетке (матрице). Диапазон нагружений прибора составляет от 10 мН до 10 Н с разрешением 0.3 мН. В качестве индентора использовали четырехгранную пирамиду Виккерса. Испытания проводили на образцах аншлиф-штуфов и аншлиф-брикетов углей. Анализ поверхности и выбор областей, пригодных для проведения измерений, осуществляли с использованием оптической приставки, встроенной в прибор. При проведении измерений также использовали трапецевидный протокол

измерений, стандартный для всех приборов компании CSM Instruments: цикл «нагрузка-разгрузка» осуществляется в течение 1 минуты, с дополнительной 15-ти секундной выдержкой при достижении максимальной нагрузки и разгрузкой со скоростью, соответствующей скорости нагружения. Обработку результатов проводили аналогично приведенной выше для наноиндентирования.

2.2.2 Автоматизированное индентирование по сетке

Для повышения информативности результатов индентирования и оценки однородности механических свойств углей и их отдельных мацералов проводили измерения по сетке с заданными размерами. Для этого выбирали площадку, занятую оптически однородным мацералом, размеры которой составляли 60х60 мкм. С использованием программного обеспечения пробора накладывали на выбранную площадку сетку 6х6 или 7х7, узлы которой являлись местами проколов (рисунок 2.9). По результатам автоматического индентирования получали массив данных об измеренных показателях твердости и модуля упругости, а также диаграммы «напряжение-глубина внедрения» в привязке к координатам точки прокола. Всего на образце выбирали не менее двух таких площадок [173].

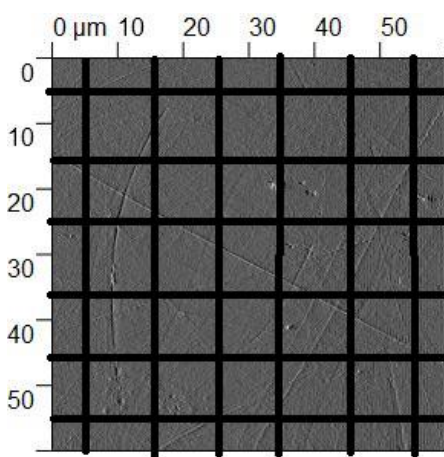


Рисунок 2.9 – Пример наложения сетки при автоматизированном индентировании

По результатам автоматизированного индентирования по сетке строили также карты распределения модуля упругости, твердости и показателя нарушенности, измеренных на выбранных площадках [174]. Для этого использовали программное обеспечение MS Excel и Surfer.

2.2.3 Циклическое наноиндентирование с увеличивающейся нагрузкой

Проведение экспериментов по циклическому наноиндентированию образцов включало в себя следующие этапы:

1) Диагностика образцов с точки зрения поиска подходящих для наноиндентирования участков.

Для получения достоверных результатов по наноиндентированию углей ранее были сформулированы следующие требования: измерения необходимо проводить на участке оптически однородной поверхности, занятой определенным мацералом при условии, что шероховатость выбранной поверхности не превышает 0.5 мкм. Если выбранный участок не соответствует указанным требованиям, поиск подходящего участка проводят путем перемещения зонда прибора на удаленную от текущего участка область до тех пор, пока поверхность не будет удовлетворять требованиям для измерения. Размер площадки для индентирования составляет 60х60 мкм.

2) Выбор режимов нагружения и позиции точек приложения нагрузки.

В качестве режима нагружения был выбран двенадцатиступенчатый циклический протокол с возрастающей по экспоненте от 0,01 до 12 мН максимальной величиной нагружения и выдержкой под каждой нагрузкой в течение 5 секунд. Таким образом, каждый цикл нагружения заключался в нагружении от 0 до максимальной (для конкретного цикла) нагрузки в течение 5 секунд, выдержке под максимальной нагрузкой в течение 5 секунд, и разгрузке до нулевого значения в течение 5 секунд. Графическое изображение протокола нагружения-разгрузки приведено на рисунке 2.10. Соотнесение номера цикла нагружения и максимальной нагрузки приведено в таблице 2.2.

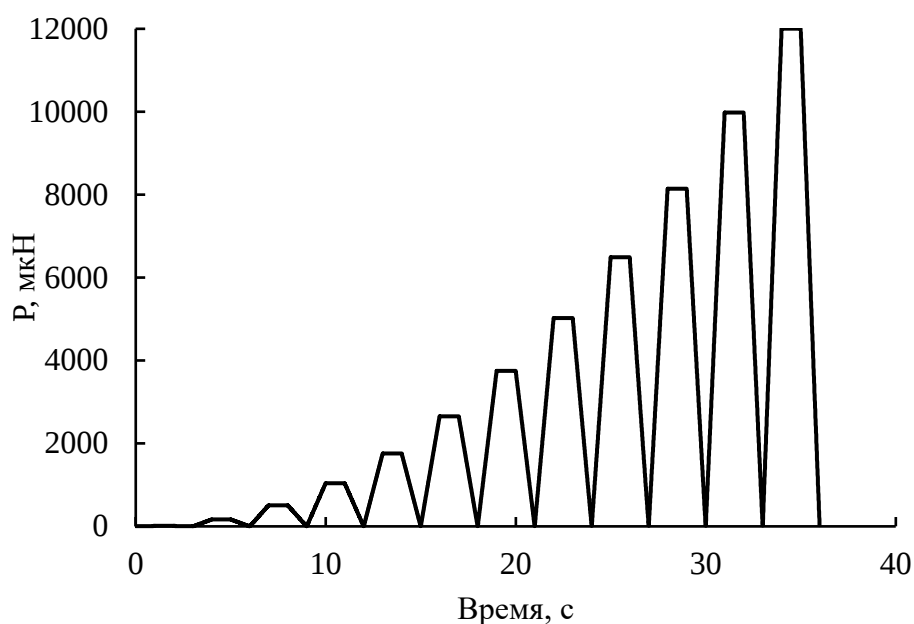


Рисунок 2.10 – Протокол циклического нагружения и разгрузки

Таблица 2.2 – Соответствие номера цикла нагружения и величины приложенной максимальной нагрузки P_{max}

Номер (число) циклов	P_{max} , мкН
1	10
2	170
3	500
4	1000
5	1700
6	2600
7	3700
8	5000
9	6400
10	8100
11	10000
12	12000

Наибольшую сложность представляет позиционирование намеченных точек для измерений. На каждой выбранной площадке, согласно условиям эксперимента, должно находиться по четыре точки, в которых отдельно будут проводиться параллельные эксперименты по циклическому наноиндентированию. Для исключения влияния границ зерен и других эффектов, а также для исключения взаимного влияния областей приложения нагрузки при последовательном циклическом наноиндентировании в

выбранной области, были проведены предварительные эксперименты для определения оптимального расстояния между точками параллельных проколов. Было установлено, что оптимальное расстояние между точками проколов не должно быть меньше 25 мкм для всех углей. Пример расположения точек, удовлетворяющих вышеописанному условию, приведен на рисунке 2.11.

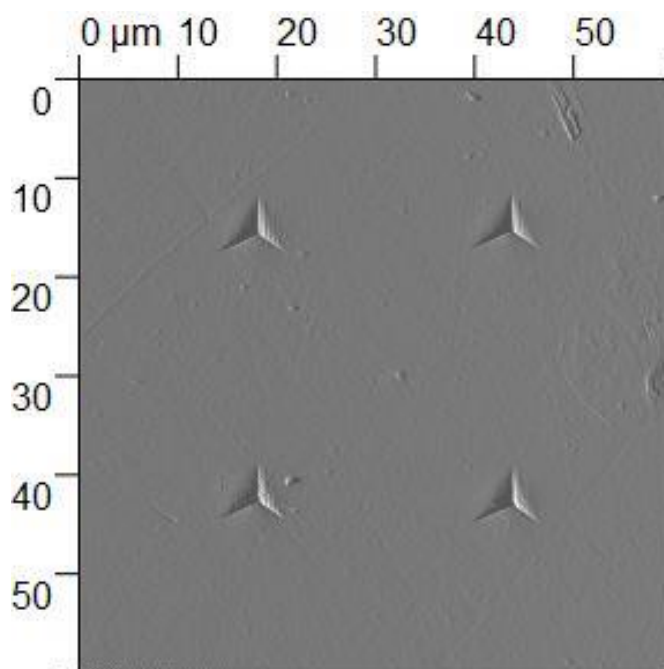


Рисунок 2.11 – Расположение точек на площадке для циклического наноиндентирования

После выбора не менее чем двух площадок, удовлетворяющих требованиям к качеству поверхности, на них проводили по четыре параллельных циклических наноиндентирования с учетом выбранного расположения каждой из точек и режима нагружения.

Обработку результатов проводили по следующей схеме [166,175,176]:

- 1) Анализировали данные о топологии поверхности выбранных для циклического наноиндентирования площадках до и после эксперимента. Пример приведен на рисунке 2.12. Отмечено, что после проведения параллельных экспериментов по циклическому индентированию возможно существенное изменение топологии поверхности, в частности, появление

отпечатков, трещин вне зоны индентирования, кусков отколовшегося угольного вещества.

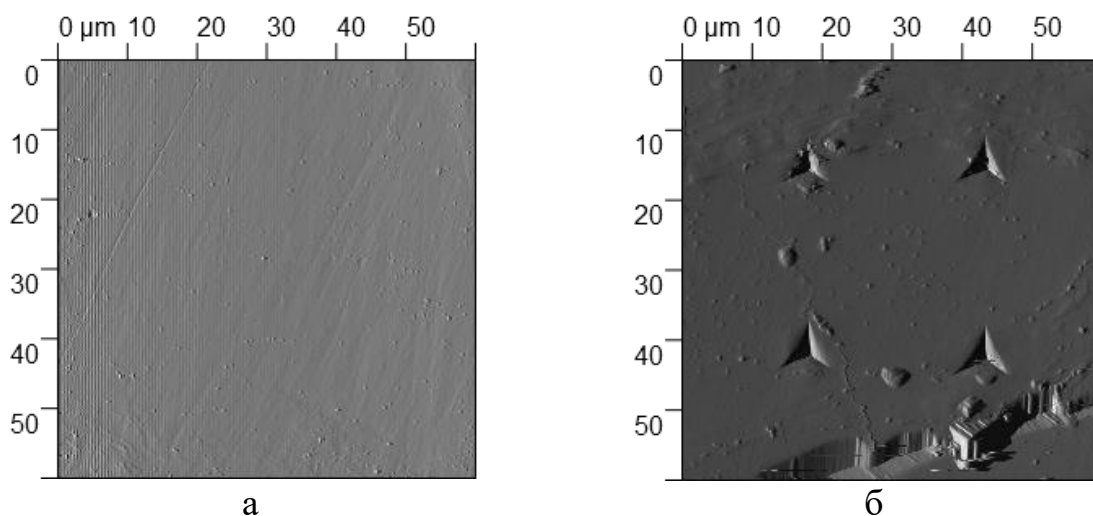


Рисунок 2.12 – Топология поверхности углей до (а) и после (б) циклического наноиндентирования

2) Для каждой Р-*h* диаграммы после каждого четного (2, 4, 6, ..., 12) цикла нагружения определяли величины модуля упругости и рассчитывали показатели нарушенности. Рассчитывали средние значения показателей по всем восьми диаграммам и соответствующие им среднеквадратическое отклонение.

3) Графически строили зависимости средних значений модуля упругости и показателя нарушенности от числа циклов нагружения.

Примеры протоколов испытаний и подробное описание обработки результатов приведены в Приложении А.

Статистический анализ параллельных результатов показал, что среднеквадратическое отклонение величин показателей нарушенности, рассчитанных для каждого конкретного угля для каждого из циклов измерений по восьми точкам, соответствующим отдельным Р-*h* кривым, не превышает 8% от средних значений. Среднеквадратическое отклонение величин модуля упругости не превышает 5%.

2.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния (Рамановская спектроскопия)

Для изучения особенностей надмолекулярной структуры углей на уровнях, сопоставимых с областью воздействия методом наноиндентирования, была использована спектроскопия комбинационного рассеяния (Рамановская спектроскопия). Для этого был использован Рамановский спектрометр EnSpectr R532 (ООО «ФОТОН-БИО», Российская Федерация) (рисунок 2.13), который монтируется в виде приставки к оптическому микроскопу отраженного света Olympus BX 300. Спектрометр оснащен универсальным зеленым лазером с длиной волны 532 нм с разрешением 4 см^{-1} . Мощность лазера устанавливалась до 5 мВт (режим измерения подбирали индивидуально для каждого исследуемого образца угля), время интегрирования составляло не более 2 с. Измерения проводили на поверхности образцов (аншлиф-брикетов углей), занятой оптически однородным мацералом (в нашем случае – витринит), на воздухе при комнатной температуре. На каждом образце, в предварительно выбранном режиме, выполняли не менее 30 измерений на разных участках образца. Далее спектральные данные для каждого угля усредняли и обрабатывали для получения средних гладких спектров в диапазоне комбинационного сдвига $1000\text{-}2000 \text{ см}^{-1}$.



Рисунок 2.13 – Рамановский спектрометр на базе оптического микроскопа: состоит из состоящей из микроскопа отраженного света OLYMPUS BX51 (1), укомплектованного набором объективов (2), поляризатором, анализатором, автоматическим столиком (3), цифровой камерой (4) и Рамановским спектрометром EnSpectr R532 (5)

2.3.1 Разработка математической модели деконволюции спектров

Результаты Рамановской спектроскопии анализировали в соответствии со следующей схемой. Для устранения эффектов флуоресценции проводили вычитание базовой линии. Убеждались, что все спектры, в первую очередь, характеризуются двумя широкими полосами, называемыми полосами «D» ($\sim 1360 \text{ см}^{-1}$) и «G» ($\sim 1590 \text{ см}^{-1}$), которые присутствуют для всех углей [63,177,178]. Обычно, полосу «G» ассоциируют с графитизированными

элементами структуры углей, тогда как полосу «D» интерпретируют по-разному, и большинство авторов (см., например, [63,179,180]) сходятся во мнении, что она представляет собой композицию ряда более тонких отдельных полос, связанных с углеродом в аморфной форме и неупорядоченными графитизированными структурами.

Точные положения пиков (X_D , X_G , см^{-1}), их интенсивность (I_D , I_G), площади (A_D , A_G) и ширина на полувысоте пиков (FWHM D , FWHM G) оценивали для вышеупомянутых полос с использованием гауссовских типов пиков. Точность разложения при этом для всех рассмотренных углей не превышала 97%, что является довольно низким показателем и связано с асимметрией этих полос.

Асимметрия широких полос «D» и «G», по данным различных авторов, в первую очередь обусловлена тем, что они представляют собой совокупность более тонких полос колебаний, преимущественно в кристаллических и аморфных соединениях углерода [63,178–182]. Поэтому полосы “D” и “G” анализировали с помощью методов подбора пиков в соответствии с определенной моделью, позволяющей соотнести более «тонкие» полосы с различными соединениями углерода, обнаруживаемыми в углях. Первая модель такого подбора была предложена в [180] и в дальнейшем расширена другими авторами (см. варианты применения, например, в работах [63, 179,182]).

Предложенная в настоящей работе модель деконволюции (разложения) спектров, хорошо коррелирует с моделями, ранее рассмотренными в [63, 180,182]. Модель состоит из семи «тонких» полос, соответствующих пикам лоренцевой типа. Характеристика структур, соответствующих семи «тонким» полосам колебаний, приведена в таблице 2.3. Их отнесение к соединениям углерода (включая кристаллические и аморфные соединения углерода) основано на вышеупомянутых моделях разложения Рамановских спектров углей и углеродсодержащих материалов.

Разложение спектральных характеристик углей на «тонкие» полосы (пики) позволило подтвердить [63] разделение соединений углерода на «аморфные» и «кристаллитные» за счет практически полного исчезновения полос SL, VR, VL и GR для природного графита. Следует также отметить, что для углей разных стадий метаморфизма, в том числе антрацитов и графита, часть пиков появляется или исчезает, по-видимому, по причине изменения надмолекулярной структуры с ростом ранга угля.

На рисунке 2.14 показан пример аппроксимации Рамановских спектров угля путем разложения на указанные полосы. Во всех случаях точность аппроксимации превышала 98,9%.

Таблица 2.3 – Характеристики Рамановских «тонких» полос для углей (подробнее см. [63, 179,180,182])

Название пика	Рамановский сдвиг, см ⁻¹ (приблизительная позиция)	Характеристика	Тип соединения углерода
SL	1230	Летучие углеводородные соединения, полиены	Аморфный
D	1370	Дефекты графитовой решетки, краевые графитовые дефекты	Кристаллитный
VR	1380	Метилловые группы	Аморфный
VL	1460	Метиленовые группы	Аморфный
GR	1540	Аморфный углерод, ароматика с менее чем пятью кольцами	Аморфный
G	1580	Идеальные графитовые структуры	Кристаллитный
G2	1600	Неупорядоченные графитовые структуры, поверхностные графитовые слои	Кристаллитный

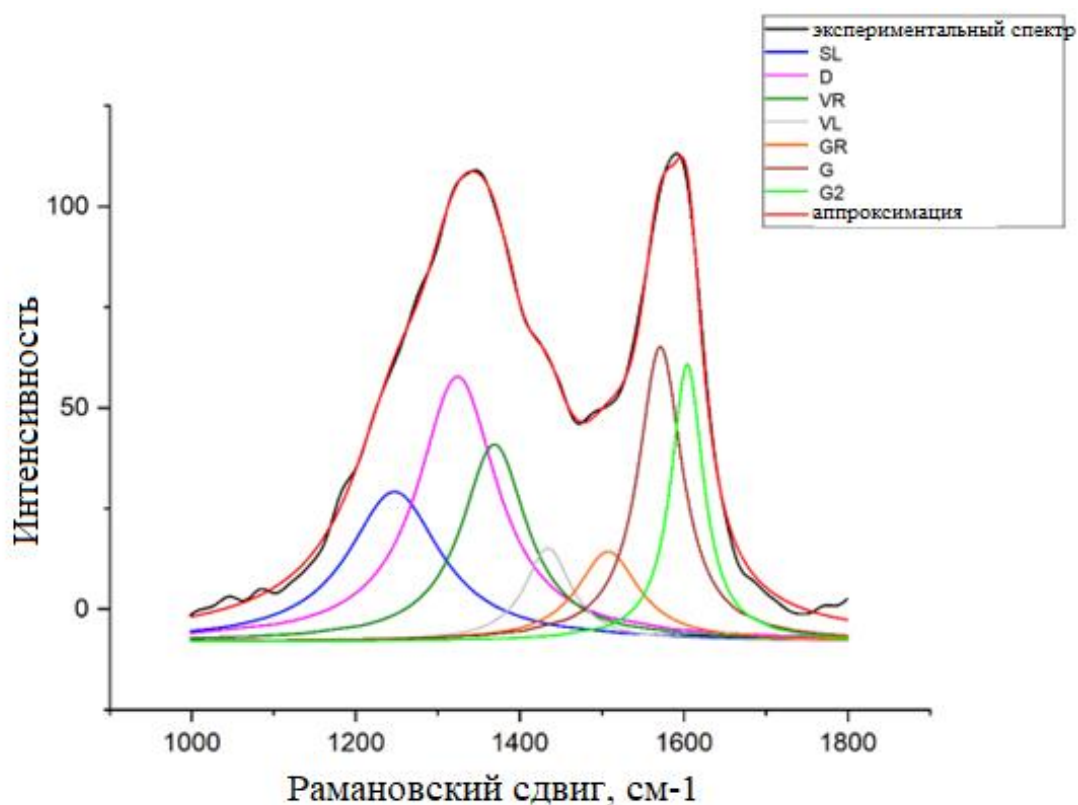


Рисунок 2.14 – Пример разложения Рамановского спектра угля на «тонкие» полосы [176]

Для характеристики структурных особенностей угольного вещества в модели был введен новый показатель S [176], характеризующий соотношение аморфной и кристаллитной фазы углерода. Для этого была рассчитана сумма площадей (A) пиков, отнесенных к аморфной форме соединений углерода:

$$S_{amorphous} = A_{SL} + A_{VR} + A_{VL} + A_{GR}, \quad (2.5)$$

а также для пиков, отнесенных к кристаллитной форме углерода:

$$S_{crystal} = A_D + A_G + A_{G2}. \quad (2.6)$$

Далее соотношение между аморфным и кристаллитным углеродом было рассчитано как

$$S = \frac{S_{amorphous}}{S_{crystal}}. \quad (2.7)$$

Статистический анализ данных многократных измерений показал, что погрешность определения показателя S не превышает 0.5% от его средней величины.

В Приложении Б приведены примеры спектров для разных углей и графита, а также подробный алгоритм обработки в соответствии с разработанной моделью.

2.4 Определение содержания и гранулометрического состава тонкодисперсной пыли

Данные о содержании тонкодисперсной пыли в углях после их механического разрушения были получены совместно с Красиловой В.А. на основании результатов выделения взвешенной пыли из проб углей на испытательном стенде [183] и анализа ее гранулометрического состава с использованием «Методики измерений гранулометрического состава проб угольной пыли методом лазерной дифракции» (Свидетельство об аттестации методики измерений № 241.0032/RA.RU.311866/2022).

Испытательный стенд позволяет улавливать пыль, выделяющуюся из пробы угля в условиях, имитирующих его перевалку, и определять ее количественное содержание. При этом предполагается, что содержание пыли в углях обусловлено их разрушением в результате механических воздействий (в том числе при добыче и переработке) [183]. В качестве проб использовали остаток после сита с размерами ячеек 3 мм, полученный по результатам ситового анализа рядовых углей по ГОСТ 2093 (для каменных углей №№5, 6, 8-11, 14-18, 22-24 и антрацитов №№28, 29) и измельченные до крупности 0-3 мм пробы каменных углей №№12, 13, 19, 21.

Измерение гранулометрического состава угольной пыли проводили с помощью прибора Analysette 22 Nano (FRITSCH, Германия). В результате получали данные о содержании во взвешенной пыли, выделенной из углей на испытательном стенде, частиц с размерами менее 10 мкм.

Дополнительно использовали данные о содержании в рядовых и измельченных углях класса с размерами частиц менее 200 мкм по результатам анализа по ГОСТ 2093.

2.5 Метод определения активности углей по отношению к озону

Активность углей по озону оценивали на основе метода, предложенного ранее Обвинцевой, Эпштейн, Каминским и Добряковой [151,163]. Сущность метода заключается в обработке углей, помещенных в герметичный реактор с известной высотой и диаметром слоя угля крупностью менее 200 мкм, потоком газовой смеси, содержащей озон с фиксированной концентрацией от 250 до 300 мкг/м³. На выходе из слоя угля в режиме реального времени фиксируют содержание остаточного озона. Измерения проводят при комнатной температуре.

В дальнейшем установка для реализации метода была усовершенствована [28]. Схема установки представлена на рисунке 2.15.



Рисунок 2.15 – Установка для исследования активности углей по отношению к озону

Основными конструкционными элементами установки являются: генератор озона, являющийся также источником «нуль-газа» - воздуха с содержанием озона не более 0.5 мкг/м³; фторопластовая реакционная камера, в которую помещают пробу угля; газоанализатор содержания озона после прохождения через пробу угля.

Результатом измерений являлись зависимости концентрации озона на выходе в зависимости от времени эксперимента. Пример указанной зависимости представлен на рисунке 2.16.

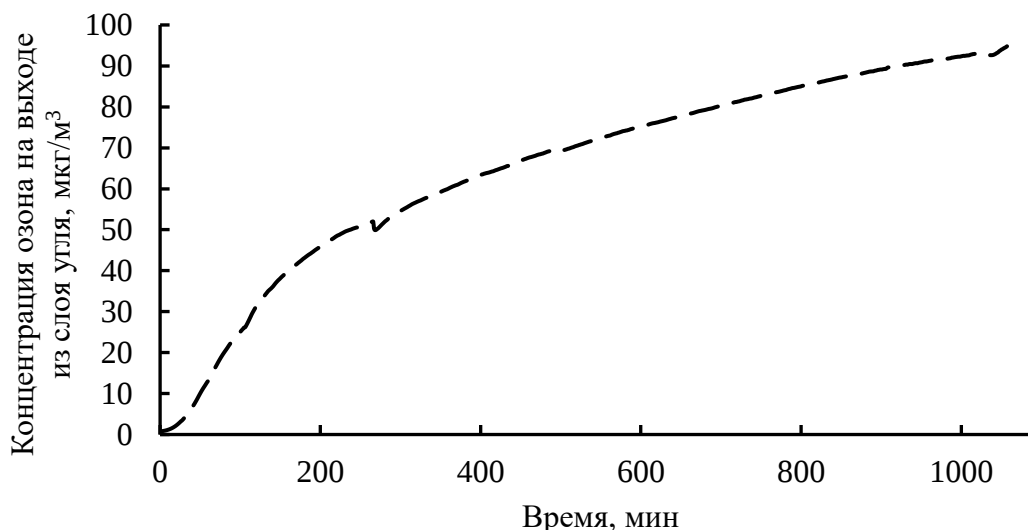


Рисунок 2.16 – Пример зависимости концентрации озона на выходе из угля от времени эксперимента

2.6 Метод изотермической калориметрии

Исследования процессов тепловыделения при низкотемпературном окислении углей проводили совместно с Д.И. Гавриловой и Н.Н. Добряковой. Для этих целей использовали изотермический микрокалориметр TAMAir (TAInstruments, США) и методику, приведенную в работе [44]. Сущность метода заключается в измерении в изотермических условиях теплового потока W (то есть, скорости тепловыделения) от образца угля, измельченного до крупности менее 200 мкм, помещенного в герметично закрытую стеклянную ампулу с воздухом. Масса навески угля составляла 2 г. Измерения проводили при фиксированной температуре 40°C. Эксперимент завершали, когда изменение теплового потока от образца угля не превышало 1 %/ч. Результатами эксперимента являлись графики тепловых потоков от углей и величины удельной максимальной скорости тепловыделения W_{max} , мВт/г (рисунок 2.17).

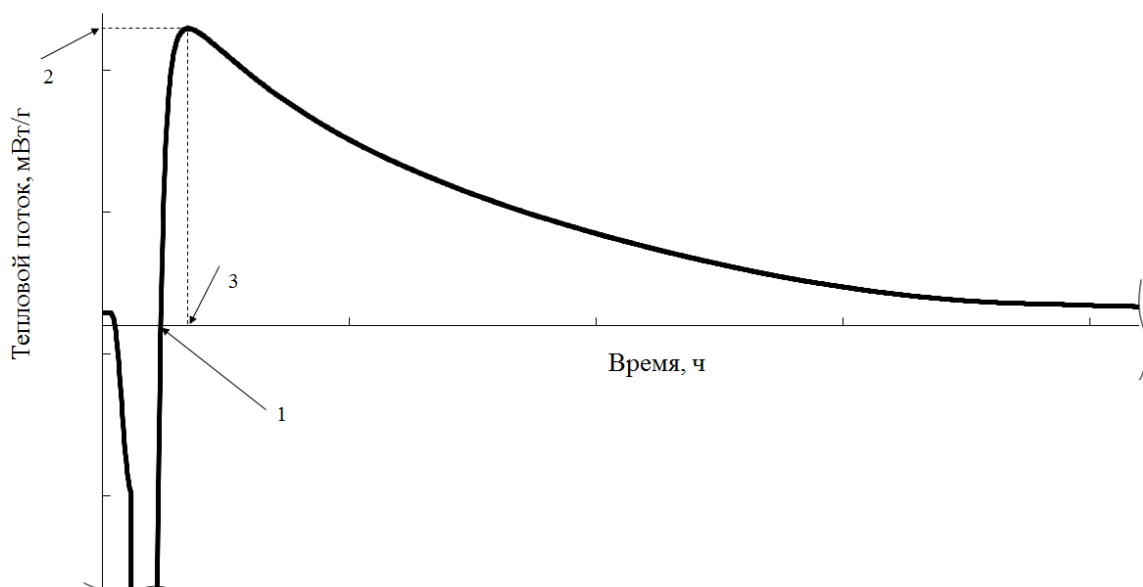


Рисунок 2.17 – Схема определения основных численных результатов эксперимента по графику теплового потока: 1 – точка пересечения кривой теплового потока с базовой линией (T); 2 – ордината наивысшей точки графика теплового потока - соответствует значению максимальной скорости тепловыделения (W_{max}); 3 – время достижения максимальной скорости тепловыделения (T_w) - соответствует точке W_{max} на оси абсцисс, отсчитанной от точки пересечения кривой теплового потока с базовой линией [44]

2.7 Термогравиметрический анализ

Результаты термогравиметрического анализа углей в окислительной среде были получены совместно с Н.Н. Добряковой. Исследования проводили на установке синхронного термического анализа Netzsch STA 449C Jupiter (рисунок 2.18) с вакуум-плотной камерой для обеспечения работы в чистой газовой атмосфере (воздухе). Измерения проводили в соответствии с методикой, описанной подробно в работе [41].



Рисунок 2.18 – Netzsch STA 449C Jupiter

Полученные данные (кривые изменения массы образца при нагревании (ТГ-кривые), а также дифференциальные кривые (ДТГ) обрабатывали с помощью специализированного программного комплекса Proteus (Netzsch). Определяли температурные интервалы (фракции) основных этапов термического разложения углей [41]:

интервал 0 – стадия удаления влаги с одновременным термическим разложением;

интервал 1 – стадия набора массы углем;

интервал 2 – стадия интенсивного термического разложения (горения).

На этих интервалах, помимо температурных пределов, были оценены масса разложившегося вещества M_i , % масс. ($i=0,1,2$), максимальная скорость изменения массы (TGW_{max_i} , %/мин) и температура T_{max_i} , °C, при которой она была достигнута.

2.7.1 Кинетическое моделирование процессов высокотемпературного окисления углей

Для определения параметров термической деструкции углей при нагревании в окислительной среде была использована методика математической обработки ТГ-кривых, основанная на кинетическом моделировании.

Разработка кинетической модели термической деструкции углей в окислительной среде основана на предложенной В.А. Каминским [147] модели оценки параметров высокотемпературного разложения многокомпонентных материалов в инертной среде. При разработке модели учтено, что в окислительной среде на ТГ кривых каменных углей и антрацита могут присутствовать участки набора массы вследствие присоединения кислорода (см., например, [41,136]), отсутствующие при разложении углей в инертной среде [147].

Предполагается, что температурные интервалы терморазложения каждой из фракций не пересекаются и могут быть проанализированы

независимо. Тогда уравнение кинетики потери массы каждой из фракций $M_i(t)$ может быть представлено следующим образом [41,147]:

$$\frac{dM_i}{dt} = -k_i M_i(t), \quad (2.8)$$

где $k_i = A_i e^{-\frac{E_i}{RT_0}}$ - константа скорости разложения фракции;

$T = T_0(1 + at)$ – зависимость изменения температуры со временем;

T_0 – начальная температура;

R – газовая постоянная;

E_i – энергия активации процессов разложения фракции;

A_i - предэкспоненциальный множитель;

a – линейная скорость нагрева в печи

Далее, введем парциальную скорость терморазложения фракции W_i в виде

$$W_i = -\frac{dM_i}{dt} = A_i e^{-\frac{E_i}{RT_0(1+at)}} M_i(t). \quad (2.9)$$

Исходя из условия, что должно выполняться соотношение $\frac{dW_i}{dT} = 0$ при $T = T_{im}$ (T_{im} – температура, при которой достигается максимальная скорость разложения фракции), путем несложных алгебраических преобразований можно найти связь аррениусовских параметров E_i и A_i с величинами $M_{im} = M_i(t_{im})$ ($t_{im} = \frac{T_{im}-T_0}{aT_0}$), T_{im} и W_{im} (максимальная скорость разложения фракции) в виде

$$E_i = RT_0 \frac{T_{im}^2}{T_0^2} \frac{W_{im}}{aM_{im}}, \quad A_i = \frac{W_{im}}{M_{im}} e^{\frac{T_{im} W_{im}}{T_0 a M_{im}}}.$$

На основе полученных соотношений, а также линейной зависимости температуры от времени, запишем явное выражение для решения уравнения кинетики в виде зависимости от температуры:

$$M_i(T) = M_{i0} \exp \left[-\frac{A_i}{a} \left(\frac{T}{T_0} \exp \left(-\frac{E_i}{RT} \right) - \exp \left(-\frac{E_i}{RT_0} \right) - \frac{E_i}{RT_0} \operatorname{Ei} \left(1, \frac{E_i}{R} \frac{1}{T} \right) + \frac{E_i}{RT_0} \operatorname{Ei} \left(1, \frac{E_i}{RT_0} \right) \right) \right]. \quad (2.10)$$

Здесь $\operatorname{Ei}(n, x)$ - интегральная показательная функция вида:

$$\operatorname{Ei}(n, x) = \int_1^\infty \frac{e^{-xt}}{t^n} dt. \quad (2.11)$$

Аналогично можно записать в явном виде выражение для скорости термического разложения каждой фракции:

$$W_i(T) = -M_{i0} A_i \exp \left[\frac{E_i}{RT} - \frac{A_i}{a} \frac{T}{T_0} \exp \left(-\frac{E_i}{RT} \right) + \frac{A_i}{a} \exp \left(-\frac{E_i}{RT_0} \right) + \frac{A_i}{a} \frac{E_i}{RT_0} \left(\operatorname{Ei} \left(1, \frac{E_i}{R} \frac{1}{T} \right) - \operatorname{Ei} \left(1, \frac{E_i}{RT_0} \right) \right) \right]. \quad (2.12)$$

Общую массу образца $M(T)$ при текущем значении температуры T будем представлять в виде:

$$M(T) = \sum_{i=0}^{N-1} M_i(T) + M_R, \quad (2.13)$$

где M_R - оставшаяся часть образца угля, не разложившаяся в исследуемой области температур.

Также будем рассматривать выражение для общей скорости терморазложения $W(T)$:

$$W(T) = \sum_{i=0}^{N-1} W_i(T) = -\frac{1}{T_0 a} \sum_{i=0}^{N-1} \frac{dM_i(T)}{dT}. \quad (2.14)$$

Будем предполагать, что разложение каждой фракции происходит в соответствующем температурном интервале при возрастании температуры с указанным выше законом. При этом будем фиксировать те температурные интервалы, которые характерны для фракций, выделяемых в экспериментах в условиях окислительной среды. Это необходимо для сравнения поведения одних и тех же углей в различных средах и оправдано тем, что каждая из фракций показывает различные кинетические показатели в окислительной среде, не будучи выделяема в инертной. При одновременной аппроксимации кривых изменения массы и скорости термического разложения возможно добиться достаточно достоверных результатов подбора параметров, описывающих кинетику термического разложения фракций в различных средах.

Для каждой из фракций подбор аррениусовских параметров M_{i0} , E_i и A_i проводился на основе экспериментальных зависимостей путем приближения методом наименьших квадратов. Для приближения экспериментально полученных ТГ-кривых модельным решением использовали программное обеспечение Maple 12.

Предполагается последовательное согласование экспериментальной зависимости с наборами теоретических зависимостей, представленных выше. Первая фракция (фракция 0) начинала разлагаться в низкотемпературной области (выбираемой индивидуально для каждого образца). Оставляя в суммах (2.13) и (2.14) только первое слагаемое ($i = 0$), путем варьирования значений параметров M_{00} , E_0 и A_0 методом наименьших квадратов добиваемся совпадения расчетной зависимости с начальным фрагментом экспериментальной, как показано на рисунке 2.19. Таким образом определяются кинетические параметры для первой фракции.

Дальнейший выбор фракций зависит от характера протекающих в окислительной среде процессов и, соответственно, вида ТГ-кривых. Как было показано ранее [41], по виду ТГ-кривых угли были разделены на две группы. В первой группе было выделено 3 фракции, две из которых лежали в области

относительно низких температур (фракция 0, описанная ранее, и фракция 1). Фракция 1 в данном случае характеризуется процессами, связанными с относительным прибавлением массы образца во время эксперимента в окислительной среде. Причиной этому может служить активная сорбционная способность углей к кислороду в данном температурном интервале, либо образование новых химических связей [41, 138, 154, 184]. Анализ кинетики термических процессов на данной фракции происходит аналогичным образом. В равенствах (2.13) и (2.14) выделяются уже 2 слагаемых. К первому слагаемому, соответствующему фракции 0 и в котором уже известны аррениусовские параметры, добавляется второе, с неизвестными величинами. Процедура определения констант в данном случае аналогична и основывается также на методе наименьших квадратов (рисунок 2.20). Окончанием работы фракции 1 считается область начала процесса активного термического разложения, соответствующая горению угля (фракция 2). Именно фракция 2 характеризует процессы, происходящие на стадии горения угля, сопровождающиеся активной потерей массы. В равенствах (2.13) и (2.14) выделяются 3 слагаемых, первые два из которых соответствуют фракциям 0 и 1, а подбор параметров к третьему производится аналогичным образом (рисунок 2.21).

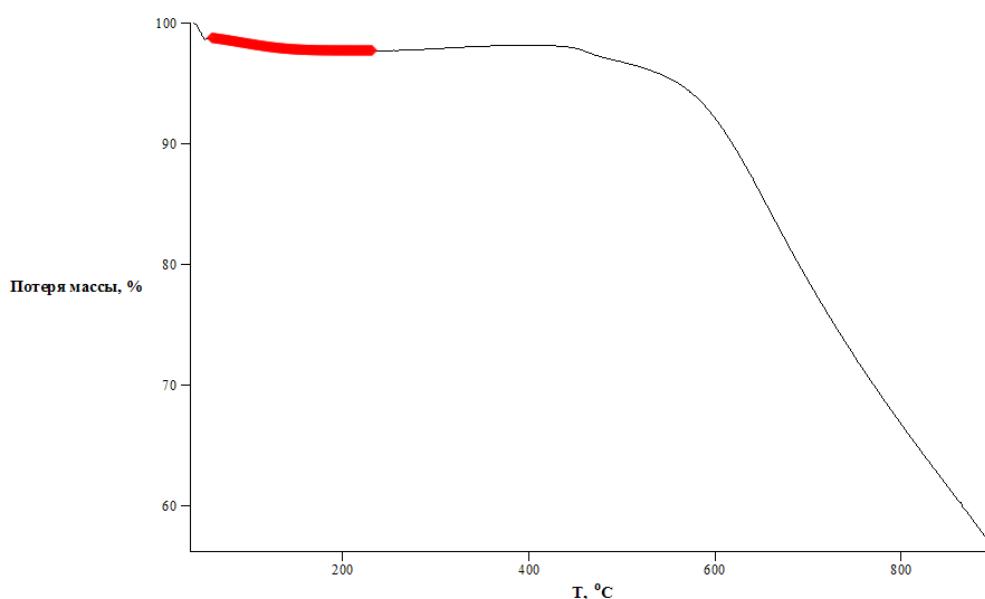


Рисунок 2.19 – Экспериментальная ТГ-зависимость для образца каменного угля в окислительной среде и ее аппроксимация на фракции 0

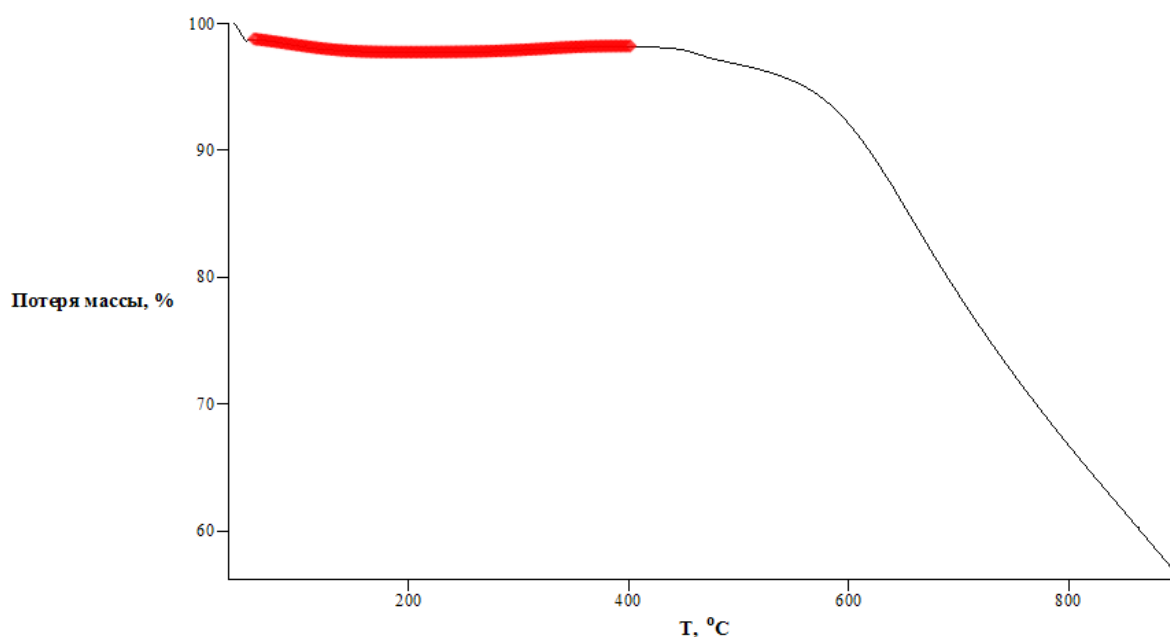


Рисунок 2.20 – Пример подбора аррениусовских параметров для фракции 1 – область приращения массы в окислительной среде при нагревании

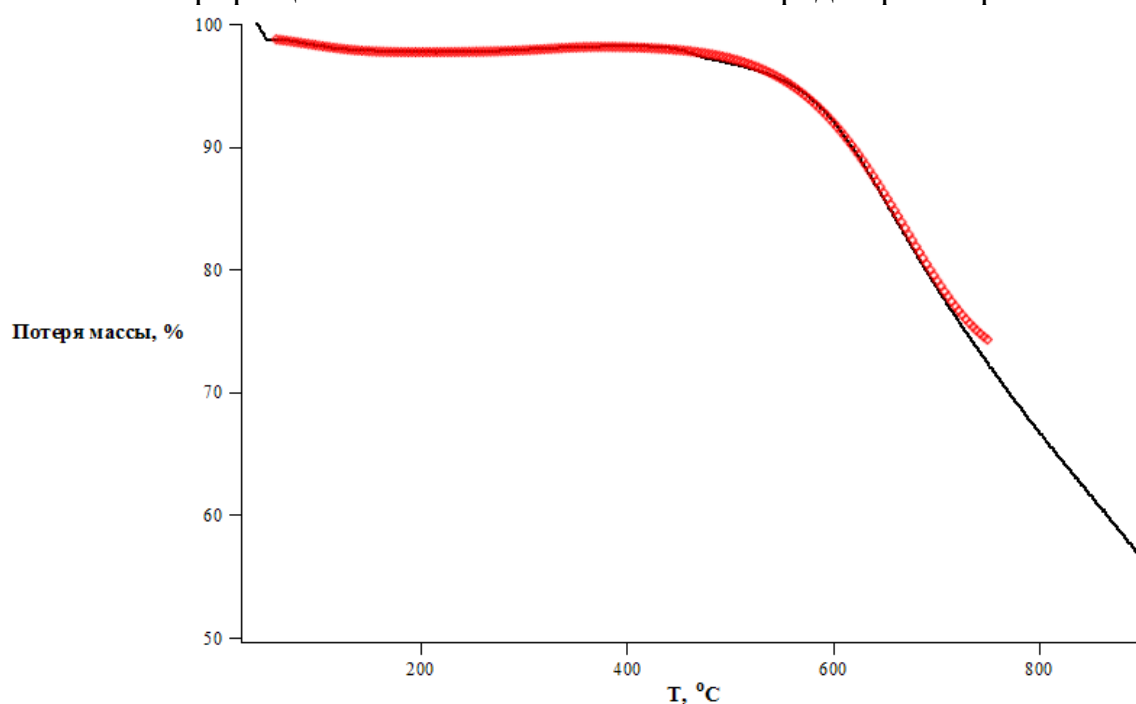


Рисунок 2.21 – Пример подбора аррениусовских параметров для фракции 2 – область интенсивного термического разложения в окислительной среде (горение)

Отметим, что при оценке кинетических параметров необходимо контролировать полученные результаты на основе сравнения экспериментальных и теоретических (аппроксимированных по модели) значений для скоростей термического разложения. Это проводилось путем

сопоставления экспериментально полученных и рассчитанных кривых, как показано на рисунке 2.22.

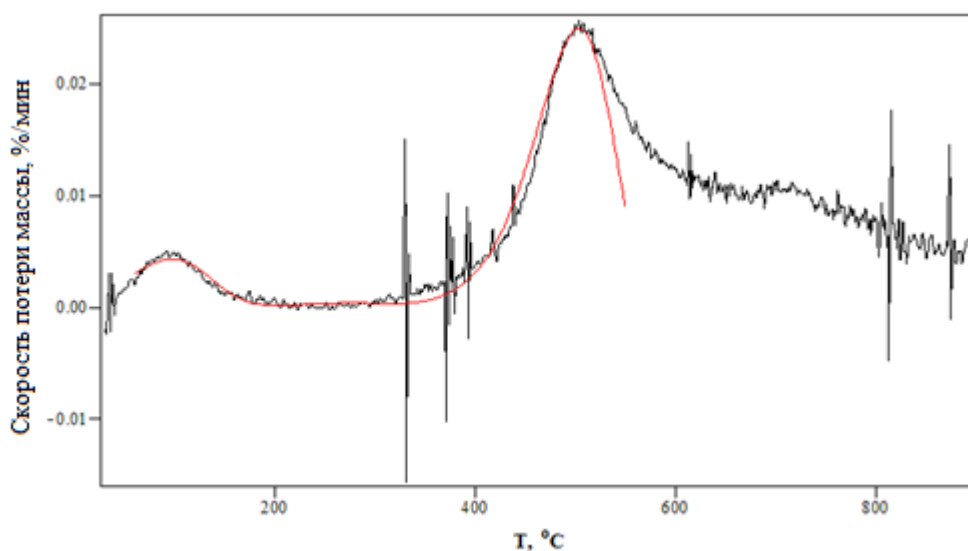


Рисунок 2.22 – Экспериментальные (черная линия) и расчетные (красная) зависимости скорости потери массы каменного угля в окислительной среде

В результате обработки экспериментальных кривых в соответствии с моделью получают значения константы скорости k_i и энергии активации E_i для каждой отдельной стадии термического разложения углей в окислительной среде. Пример представления результатов приведен в таблице 2.4.

Оценку погрешности определения величин энергии активации и констант скорости проводили на основе сопоставления результатов аппроксимации параллельных ТГА испытаний. Для каждой из фракций рассчитывали средние величины энергии активации и константы скорости и их СКО. Было установлено, что ошибка определения величин энергии активации и констант скорости не превышает 9% и 5% от средних величин, соответственно [41].

Таблица 2.4 Пример представления результатов по оценке кинетических параметров высокотемпературного окисления углей [41]

Номер угля	Фракция 0				Фракция 1				Фракция 2			
	Температурный интервал, °С	M_0 , %	k_0 , 1/мин	E_0 , кДж/моль	Температурный интервал, °С	M_1 , %	k_1 , 1/мин	E_1 , кДж/моль	Температурный интервал, °С	M_2 , %	k_2 , 1/мин	E_2 , кДж/моль
20	30-180	1,23	13,00	32,86	180-330	-1,34	33,35	84,29	330-700	40,05	28,00	70,77
21	30-200	0,60	9,00	23,87	200-363	-1,28	33,20	82,75	363-700	32,02	27,00	71,61
19	30-183	0,89	11,00	30,45	183-322	-1,09	29,25	80,98	322-700	38,62	22,00	60,91

Выводы к главе 2

Коллекция углей, использованная в настоящей работе, включает разные виды углей (бурые и каменные угли, антрацит) в широком диапазоне их метаморфизма, отобранных на месторождениях Российской Федерации. Угли различаются по петрографическому составу (содержание витринита изменяется от 30 до 94%, содержание инертинита от 2 до 58 % об., содержание липтинита до 10 % об) и зольности (от 4,3 до 30,9 % на сухое состояние топлива).

Для исследования физико-механических свойств угольного вещества и отдельных мацералов углей использовали методы инструментального индентирования в диапазоне нагрузок 4-12 мН (наноиндентирование) до 1 Н (микроиндентирование). Сформированы общие требования к подготовке образцов углей, проведению испытаний и получаемым результатам. Предложены методики квази-статического индентирования, циклического наноиндентирования с увеличивающейся нагрузкой и их автоматизированных вариантов (индентирование по сетке).

Для характеристики особенностей деформирования угольного вещества при индентировании предложен показатель нарушенности R_w , отражающий долю сил по нагружению образца, приведших к необратимым изменениям в угольном веществе.

Для исследования надмолекулярной структуры углей использовали метод спектроскопии комбинационного рассеяния. Разработана модель деконволюции Рамановских спектров углей, позволяющая количественно определять структурный показатель S , отражающий соотношение аморфных и кристаллитных форм углерода в угольном веществе.

Разработана кинетическая модель термической деструкции углей в окислительной среде по данным термогравиметрического анализа. Модель позволяет оценивать основные кинетические показатели, характеризующие особенности высокотемпературного окисления угольного вещества, в том числе стадии набора массы за счет присоединения кислорода.

Глава 3 Применение инструментального индентирования для определения физико-механических свойств углей и их отдельных мацералов

3.1 Характер деформирования отдельных мацералов углей в ряду метаморфизма

По результатам экспериментов по квази-статическому наноиндентированию на отдельных мацералах углей по методике, представленной в пп. 2.2.2, 2.2.3 настоящей работы, были построены и проанализированы типичные $P-h$ диаграммы.

Типичные диаграммы [170, 172, 185], построенные на витрините углей разных видов и стадий метаморфизма, представлены на рисунке 3.1.

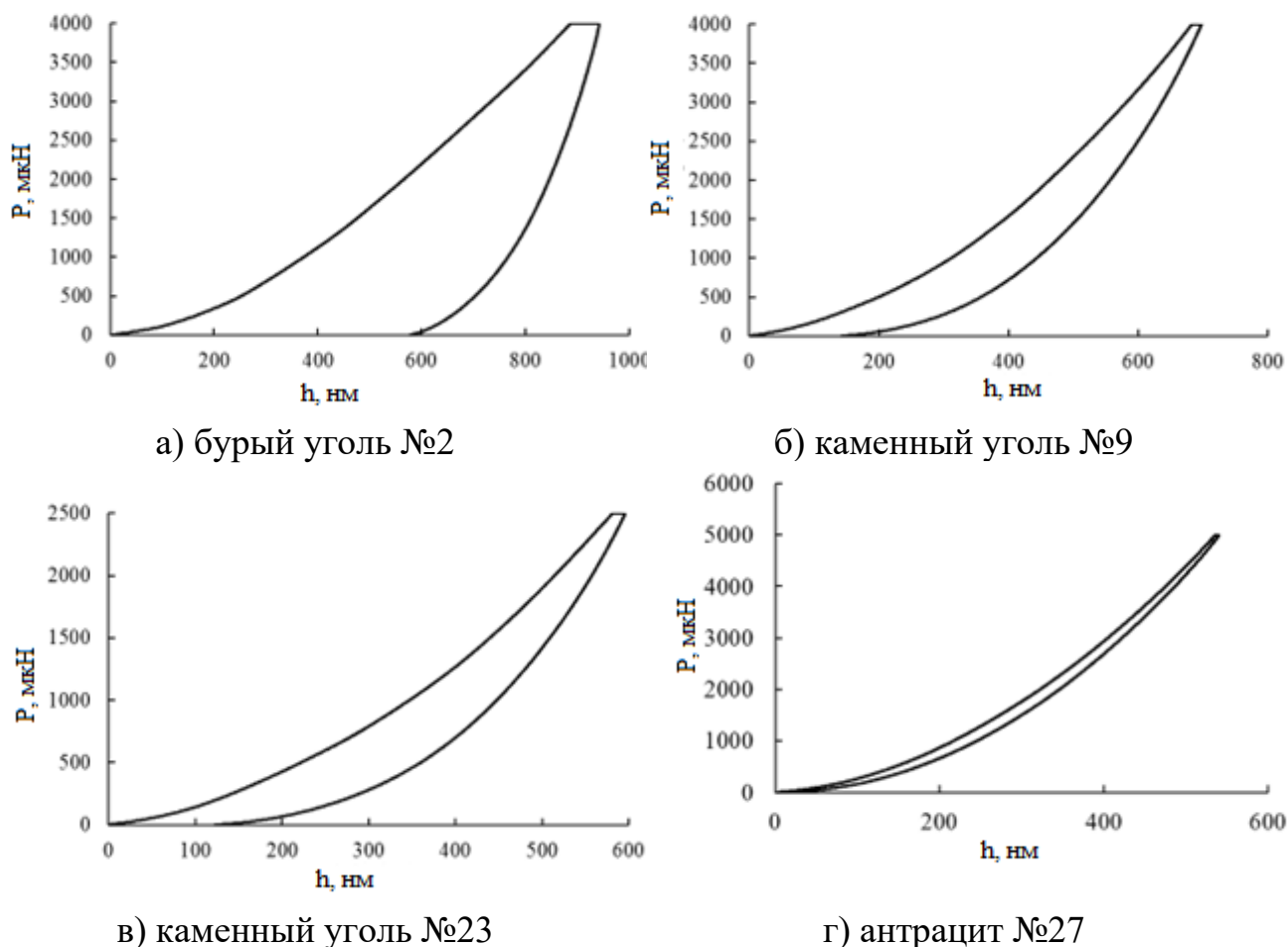


Рисунок 3.1 – Типичные диаграммы «нагружение-глубина внедрения» для разных видов углей (витринит)

Из рисунка 3.1 видно, что для витринита бурых углей характерно пластическое деформирование с выраженной петлей гистерезиса и слабовыраженным восстановлением отпечатка. Для каменных углей разных стадий метаморфизма механическое поведение витринита характеризуется упругопластическим характером (что проявляется в высокой степени восстановления отпечатка после снятия нагружения и одновременным выраженным гистерезисом), что хорошо согласуется с данными, полученными ранее автором [88]. На стадии антрацита механическое поведение витринита качественно изменяется, трансформируясь в упругое. Это явление обнаружено впервые. Как показано в разделе 1.2, характер деформирования антрацитов по данным авторов [79, 81, 83], основанным на статическом индентировании и анализе отпечатков, является пластическим или хрупким.

На рисунке 3.2 представлены P - h диаграммы каменных углей разной стадии метаморфизма. Вид диаграмм показывает, что при увеличении степени метаморфизма каменных углей происходит постепенное снижение доли пластических деформаций витринита (на что указывает сужение петли гистерезиса) и увеличивается степень восстановления отпечатка, что свидетельствует об увеличении доли упругих деформаций.

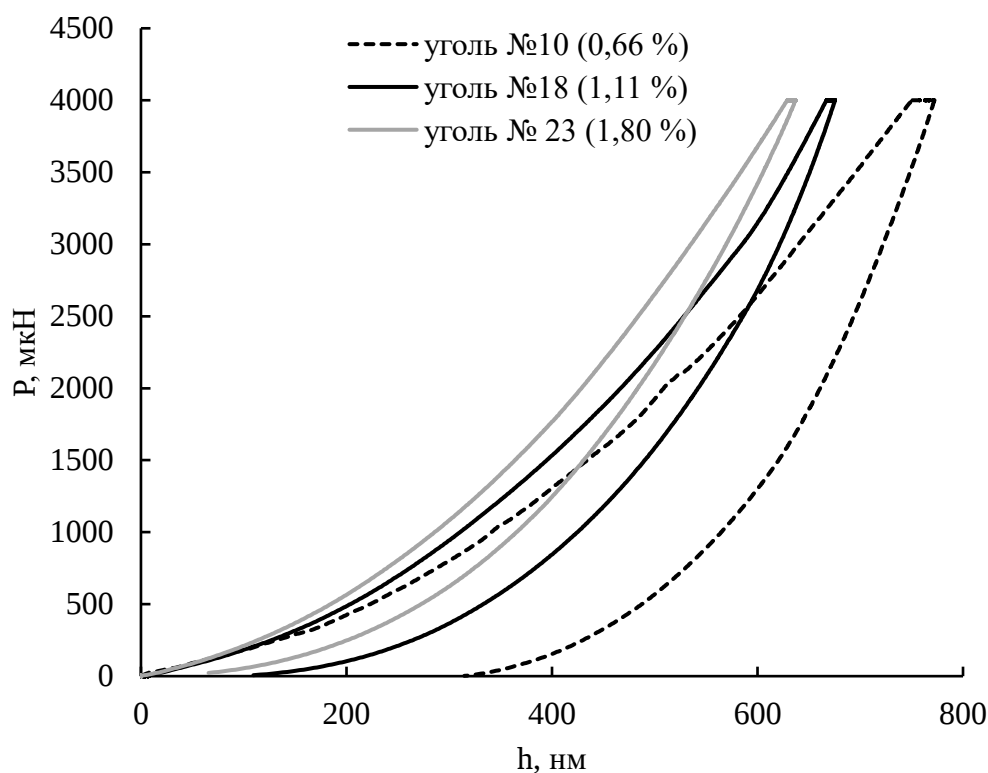
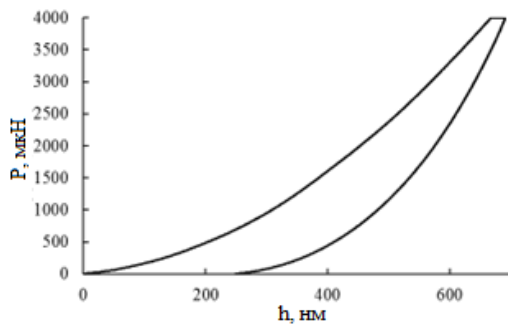
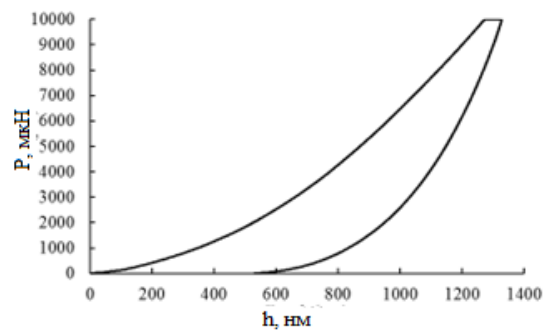


Рисунок 3.2 – Изменение характера деформирования витринита каменных углей в ряду метаморфизма

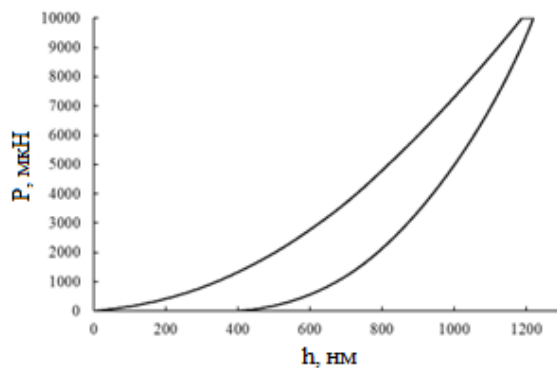
При этом, как показано на рисунке 3.3, характер деформирования инертинита бурых и каменных углей разной стадии метаморфизма, в отличие от витринита, практически не различается [65]. Основные изменения в поведении инертинита происходят лишь на стадии антрацитов. Такие результаты свидетельствуют о том, что структура инертинита бурых и каменных углей качественно не изменяется с увеличением степени их метаморфизма, что подтверждается данными авторов [186]. В связи с этим, дальнейшие исследования по индентированию проводили на мацералах группы витринита.



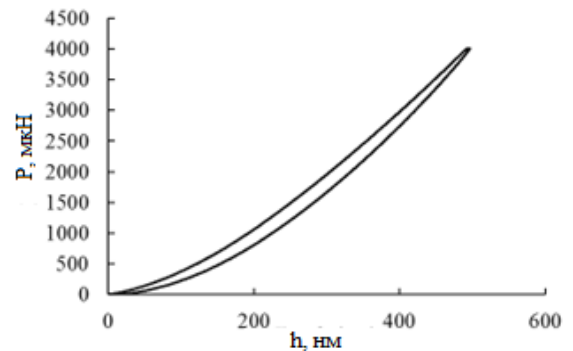
а) бурый уголь №2



б) каменный уголь №9



в) каменный уголь №23

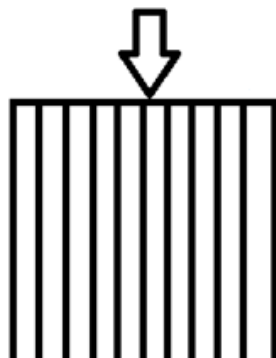


г) антрацит №27

Рисунок 3.3 – Примеры диаграмм «нагрузка-глубина внедрения» для инертинита углей разных видов [65]

Для антрацита, метаантрацита и графита Омсукчанского бассейна (№№ 25, 26, 30) были изготовлены образцы аншлиф-штуфов, поверхности которых ориентированы перпендикулярно и параллельно направлению напластования (рисунок 3.4).

поверхность перпендикулярна
направлению напластования



поверхность параллельна
направлению напластования

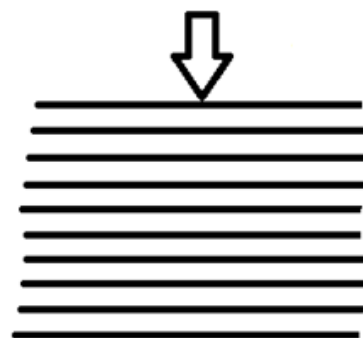


Рисунок 3.4 – Схематическое изображение подготовленных для индентирования аншлиф-штуфов для проб антрацита, метаантрацита и графита №№25, 26, 30.

Типичные P-h диаграммы, полученные после наноиндентирования на указанных материалах, приведены на рисунках 3.5-3.7 [187].

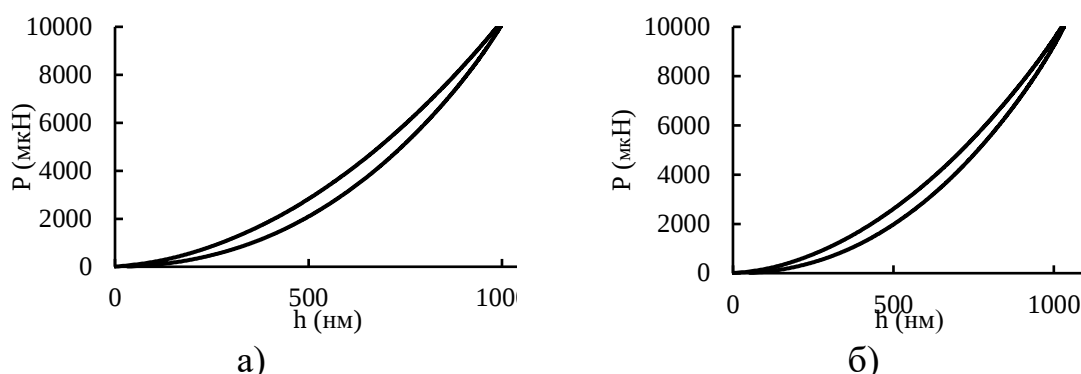


Рисунок 3.5– Типичные P-h диаграммы антрацита 25: а) поверхность индентирования ориентирована перпендикулярно напластованию; б) поверхность индентирования ориентирована параллельно напластованию [187]

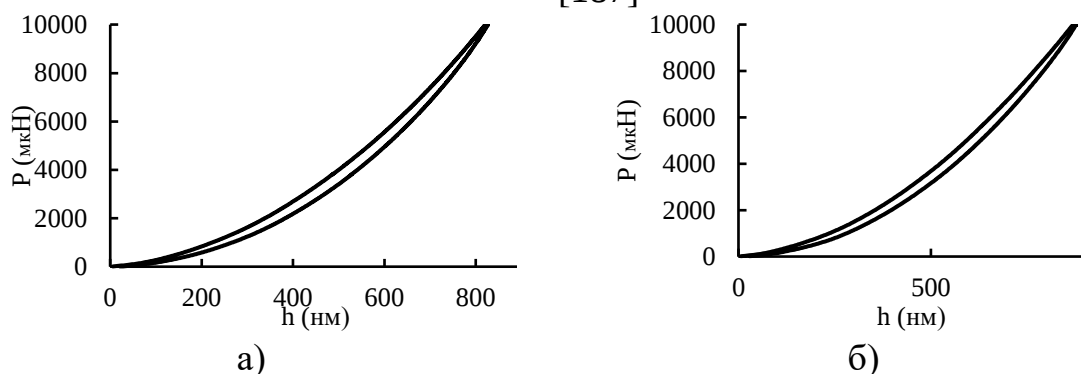


Рисунок 3.6 – Типичные P-h диаграммы метаантрацита 26: а) поверхность индентирования ориентирована перпендикулярно напластованию; б) поверхность индентирования ориентирована параллельно напластованию [187]

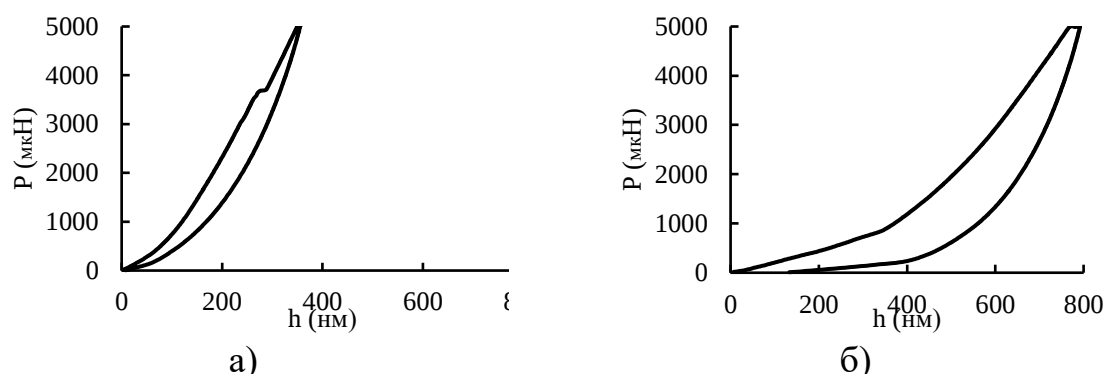


Рисунок 3.7 – Типичные P-h диаграммы графита 30: а) поверхность индентирования ориентирована перпендикулярно напластованию; б) поверхность индентирования ориентирована параллельно напластованию [187]

Анализ Р-*h* диаграмм антрацита (рис. 3.5) и метаантрацита (рис. 3.6) не выявил качественных различий, в том числе и в зависимости от направления относительно напластования. Отмечено более низкое значение величины максимальной глубины внедрения на метаантраците по сравнению с антрацитом (при одной и той же величине максимального нагружения), что указывает на большую жесткость метаантрацита [187].

Р-*h* диаграммы природного графита качественно отличаются от антрацита и метаантрацита [187]. При экспериментах по квази-статическому индентированию на поверхностях, перпендикулярных направлению напластования, Р-*h* диаграммы графита имеют характерные переломы на ветви нагружения (рисунок 3.7 а), свидетельствующие о разрушении материала [188]. При экспериментах на поверхностях, параллельных напластованию, наблюдается резкое изменение крутизны нагрузочной ветви (ее излом) при нагрузке около 1 мН (рисунок 3.7 б). Такой вид нагрузочной ветви характерен для испытаний по индентированию слоистых структур при разрывах связей между слоями под воздействием индентора [189]. Более высокая крутизна нагрузочной ветви Р-*h* диаграммы для графита при индентировании перпендикулярно напластованию (по сравнению с антрацитом и метаантрацитом) свидетельствует о его сравнительно более низкой податливости к деформированию. Важным является то, что при индентировании графита в направлении, перпендикулярном напластованию, наблюдается возврат разгрузочной ветви Р-*h* диаграммы в исходное положение, что может указывать на частичное упругое восстановление материала.

Отметим, что полученные результаты характера деформирования природного графита методом наноиндентирования указывают на разрушение материала графита под индентором. Это позволило сделать вывод о том, что надежное определение модуля упругости, твердости и показателя нарушенности графита методом наноиндентирования затруднено. Для оценки механических свойств материала графита, по всей видимости, следует

использовать методы, позволяющие реализовать нагружение в диапазоне ниже чувствительности метода наноиндентирования.

3.2 Физико-механические свойства витринита углей в ряду метаморфизма

В таблице 3.1 приведены результаты определения модуля упругости (E^* , ГПа), твердости (H , МПа) и показателя нарушенности (R_w , %) витринита углей, полученные при квази-статическом наноиндентировании [166].

Таблица 3.1 – Результаты оценки механических свойств витринита углей [166]

№ угля	E^* , ГПа	СКО* E^* , ГПа	H , МПа	СКО H , МПа	R_w , %	СКО* R_w , %
2	3,41	1,01	318,47	44,75	45	10
6	5,82	0,14	462,39	20,97	43	2
8	4,83	0,64	439,26	72,90	43	2
9	4,61	0,08	608,23	21,26	33	1
10	5,97	0,31	474,87	57,03	42	3
11	5,44	0,11	598,88	18,26	35	1
12	5,96	0,22	647,73	33,34	41	5
13	6,48	0,18	660,35	31,12	40	2
14	5,64	0,38	634,62	53,85	32	3
15	5,88	0,57	619,02	28,25	34	4
16	5,45	0,13	636,86	16,54	30	1
17	7,47	0,46	682,02	10,14	38	3
18	5,84	0,64	560,88	61,21	41	5
19	6,63	0,25	786,39	43,13	36	1
20	6,75	0,24	743,63	37,82	38	1
21	6,98	0,47	843,82	97,19	35	1
23	6,52	0,73	652,78	124,25	37	3
24	5,51	0,35	704,37	22,90	30	3
25	5,75	0,69	794,45	0,10	17	4
26	7,95	0,11	1322,90	77,07	11	1
27	9,46	0,11	1633,54	178,74	9	0
28	11,13	0,62	2202,67	158,36	10	1
29	9,63	0,37	1639,94	107,09	10	3
30	16,18	4,46	1851,32	699,76	30	11

Примечание: СКО – среднеквадратическое отклонение указанной величины.

Наименьшим модулем упругости в ряду рассмотренных углей характеризуется бурый уголь №2 Павловского месторождения. Отметим также, что для этого угля наблюдаются высокие значения среднеквадратического отклонения модуля упругости и показателя нарушенности. Это связано, в первую очередь, с быстрым разрушением поверхности образцов бурых углей вследствие удаления влаги из приповерхностных слоев.

На рисунке 3.8 представлены данные об изменении модуля упругости витринита углей в ряду метаморфизма. В целом, с увеличением показателя отражения витринита модуль упругости увеличивается, достигая максимальных значений на стадии антрацитов. При этом такая зависимость носит экстремальный характер, дважды достигая максимума: на стадии углей с показателем отражения витринита $\approx 1,00 - 1,10 \%$, и на антрацитах с показателем отражения витринита от 3,2 до 4,10 %. Отметим, что приведенная на рисунке 28 зависимость аналогична ранее полученным данным по изменению микротвердости (по данным микроиндентирования на приборе ПМТ-3 [73,81]), и модуля упругости углей (по данным ультразвуковых измерений) [80].

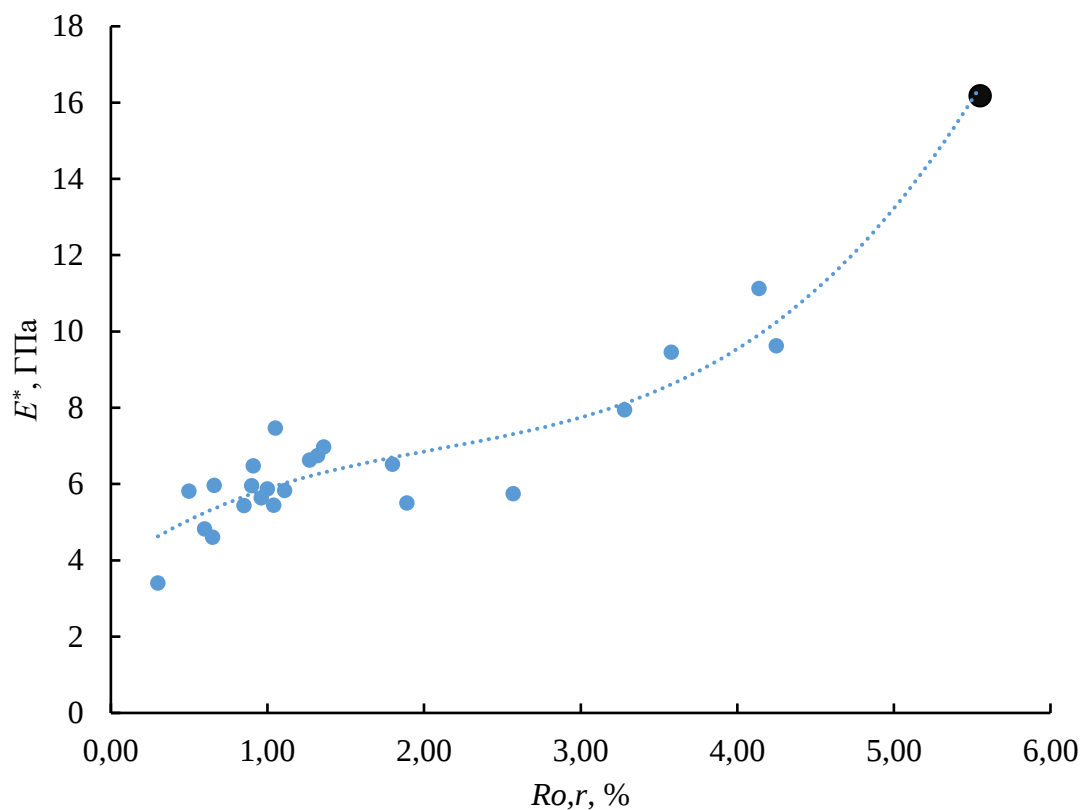


Рисунок 3.8 – Изменение модуля упругости витринита углей в ряду метаморфизма [166]. Черным маркером выделены данные, полученные для графита

На рисунке 3.9 представлено изменение величины твердости витринитов углей в ряду метаморфизма. Отмечено, что в целом твердость витринитов углей увеличивается со степенью метаморфизма, при этом ее изменение аналогично изменению величин модуля упругости.

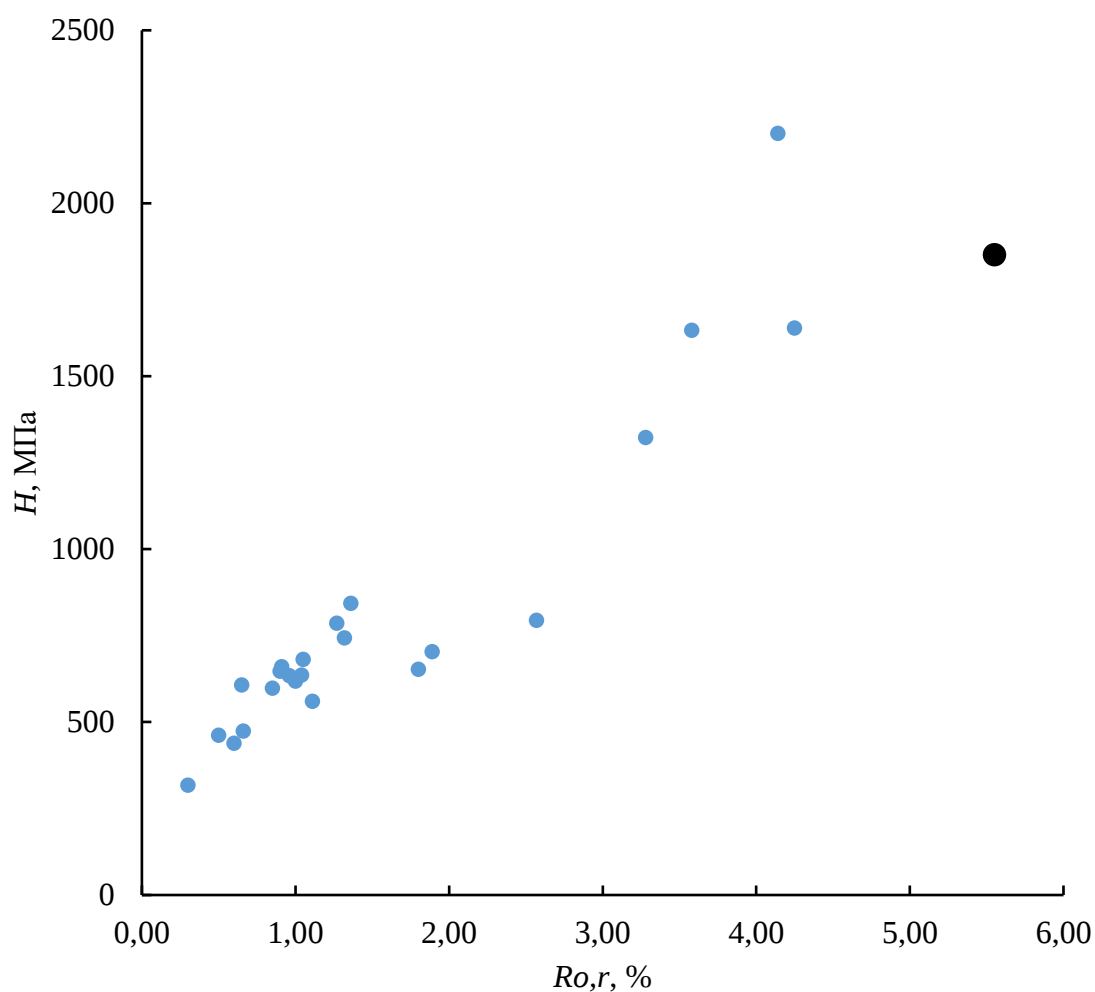


Рисунок 3.9 – Изменение твердости углей в ряду метаморфизма по данным инструментального наноиндентирования. Черным маркером выделены данные, полученные для графита

На рисунке 3.10 представлено изменение показателя нарушенности R_w в ряду метаморфизма. Отмечено снижение этого показателя с ростом стадии метаморфизма углей. По всей видимости, такие зависимости между изменением модуля упругости, твердости и показателя нарушенности витринита углей связаны с трансформацией угольного вещества при метаморфизме, увеличением его плотности, ростом размеров, доли и упорядоченности графитизированных «кластеров», ранее обсужденным в работах Hirsch, Marzec [74,75,82].

Отмечено, что для природного графита №30 зависимость показателя нарушенности от произвольного показателя отражения не сохраняется, по всей видимости, ввиду существенного его отличия от структуры углей в ряду

метаморфизма. Для исследования полученного эффекта было проведено подробное изучение влияние структурных особенностей ряда антрацит-метаантрацит-графит на их механические свойства.

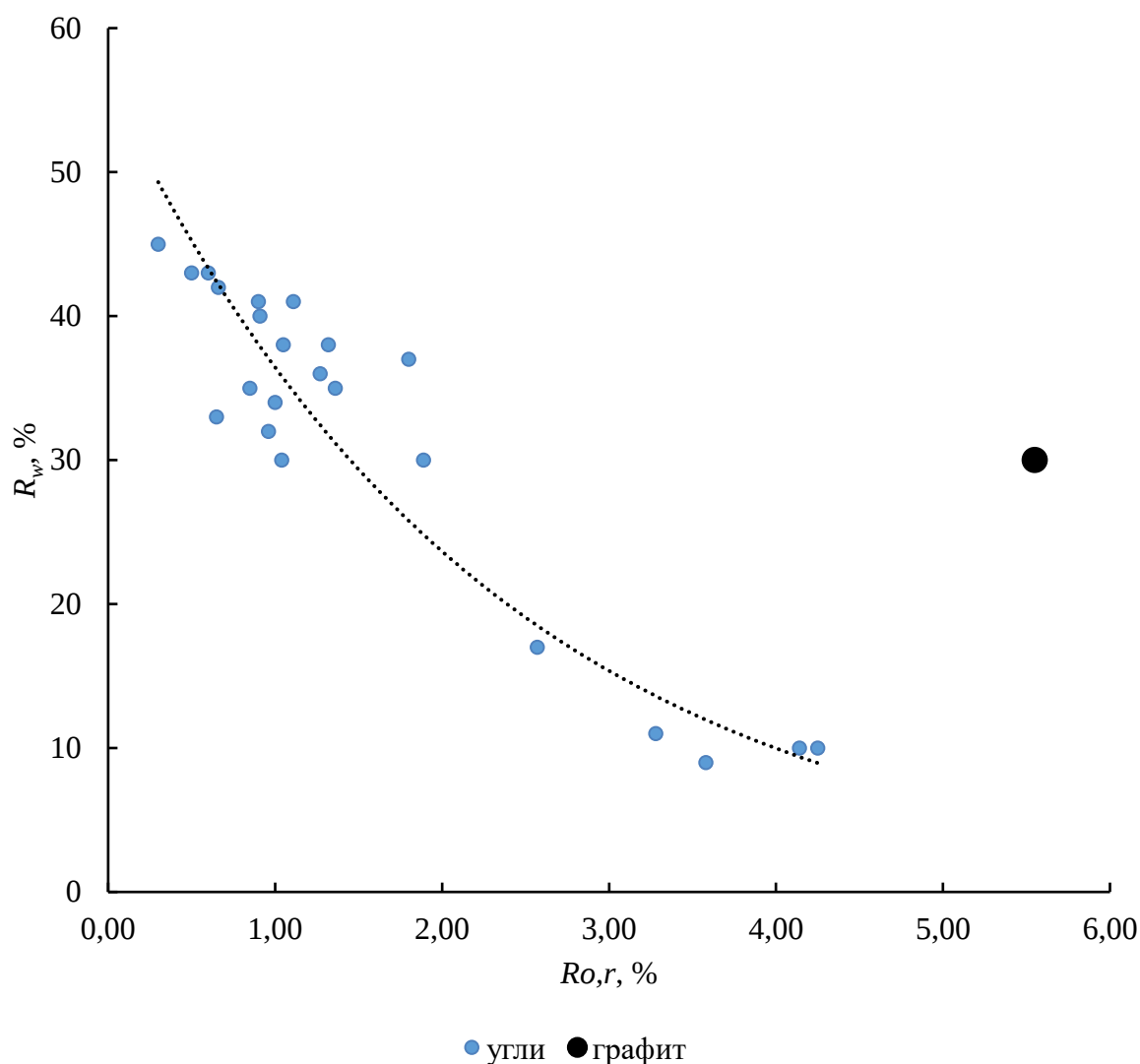


Рисунок 3.10 - Изменение показателя нарушенности витринита углей в ряду метаморфизма [166]

В таблице 3.2 представлены численные значения измерений и вычислений, проведенных по результатам экспериментов по наноиндентированию образцов антрацита, метаантрацита и графита [187].

Таблица 3.2 – Средние значения измеренных при наноиндентировании величин [187,190]

№	вид	Ориентация поверхности индентирования относительно напластования	E^* , ГПа	СКО* E^* , ГПа	H , МПа	СКО H , МПа	R_w , %	СКО* R_w , %
25	антрацит	перпендикулярно	5,44	0,55	794,45	0,10	15	1
		параллельно	5,64	0,25	865,12	0,04	14	1
26	метаантрацит	перпендикулярно	7,95	0,11	1309,82	33,44	11	1
		параллельно	7,49	0,47	1258,67	97,56	10	1
30	графит	перпендикулярно	19,13	2,90	2327,44	104,41	27	9
		параллельно	16,18	4,46	1851,32	199,76	35	11

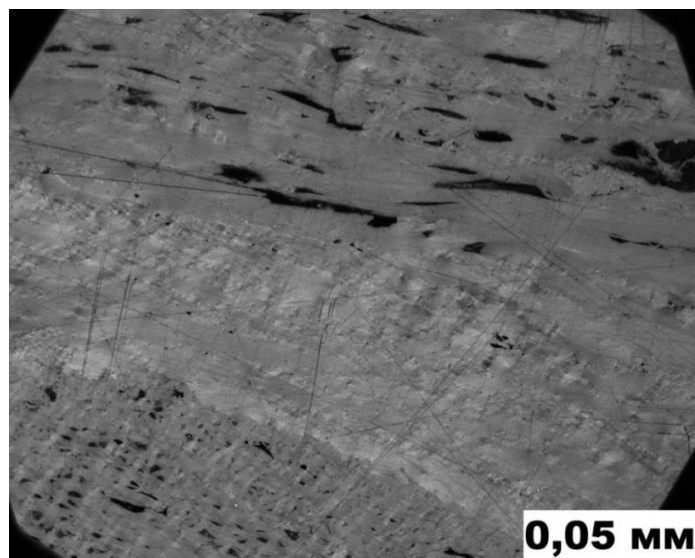
Примечание: СКО -среднеквадратическое отклонение указанной величины

В ряду антрацит-метаантрацит-графит наблюдается увеличение модуля упругости, что указывает на повышение жесткости материала, то есть, его способности сопротивляться внешнему механическому воздействию [187]. При переходе от антрацита к метаантрациту модуль упругости увеличивается в 1,5 раза, тогда как при переходе от метаантрацита к графиту – более чем в два раза. Модуль упругости графита несколько выше при индентировании перпендикулярно напластованию, чем соответствующая величина, полученная на поверхности, ориентированной параллельно слоям. Это указывает на наличие анизотропии механических свойств графита относительно направления напластования. Аналогичные наблюдения были сделаны при характеристике изменения твердости в ряду от антрацита до графита. Для антрацита и метаантрацита значимых отличий в величине модуля упругости и твердости в зависимости от направления напластования выявлено не было.

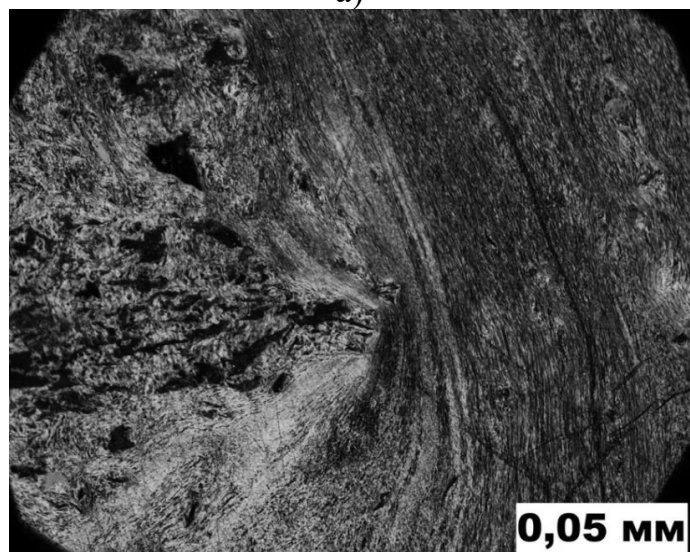
Показатель нарушенности R_w при переходе от антрацита к метаантрациту незначительно снижается, а затем резко возрастает при переходе от метаантрацита к графиту. Это указывает на сравнительно более высокую способность графита к разрушению [99,174]. Как и ранее, анизотропия показателя нарушенности относительно направления

напластования выявлена только для графита и проявляется в сравнительно более высоких его значениях при индентировании на поверхности, параллельной напластованию.

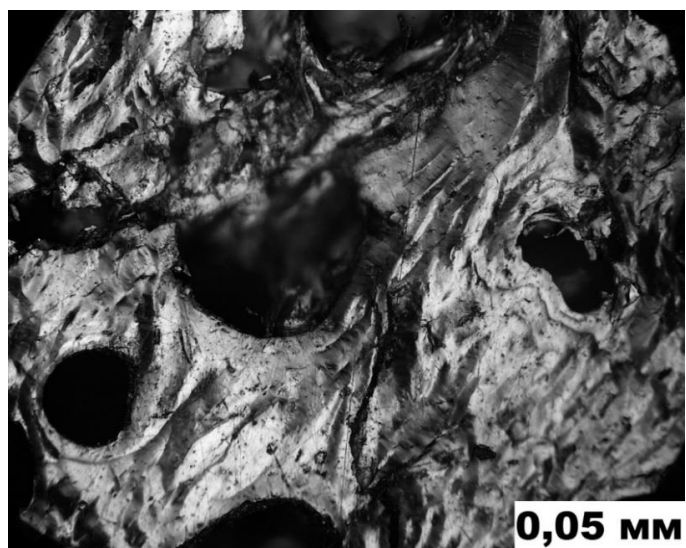
На рис. 3.11 представлены типичные изображения поверхности исследованных образцов, полученные при оптической микроскопии.



а)



б)



в)

Рисунок 3.11 – Микрофотографии поверхности а) антрацита, б) метаантрацита, в) графита, полученные методом оптической микроскопии

При переходе от антрацита к графиту структура образцов претерпевает существенные изменения. Наименее однородной является структура антрацита, в которой встречаются включения с различной плотностью и нарушенностью. Строение метаантрацита становится более однородным, границы между мацералами начинают исчезать, однако появляется существенно большее количество пустот и пор. Структура графита отличается высокой однородностью (отсутствует разделение на мацералы) и нарушенностью, в том числе наличием большого числа пор и трещин.

Поры и пустоты в структуре антрацита расположены внутри отдельных мацералов, имеют неправильную форму, характерную для углей [78]. В метаантраците поры приобретают округлую форму, их размер в среднем становится больше, а приуроченность к отдельным мацералам отсутствует. Поры в графите качественно отличаются от антрацита и метаантрацита как формой (на срезе имеют вид почти правильного круга), так и размерами (диаметр достигает 50 мкм и выше).

В таблице 3.3 представлены результаты оценки рефлектометрических характеристик образцов (среднего произвольного показателя отражения $R_{o,r}$,

среднего минимального показателя отражения $R_{o,min}$, среднего максимального показателя отражения $R_{o,max}$).

Таблица 3.3 – Результаты рефлектометрического анализа образцов

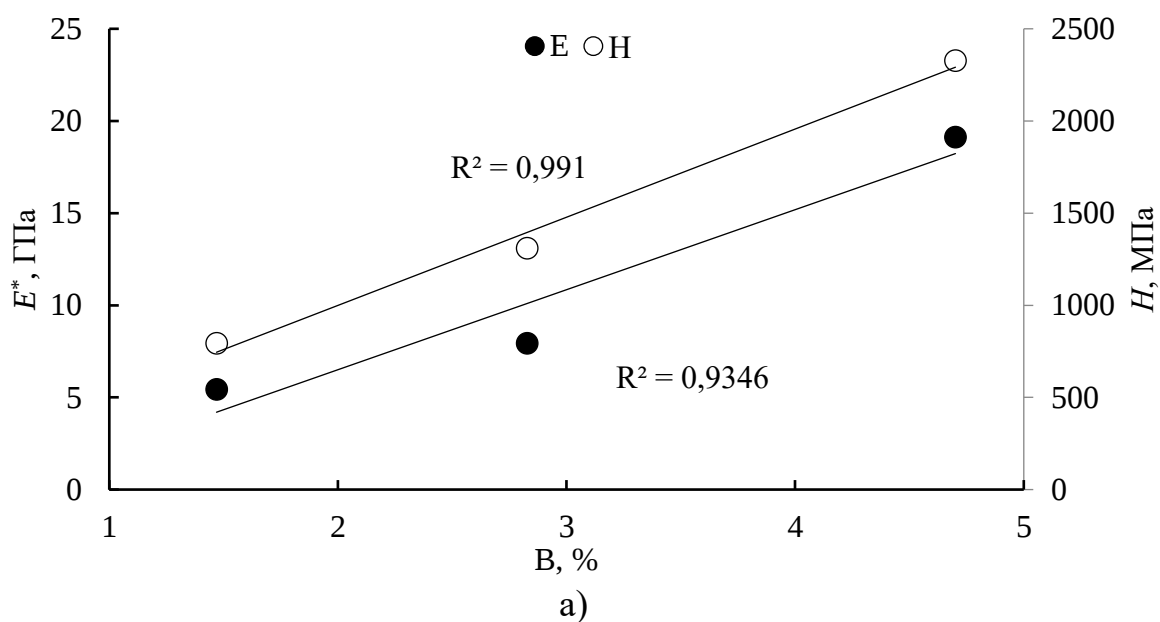
№	Тип	$R_{o,r}$, %	$R_{o,min}$, %	$R_{o,max}$, %	B^* , %
25	Антрацит	2,57	2,01	3,48	1,47
26	Метаантрацит	3,28	2,20	5,03	2,83
30	Графит	5,50	3,96	8,66	4,70

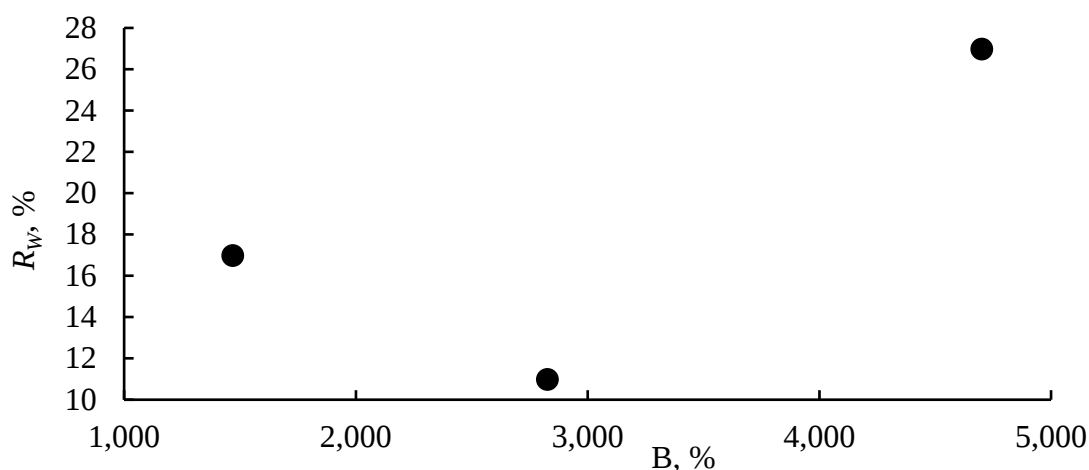
* параметр В (показатель анизотропии) рассчитывают, как

$$B = R_{o,max} - R_{o,min}.$$

Произвольный показатель отражения витринита в ряду от антрацита к графиту закономерно возрастает. Аналогичным образом изменяется показатель анизотропии В.

На рисунке 3.12 приведены корреляционные зависимости между показателем анизотропии образцов и их механическими свойствами на микроуровне.





б)

Рисунок 3.12 – Зависимости механических свойств образцов от показателя анизотропии структуры В: а) модуля упругости и твердости, б) показателя R_w

Жесткость (модуль упругости) и твердость образцов на микроуровне линейно возрастают при увеличении произвольного показателя отражения витринита и его анизотропии (параметра В), о чем свидетельствуют данные из рис. 3.12 а и табл.3.2 и 3.3. Это указывает на тот факт, что в ряду антрацит-метаантрацит-графит линейное увеличение модуля упругости и твердости обусловлено трансформацией материала, выражающейся в увеличении размеров ориентированных упорядоченных графитизированных «кластеров», что приводит к повышению анизотропии отражательной способности. При этом по данным рис. 3.12 б следует, что нарушенность R_w изменяется в исследованном ряду по экстремальному закону с «усилением» устойчивости структуры к внешним воздействиям на стадии метаантрацита. По всей видимости, это связано с наличием качественных изменений структуры природного графита по сравнению с угольным веществом.

Следовательно, полученные закономерности изменения физико-механических свойств могут быть использованы только для ряда метаморфизма углей от бурых до антрацитов, но не могут быть перенесены на природный графит.

3.3 Влияние разномасштабной нарушенности углей на их физико-механические свойства и способность к разрушению

Для исследования влияния разномасштабной нарушенности угольного вещества на его механические свойства было проведено сопоставление результатов инструментального индентирования на витринитах углей при разных величинах максимального нагружения.

В качестве примера приведем результаты экспериментов по микро- и наноиндентированию двух видов углей: каменного низкометаморфизованного (с показателем отражения витринита $R_{o,r} = 0.65 \%$) и антрацита ($R_{o,r} = 3.58 \%$). Измерения проводили на микротвердомере MicroHardness Tester (CSM Instruments), форма наконечника индентора которого представляла алмазную четырехгранную пирамиду Виккерса с углом 136° между противоположными гранями, и на нанотрибоинденторе Nysitron TI750 UBI с индентором Берковича (алмазная трехгранная пирамида с углом 65.03° между осью и гранью). В результате было получено качественное сходство P - h диаграмм (Рис. 3.13 и 3.14). В таблице 3.4 представлены измеренные величины модулей упругости и твердости образцов углей, а также показатель нарушенности $R_{o,r}$.

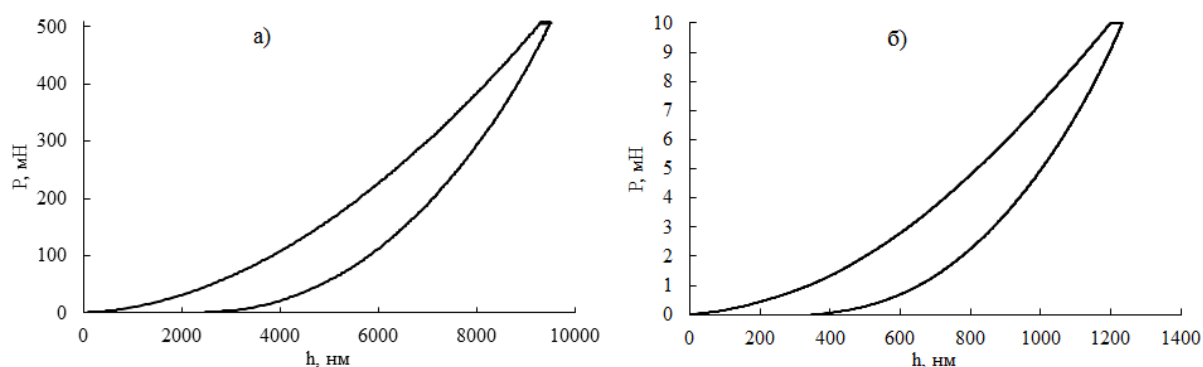


Рисунок 3.13 – Типичные P - h диаграммы витринита каменного угля [172]
а) микроиндентирование, б) наноиндентирование

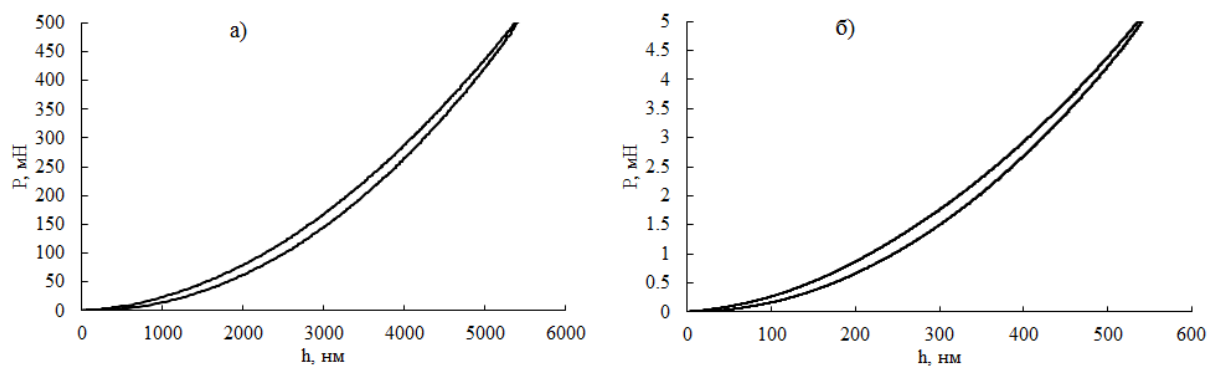


Рисунок 3.14 – Типичные P-h диаграммы витринита антрацита [172]
а) микроиндентирование, б) наноиндентирование

Таблица 3.4 - Величины модуля упругости и твердости углей, измеренные методами микро- и наноиндентирования [172,191]

Уголь	Вид индентирования	E^* , ГПа	СКО E^* , ГПа	H , МПа	СКО H , МПа	R_w , %	СКО R_w , %
Каменный	Микроиндентирование	3.66	0.08	407.60	0.78	36	2
	Наноиндентирование	3.58	0.09	608.23	21.26	34	2
Антрацит	Микроиндентирование	8.58	0.07	1510.83	44.77	11	1
	Наноиндентирование	9.24	0.36	1633.54	178.74	8	4

СКО – среднеквадратическое отклонение величин.

Показано, что что величина максимальной величины нагрузки не оказывает существенного влияния на такие показатели, как модуль упругости, показатель нарушенности и характер деформирования при индентировании [174].

Численные значения показателя твердости H , приведенные в таблице 3.4, зависят от величины максимального нагружения. При переходе от микроиндентирования к наноиндентированию показатель твердости увеличивается, особенно явно для каменного угля. Причины отмеченного явления могут быть связаны с размерным эффектом [174,192]. Эксперименты, проведенные на диапазоне нагрузок от 4 мН до 1 Н [174,192] позволили выявить эффект пропорционального снижения твердости с ростом нагрузки (рисунок 3.15).

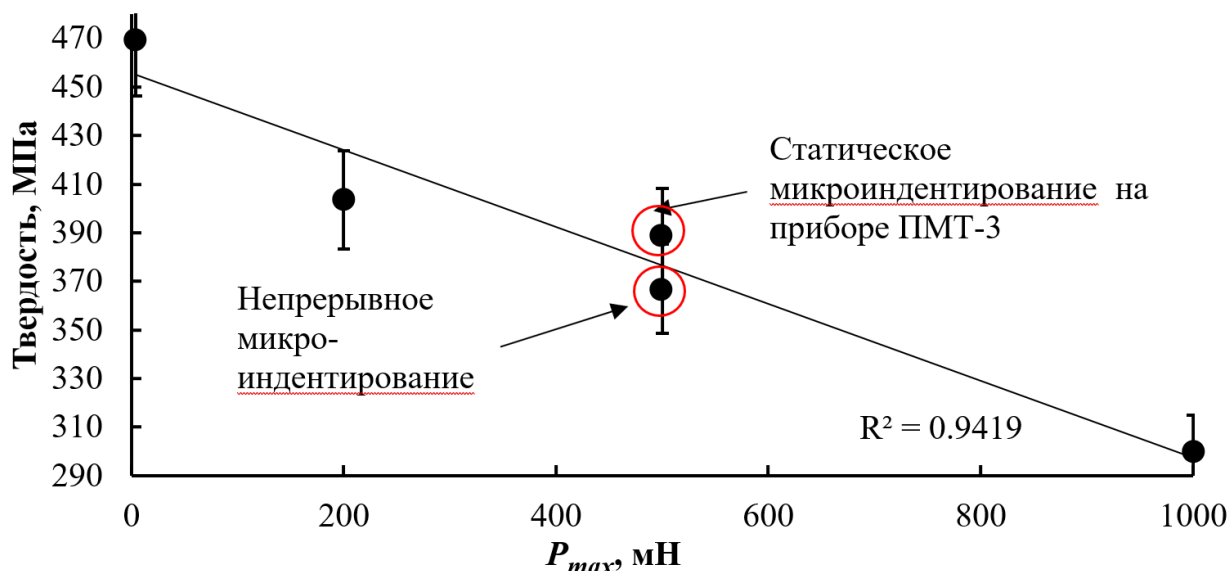


Рисунок 3.15 – Размерный эффект при оценке нано- и микротвердости каменного угля №10 ($R_{o,r} = 0,66 \%$) [173,174]

Отмечено, что полученная зависимость не является типичной для большинства известных материалов (включая пластические) [193,194]. Такая зависимость косвенно указывает на разрушение угольного вещества при инструментальном индентировании, в связи с чем твердость не может быть использована как надежная характеристика механических свойств углей [174].

Для установления природы пропорционального снижения твердости углей с увеличением прикладываемой нагрузки [174] при инструментальном индентировании были проведены эксперименты по вдавливанию индентора в тонкий шлиф угля на разных глубинах внедрения [195]. Подобные эксперименты традиционно используют для восстановления истинных значений модуля упругости образцов, представляющих собой тонкие пленки, закрепленные на упругой подложке с отличающимися механическими свойствами [196]. В этом случае традиционные вычисления, программно реализованные в современных аппаратах наноиндентирования, дают значения так называемого эффективного (эквивалентного или композиционного) модуля упругости всей системы, в то время как целью является определение значения конкретной составляющей неоднородной пленки (шлифа) материала [196]. В большинстве случаев данная задача может быть сведена к

относительно несложным математическим выражениям, описывающим его отклик в зоне контакта с достаточно высокой степенью точности. Определение истинных модулей упругости в таком случае проводится на основе статистической и математической обработки массива данных об эффективных модулях упругости, полученных на одном и том же образце (компоненте) на разных глубинах внедрения индентора.

Обычно связь измеренного модуля упругости E_{eq}^* с контактными модулями подложки (клея) E_s^* и образца E_f^* выражается в виде

$$E_{eq}^*(x) = E_s^* + (E_f^* - E_s^*)\Phi(x), \quad (3.1)$$

где $\Phi(x)$ является весовой функцией относительной глубины внедрения x . Эта функция стремится к нулю при очень больших глубинах индентирования и $\Phi(0)=1$. Относительная глубина внедрения X может определяться либо с помощью эмпирической зависимости, предложенной Оливером и Фарром [193], либо как $x = a/t \approx \sqrt{24.5/\pi} \cdot h/t$, где t - толщина шлифа.

Были исследованы аппроксимирующие функции, основанные на соотношении (3.1) и других видах представления.

В качестве аппроксимирующей функции Юнг и соавторы [197] предложили следующую эмпирическую формулу:

$$E_{eq}^*(h) = E_s^* \left(E_f^* / E_s^* \right)^L, \quad L = 1/[1 + A(h/t)^C], \quad (3.2)$$

где A и C - подгоночные параметры, определяемые из условий эксперимента и решения обратной задачи аппроксимации данных.

Ф.М. Бородичем была предложена иная форма степенной функции, на основе которой возможна аппроксимация результатов экспериментов по наноиндентированию [90,195]. Эта функция представлена равенством (3.3):

$$E_{eq}^*(h) = E_s^* + (E_f^* - E_s^*)[1 - h/t]^{-\alpha} \quad (3.3)$$

где $\alpha > 0$ - подгоночный параметр.

Функция Перриота-Бартеля [198] также часто рассматривается как возможная аппроксимация для экспериментальных результатов. Она имеет вид

$$E_{eq}^*(h) = E_s^* + \frac{E_f^* - E_s^*}{1 + (x_0 t/h)^n}, \quad (3.4)$$

где параметры x_0 и n подлежат определению, причем x_0 соответствует такому значению отношения t/h , при котором $E_{eq}^* = \frac{E_f^* + E_s^*}{2}$.

Одной из наиболее удачных функций, описывающих зависимость E_{eq}^* от глубины индентирования, считается экспоненциальная функция [196], для которой $\Phi(x) = e^{-\alpha x}$, $\alpha > 0$ – подгоночный параметр.

Была рассмотрена линейная аппроксимирующая функция [196] вида

$$E_{eq}^*(x) = E_f + (E_s - E_f)x. \quad (3.5)$$

Дорнер и Никс ввели еще один вид эмпирического соотношения между искомыми упругими модулями в виде [199]

$$\frac{1}{E_{eq}^*(x)} = \frac{1}{E_f} + \left(\frac{1}{E_s} - \frac{1}{E_f} \right) e^{-\alpha/x}, \quad (3.6)$$

где α – подгоночный параметр.

Обратная степенная функция [196] также аналогична и способна эффективно аппроксимировать данные.

$$\frac{1}{E_{eq}^*(x)} = \frac{1}{E_s} + \left(\frac{1}{E_f} - \frac{1}{E_s} \right) e^{-\alpha x}. \quad (3.7)$$

При этом результаты аппроксимации по таким функциям (истинные значения модуля упругости материала) не должны существенно отличаться [196]. Также заметим, что в силу специфики расчетов величин твердости как отношения максимального усилия, приложенного к индентору, к площади контакта, при работе в области допустимых глубин индентирования (менее 10% толщины слоя) не требуется использования специальных аппроксимирующих функций [103].

Результаты определения истинных значений модуля упругости отдельных мацералов методом аппроксимации экспериментальных данных, построенных на витринитах и инертинитах каменных углей №9, 11, 22, 24 и антрацита №27 представлены в таблице 3.5 [195].

Таблица 3.5 - Примеры вычисления истинных значений модулей упругости образцов углей при наноиндентировании [195]

Уголь №	Группа мацералов	Толщина слоя t , мкм	Аппроксимирующая функция	E_f^* , ГПа	α (подбираемый показатель)	R^2
9	Витринит	15	Экспоненциальная	30.10	34.69	0.98
			Степенная (Бородич)	28.20	32.49	0.98
11	Витринит	15	Экспоненциальная	21.56	29.31	0.91
			Степенная (Бородич)	20.28	27.50	0.91
	Инертинит	15	Экспоненциальная	29.92	39.39	0.92
			Степенная (Бородич)	28.62	37.45	0.92
22	Витринит	14	Экспоненциальная	39.98	51.21	0.94
			Степенная (Бородич)	37.64	48.65	0.94
	Инертинит	14	Экспоненциальная	25.80	22.87	0.75
			Степенная (Бородич)	23.22	20.60	0.75
	Инертинит (микринит)	14	Экспоненциальная	106.08	81.58	0.96
			Степенная (Бородич)	103.42	79.52	0.97
24	Витринит	14	Экспоненциальная	39.53	64.51	0.94
			Степенная (Бородич)	37.68	61.95	0.94
27	Витринит	14	Экспоненциальная	25.10	41.67	0.89
			Степенная (Бородич)	23.78	39.45	0.90

Установлено, что аппроксимация экспериментальных данных с получением сопоставимых значений истинных (восстановленных) модулей упругости и максимальной корреляцией (R^2) возможна только для двух из семи рассмотренных функций: экспоненциальная [196] и функция, предложенная Ф.М. Бородичем [90,195] Этот эффект был обсужден подробно в работе [195]. Остальные функции в целом либо не были способны аппроксимировать экспериментальные данные (рисунок 3.16), либо результаты расчета в соответствии с аппроксимацией, значительно отличались от данных, полученных с использованием экспоненциальной и степенной функций (таблица 3.6).

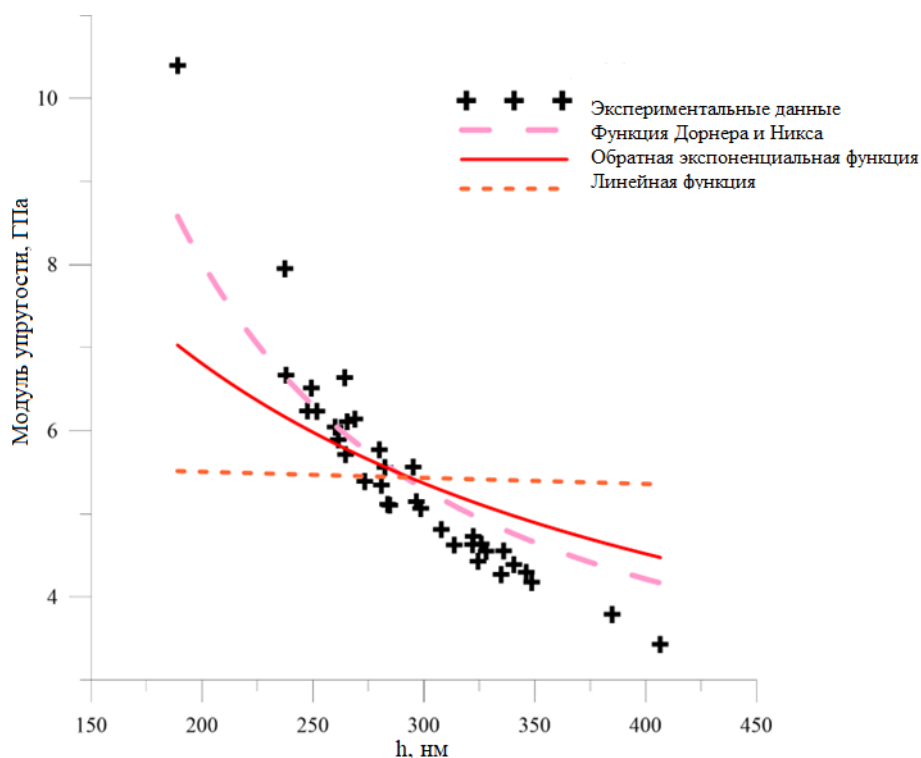


Рисунок 3.16 – Пример диаграммы «Модуль упругости системы «образец-подложка»-глубина внедрения в образец». Каменный уголь №9 (витринит) [195]

Таблица 3.6 – Результаты расчета истинного значения модуля упругости витринита на образце тонкого шлифа каменного угля №11 [195]

Аппроксимирующая функция	E_f^* , ГПа
Степенная (Функция Юнга)	21,00
Функция Перриотта-Бартеля	65,00
Экспоненциальная	21.56
Степенная (Функция Бородича)	20.28
Линейная функция	5.65
Функция Дорнера и Никса	25,00
Обратная экспоненциальная функция	19,00

Для объяснения полученных результатов было построено асимптотическое решение задачи о внедрении индентора в тонкую пленку угля, лежащую на упругом основании [99]. Представим основные этапы построения решения.

Основные уравнения

Согласно зависимости Булычева-Алехина-Шоршорова [84], в инструментальном индентировании, пренебрегая деформированием индентора, можно записать выражение для модуля упругости материала в виде

$$E = (1 - \nu^2) \frac{\sqrt{\pi} S}{2\sqrt{A}}, \quad (3.8)$$

где A – площадь контакта индентора с образцом,

ν – коэффициент Пуассона материала,

E – модуль упругости,

S – контактная жесткость материала, рассчитываемая в соответствии с соотношением (3.9):

$$S = \frac{dP}{dh}. \quad (3.9)$$

Зависимость (3.8) является аппроксимацией выражения следующего вида:

$$\frac{dP}{dh} = 2 E^* a, \quad (3.10)$$

где E^* – контактный модуль упругости, связанный с механическими характеристиками материала выражением вида (3.11):

$$E^* = \frac{E}{1 - \nu^2}, \quad (3.11)$$

a – радиус зоны контакта.

Отметим, что выражение (3.10) справедливо только для случая осесимметричного индентирования изотропных упругих материалов.

В упрощенном случае, выражение (3.10) можно переписать в виде (3.12):

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E^* \sqrt{A}, \quad (3.12)$$

Однако, как было показано в работах [102,200,201], такая зависимость не дает возможности полностью описать контакт индентора с образцом, поэтому ранее выражение (3.8) было модифицировано путем введения

дополнительного множителя β , характеризующего локальное деформирование поверхности образца при индентировании:

$$\frac{dP}{dh} = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E^* \sqrt{A}. \quad (3.13)$$

Причем $\beta = \beta_1 \beta_2 \beta_3$ представляет собой произведение трех множителей, по отдельности характеризующих особенности деформирования материала образца вблизи области контакта.

В случае нескользящего адгезивного контакта индентора с образцом $\beta_3 = C_{NS}$, где

$$C_{NS} = \frac{(1 - \nu) \ln(3 - 4\nu)}{1 - 2\nu} \quad (3.14)$$

Масштабирование контактной жесткости для случая образца из сплошного упругого материала

Рассмотрим гиперупругий материал с упругим потенциалом U , таким, что компоненты тензора напряжений могут быть выражены в виде (3.15):

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}}. \quad (3.15)$$

Предположим, что потенциал U является однородной функцией степени $k + 1$ компонентов тензора деформаций ε_{ij} .

Далее, предположим, что функция формы наконечника индентора $f(x_1, x_2)$ представляет собой положительную однородную функцию степени d , то есть для любой константы $\lambda \geq 0$ соблюдается следующее соотношение:

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2) = \lambda^d f(x_1, x_2). \quad (3.16)$$

Из выражения (3.16) очевидно, что функция формы наконечника индентора представляет собой степенную функцию, которую можно выразить в полярных координатах r, θ как

$$f(x_1, x_2) = B_d(\theta) r^d,$$

$$r = \sqrt{x_1^2 + x_2^2},$$

где r – радиус контакта в полярных координатах,

$B_d(\theta)$ – функция формы, имеющая размерность L^{d-1} , где L имеет размерность длины.

Контактная задача для полубесконечного гиперупругого твердого тела, занимающего полупространство $x_3 \geq 0$, без учета трения, и жесткого (недеформируемого) индентора имеет самоподобие и может быть выражена через контактную нагрузку P и глубину внедрения индентора в образец h в виде:

$$\frac{P}{P_1} = \left(\frac{l}{l_1}\right)^{2+\kappa(d-1)}, \quad (3.17)$$

$$\frac{h}{h_1} = \left(\frac{l}{l_1}\right)^d, \quad (3.18)$$

где l – характеристический размер текущей площади контакта, а два множества $\{P_1, h_1, l_1\}, \{P, h, l\}$ представляют решение контактной задачи в двух разных состояниях.

При переходе от первого состояния с площадью контакта A_1 к состоянию с площадью контакта A , контактная площадь расширяется равномерно, следовательно, будет соблюдаться выражение

$$\frac{A}{A_1} = \left(\frac{l}{l_1}\right)^2. \quad (3.19)$$

Исключая отношение l/l_1 из (3.18), (3.19), приходим к соотношению между нагрузкой и глубиной внедрения вида (3.20)

$$P = P_1 \left(\frac{h}{h_1}\right)^{\frac{[2+\kappa(d-1)]}{d}}. \quad (3.20)$$

Как следует из выражений (3.17), (3.18), тогда контактную жесткость материала можно выразить в виде (3.21):

$$\frac{dP}{dh} = \frac{P_1}{h_1} \frac{[2 + \kappa(d - 1)]}{d} \left(\frac{l}{l_1}\right)^{1+(\kappa-1)(d-1)}. \quad (3.21)$$

При исключении характеристического размера l из (3.21) с использованием выражения (3.18), можно прийти к выражению (3.22)

$$\frac{dP}{dh} = \frac{P_1}{h_1} \frac{[2 + \kappa(d - 1)]}{d} \left(\frac{h}{h_1} \right)^{\frac{[1 + (\kappa - 1)(d - 1)]}{d}}. \quad (3.22)$$

Следует отметить, что выражение (3.22) можно альтернативно получить путем дифференцирования равенства (3.20) по h .

Окончательно, выражая (3.22) в соответствии с (3.19), получим:

$$\frac{dP}{dh} = \frac{P_1}{h_1} \frac{[2 + \kappa(d - 1)]}{d} \left(\frac{A}{A_1} \right)^{\frac{[1 + (\kappa - 1)(d - 1)]}{2}}. \quad (3.23)$$

В случае линейной упругости материала $\kappa = 1$, а степени в правой части выражений (3.21)-(3.23) не зависят от формы индентора d , следовательно, эти выражения можно переписать в виде:

$$\frac{dP}{dh} = \frac{P_1}{h_1} \frac{d + 1}{d} \frac{l}{l_1}, \quad \frac{dP}{dh} = \frac{P_1}{h_1} \frac{d + 1}{d} \left(\frac{h}{h_1} \right)^{\frac{1}{d}}, \quad (3.24)$$

$$\frac{dP}{dh} = \frac{P_1}{h_1} \frac{d + 1}{d} \left(\frac{A}{A_1} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.25)$$

В случае, если индентор представляет собой пирамиду Берковича либо Виккерса, то $d = 1$, и выражения (3.24)-(3.25) можно представить в виде

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2P_1}{h_1 l_1} l, \quad \frac{dP}{dh} = \frac{2P_1}{h_1^2} h, \quad \frac{dP}{dh} = \frac{2P_1}{h_1 \sqrt{A_1}} \sqrt{A}. \quad (3.26)$$

Отметим, что выражения (3.26) справедливы также для конических инденторов.

Соотношение между контактной жесткостью и контактным усилием

Из выражений (3.21)-(3.23) и их модификаций (3.24)-(3.25) можно выразить контактную жесткость S_1 в виде

$$S_1 = \frac{[2 + \kappa(d - 1)] P_1}{d h_1}, \quad (3.27)$$

либо, в случае линейно упругого материала:

$$S_1 = \frac{d+1}{d} \frac{P_1}{h_1}. \quad (3.28)$$

Из (3.28) следует, что

$$h_1 = \frac{d+1}{d} \frac{P_1}{S_1}. \quad (3.29)$$

Подстановка выражения (3.29) в уравнение (3.20) позволяет получить следующее выражение для нагрузки:

$$P = \left(\frac{S_1}{m P_1^{\frac{(m-1)}{m}}} \right)^m h^m, \quad (3.30)$$

где

$$m = \frac{d+1}{d}. \quad (3.31)$$

Отметим, что коэффициент в (3.30) может быть напрямую измерен во время проведения эксперимента.

В осесимметричном случае индентирования линейно упругого материала выражение (3.10) с помощью (3.25) может быть записано в виде:

$$E^* = \frac{(d+1)}{2d} \frac{P_1}{h_1 a_1}.$$

Асимптотическая модель инструментального индентирования

Как следует из выражения Булычева-Алехина-Шоршорова (А4), правая часть уравнения (3.32)

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \frac{dP}{dh} = E^* \quad (3.32)$$

не зависит от величины прикладываемого нагружения, что было ранее показано в работе [84] и др.

Однако, это перестает быть верным в случае индентирования образца с конечной толщиной. То есть, в этом случае самоподобие контактной задачи нарушается. В этом случае ранее Аргатов и Сабина [202] предложили

выражать контактную жесткость образца, представляющего собой упругий слой, лежащий на жестком основании, в виде (3.33):

$$\frac{dP}{dh} = 2E_f^*ak. \quad (3.33)$$

Здесь a – радиус контакта,

E_f^* – контактный модуль упругости пленки,

k – размерный фактор индентирования, который зависит от коэффициентов Пуассона пленки и основания, относительного размера контакта $\frac{a}{t}$, t – толщина пленки, а также от соотношения η между модулями упругости подложки (основания) E_s и пленки E_f :

$$\eta = \frac{E_s}{E_f}. \quad (3.34)$$

Концепция размерного фактора индентирования основана на феноменологическом подходе, используемом в работах [195,196,198] и др., в которых использовали специализированные аппроксимирующие функции, позволяющие извлекать истинный модуль упругости тонких пленок.

В случае малых размеров контакта, например, при наноиндентировании, когда радиус контакта много меньше толщины пленки образца, размерный фактор k можно представить в виде [203]

$$k \cong \left(1 - \alpha_0 \frac{a}{t}\right)^{-1}. \quad (3.35)$$

Здесь α_0 является безразмерной асимптотической постоянной, которая в случае идеального контакта на разделе «образец-подложка» представляется в виде несобственного интеграла

$$\alpha_0 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \mathcal{L}(u) du, \quad (3.36)$$

где

$$\mathcal{L}(u) = \frac{2KLe^{-4u} - (L + K + 4uK + 4u^2K)e^{-2u}}{1 - (L + K + 4u^2K)e^{-2u} + KLe^{-4u}},$$

$$K = \frac{1 - n}{1 + n(3 - 4\nu_f)}, L = \frac{((3 - 4\nu_s) - n(3 - 4\nu_f))}{(3 - 4\nu_s) + n}, n = \eta \frac{1 + \nu_f}{1 + \nu_s}.$$

Рассмотрим случай индентирования линейно упругого материала. В случае асимптотического анализа первого рода задачи индентирования на малых перемещениях [203], контактное давление под жестким индентором $p(x_1, x_2)$, которое распределено по априори известной контактной площадью ω является решением интегрального уравнения вида

$$\frac{1}{\pi E_f^*} \iint_{\omega} \frac{p(y_1, y_2) dy_1 dy_2}{\sqrt{(x_1 - y_1)^2 + (x_2 - y_2)^2}} = \tilde{h} - f(x_1, x_2), \quad (3.37)$$

где модифицированное перемещение индентора

$$\tilde{h} = h + \frac{\alpha_0 P}{\pi E_f^* t} \quad (3.38)$$

зависит от контактного нагружения

$$P = \iint_{\omega} p(y_1, y_2) dy_1 dy_2. \quad (3.39)$$

Используя выражение (3.38), а также зависимости (3.17), (3.18), (3.30) и (3.31), можно записать выражение для глубины внедрения в виде

$$h = \frac{m P_1^{\frac{m-1}{m}}}{S_1} P^{\frac{1}{m}} - \frac{\alpha_0 P}{2 E_f^* t}. \quad (3.40)$$

Выражение (3.40) представляет собой асимптотическую модель первого порядка зависимости глубины внедрения в тонкую пленку образца от прикладываемой нагрузки.

Контактная глубина внедрения в образец

Согласно определению, данному Оливером и Фарром [171], контактная глубина внедрения h_c совпадает с вертикальным перемещением индентора,

приведшим к образованию контакта. Эта величина связана с перемещением поверхности образца по периметру контакта h_s следующим соотношением

$$h_c = h - h_s. \quad (3.41)$$

Для случая осисимметричных инденторов $f(x_1, x_2) = B_d r^d$ можно получить следующие выражения, связывающие условия контакта между индентором и образцом:

$$P = E^* B_d \frac{d^2 2^{d-1}}{d+1} \frac{\left[\Gamma\left(\frac{d}{2}\right)\right]^2}{\Gamma(d)} a^{d+1}, \quad (3.42)$$

$$h = B_d d 2^{d-2} \frac{\left[\Gamma\left(\frac{d}{2}\right)\right]^2}{\Gamma(d)} a^d, \quad (3.43)$$

По определению h_s получим, что

$$h_s = h - B_d a^d. \quad (3.44)$$

Используя (3.43), получим:

$$h_s = h \left(1 - \frac{2^{2-d}}{d} \frac{\Gamma(d)}{\left[\Gamma\left(\frac{d}{2}\right)\right]^2} \right). \quad (3.45)$$

Из (3.29) следует выражение для h

$$h = \frac{(d+1)P}{dS}, \quad (3.46)$$

тогда из (3.45), (3.46) следует, что

$$h_s = \epsilon \frac{P}{S}, \quad (3.47)$$

$$\epsilon = \frac{(d+1)}{d} \left(1 - \frac{2^{2-d}}{d} \frac{\Gamma(d)}{\left[\Gamma\left(\frac{d}{2}\right)\right]^2} \right). \quad (3.48)$$

В частности, если $d = 1$ или $d = 2$, из (3.48) следует, что $\epsilon = 0,72$ для конического индентора и $\epsilon = 3/4$ для сферических инденторов, что полностью согласуется с результатами, полученными Оливером и Фарром [171].

Окончательно, используя выражение (3.48), равенство (3.45) можно переписать в виде

$$h_s = \frac{\epsilon d}{d+1} h, \quad (3.49)$$

где $\epsilon \rightarrow 1$ при $d \rightarrow +\infty$.

Учет влияния подложки

Используем выражение следующего вида [171]:

$$h_s = \frac{\epsilon d}{d+1} (h - h_f), \quad (3.50)$$

Перепишем выражение (3.40) в виде:

$$h - h_f = \frac{m P_1^{\frac{m-1}{m}}}{S_1} P^{\frac{1}{m}} - \frac{\alpha_0 P}{2E_f^* t}. \quad (3.51)$$

Тогда

$$h_s = \frac{\epsilon d}{d+1} \left(\frac{m P_1^{\frac{m-1}{m}}}{S_1} P^{\frac{1}{m}} - \frac{\alpha_0 P}{2E_f^* t} \right), \quad (3.52)$$

где

$$S_1 = \frac{dP}{dh} \Big|_{h=h_{\max}}. \quad (3.53)$$

Поэтому, подставляя (3.52) в выражение (3.41), можно оценить контактную глубину h_c , для которой экспериментально определена контактная жесткость (3.53), из выражения

$$A = F(h_c), \quad (3.54)$$

Где $F(h)$ - функция формы наконечника индентора, которая определяет площадь сечения по высоте индентора по расстоянию от его наконечника.

Окончательно, учитывая, что E_f^* априори не известная величина, можно предложить итерационную схему, учитывающую влияние подложки при оценке контактной глубины внедрения и контактной площади.

Для простоты изложения рассмотрим осесимметричный случай инструментального индентирования упругого слоя толщины t , расположенного на упругом основании. Предположим, что начальная контактная жесткость известна для N различных радиусов контакта a_i , $i = 1, 2, \dots, N$.

Используя формулу (3.10), можно связать эквивалентный контактный модуль системы «образец-подложка» соотношением

$$E^*(a_i) = \frac{S(a_i)}{2a_i}, \quad i = 1, \dots, N. \quad (3.55)$$

Используя выражение (3.34), можно получить, что

$$S(a_i) = \frac{2a_i E_s}{1 - \nu_s^2} \frac{1}{\eta} k \left(\eta, \frac{a_i}{t} \right),$$

где η – отношение модулей упругости подложки и образца (3.34),

k – размерный фактор индентирования.

Исходя из предположения, что коэффициенты Пуассона для образца и подложки являются известными величинами, для конкретного радиуса контакта a_i соответствующие величины η_i могут быть оценены из равенства (3.56):

$$\frac{1}{\eta} k \left(\eta, \frac{a_i}{t} \right) = \frac{(1 - \nu_f^2) S(a_i)}{2a_i E_s}, \quad (3.56)$$

$$E_f = \frac{E_s}{\eta}. \quad (3.57)$$

Окончательно, используя явное асимптотическое выражение (3.35) для размерного фактора индентирования k метод оценки истинных значений модуля упругости тонкой пленки сводится к задаче минимизации вида [99]:

$$\min_{\eta} \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{\eta} k \left(\eta, \frac{a_i}{t} \right) - \frac{(1 - \nu_f^2)}{E_s} E^*(a_i) \right)^2. \quad (3.58)$$

Отметим, что выражение (3.58) справедливо только в случае индентирования на малых глубинах, когда соотношение $\frac{a}{t}$ сравнительно мало.

Использование построенного явного асимптотического решения (3.58) задачи об индентировании тонких пленок, лежащих на упругом основании, позволило выявить следующее.

Установлено [99], что построенная асимптотическая модель успешно позволяет описывать и прогнозировать экспериментальные данные, полученные на образцах различных материалов, таких как пленки алюминия и вольфрама [99], однако не позволяет описать экспериментальные данные, полученные на углях. Так, на рисунке 3.16 показано, что экспериментальные данные, построенные на угле №22, успешно аппроксимируются эмпирической степенной функцией [195], однако угол наклона такой аппроксимации значительно выше угла наклона модельных решений, построенных для разных соотношений между модулями упругости угольной пленки и подложки. При этом, как показано в [195], модуль упругости подложки составляет около 10 ГПа, и, следовательно, согласно данным таблицы 2.1, соотношение $\eta = \frac{E_f}{E_s}$ не должно превышать значение 0,4 – 0,5 для витринита каменных углей.

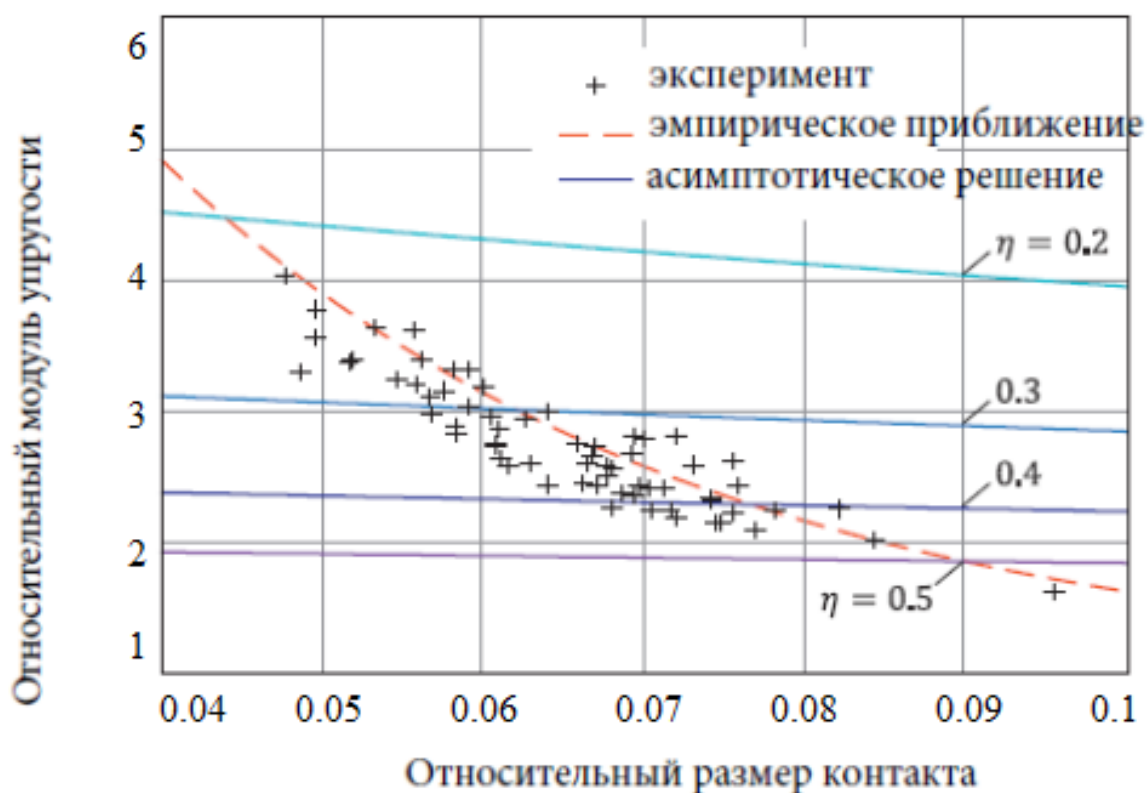


Рисунок 3.16 – Пример попытки аппроксимации модельным решением экспериментальных данных по наноиндентированию образцов тонких шлифов углей [99]

Подобное отклонение экспериментальных данных, полученных на угле, от модельных решений, возможно только в случае, если материал в зоне контакта с индентором претерпевает структурные изменения. А именно, так как угольное вещество характеризуется повышенной хрупкостью и имеет очень низкую вязкость разрушения [204], то при взаимодействии с индентором даже на малых нагрузках происходит его разрушение (раздавливание). То есть хрупкий материал внутри области индентирования уже не представляет собой сплошную упругую среду, а превращается в мелкий порошок раскрошенного материала. Чем ближе модельное решение (3.58) к аппроксимации в соответствии с функцией (3.3), тем менее хрупким является угольное вещество. Это дает основание использовать инструментальное индентирование для качественной оценки хрупкости угольных компонентов [99].

Таким образом, эффект разномасштабной нарушенности угольного вещества, отмеченный при оценке твердости при увеличении нагрузки, проявляется за счет разрушения материала углей в зоне контакта при инструментальном индентировании.

3.4 Оценка неоднородности витринитов углей по результатам автоматизированного индентирования по сетке

Склонность углей к разрушению с образованием пыли, в том числе тонкодисперсной, определяется не только хрупкостью угольного вещества в целом, но и неоднородностью его механических свойств, обусловленных особенностями структуры (петрографический состав, минеральные включения, особенности надмолекулярной структуры витринита, и т.п.). Известно, что при механических воздействиях наличие в объеме образца зон с аномальными свойствами (повышенной или пониженной жесткостью, нарушенностью, пустотами) может приводить к формированию концентраторов напряжений, вблизи которых происходит зарождение и развитие дефектов (разрушение). В особенности это актуально ввиду, установленной выше, хрупкости угольного вещества, проявляющейся на микро- и наномасштабных уровнях при инструментальном индентировании. Как было показано в работе [205] совместно с Ватульяном А.О., преднапряженное состояние угольного вещества также является одной из причин образования дефектов (разрушения) вблизи зон с аномальными механическими свойствами.

В связи с этим в настоящей работе был предложен метод оценки неоднородности угольного вещества (витринита) на основе картирования данных инструментального наноиндентирования по сетке (см. пункт 2.2.3).

В качестве примера были рассмотрены три каменных угля с близким показателем отражения витринита 0,56 % (№6), 0,60 % (№8) и 0,66% (№10) Кузнецкого угольного бассейна и антрациты №№28, 29 с показателями отражения 4,14 и 4,25% Горловского бассейна. Угли №6, 8 и 10 различаются

по величине модуля упругости, которая изменяется в диапазоне 4,83 - 5,97 ГПа. Для пары антрацитов № 28 и 29 модуль упругости составляет 11,13 и 9,63 ГПа соответственно. Отметим, что при интерпретации результатов наноиндентирования величину модуля упругости принимают как характеристику жесткости материала.

Результаты картирования жесткости (модуля упругости) на площадках 60х60 мкм по данным наноиндентирования по сеткам на витрините исследованных углей приведены на рисунках 3.18-3.19.

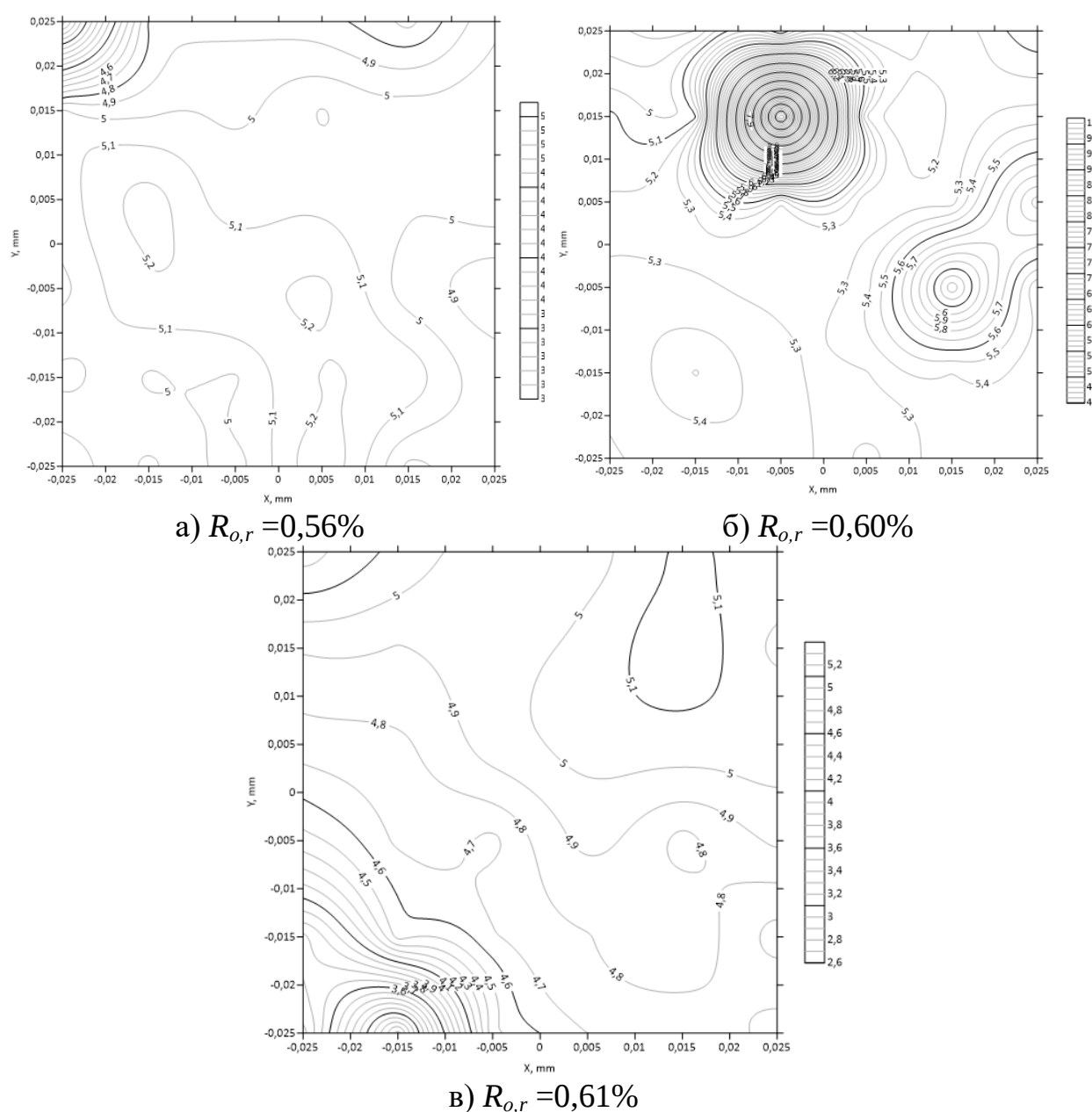
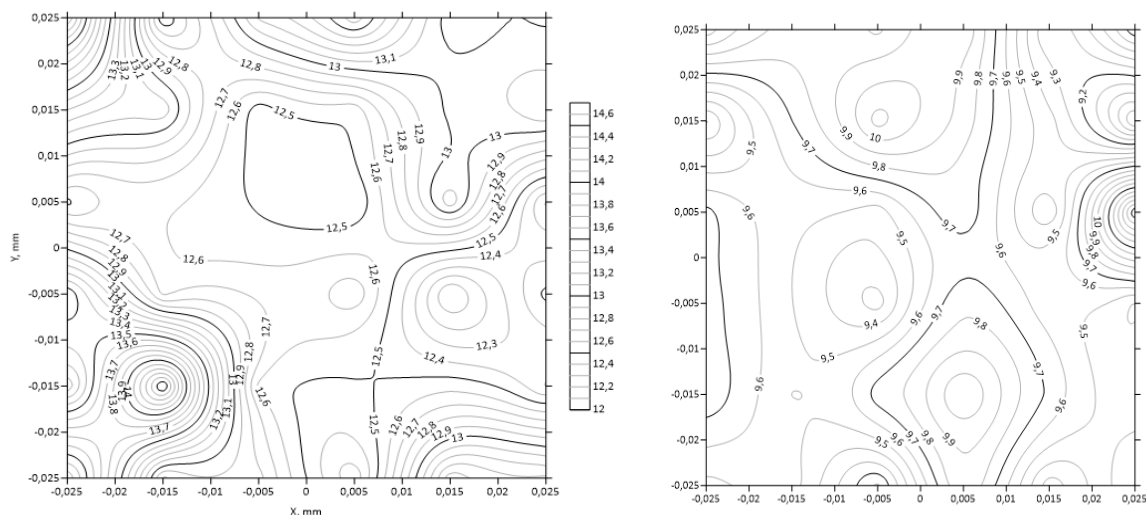


Рисунок 3.18 – Типичные карты распределения модуля упругости витринита для углей №6 (а), №8 (б) и №10 (в)



а) $R_{o,r} = 4,14\%$

б) $R_{o,r} = 4,25\%$

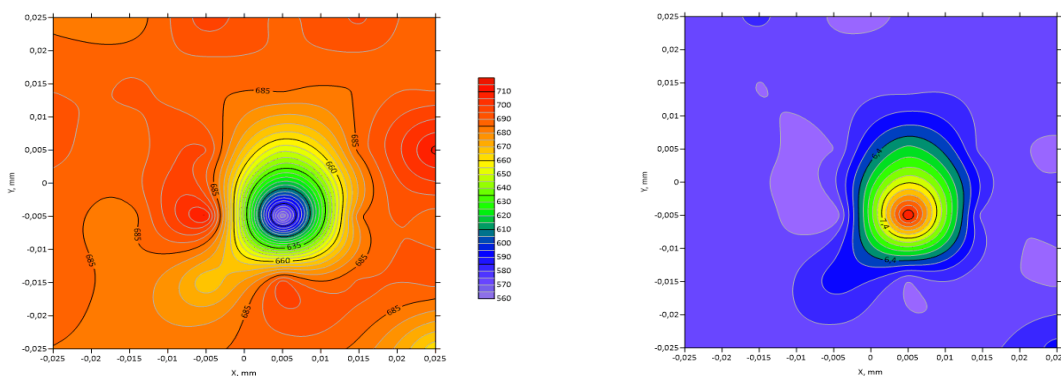
Рисунок 3.19 – Типичные карты распределения модуля упругости витринита для проб изометаморфных антрацитов №28 (а) и №29 (б)

Анализ карт распределения модуля упругости на витрините углей №6, №8 и №10 показал, что наибольшей неоднородностью локальной жесткости витринита характеризуется уголь №8. Обнаружены зоны повышенной жесткости, имеющие выраженные границы и размеры, сопоставимые с размерами частиц тонкодисперсной пыли. Для проб углей №6 и №10 карты распределения модуля упругости сопоставимы и характеризуются общей однородностью практически по всей исследованной поверхности. Выявлено области с пониженной жесткостью, указывающие, предположительно, на наличие пор или трещин под поверхностью индентирования.

Антрациты №28 и №29 характеризуются чередованием зон повышенной и пониженной жесткости с выраженными границами. Однако, если для антрацита №29 размер таких зон превышает 20-30 мкм, а перепады от границы до пиковых значений составляют около 0,4 ГПа, то для пробы антрацита №28 зоны с повышенной жесткостью характеризуются размерами менее 10 мкм и значительными перепадами (около 1 ГПа). Это качественно указывает на его повышенную неоднородность распределения модуля упругости по сравнению с антрацитом №29.

Полученные результаты позволяют предполагать, что уголь №8 и антрацит №28 более склонны к разрушению с образованием тонкодисперсной пыли по сравнению с изометаморфными углями (№6, №10; №29). Следует отметить, что результаты оценки содержания взвешенной пыли и пылевой фракции в этих углях, полученные совместно с Красиловой В.А. [206] позволили подтвердить высказанные предположения.

Дополнительно при построении карт распределения модуля упругости могут быть выявлены зоны с аномально повышенной жесткостью, что вероятнее всего указывает на наличие минеральных включений (рисунки 3.18 (б) и 3.20). Размеры минеральных включений при этом могут быть сопоставимы с размерами образующейся при разрушении угля тонкодисперсной пыли (приблизительно 10 мкм).



Максимальная глубина внедрения, нм

E^* , ГПа

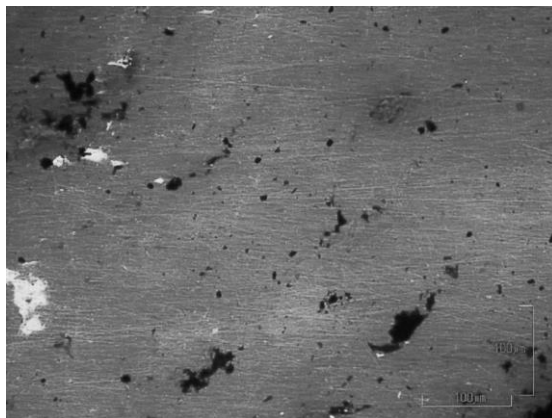
Рисунок 3.20 – Примеры карт распределения модуля упругости и максимальной глубины внедрения в местах локализации минерального включения

Таким образом, построение карт распределения модуля упругости позволяет качественно оценить неоднородность локальной жесткости угольного вещества, идентифицировать потенциальные концентраторы напряжений (поры, минеральные включения и зоны разупрочнения) и, в первом приближении, оценивать их размеры.

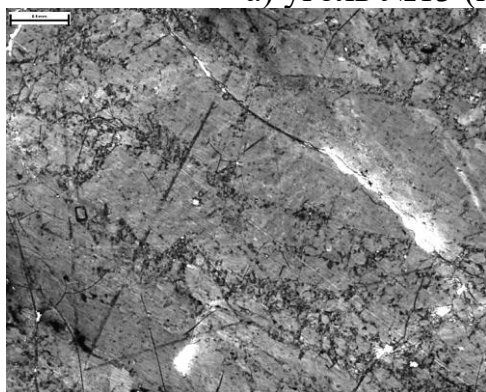
3.5 Применение метода картирования механических свойств витринита для прогноза потенциальной выбросоопасности углей

В качестве примера применения метода картирования механических свойств углей были исследованы особенности витринитов углей №12 и 13 Печорского бассейна. Отметим, что эти угли были отобраны из пачек одного пласта, различающихся по потенциальной выбросоопасности угля и газа. Петрографический анализ этих углей показал (таблица 2.1), что органическое вещество углей №№12 и 13 преимущественно представлено витринитом.

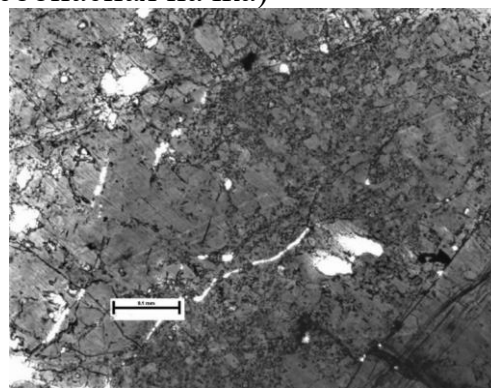
На рисунке 3.21 представлены микрофотографии тонких шлифов исследованных углей, полученные с использованием микроскопии, работающей в проходящем свете [207].



а) уголь №13 (невыбросоопасная пачка)



б) уголь №12 (пачка, отнесенная к потенциально выбросоопасным)



в) уголь №12 (пачка, отнесенная к потенциально выбросоопасным)

Рисунок 3.21 – Микроструктура витринитов исследованных углей [207]

Витринит угля №13 характеризуется однородной (гомогенной) структурой, в его составе отсутствуют признаки неразложившегося растительного материала. Исследование образцов угля №12 показало, что

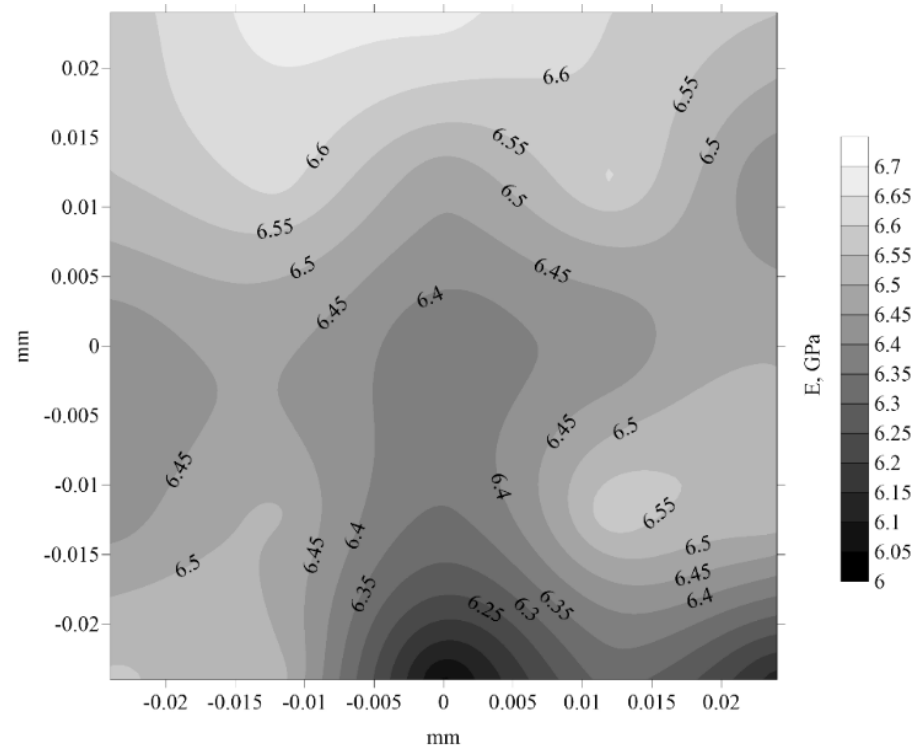
вещество витринита не является однородным и представлено обломочным органическим веществом с четко выраженными границами. Размеры неоднородностей составляют от нескольких микрометров до 50 мкм [207]. В работе [207] было установлено, что угли одного пласта, отобранные из пачек разной категории по потенциальной выбросоопасности, отличаются по степени неоднородности витринита и могут быть отнесены к разным генотипам по степени его восстановленности [207].

На рисунках 3.22 и 3.23 представлены типичные карты распределения величин модуля упругости E^* и показателя нарушенности R_w [173,208] для исследованных углей.

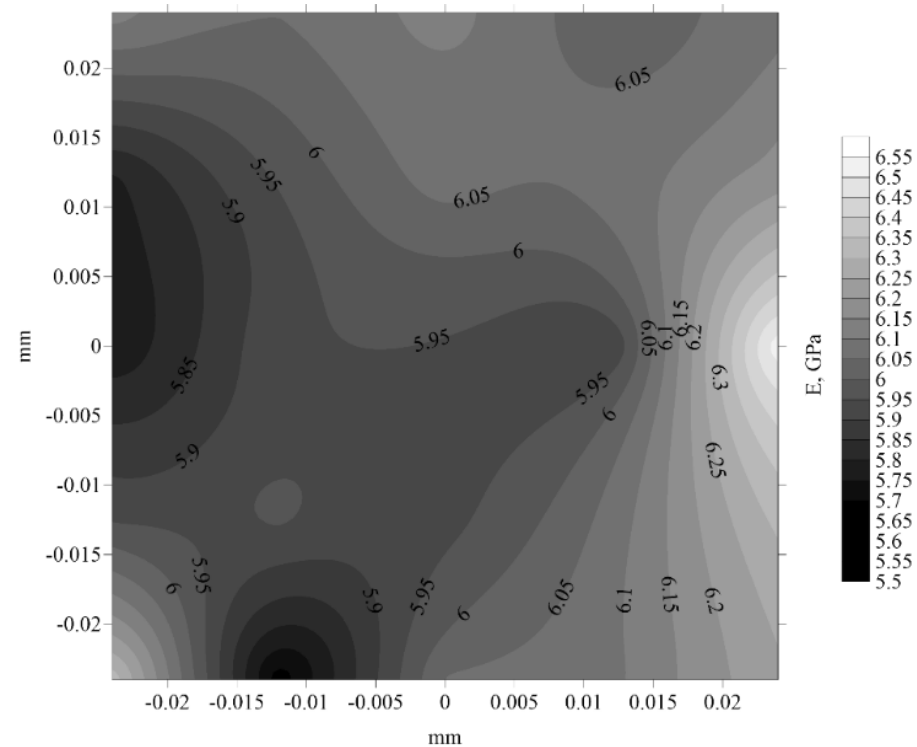
Данные, представленные на рисунке 3.22, указывают, что уголь №13 (из невыбросоопасной пачки) характеризуется более высокой однородностью распределения модуля упругости по площадке по сравнению с углем №12. Более высокая неоднородность витринита угля №12 по модулю упругости сопровождается более широким интервалом его изменения на площадке (1 ГПа) по сравнению с углем №13 (0,7 ГПа).

Анализ данных, приведенных на рисунке 3.23, показывает, что витринит угля №12 (из выбросоопасной пачки) характеризуется качественно более высокой неоднородностью показателя нарушенности R_w по сравнению с углем №13. На это указывает равномерное чередование зон повышенной и пониженной нарушенности с выраженными границами (рисунок 3.23 б). Отмечено, что размеры зон с повышенной и пониженной нарушенностью составляют около 10 мкм.

Таким образом, применение метода картирования механических свойств (модуля упругости и показателя нарушенности) витринита углей может быть использовано для качественной оценки степени неоднородности угольного вещества и ее влияния на склонность к разрушению с внезапными выбросами угля и газа.

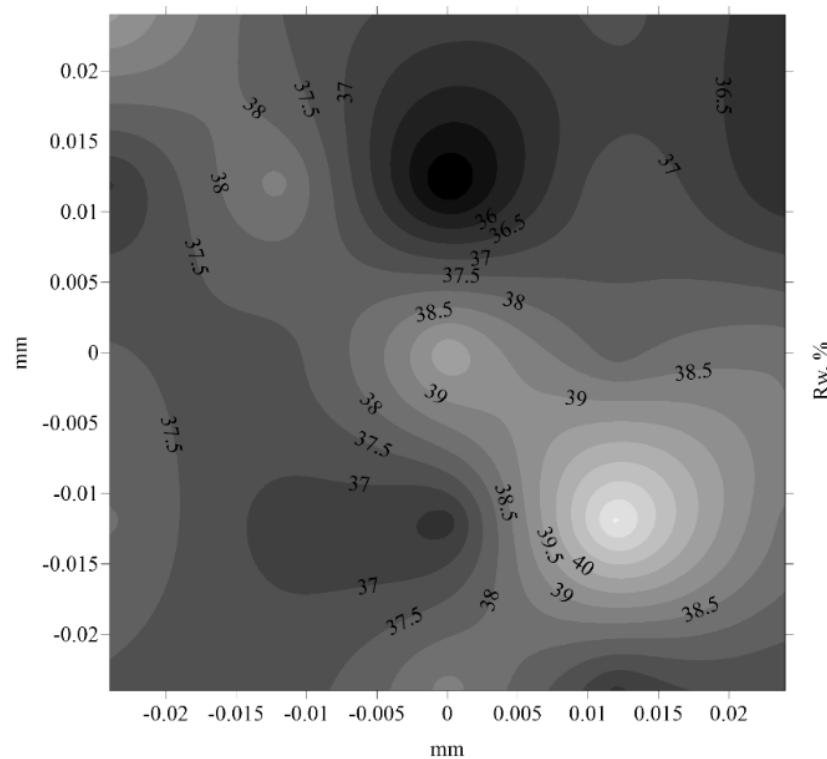


а) $E^*a = 6.47$ ГПа, СКО = 0.15 ГПа

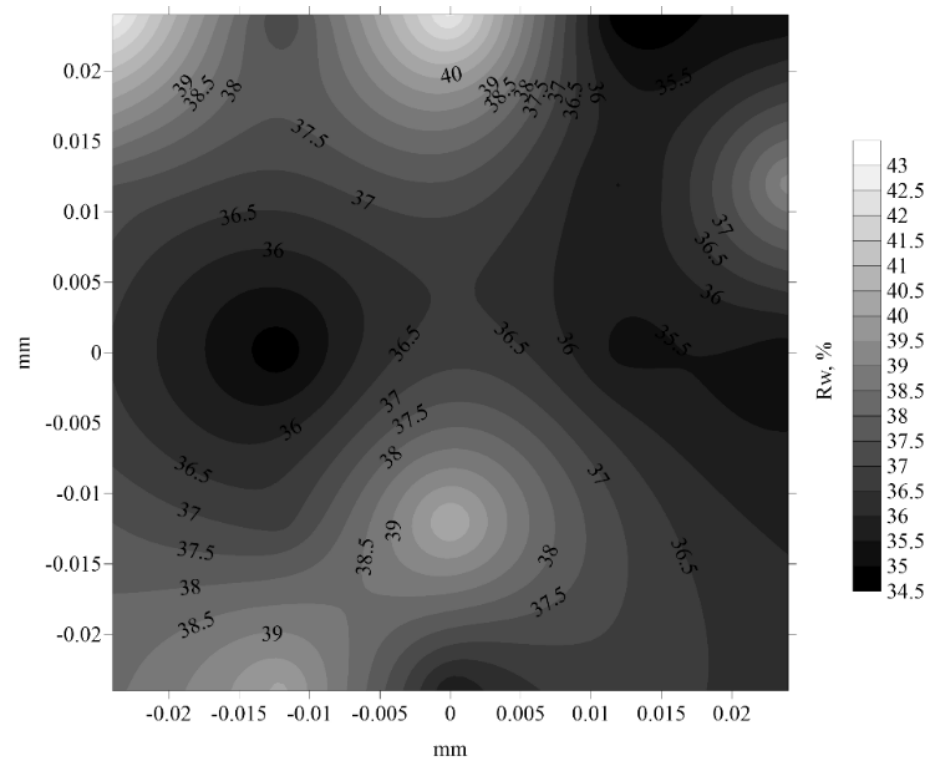


б) $E^*a = 6.03$ ГПа, СКО = 0.19 ГПа

Рисунок 3.22 – Типичные карты распределения величин модуля упругости витринита: а) уголь №13, б) уголь №12 (E^*a – среднее значение модуля упругости по площадке, СКО – среднеквадратическое отклонение модуля упругости)



а) R_w а = 37.6 %, СКО = 2.0 %



в) R_w а = 37.5 %, СКО = 2.5 %

Рисунок 3.23 – Типичные карты распределения параметра R_w витринита: а) уголь №13 уголь №12 (R_w а – среднее значение показателя R_w на площадке, СКО – среднеквадратическое отклонение показателя нарушения R_w)

Выводы к главе 3

Установлено, что витринит углей разных видов отличается по характеру деформирования: для бурых углей характер деформирования близок к пластическому, для каменных углей витринит имеет упруго-пластический характер деформирования. Впервые показано, что характер деформирования витринита антрацитов отличается упругостью. При этом изменение характера деформирования инертинита для углей разных видов происходит только на стадии антрацитов (от упруго-пластического для бурых и каменных углей до упругого для антрацитов).

Показано, что для оценки механических свойств материала графита следует использовать методы, позволяющие реализовать нагружение в диапазоне ниже чувствительности метода наноиндентирования.

Показано, что модуль упругости витринита углей в целом повышается в ряду метаморфизма от бурых до антрацитов, однако экстремально изменяется в ряду метаморфизма каменных углей. Выявлено снижение показателя нарушенности витринита углей в ряду метаморфизма от бурых до антрацитов. Установлено, что полученные закономерности изменения модуля упругости, твердости и показателя нарушенности могут быть использованы только для ряда метаморфизма углей от бурых до антрацитов, но не могут быть перенесены на природный графит.

Выявлен эффект разномасштабной нарушенности углей, проявляющийся в снижении величины твердости витринита при увеличении нагружения при инструментальном индентировании. Показано, что твердость не является надежной характеристикой механических свойств углей при инструментальном индентировании.

Использование математического моделирования позволило установить, что эффект разномасштабной нарушенности угольного вещества, отмеченный при оценке твердости при увеличении нагрузки, проявляется за счет разрушения материала углей в зоне контакта при инструментальном индентировании.

Показано, что построение карт распределения модуля упругости витринита и показателя нарушенности по данным автоматизированного наноиндентирования по сетке позволяет качественно оценить неоднородность угольного вещества по механическим свойствам, идентифицировать потенциальные концентраторы напряжений (поры, минеральные включения и зоны разупрочнения) и, в первом приближении, оценивать их размеры, а также прогнозировать на качественном уровне склонность углей к разрушению и внезапным выбросам угля и газа.

Глава 4 Математическое моделирование и экспериментальное исследование механизма разрушения углей с образованием тонкодисперсной пыли

В главе 3 на основании применения математического моделирования для обработки экспериментальных данных о зависимости контактных модулей упругости от глубины внедрения при наноиндентировании тонких шлифов углей показано, что угольное вещество разрушается в зоне контакта с образованием раздробленного материала под индентором. Однако применение таких подходов не позволяет оценить механизм разрушения угольного вещества с образованием тонкодисперсной пыли. При этом информация о механизме разрушения углей с образованием тонкодисперсной пыли при механических воздействиях представляется важной с точки зрения обоснования и разработки критериальных показателей, позволяющих ранжировать угли по пылеобразованию. В свою очередь, в работе [100] Б.А. Галанов и О.Н. Григорьев предложили применение математического моделирования для изучения особенностей разрушения таких хрупких материалов как керамики под воздействием индентора на макро уровне (величина прикладываемых нагрузжений превышает 2 Н). В связи с этим, в настоящей главе будет проведено исследование, направленное на оценку механизма разрушения угольного вещества с образованием тонкодисперсной пыли на основании теоретических подходов, приведенных в работах [100] и [98] и экспериментов по циклическому наноиндентированию с увеличивающейся нагрузкой.

4.1 Разработка математической модели разрушения угольного вещества с образованием тонкодисперсной пыли

Для изучения особенности разрушения угольного вещества в зоне контакта с индентором была расширена область применения известной модели индентирования хрупких материалов Б.А. Галанова [100], созданной для керамик. Характер деформирования керамик по данным индентирования

отличается «пластичностью» (отсутствием восстановления отпечатка) [98] с разрушением в зоне контакта, обусловленным их хрупкостью [105,113], тогда как для каменных углей и антрацитов типично упруго-пластическое и упругое деформирование с частичным или полным восстановлением отпечатка после снятия нагружения [65]. Это, в свою очередь, обуславливает формирование так называемых латеральных трещин [209], то есть, радиальных трещин, образовавшиеся внутри материала и выходящих на поверхность, практически не наблюдаемых для керамик.

Формирование латеральных трещин в углях, если их рассматривать как хрупкие материалы в соответствии с выводами [98], является процессом эволюции радиальных трещин и их выхода на поверхность вследствие наличия свободной (ненагруженной) поверхности угольного вещества вне зоны контакта. Следовательно, образование таких трещин при индентировании углей не нарушает условия действия основополагающих уравнений модели Галанова-Григорьева [100]. Это, в свою очередь, обосновывает ее применимость для исследования особенностей разрушения угольного вещества, как показано в работе [98].

Модель [98] основана на представлении о том, что при контакте с индентором в угольном веществе образуются три зоны, графически представленные на рисунке 4.1: зона ненарушенного материала, зона образования радиальных и латеральных трещин; ядро полностью раскрошенного угольного вещества, заполненное тонкодисперсными частицами.

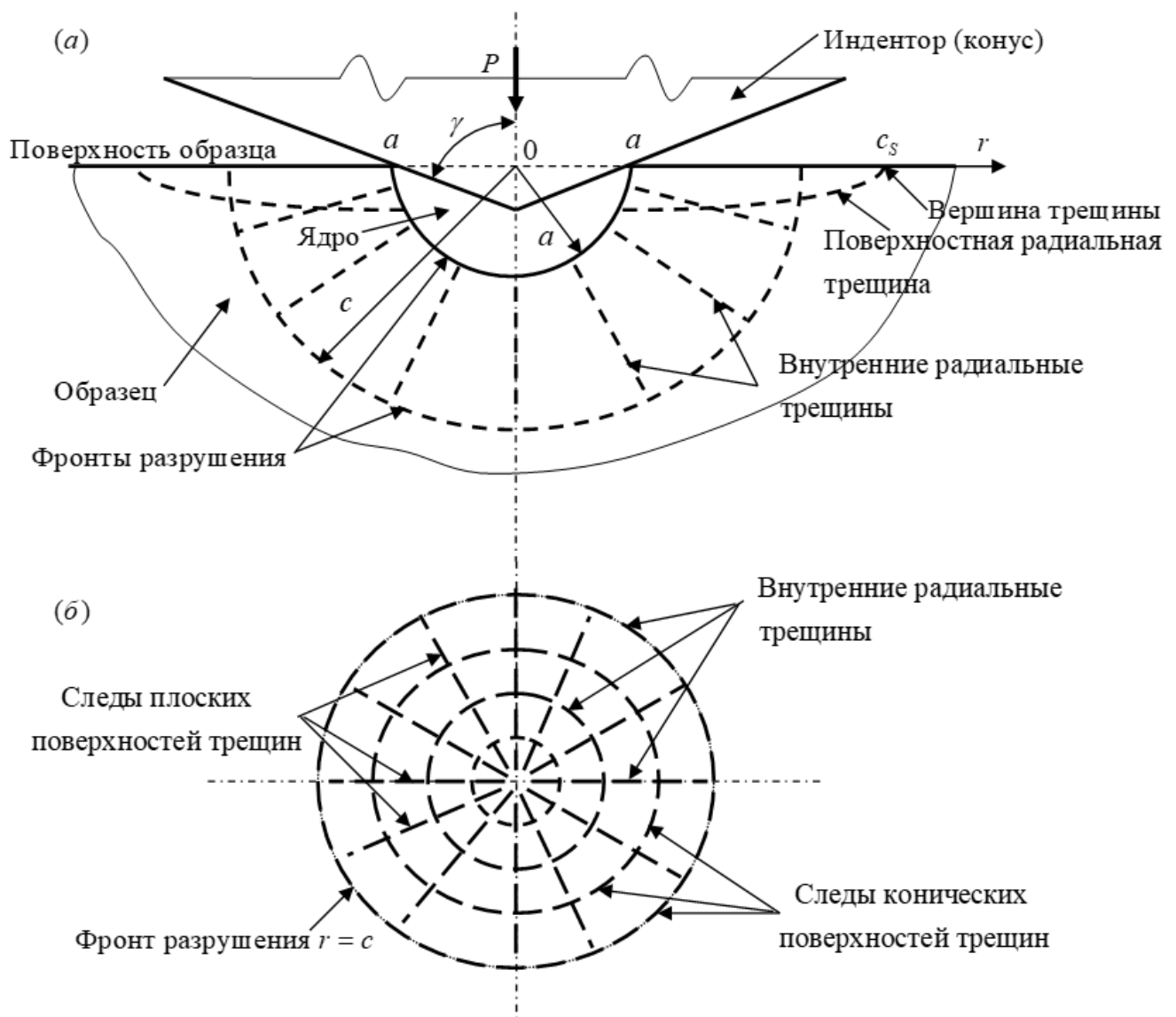


Рисунок 4.1 – (а) Модельная схема индентирования с образованием трещин и фронтов разрушения в сферических координатах $Or\varphi\theta$ с разделением угольного вещества на зоны:
 зона ненарушенного материала $r > c$;
 зона образования радиальных трещин (часть которых переходит в латеральные) $a \leq r \leq c$;
 область полностью разрушенного угольного вещества (ядро), заполненная тонко измельченным материалом $r < a$.
 (б) Схема внутренних радиальных трещин в области дилатации $a \leq r \leq c$ и плоскости, параллельной поверхности образца [98]

Размеры ядра определяются радиусом области контакта (рисунок 4.1). Вне зоны контакта с индентором в угольном веществе происходит формирование радиальных и латеральных трещин, фронт которого также имеет конечные размеры и определяется особенностями угольного вещества,

такими как его плотность, пористость и т.п. Размеры частиц в ядре определяются физическими характеристиками угольного вещества (плотность, пористость) и механическими свойствами на разных масштабных уровнях (прочность на сжатие, модуль упругости, коэффициент трещиностойкости, твердость, измеренная на нагрузках свыше 2 Н) [98]. Основные этапы построения модели приведены в Приложении В.

Для подтверждения возможности использования, предложенной в [98], модели было проведено исследование поверхности образца угля после проведения экспериментов по инструментальному микроиндентированию (при нагрузке ≈ 200 мН) методом растровой электронной микроскопии (СЭМ). На рисунке 4.2 приведено типичное изображение поверхности угля в зоне нагружения. Вид отпечатка указывает на хрупкий характер разрушения. Внутри отпечатка видны распространяющиеся вглубь угольного вещества радиальные трещины. На поверхности отпечатка присутствуют зафиксированные частицы с нанометровыми размерами. По всей видимости, явное отсутствие ядра раздробленного материала указывает на то, что образовавшиеся в нем частицы были практически полностью удалены при вакуумировании камеры микроскопа.

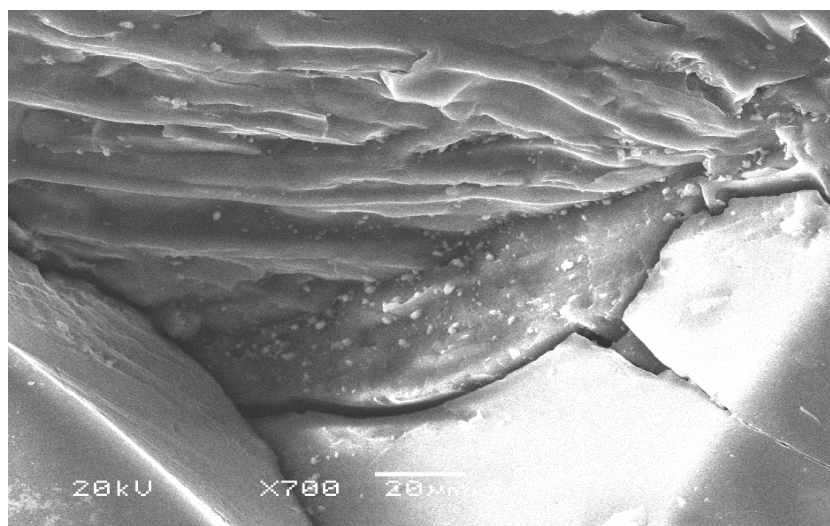


Рисунок 4.2 – СЭМ-изображение отпечатка, полученного после индентирования каменного угля

Модель [98] по аналогии с [100] позволяет не только оценить размеры ядра с измельченными частицами и фронта радиальных трещин (то есть, масштабы разрушения угольного вещества при макро индентировании), но и оценивать такие важные параметры разрушения, как средний (m) и максимальный (R_m) размеры частиц, образовавшихся в ядре, и удельную энергию (Π), затраченную на образование частиц в ядре на единицу объема:

$$R_m = \frac{2(1-\nu^2)}{E\Pi} K_{1c}^2, \quad (4.1)$$

$$m = \frac{(1-\nu^2)}{E\Pi} K_{1c}^2, \quad (4.2)$$

$$\Pi = \frac{HM^2}{2E} \left(1 + \frac{1+3\nu}{2} \left(\frac{2\sigma_f}{HM} \right)^2 \right), \quad (4.3)$$

где E^* (ГПа) – жесткость (модуль упругости) угольного вещества по данным наноиндентирования,

ν – коэффициент Пуассона угольного вещества,

HM (МПа) – макротвердость угольного вещества,

σ_f (МПа) - прочность на растяжение (макро-параметр).

Для каменных углей №№10, 12 и 23 разной стадии метаморфизма Кузнецкого угольного бассейна были рассчитаны величины энергии формирования ядра, средние и максимальные размеры частиц в соответствии с формулами (4.1)-(4.3). Данные для расчета, такие как модуль упругости E^* и твердость HM были взяты по результатам нано и микроиндентирования на этих углях, коэффициент Пуассона приняли равным $\nu = 0,4$, величины σ_f (прочности на растяжение) были взяты из справочных данных, приведенных в книге [210]. Результаты расчета приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Результаты теоретических расчетов энергии образования ядра в зоне контакта и размера частиц разрушенного материала при индентировании углей с величиной прикладываемой нагрузки более 2Н

№ угля	Ro,r, %	П, МДж/м ³	Средний размер частиц в ядре, мкм	Максимальный размер частиц в ядре, мкм
10	0,66	8,534	1,25	2,50
12	0,90	3,381	7,20	14,40
23	1,80	24,100	1,24	2,48

Установлено, что средний размер частиц для каменных углей в ряду метаморфизма увеличивается от 1,25 мкм для угля с произвольным показателем отражения 0,66 %, достигает максимума (7,20 мкм) на стадии жирных углей (произвольный показатель отражения 0,90 %) и снижается до 1,24 мкм для каменных высокометаморфизованных углей (произвольный показатель отражения 1,80 %). Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными по экстремальному изменению твердости, плотности и трещиноватости угольного вещества в ряду метаморфизма [1, 78,80].

Отмечены высокие расчетные значения удельной энергии, затрачиваемой на образование ядра раскрошенных частиц (от 3 до 24 МДж на единицу объема). При этом, средние энергии механического воздействия при традиционных технологиях добычи и измельчения углей составляют до 1 МДж на тонну угля (см., например, [211,212]), что в несколько раз ниже расчетной энергии образования ядра, то есть полного разрушения единицы объема (м³) угольного вещества с образованием частиц, размеры которых не превышают 10 мкм .

Таким образом, по результатам применения разработанной модели показано, что в зоне контакта с индентором угольное вещество подвергается дезинтеграции с образованием в области ядра частиц, размеры которых сопоставимы с размерами тонкодисперсной пыли.

Для характеристики механизма разрушения угольного вещества с образованием тонкодисперсной пыли при механическом нагружении были

рассмотрены случаи повторных воздействий, когда зону контакта, где предварительно было осуществлено разрушение (рисунок 4.3 а), заново нагружают, но с увеличенной нагрузкой. Геометрические характеристики разрушения угольного вещества после начального нагружения (в соответствии с размером ядра a_0 и фронта радиальных трещин c_0) можно выразить в виде соотношения $B_0 = \frac{c_0 - a_0}{a_0}$. При повторном нагружении (с номером $i = 1, 2, \dots$) предполагается, что $B_i = \frac{c_i - a_i}{a_i}$ может изменяться в зависимости от свойств углей и особенностей их разрушения.

Тогда теоретически возможны три варианта развития разрушения угольного вещества (рисунок 4.3 б-г):

1) При повторном нагружении с увеличенной нагрузкой происходит соразмерный новой зоне контакта рост границ ядра, а развитие фронта радиальных трещин происходит медленнее, чем на предыдущем нагружении. Тогда будет соблюдаться соотношение между геометрическими характеристиками разрушения в виде:

$$B_i < B_0. \quad (4.4)$$

В этом случае, учитывая «отставание» роста фронта латеральных трещин от роста ядра разрушения, при повторном нагружении может произойти накопление образованных тонкодисперсных частиц, их частичное уплотнение и искажение границ контакта (образование «подушки») – рисунок 4.3 б. Такой механизм разрушения можно назвать локальным ввиду ограниченности зоны радиальных трещин и искажения границ контакта между поверхностью образца и индентором (рисунок 4.3 б).

2) При повторном нагружении с увеличенной нагрузкой развитие (рост границ) ядра разрушения будет происходить в соответствии с увеличением зоны контакта с индентором, однако при этом происходит непропорционально более быстрый рост фронта радиальных трещин вглубь образца. То есть, будет происходить разрушение как в зоне контакта с индентором, так и в объеме (рисунок 4.3 в). Для такого механизма разрушения

будет соблюдаться следующее соотношение между геометрическими характеристиками фронтов ядра и радиальных трещин:

$$B_i > B_0. \quad (4.5)$$

3) В третьем случае, при повторном нагружении будет происходить пропорциональное развитие (увеличение) ядра разрушения и фронта радиальных трещин. То есть, будет соблюдаться следующее равенство:

$$B_i = B_0. \quad (4.6)$$

Такое разрушение характеризуется одновременным развитием по 1 и 2 вариантам, поэтому его можно охарактеризовать как «переходная зона» (рисунок 4.3 г).

Таким образом, на основании подходов, предложенных в работах [98,100], теоретически обосновано существование трех механизмов разрушения угольного вещества с образованием тонкодисперсной пыли в ядре, отличающихся по соотношению размеров фронтов ядра и радиальных трещин в соответствии с рисунком 4.3 и равенств (4.4)-(4.6).

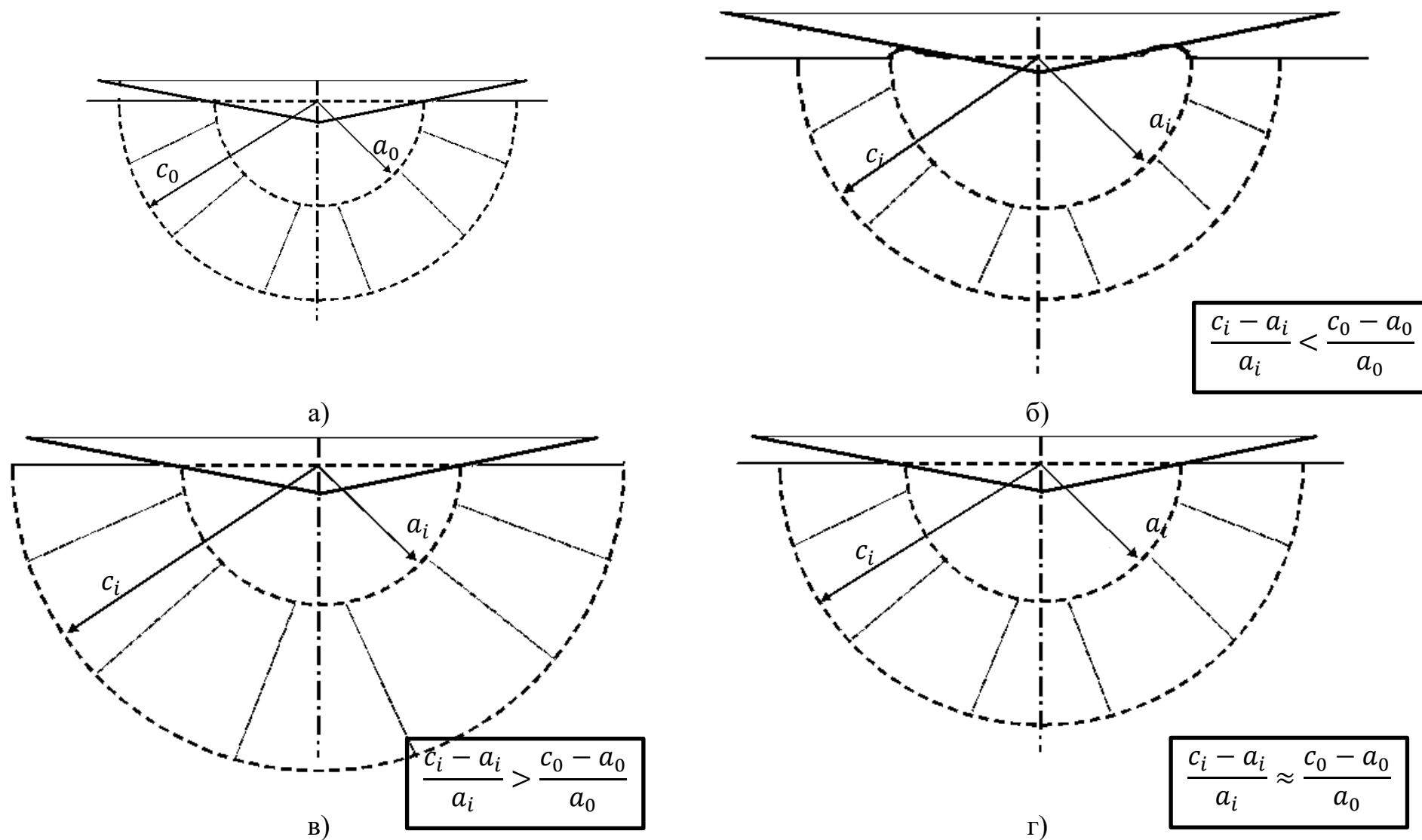


Рисунок 4.3 – Гипотетические варианты развития разрушения угольного вещества при повторном нагружении с увеличенной нагрузкой: а) после исходного нагружения; б-г- после повторного нагружения с увеличенной нагрузкой. c_i, a_i – размеры фронтов разрушения после повторного нагружения

4.2 Экспериментальное исследование разрушения углей при циклическом наноиндентировании с увеличивающейся нагрузкой

Для подтверждения возможности реализации указанных в п. 4.1 механизмов разрушения угольного вещества при повторном нагружении с увеличенной нагрузкой были проведены эксперименты по циклическому наноиндентированию витринитов углей в соответствии с методикой, приведенной в п. 2.2.4.

Результаты оценки средних значений показателя $E10$ и показателя нарушенности $Rw10$ после десяти циклов нагружения данным циклического индентирования приведены в таблице 2 [166].

Отметим, что выбор показателей модуля упругости и нарушенности, взятых после десятого цикла наноиндентирования, обусловлен тем, что на этом цикле преимущественно для всех исследованных углей и антрацитов происходило замедление изменения этих показателей от цикла к циклу (см. рисунок 4.5).

Таблица 4.2 – Средние значения величин модуля упругости витринита углей после десяти циклов наноиндентирования [166]

№	$E10$, ГПа	СКО* $E10$, ГПа	$Rw10$, %	СКО* $Rw10$, %
6	4.67	0.27	36	6
8	5.37	0.21	29	1
9	5.14	0.01	29	2
10	5.29	0.29	29	1
11	5.73	0.08	26	3
12	5.57	0.10	30	4
13	6.2	0.06	26	2
14	5.82	0.21	25	1
15	5.75	0.27	21	1
16	5.6	0.3	22	1
17	6.1	0.23	28	4
18	5.76	0.24	25	3
19	6,97	0,07	20	2
20	6,45	0,17	22	1
21	7,25	0,05	23	1
23	6.56	0.91	27	6
24	6.08	0.23	28	2
25	6.86	0.15	11	3
26	8.78	0.16	9	1
27	11.54	0.01	6	0
28	13.76	0.49	8	4
29	9.64	0.37	9	1

Результаты, приведенные на рисунке 4.4 указывают, что в целом характер изменения показателей $E10$ и $Rw10$ после десятого цикла наноиндентирования в ряду метаморфизма углей схож с закономерностями, полученными для квази-статического индентирования (рис. 3.8-3.10). При этом, как видно из рисунка 4.4 а, проявляется более широкий разброс значений $E10$ в ряду антрацитов и метаантрацита.

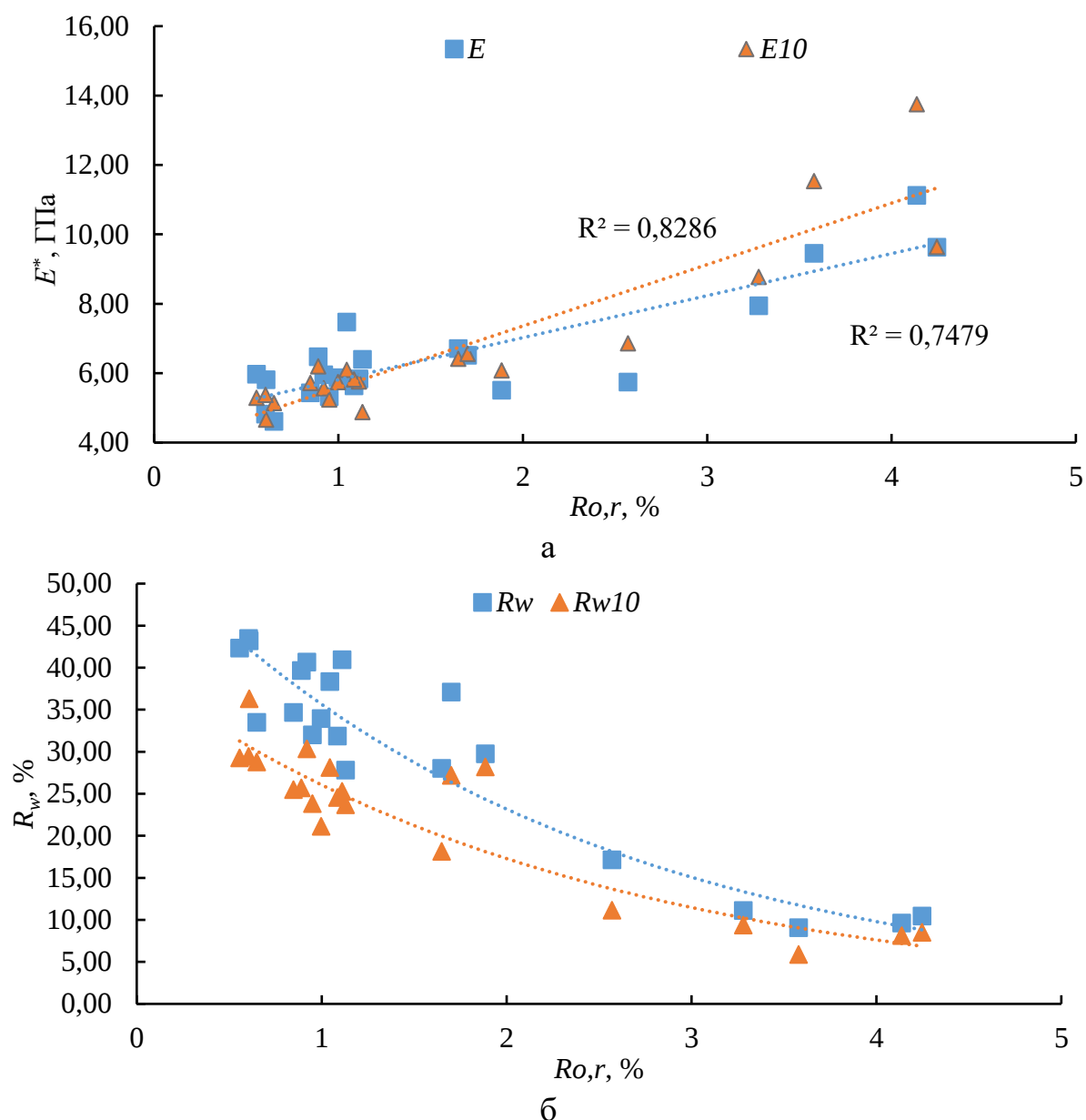


Рисунок 4.4 – Изменение модуля упругости и показателя нарушенности витринита после десятого цикла наноиндентирования углей в ряду метаморфизма [166]

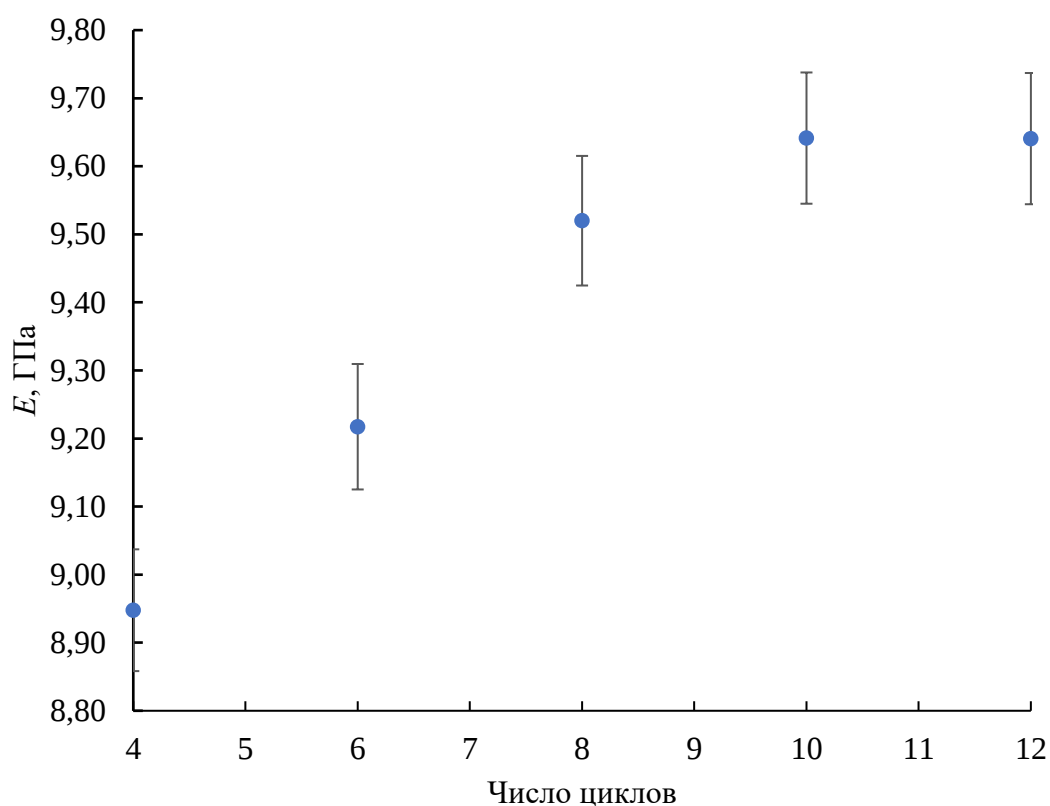
Характеристику разрушения угольного вещества с образованием тонкодисперсной пыли проводили путем анализа изменения величин модуля упругости витринита (как меры его жесткости) с ростом числа циклов [166,175,176]. В результате были выявлены три группы углей, различающихся по характеру изменения модуля упругости от цикла к циклу как показано на рисунке 4.5 [166,176].

Для углей, модуль упругости (жесткость) витринита которых плавно возрастает с увеличением числа циклов, по всей видимости, проявляется

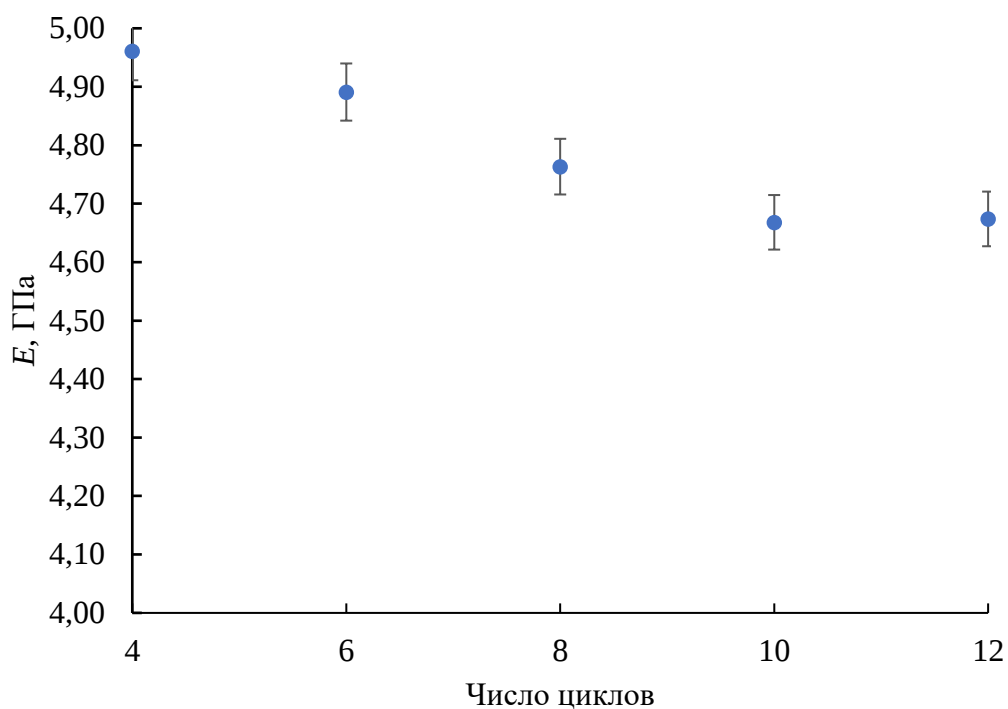
«локальный» характер разрушения. Замедленное развитие фронта радиальных трещин и уплотнение частиц в ядре приводит к нарушению условий контакта между образцом и индентором, выражающемуся в появлении «подушки» из уплотненных тонкодисперсных частиц и кажущемуся повышению жесткости (рисунок 4.5 а), что соответствует механизму разрушения, приведенному на рисунке 4.3 б.

Развитие разрушения по «объемному» механизму подтверждается постепенным снижением жесткости угольного вещества с повышением числа циклов нагружения (рисунок 4.5 б) за счет глубокой дезинтеграции угольного вещества в зоне быстро растущего фронта радиальных трещин.

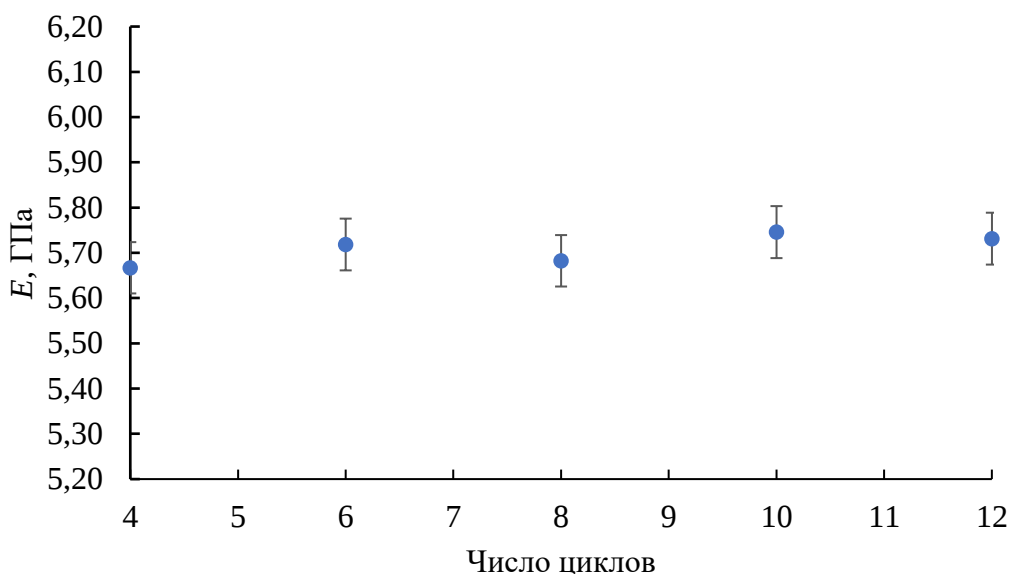
На реализацию механизма разрушения «переходная зона» указывает отсутствие выраженного изменения жесткости угольного вещества при циклическом наноиндентировании с увеличивающейся нагрузкой от цикла к циклу (рисунок 4.5 в).



а)



б)



в)

Рисунок 4.5 – Пример изменения модулей упругости (жесткости) вещества витринита углей при циклическом наноиндентировании с увеличивающейся максимальной нагрузкой: а) «локальное разрушение», б) «разрушение в объеме», в) «переходная зона» [166,176]

Разделение углей по группам по механизму разрушения с образованием тонкодисперсной пыли следующее:

- к группе «локальное разрушение» были отнесены каменные угли №№8, 9, 11, 14, 16, 19, 20, 21, 24 Кузнецкого и Апсатского угольного бассейна

с показателем отражения витринита в диапазоне от 0,60 до 1,89 % и антрациты №№25-28 разных месторождений Российской Федерации [166];

- к группе «разрушение в объеме» были отнесены каменные угли №№6, 10, 12, 13, 15 и 17 Кузнецкого и Печорского бассейнов с показателями отражения в диапазоне от 0,50 до 1,05 % [166];

- к группе «переходная зона» были отнесены каменные угли №18 и 23 Кузнецкого угольного бассейна (произвольный показатель отражения витринита от 1,11 до 1,80 %) и антрацит Горловского бассейна №29 [166].

Таким образом, на основании теоретического моделирования и экспериментальных данных обоснованы три механизма разрушения угольного вещества с образованием тонкодисперсной пыли при циклическом нагружении: «локальный», «в объеме» и «переходная зона». Механизмы разрушения различаются по характеру изменения модуля упругости (жесткости) витринита углей по данным циклического наноиндентирования с увеличивающейся нагрузкой:

- «локальный» механизм разрушения характеризуется плавным увеличением жесткости витринита от цикла к циклу;

- «объемный» механизма разрушения с образованием тонкодисперсной пыли характеризуется постепенным снижением жесткости витринита от цикла к циклу;

- «переходная зона» отличается практически отсутствием изменения жесткости витринита при циклическом наноиндентировании с увеличивающейся нагрузкой.

Показано, что отнесение углей к группам в соответствии с механизмом разрушения с образованием тонкодисперсной пыли не определяется их видом и стадией метаморфизма и не зависит от конкретного месторождения.

Для количественного описания различных механизмов разрушения, описанных в разделе 4.2, был введен новый показатель $E_{compaction}$ [166, 176,213]:

$$E_{compaction} = \frac{E^* - E_{10}}{E^*} * 100\%, \quad (4.7)$$

143

где E^* – модуль упругости угольного вещества, измеренный по данным квазистатического наноиндентирования,

E_{10} – модуль упругости, измеренный после десятого цикла нагружения при циклическом наноиндентировании.

Этот показатель отражает относительное изменение модуля упругости (как меры жесткости) угольного вещества под индентором при циклическом нагружении с увеличивающейся максимальной величиной нагрузки.

Результаты расчета показателя $E_{compaction}$ по соотношению (4.7) представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Численные значения показателя $E_{compaction}$ для витринита углей [166,176]

№	$E_{compaction}, \%$
6	19.74
8	-11.37
9	-11.41
10	11.4
11	-5.32
12	6.61
13	4.29
14	-3.23
15	2.21
16	-2.72
17	18.4
18	1.31
19	-8,22
20	-2,27
21	-3,51
23	-0.6
24	-10.34
25	-19.27
26	-10.52
27	-22.01
28	-23.61
29	-0.12

Показатель $E_{compaction}$ позволил количественно разделить угли по характеру разрушения. Так, для углей, характеризующихся «локальным» механизмом разрушения с образованием тонкодисперсной пыли (№№ 8, 9, 11, 14, 16, 19, 20, 21, 24-28) величина $E_{compaction}$ принимает отрицательные значения. Для углей группы «разрушение в объеме» (№№ 6, 10, 12, 13, 15, 17) $E_{compaction}$ положителен. Для углей «переходной зоны» (№№ 18, 23, 29) $E_{compaction}$ составляет от -0,6 до 1,31 % и по своим абсолютным значениям существенно меньше, чем для углей первой и второй группы (близок к 0).

Данные, приведенные на рисунке 4.6, показывают, что механизм разрушения витринита углей по показателю $E_{compaction}$ не определяется стадией метаморфизма углей.

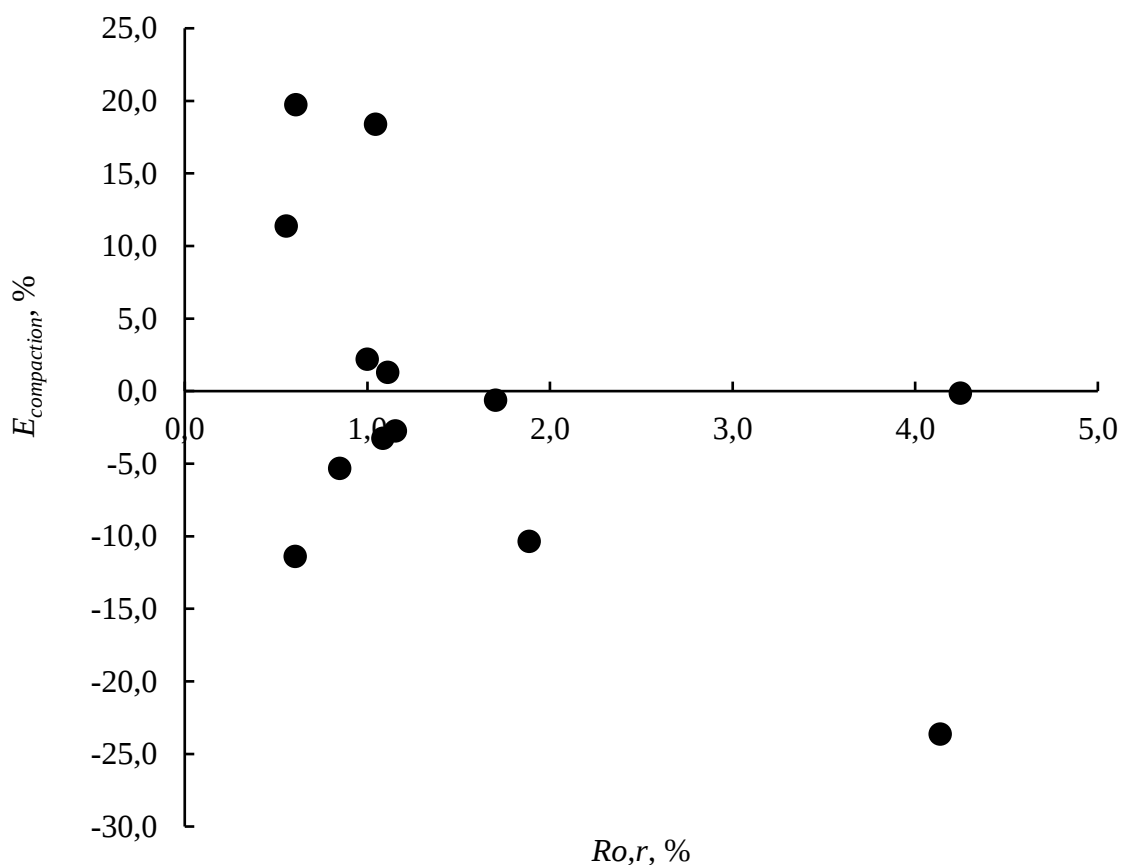


Рисунок 4.6 – Влияние стадии метаморфизма на величину показателя $E_{compaction}$, характеризующего механизм разрушения витринита

4.3 Влияние особенностей надмолекулярной структуры витринита на механизм разрушения угольного вещества с образованием тонкодисперсной пыли

Для определения показателей, характеризующих особенности надмолекулярной структуры витринитов углей были проведены работы по Рамановской спектроскопии. В соответствии с разработанной моделью деконволюции спектров (раздел 2.3) по формулам (2.5)-(2.7) были рассчитаны величины структурного показателя S (соотношения между аморфными и кристаллитными формами соединения углерода в витрините) по данным Рамановской спектроскопии. Экспериментальные данные и результаты деконволюции спектров приведены в Приложении Б.

В таблице 4.4 представлены результаты расчета показателя S , отражающего соотношение аморфных и кристаллитных форм соединения углерода в витрините углей.

Отмечено, что для природного графита величина показателя S составляет 0, то есть, в его структуре отсутствуют соединения, отнесенные в соответствии с таблицей 2.3 и работами [63, 179,180,182] к аморфным соединениям углерода.

Таблица 4.4 – Результаты оценки соотношения аморфных и кристаллитных форм углерода в витрините углей по данным деконволюции Рамановских спектров [166,176]

№ угля	S, отн.ед.
6	1.933
8	0.627
9	0.733
10	1.484
11	0.556
14	0.778
15	1.085
16	0.916
17	1.831
18	1.105
22	1.221
23	1.019
24	0.401
25	0.483
26	0.571
27	0.505
28	0.106
29	1.077
30	0.000

На рисунке 4.7 представлено сопоставление показателя S и стадии метаморфизма углей и графита [176].

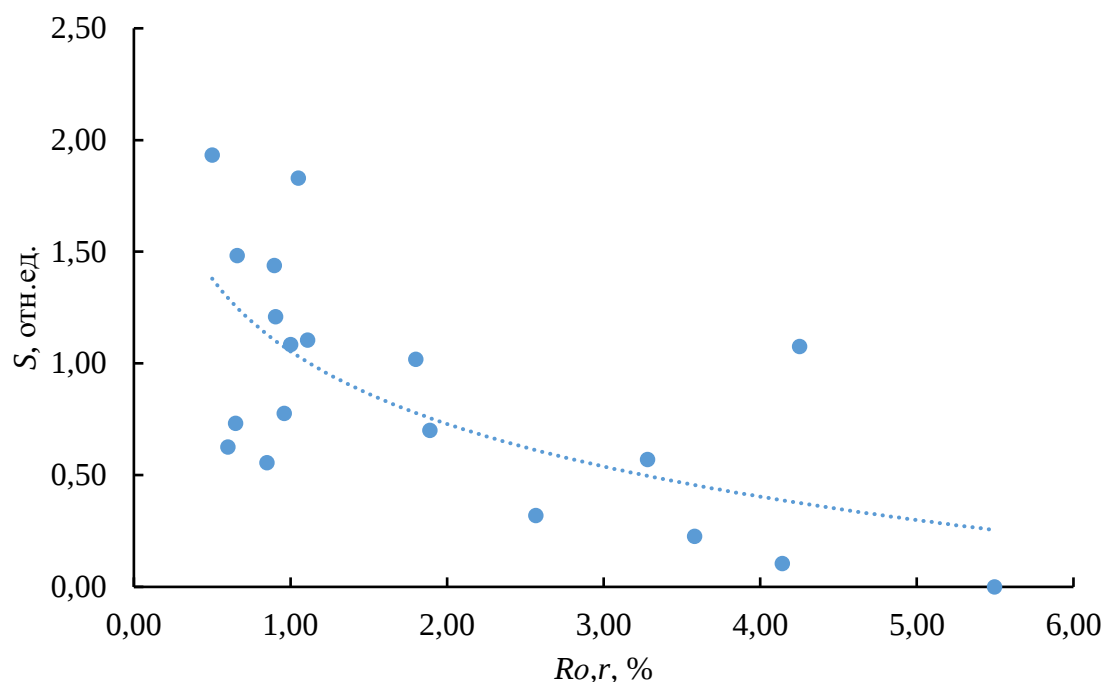


Рисунок 4.7 – Изменение соотношения аморфных и кристаллитных форм углерода в витрините углей в ряду метаморфизма [176]

В целом, отмечено снижение показателя S в ряду метаморфизма, однако для углей и антрацитов с близкими показателями отражения витринита наблюдается большой разброс значений, особенно в области произвольного показателя отражения равного 1,0% и для антрацитов Горловского бассейна. Это может указывать на различия в надмолекулярной структуре витринита углей в рамках одной стадии метаморфизма.

Результаты сопоставления структурного показателя S и $E_{compaction}$ приведены на рисунке 4.8. Показано, что показатель, количественно отражающий механизм разрушения углей с образованием тонкодисперсной пыли, прямо пропорционально связан с соотношением между аморфными и кристаллитными формами соединения углерода [166,176].

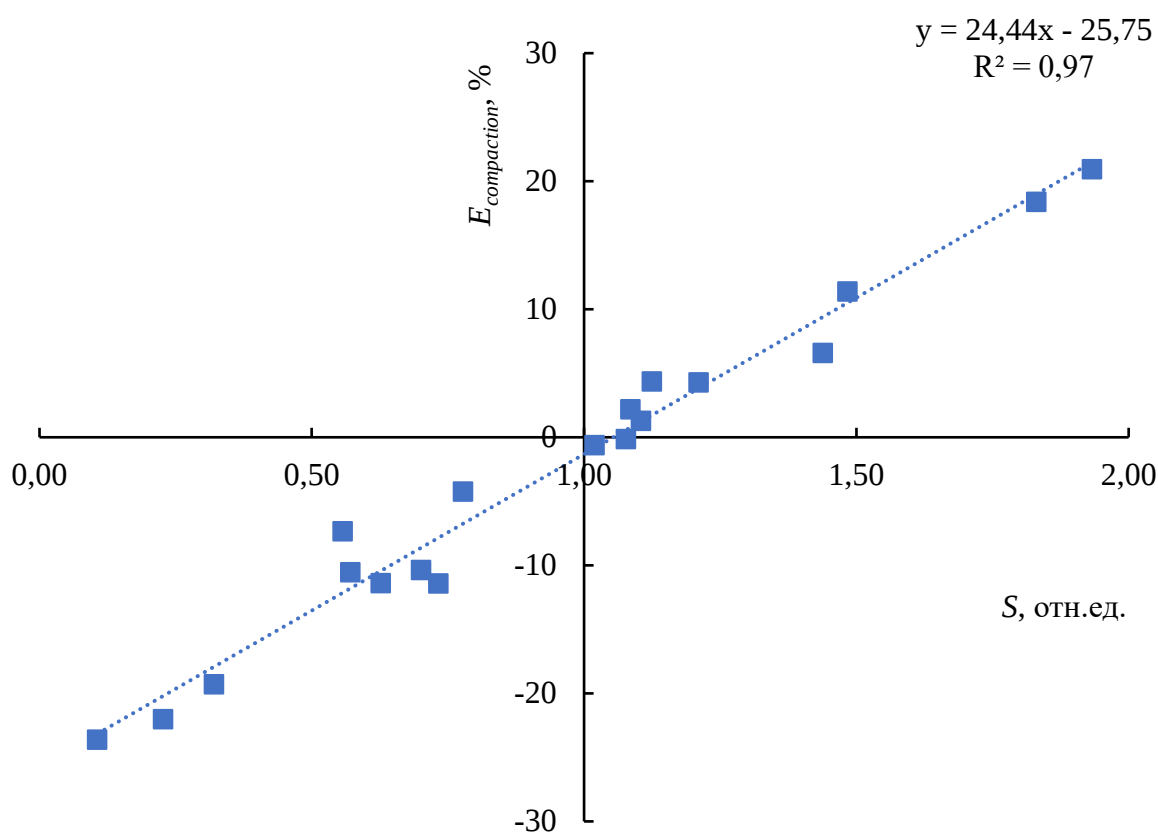


Рисунок 4.8 – Взаимосвязь между показателем, количественно отражающим механизм разрушения витринита углей с образованием тонкодисперсной пыли и соотношением аморфных и кристаллитных форм соединений углерода в витрините углей [166,176]

Таким образом показано, что механизм разрушения углей при циклическом наноиндентировании определяется особенностями надмолекулярной структуры витринита. При преобладании кристаллитных форм соединений углерода в витрините механизм разрушения является «локальным», то есть, с образованием «подушки» из пыли; при преобладании аморфных – «объемным», то есть, с преимущественным образованием радиальных трещин; при $S \approx 1$ (равное соотношение между аморфными и кристаллитными формами соединения углерода) механизм разрушения углей с образованием тонкодисперсной пыли представляет собой «переходную зону», то есть процессы «локального» и «объемного» разрушения протекают с близкой интенсивностью.

4.4 Критериальные показатели пылеобразования при разрушении углей

По аналогии с работами J.A. Organiscak и S.J. Page [8], для количественной характеристики склонности углей к образованию тонкодисперсной пыли был введен параметр $P1_{200}$ (%), отражающий содержание тонкодисперсной пыли с размерами частиц менее 10 мкм (PM10) в пылевой фракции, образующейся при разрушении углей [213,214].

Данные о содержании пыли в углях, ее гранулометрическом составе в части содержания тонкодисперсной пыли и содержании пылевой фракции с размерами частиц менее 200 мкм получены совместно с В.А. Красиловой [166, 183, 206,215]. Результаты расчета показателя $P1_{200}$ приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Результаты расчета долевого содержания тонкодисперсной пыли в пылевой фракции угля ($P1_{200}$, %) [206]

№ угля	$P1_{200}$, %
6	4,3
8	4,1
10	3,0
11	4,6
12	2,2
13	2,6
14	3,6
15	2,1
17	3,0
18	1,7
19	2,5
20	2,1
21	2,4
23	2,2
24	2,9
28	8,6
29	2,8

Сопоставление показателя $P1_{200}$ со стадией метаморфизма и петрографическим составом углей приведено на рисунке 4.9. Отмечено отсутствие явных взаимосвязей между содержанием тонкодисперсной пыли в

пылевой фракции углей и их стадией метаморфизма и петрографическим составом.

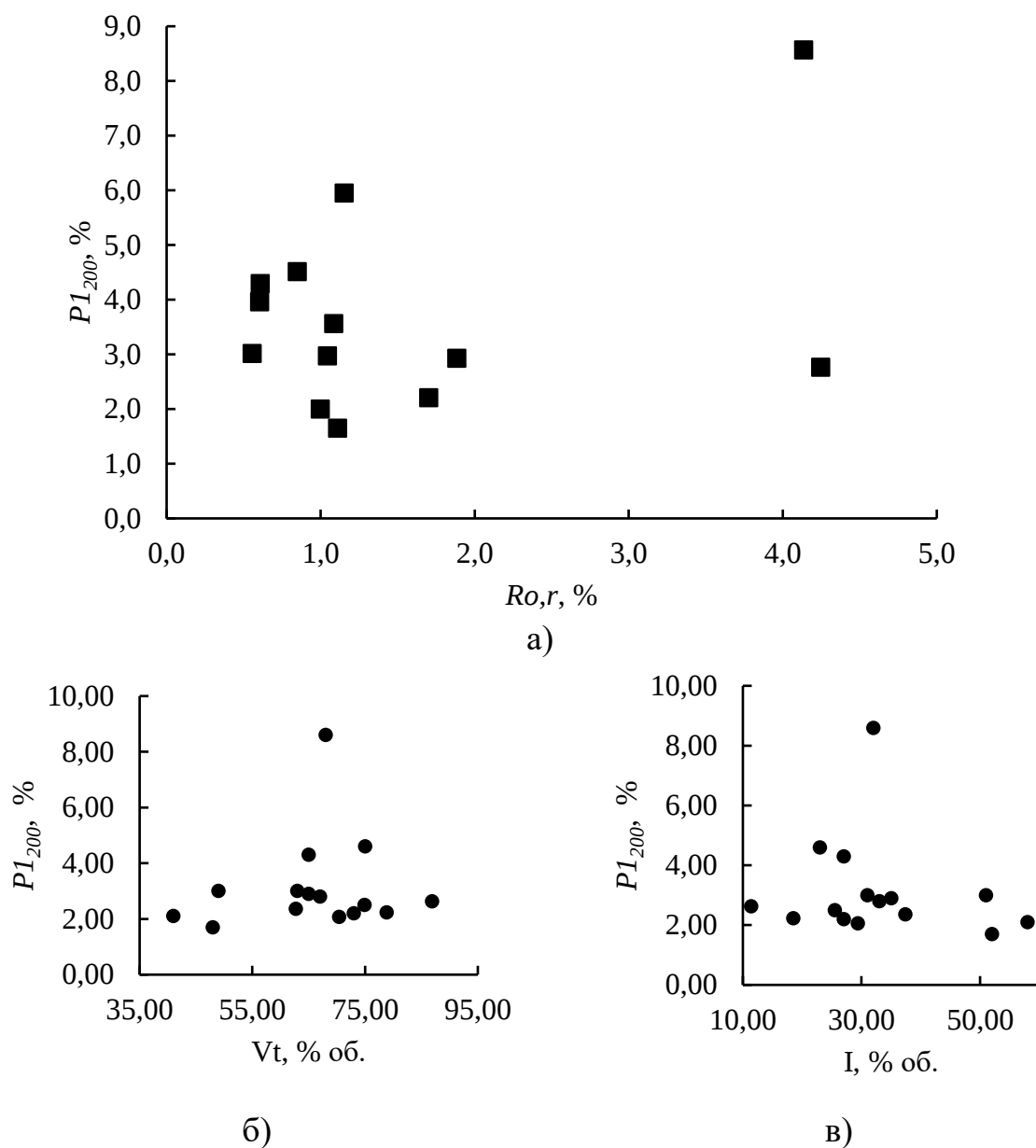


Рисунок 4.9 – Сопоставление стадии метаморфизма углей (а), петрографического состава (б, в) и показателя $P1_{200}$

Таким образом можно полагать, что указанный параметр $P1_{200}$, как было ранее предложено J.A. Organiscak и S.J. Page [8], определяется, скорее всего, особенностями структуры угольного вещества.

Сопоставление показателя $P1_{200}$ и показателя $E_{compaction}$, отражающего механизм разрушения угольного вещества с образованием тонкодисперсной

пыли, приведено на рисунке 4.10. Отмечено, что зависимость между указанными показателями не является однозначной, а описывается кусочно-линейной аппроксимацией, распадаясь на две ветви.

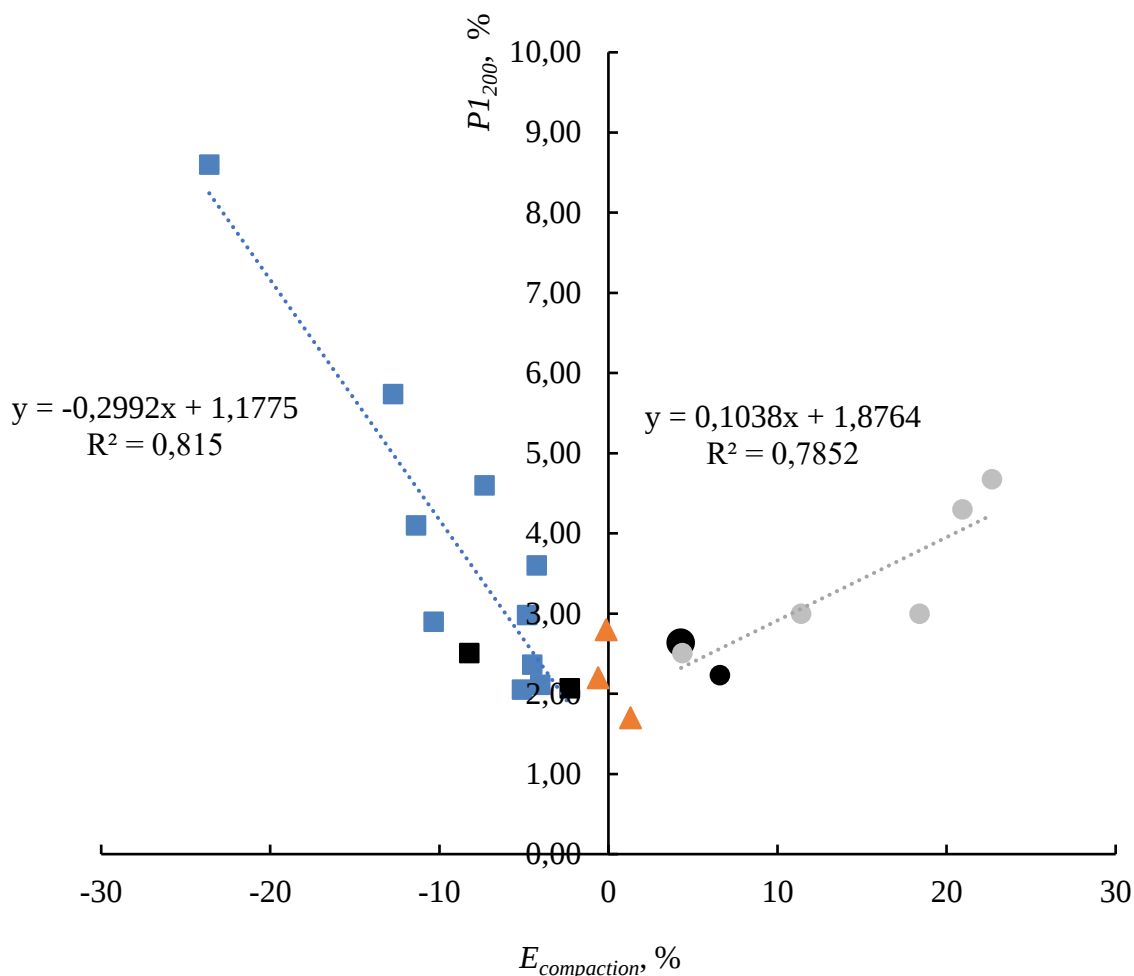


Рисунок 4.10 –Зависимости между содержанием тонкодисперсной пыли в пылевой фракции ($P1_{200}$) и показателем, характеризующим разрушение углей $E_{compaction}$.

Правая ветвь представлена углями, характеризующимися «объемным» разрушением при циклическом наноиндентировании, левая – углями с «локальным» характером разрушения. Угли из «переходной» группы расположены около «нулевой» точки и характеризуются минимальными значениями показателя $P1_{200}$. Для обеих ветвей выявлен рост показателя $P1_{200}$ с увеличением $E_{compaction}$ по его абсолютным значениям. Однако «скорость» роста различается. Так, для углей на правой ветви («объемный» характер разрушения) диапазон изменения показателя $E_{compaction}$ составляет от ~ 0 до 20

%, а диапазон увеличения $P1_{200}$ варьируется между 2.3 – 4.6 %. А для углей левой ветви («локальный» характер разрушения) $E_{compaction}$ изменяется от ~ 0 до $\sim -24\%$ (что близко с диапазоном правой ветви), $P1_{200}$ растет от ~ 2.3 до 8.6%, что практически в два раза больше.

На рисунке 4.10 черным цветом выделены угли №№12, 13, 20, 21, прошедшие измельчение до крупности менее 3 мм на щековой и валковой мельницах. Остальные значения $P1_{200}$ были получены для класса крупности 0-3 мм, выделенного из рядовых углей при их ситовом анализе по ГОСТ 2093. Для проб углей №№12, 13, 20, 21 не отмечено искажения зависимости между $E_{compaction}$ и показателем $P1_{200}$. Это косвенно указывает на то, что показатель $P1_{200}$ определяется не способом механического воздействия на угли, а механизмом их разрушения.

На рисунке 4.11 представлены взаимосвязи между $P1_{200}$ и соотношением между аморфными и кристаллитными формами соединения углерода S .

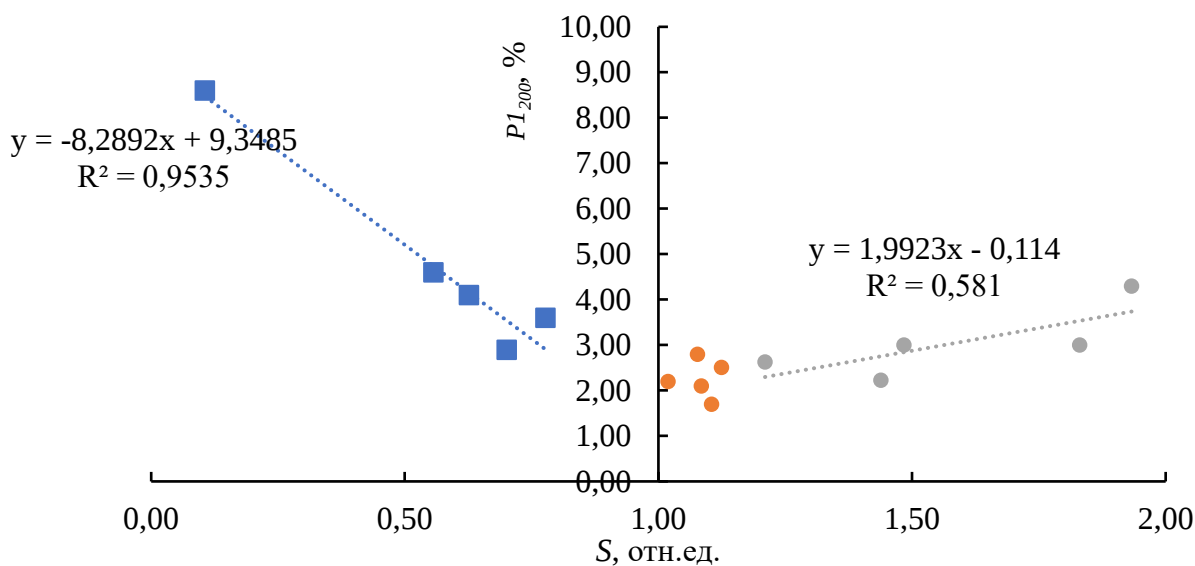


Рисунок 4.11 – Зависимость показателя, характеризующего содержание тонкодисперсной пыли в пылевой фракции углей от соотношения аморфных и кристаллитных форм углерода в витрините S (серые точки соответствуют «объемному разрушению», синии – «локальному», а оранжевые – «переходной зоне»)

Применение показателя S позволяет уточнить полученные эмпирические зависимости между склонностью углей к разрушению с образованием пыли (устанавливаемой по показателю $P1_{200}$) и отнесение углей

к группам по характеру разрушения с образованием тонкодисперсной пыли при циклическом наноиндентировании с увеличивающейся нагрузкой (по $E_{compaction}$) для углей «переходной зоны».

Таким образом, критериальными показателями для оценки и прогноза пылеобразования углей являются структурный показатель S , характеризующий соотношение между аморфными и кристаллитными формами соединений углерода в витрините, и показатель $E_{compaction}$, отражающий механизм разрушения угля с образованием тонкодисперсной пыли. Отмечено, что эти показатели связаны между собой зависимостью, приведенной на рисунке 4.8. Использование структурного показателя S дает возможность более четко ранжировать угли «переходной зоны».

Для прогноза пылеобразования углей при различных видах механических воздействий следует оценивать механизм разрушения вещества витринита с образованием тонкодисперсной пыли (по показателю $E_{compaction}$) и особенности его надмолекулярной структуры в части соотношения аморфных и кристаллитных форм соединений углерода (по структурному показателю S). Количественное определение пылеобразования при разрушении углей основывается на прогнозных оценках показателя $P1_{200}$ в соответствии с кусочно-линейными аппроксимациями, представленными на рис. 4.9 или 4.11, и информацией о содержании пылевой фракции в рядовых углях или в угольной продукции, полученной при механической переработке рядовых углей.

4.5 Применение критериальных показателей для прогноза пылеобразования при добыче и переработке углей

Для практического использования полученных результатов было разработано «Руководство по определению способности углей к разрушению с образованием тонкодисперсной пыли» (далее – Руководство) (Приложение Г). Руководство распространяется на угли каменные и антрациты (далее – угли) и регламентирует определение на стадии разведки и эксплуатации

месторождений способности углей к разрушению с образованием тонкодисперсной пыли по результатам испытаний пластовых проб углей и проб рядовых углей (или продукции на его основе), добытых от пласта, методами инструментального квази-стационарного и циклического наноиндентирования с увеличивающейся нагрузкой, спектроскопии комбинационного рассеяния (Рамановская спектроскопия), петрографического и рефлектометрического анализа.

Способность углей к разрушению с образованием тонкодисперсной пыли в соответствии с Руководством определяют на основании: измерений на аншлиф брикетах петрографического состава углей по ГОСТ Р 55662 и произвольного показателя отражения витринита по ГОСТ Р 55659; расчета показателя $E_{compaction}$, полученного по результатам измерения модуля упругости на аншлиф брикетах угля, при квази-статическом и циклическом наноиндентировании с увеличивающейся нагрузкой (диапазон 100 – 12000 мкН); деконволюции спектров Рамановской спектроскопии, полученных на аншлиф брикетах углей, и расчета структурного показателя S ; определения по приведенным номограммам прогностического показателя $P1_{200}$, отражающего массовую долю тонкодисперсной пыли в пылевой фракции углей, образующейся при их разрушении в процессах добычи и переработки.

В руководстве сформулированы основные требования к оборудованию и методам проведения оценки показателей $E_{compaction}$ и S и критерии определения правильности их нахождения.

При соблюдении условий оценки указанных показателей для прогноза пылеобразования углей определяют показатель $P1_{200}$ (%), отражающий доленое содержание тонкодисперсной пыли (частиц с размерами менее 10 мкм) в пылевой фракции угля (частиц с размерами менее 200 мкм), которая образуется при разрушении углей в процессах добычи и переработки. Характеристический показатель $P1_{200}$ определяется на основании эмпирических зависимостей от значения показателя $E_{compaction}$:

$P1_{200} = -0,30 \cdot E_{compaction} + 1,18$, если величина показателя $E_{compaction}$ составляет значение ниже, чем -1,50 %, (4.9)

$P1_{200} = 2,50$ в случае, если величина показателя $E_{compaction}$ находится в интервале значений $-1,50\% \leq E_{compaction} \leq 1,50\%$ (4.10)

$P1_{200} = 0,10 \cdot E_{compaction} + 1,90$, если величина показателя $E_{compaction}$ превышает 1,50 %. (4.11)

По известным данным о содержании пылевой фракции (частиц с размерами менее 200 мкм) в добытом от пласта угле или продукции на его основе ($P200$, %), которые получают в результате рассева угля по ГОСТ 2093, проводят оценку количественного содержания в нем тонкодисперсной пыли ($PM10$, %):

$$PM10 = P1_{200} * \frac{P200}{100}. \quad (4.12)$$

В качестве примера прогнозного расчета пыления углей рассмотрим случай, если по результатам проведенных оценочных работ для исследованной пластовой пробы угля величина $E_{compaction} = 2,42$ %. Следовательно, для рядового угля пласта (или продукта его рассортировки и обогащения) прогнозное значение долевого содержания тонкодисперсной пыли в пылевой фракции будет определяться по соотношению (4.11):

$$P1_{200} = 0,10 * 2,42 + 1,90 = 2,14\%.$$

В случае, если при добыче и переработке рядового угля содержание в нем пылевой фракции по данным ситового анализа по ГОСТ 2093, будет составлять 15% ($P200 = 15\%$), то содержание тонкодисперсной пыли в угле по результатам предварительных оценок будет составлять (в соответствии с расчетами по уравнению (4.12))

$$PM10 = 2,14 * \frac{15}{100} = 0,32 \%,$$

то есть, в 1 тонне угля содержится 3,2 кг частиц с размерами менее 10 мкм, способных переходить во взвешенное состояние при добыче, переработке, транспортировке и хранении углей.

Разработанное Руководство планируется к использованию Группой предприятий АО «Стройсервис» для возможности ранжирования углей по пылевому фактору и применения дифференцированного подхода на всех стадиях производства для минимизации пылеобразования и его негативного влияния, в том числе воздействие угольной пыли на окружающую среду.

Предложенные критериальные показатели для прогноза пылеобразования углей были использованы ФГБУ «Всероссийский ордена «Знак Почета» научно-исследовательский институт противопожарной обороны» (ФГБУ ВНИИПО МЧС России) в ходе выполнения плановой НИР «Разработка метода термогравиметрического анализа для определения степени участия смесей угольной и сланцевой пыли во взрыве и определения возможности повторных взрывов в ходе ликвидации ЧС» (утверждённого приказом МЧС России от 29 января 2021 № 37) для оценки пылеобразования углей при их разрушении и прогноза дисперсного состава и концентрации витающей пыли.

Оценка критериальных показателей, характеризующих пылеобразование углей (S и $E_{compaction}$, пропорционально связанные между собой), позволяет разделить угли по склонности к пылеобразованию на следующие группы, как показано на рисунке 4.12 [216]:

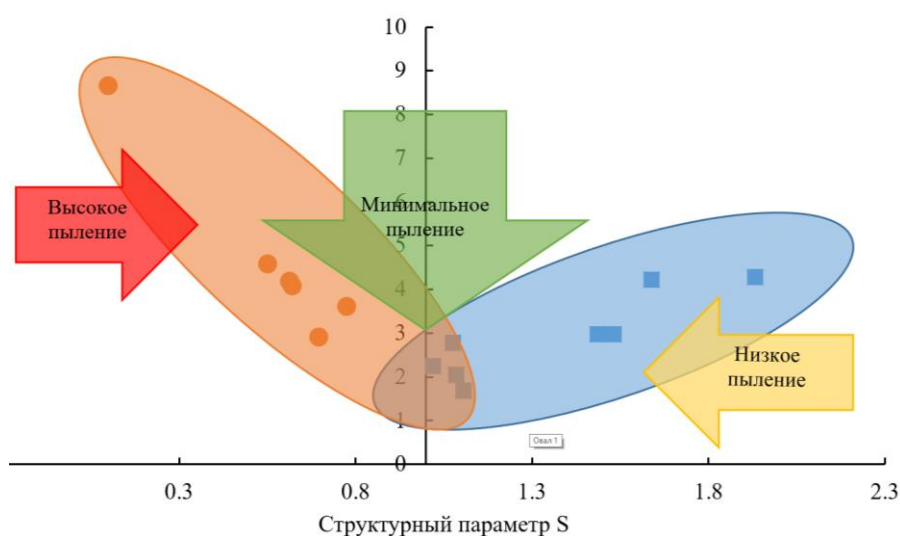


Рисунок 4.12 – Графическое отображение разделения углей по группам в соответствии со склонностью к разрушению с образованием тонкодисперсной пыли [216]

Также, как показано в работе [206] совместно с Красиловой В.А., результаты прогноза образования тонкодисперсной пыли по показателю $P1_{200}$ могут быть использованы для предварительной оценки коэффициента дисперсности K_2 при расчете выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух при перевалке сыпучих материалов [217].

Выводы к главе 4

Разработана математическая модель, позволяющая описать механизм разрушения угольного вещества в зоне контакта с индентором. Показано, что в зоне контакта с индентором угольное вещество подвергается разрушению с образованием частиц, размеры которых сопоставимы с размерами частиц тонкодисперсной угольной пыли.

Разработанная модель и экспериментальные исследования позволили обосновать три механизма разрушения угольного вещества с образованием тонкодисперсной пыли: «локальный», «объемный» и «переходная зона». Механизмы разрушения различаются по характеру изменения модуля упругости витринита углей по данным циклического наноиндентирования с увеличивающейся нагрузкой.

Для количественной оценки механизма разрушения угольного вещества с образованием тонкодисперсной пыли введен новый показатель $E_{compaction}$, отражающий относительное изменение модуля упругости вещества витринита при циклическом наноиндентировании с увеличивающейся нагрузкой. Установлено, что механизм разрушения угольного вещества не определяется стадией метаморфизма каменных углей и антрацита.

Установлено, что механизм разрушения углей с образованием тонкодисперсной пыли (по показателю $E_{compaction}$) определяется соотношением аморфных и кристаллитных форм соединений углерода в веществе витринита (по структурному показателю S).

Предложен новый показатель $P1_{200}$, % (долевое содержание тонкодисперсной пыли в пылевой фракции угля), отражающий склонность

углей к образованию тонкодисперсной пыли при разрушении. Получены эмпирические кусочно-линейные аппроксимации, связывающие показатель $P1_{200}$ с механизмом разрушения углей с образованием тонкодисперсной пыли ($E_{compaction}$, %) и соотношением между аморфными и кристаллитными формами соединений углерода в органическом веществе витринита углей (показателем S).

Обоснованы критериальные показатели, позволяющие ранжировать угли по способности к образованию тонкодисперсной пыли при разрушении, и прогнозировать пылеобразование углей в процессах, сопровождающих их добычу и переработку: структурный показатель S (отн.ед.) - соотношение между аморфными и кристаллитными соединениями углерода в витрините углей и показатель, количественно характеризующий механизм разрушения угля с образованием тонкодисперсной пыли $E_{compaction}$ (%).

Показано, что прогноз пылеобразования углей можно проводить на стадии разведки и эксплуатации угольных месторождений по результатам испытаний пластовых проб или представительных проб рядовых углей (рассортированных, обогащенных), добытых от пласта.

Глава 5 Теоретическое и экспериментальное обоснование критериальных показателей, характеризующих склонность углей к окислению и самовозгоранию

Как было показано в Главе 1, для оценки склонности углей к окислению и самовозгоранию было предложено использование комплекса показателей, характеризующих химическую и сорбционную активность углей при низко- и высокотемпературном окислении, интенсивность экзотермических процессов при окислении углей при 40 °С и содержание разных форм железа в составе минеральной части углей [41, 140,141, 156,218–220]. Эти подходы показали свою эффективность при ранжировании углей по склонности к окислению и самовозгоранию. Для характеристики химической активности углей в [139,141] был введен показатель $\frac{dK_L}{dt}$ активности углей по озону, рассчитанный по кинетической модели, учитывающей наличие на поверхности углей центров с одинаковой активностью. В главе 1 (п. 1.3) было показано, что $\frac{dK_L}{dt}$ является интегральной характеристикой, не отражающей влияние неоднородности структуры и состава угольного вещества на особенности процессов низкотемпературного окисления [152]. В связи с этим в настоящей работе предложена кинетическая модель, в основе которой лежит представление о наличии на поверхности углей центров, различающихся по скорости деактивации при взаимодействии с озоном.

5.1 Разработка кинетической модели взаимодействия углей с озоном

На рисунке 5.1 представлены экспериментально полученные зависимости концентрации озона (C , мкг/м³) на выходе из тонкого слоя угля от времени обработки (t , мин) для трех углей разных видов (бурый уголь №3, каменный уголь №9 и антрацит №27). Хорошо видно, что кривые, полученные на буром и каменном углях и антраците качественно не различаются. Это дает основание полагать, что взаимодействие углей с озоном протекает по схожему механизму.

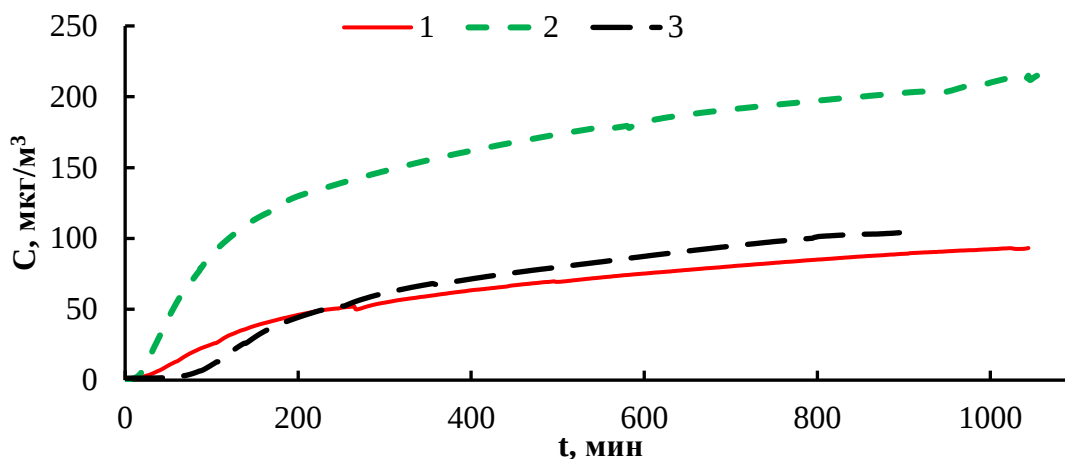


Рисунок 5.1 – Изменение концентрации озона на выходе из угля во времени:
1- бурый уголь №3, 2 – каменный уголь №9, 3 – антрацит №27 [152]

Ранее было показано [139,141], что применение кинетической модели взаимодействия углей с озоном, основанной на предположении о наличии одного типа активных центров, участвующих в разложении озона, позволило ранжировать угли по склонности к окислению и самовозгоранию на основании кусочно-линейной зависимости скорости потери интегральной активности углей $\frac{dK_L}{dT}$ и характеристического показателя δm (%), отражающего максимальное значение разницы между изменением массы угля в окислительной и инертной среде в температурном интервале, предшествующему интенсивной деструкции углей (рисунок 5.2).

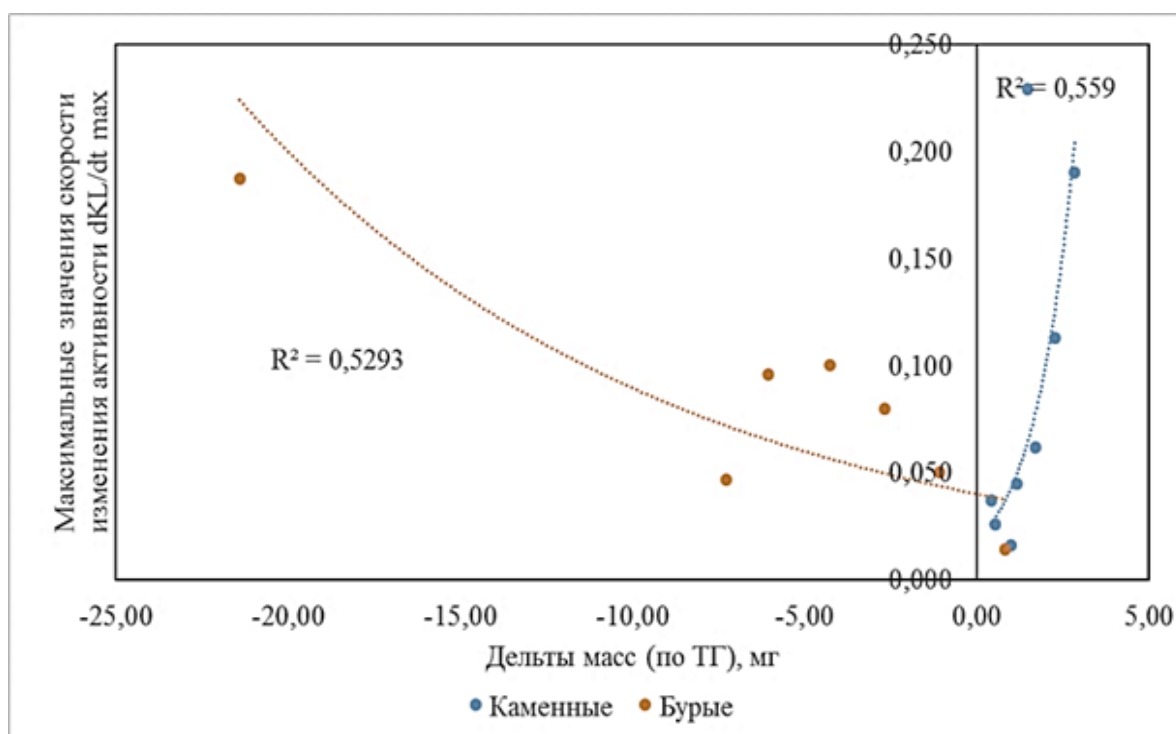


Рисунок 5.2 – Взаимосвязь между активностью углей по озону dK_L/dt от показателя δm (%), отражающего максимальное значение разницы между изменением массы угля в окислительной и инертной среде в температурном интервале, предшествующему интенсивной деструкции углей [141]

Однако, сопоставление экспериментальных данных и результатов расчета по модели [163] показало [152], что применение кинетической модели оценки активности углей по озону на основе одного типа центров [163] не позволяет в полной мере аппроксимировать экспериментальные данные ввиду наличия на кривых как минимум двух участков с разным углом наклона к горизонтали [152] (см. рисунки 1.4 и 5.1). Следовательно, возможно предположить, что отклонение модельного решения (1.1) от экспериментальных данных объясняется либо неизвестной зависимостью скорости деактивации центров от времени ($a = a(t)$), либо на поверхности угля присутствуют активные центры разных типов. Исходя из данных, приведенных на рисунке 5.1, можно предположить, что для углей существуют как минимум два типа активных центров на поверхности, различающиеся по скорости деактивации при взаимодействии с озоном [152]. Следовательно, уравнение квази-гомогенной реакции взаимодействия озона с углем можно записать в виде [152]:

$$u \frac{\partial c}{\partial z} = -[k_1(z,t) + k_2(z,t)]c(z,t), \quad (5.1)$$

где $k_1(z,t)$ и $k_2(z,t)$ - это константы квази-гомогенной реакции разложения озона на активных центрах первого и второго типа, соответственно;

z – продольная координата, изменяющаяся по высоте слоя угля $0 \leq z \leq L$;

L – высота слоя угля.

Исходя из предположения, что активные центры первого и второго типа деактивируются пропорционально с разложением озона [152], для каждой константы $k_1(z,t)$ и $k_2(z,t)$ запишем уравнение вида (5)

$$\frac{\partial k_i(z,t)}{\partial t} = -a_i k_i(z,t)c(z,t), \quad i=1,2, \quad (5.2)$$

где a_i - скорости деактивации активных центров первого и второго типа.

Начальные и граничные условия для задачи (5.1)-(5.2) представим в виде равенств (5.3)

$$c(0,t) = c_0, c(z,0) = 0, k_i(z,0) = k_{i0}, \quad i=1,2, \quad (5.3)$$

где c_0 - концентрация озона на входе в слой угля;

k_{i0} - начальные значения констант квази-гомогенной реакции, характеризующие начальную активность центров первого и второго типа.

Отметим, что $k_1(z,t)$ и $k_2(z,t)$ также зависят от условий эксперимента, например, от пористости образца ε .

Применение разработанной модели заключается в решении задачи (5.1)-(5.2) с начальными и граничными условиями (5.3) так, чтобы модельное (теоретическое) решение приближало экспериментально полученные зависимости концентрации озона от времени на выходе из угля [152].

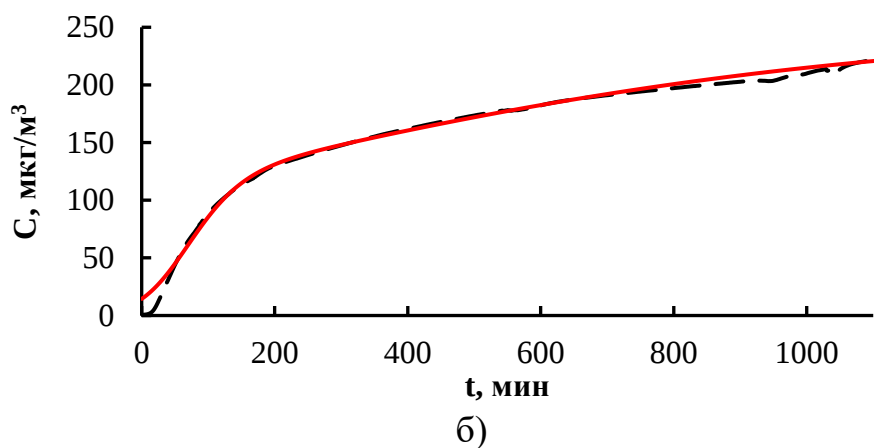
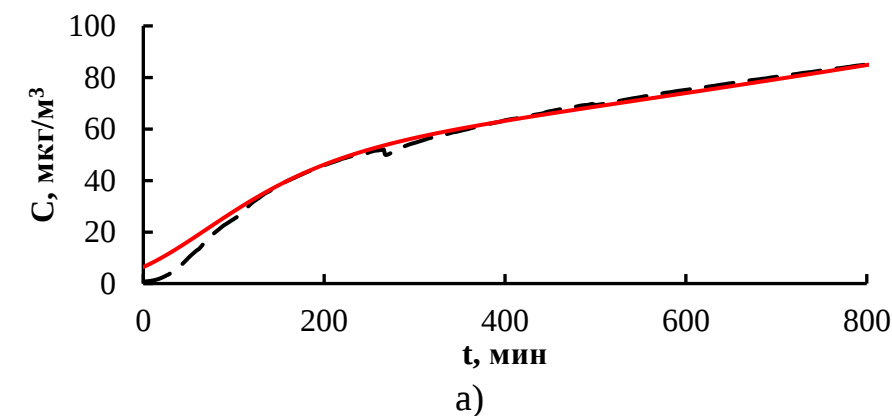
Необходимо отметить, что предложенная модель не позволяет оценить механизм взаимодействия активных центров с озоном при их деактивации (то есть, разделять процессы хемосорбции, окислительной деструкции, каталитического разложения и т.д.).

Дополнительно, была введена интегральная характеристика активности угля по озону в соответствии с равенством (5.4) [152]:

$$K_L(t) = \frac{1}{u} \int_0^L (k_1(z',t) + k_2(z',t)) dz' \quad (5.4)$$

Из равенства (5.4) несложно получить показатель $K_{L0} = K_L(0)$ [152], характеризующий начальную интегральную активность угля по озону.

На рисунке 5.3 представлены результаты использования модели для приближения экспериментальных зависимостей концентрации озона на выходе из слоя угля от времени. Для этого использовали программное обеспечение Maple. Подбор параметров $k_1(z,t)$ и $k_2(z,t)$ регулируется условиями проведения эксперимента, экспериментальными данными и модельными уравнениями (5.1)-(5.3) [152]. Установлено, что отклонение модельных решений от экспериментальных данных не превышает 5% для всего диапазона кривых концентрации озона на выходе из слоя угля от времени [152].



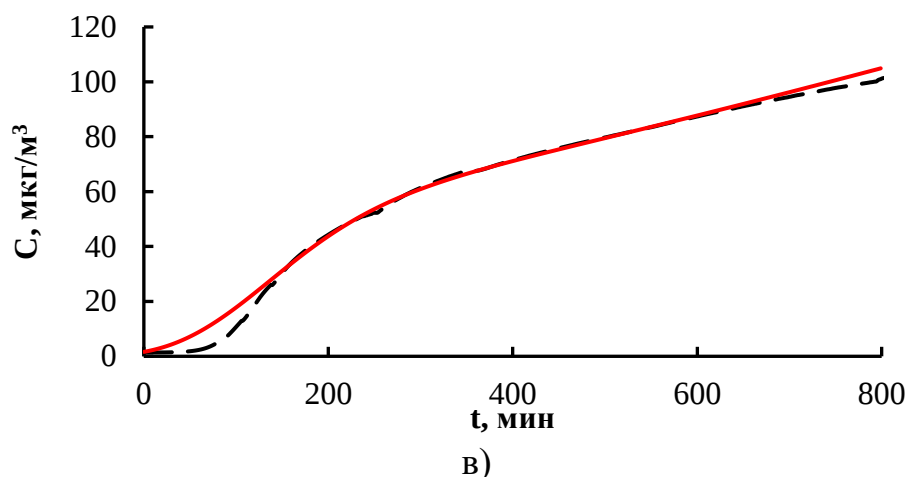


Рисунок 5.3 – Обработка экспериментальных данных с использованием кинетической модели (5.1)-(5.3) : а) бурый уголь №3, б) каменный уголь №9, в) антрацит №27. Черными прерывистыми линиями отмечены экспериментальные данные, красными сплошными – модельное решение [152]

Из рисунка 5.3 видно, что экспериментальные данные, полученные при обработке углей озоном, могут быть удовлетворительно приближены с использованием модельных решений.

На рисунке 5.4 приведено изменение интегральной активности углей по озону от времени, рассчитанные в соответствии с равенством (5.4) [152].

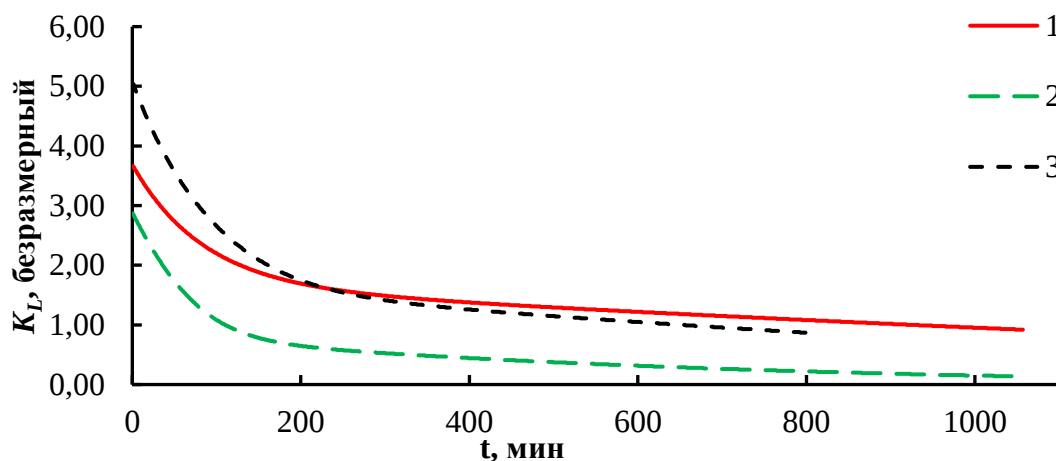
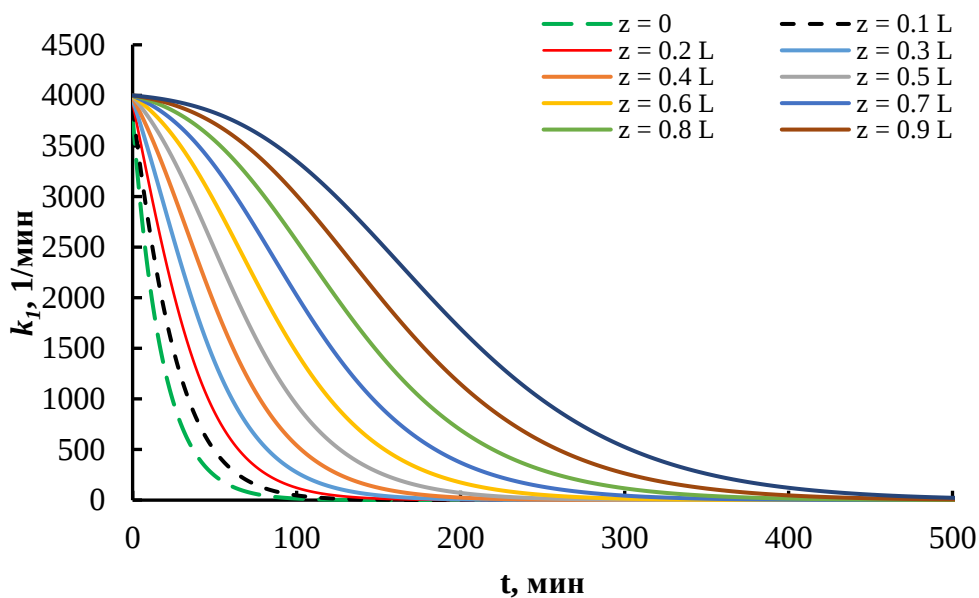


Рисунок 5.4 – Изменение интегральной активности углей разных видов при взаимодействии с озоном: 1 – бурый уголь №3, 2 – каменный уголь №9, 3 – антрацит №27 [152]

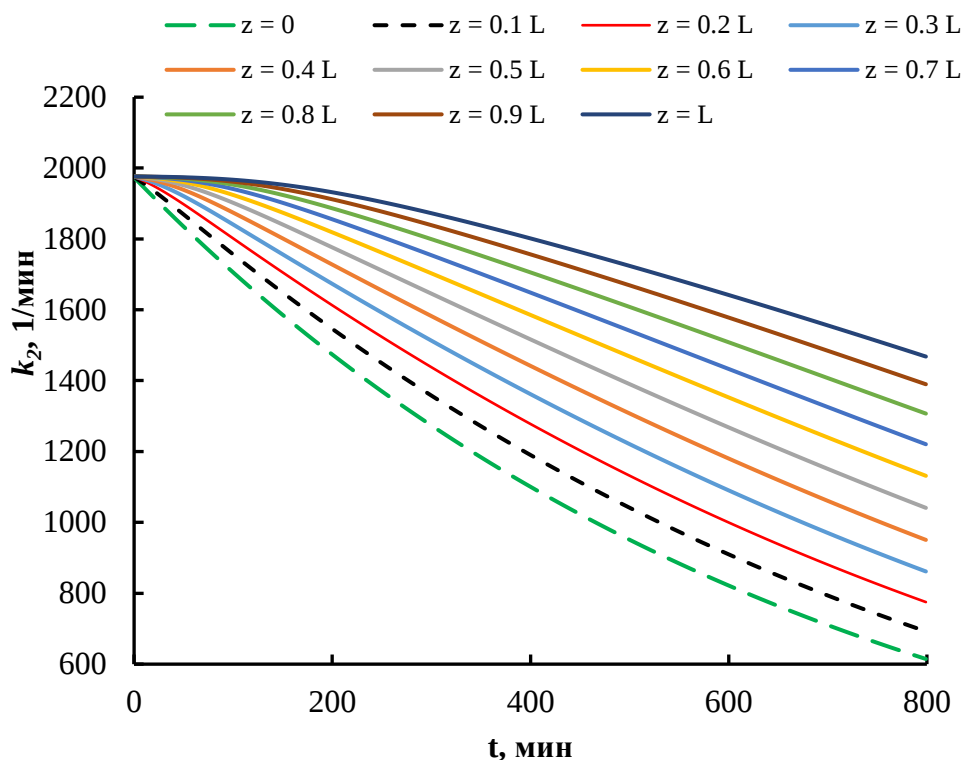
Показано, что угли разных видов неравномерно теряют свою интегральную активность по отношению к озону. Так, наибольшей степенью

потери активности во времени характеризуется каменный уголь, для которого после 1000 минут взаимодействия с озоном активность приблизилась к 0. Активность и ее снижение для бурого угля и антрацита в целом сопоставимы.

На рисунке 5.5 приведены зависимости изменения показателей активности центров первого и второго типа $k_1(z,t)$ и $k_2(z,t)$ во времени и по высоте слоя. В качестве примера был рассмотрен антрацит №27. Показано, что активность фильтра-угля по озону неравномерно изменяется как во времени, так и по высоте фильтра. Отмечено, что деактивация центров второго типа происходит значительно медленнее, чем центров первого типа. Данные расчетов показали, что центры первого типа для антрацита №27 полностью деактивируются ($k_1(L,t) = 0$) после 500 минут, для бурого угля №3 – после 470 минут эксперимента. Наиболее быстрый интервал деактивации центров первого типа был установлен для каменного угля №9 (290 минут). При этом активность центров второго типа за время проведения эксперимента не была снижена до 0 для всех исследованных углей.



а)



б)

Рисунок 5.5 – Пример зависимости показателей k_1 (а) и k_2 (б) во времени от распределения по толщине слоя угля $0 < z < L$ (в качестве примера был рассмотрен антрацит №27).

В таблице 5.1 представлены значения кинетических показателей активности углей по озону, рассчитанных в соответствии с моделью (5.1)-(5.3).

Таблица 5.1 – Результаты оценки кинетических показателей активности углей по озону

№ угля, вид	k_{10} , 1/мин	k_{20} , 1/мин	$a_1, *10^{-4}$, $\text{м}^3 \cdot \text{мкг}^{-1} \text{ мин}^{-1}$	$a_2, *10^{-4}$, $\text{м}^3 \cdot \text{мкг}^{-1} \text{ мин}^{-1}$
№3, бурый	1395	695	5,5	0,4
№9, каменный	1880	480	9,5	0,31
№27, антрацит	2090	294	4	0,584

Показано, что в целом активность центров второго типа (k_{20}) значительно ниже, чем величина k_{10} . Отмечено, что бурый уголь №3 и антрацит №27 существенно различаются по кинетическим показателям их активности по озону. При этом, как показано на рисунках 5.1 и 5.3, их взаимодействие с

озоном и характер изменения интегральной активности во времени были сопоставимы. Следовательно, использование предложенной модели позволяет разделять угли по их активности по озону на основании оценки кинетических параметров, характеризующих начальную активность центров разных типов.

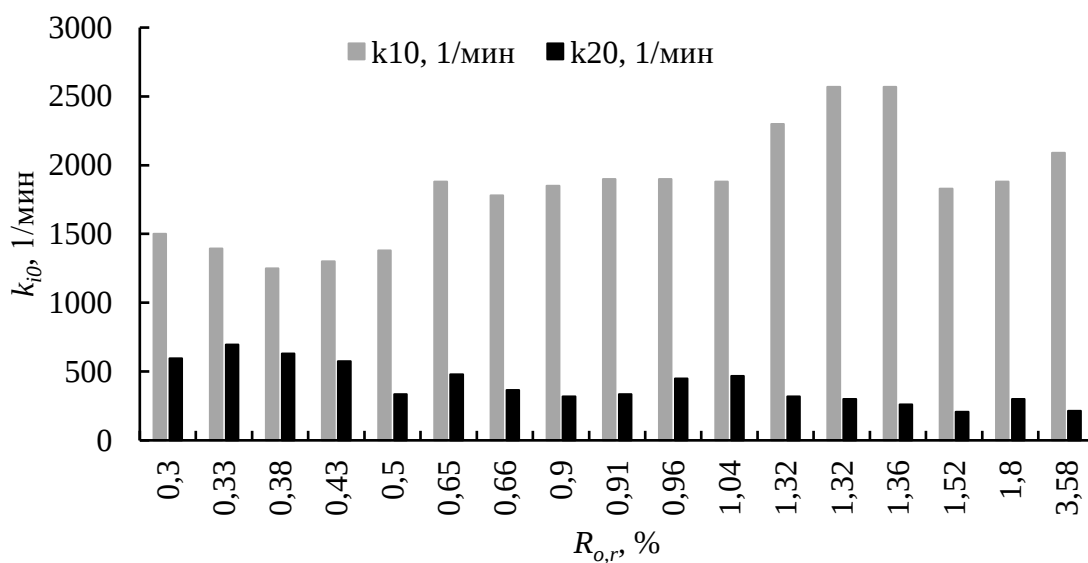
5.2 Влияние стадии метаморфизма и структуры углей на активность центров разных типов при взаимодействии с озоном

В таблице 5.2 представлены результаты оценки кинетических показателей активности углей по озону в соответствии с разработанной моделью.

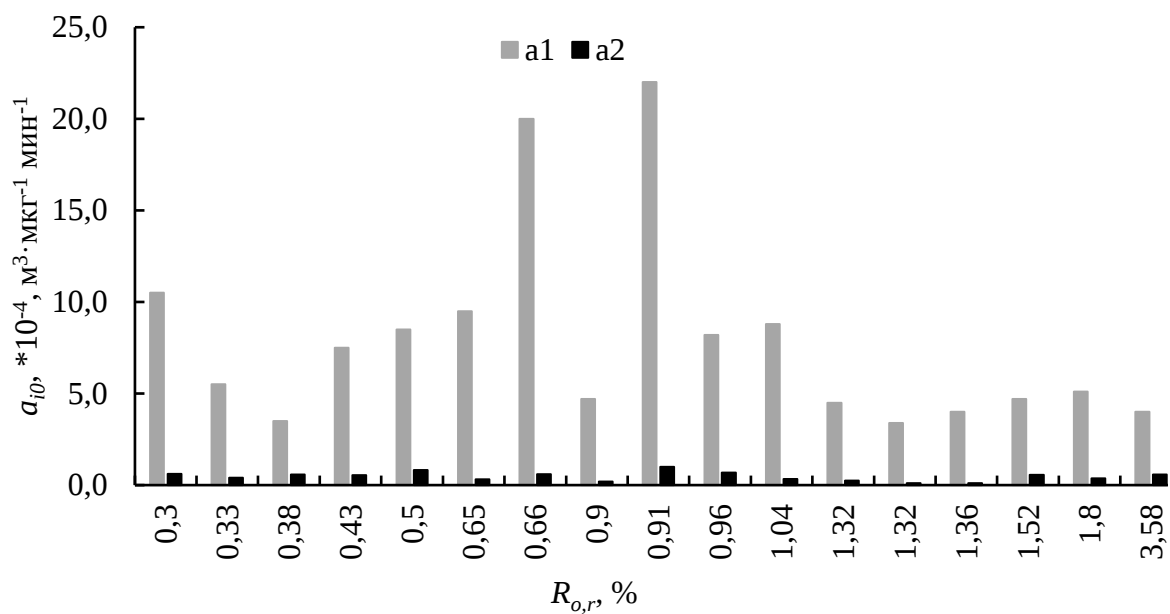
Отметим, что активность центров с более высокой скоростью деактивации (центры первого типа) выше, чем активность центров второго типа, для всех исследованных углей в ряду метаморфизма. Скорость деактивации центров первого типа, как и ожидалось, приблизительно на 1 порядок выше, чем скорость деактивации центров второго типа. Эти выводы подтверждаются данными, представленными на рисунке 5.6.

Таблица 5.2 – Кинетические показатели активности углей по озону

№ угля	k_{10} , 1/мин	k_{20} , 1/мин	$a_1, *10^{-4}$, $\text{м}^3 \cdot \text{мкг}^{-1} \text{ мин}^{-1}$	$a_2, *10^{-4}$, $\text{м}^3 \cdot \text{мкг}^{-1} \text{ мин}^{-1}$
1	1850	320	4,7	0,20
3	2570	260	4	0,10
4	2570	300	3,4	0,10
5	2090	214	4	0,58
6	1250	630	3,5	0,57
9	1500	595	10,5	0,62
10	1900	335	22	1,00
12	1300	574	7,5	0,55
12	1380	336	8,5	0,82
13	1880	480	9,5	0,31
14	1780	365	20	0,59
16	1830	207	4,7	0,56
19	1900	450	8,2	0,68
20	1880	468	8,8	0,33
21	1880	300	5,1	0,36
22	1395	695	5,5	0,40
27	2300	320	4,5	0,25



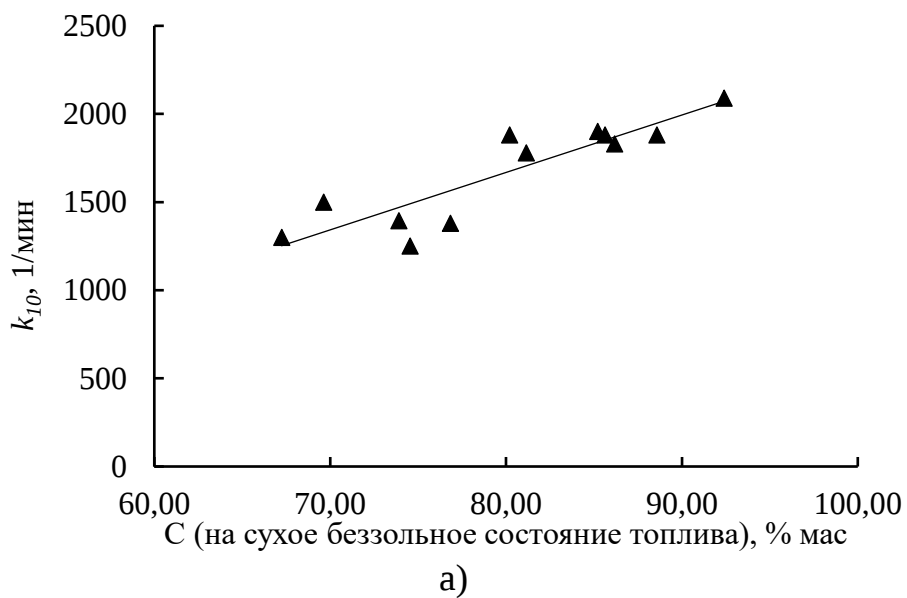
а)

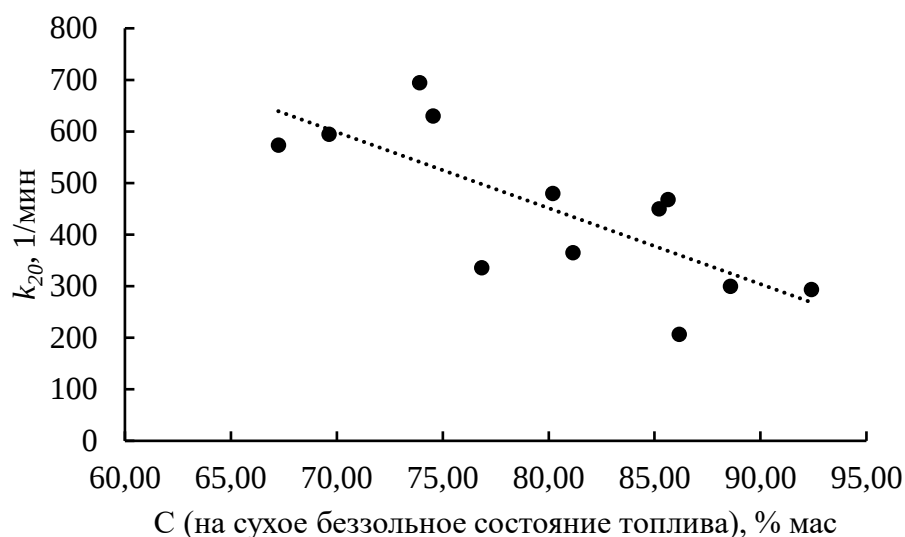


б)

Рисунок 5.6 – Сопоставление величин а) активности, б) скорости деактивации центров разных типов

На рисунке 5.7 представлены данные об изменении активности центров первого и второго типа по озону в ряду метаморфизма углей.





б)

Рисунок 5.7 – Зависимость кинетических показателей по озону: а) k_{10} , б) k_{20} от стадии метаморфизма углей (С - содержанием углерода на сухое беззольное состояние)

Результаты показывают, что активность центров первого типа увеличивается с ростом стадии метаморфизма углей. По всей видимости, это связано с тем, что центры первого типа представляют собой поликонденсированные соединения углерода в угле, каталитически разлагающие озон на поверхности. Активность центров второго типа (с более медленной скоростью деактивации) в целом снижается с увеличением стадии метаморфизма углей.

Высказанное предположение о природе активных центров первого типа подтверждается сопоставлением структурного показателя S и активности центров первого типа (рисунок 5.8). При увеличении доли кристаллитного углерода в структуре углей увеличивается активность центров первого типа. При этом активность центров второго типа не связана с изменением показателя S . Это может быть связано с тем, что такие центры могут включать в себя минеральные вещества.

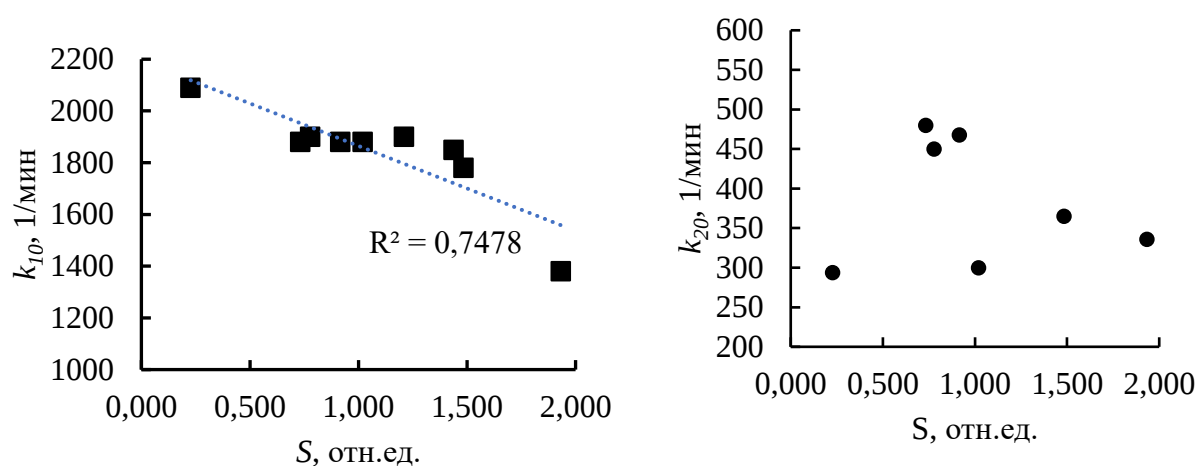


Рисунок 5.8 – Зависимости между активностью центров разных типов по озону и соотношением аморфных и кристаллитных форм соединений углерода в витрините углей

5.3 Критериальные показатели для прогноза склонности углей к самовозгоранию

Экспериментальные результаты по изотермической калориметрии углей, полученные совместно с Добряковой Н.Н. [139], позволили оценить тепловые потоки, формируемые при окислении углей при температуре 40 °С. Результаты приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Максимальная скорость тепловыделения при низкотемпературном окислении углей [221,222]

Уголь	W_{max} , мВт/г
1	0,36
3	0,38
4	0,43
5	0,31
6	0,18
9	0,20
10	0,19
12	0,10
13	0,09
14	0,11
16	0,12
19	0,10
20	0,12
21	0,05
22	0,08
23	0,10
27	0,15

На рисунке 5.9 представлены результаты сопоставления максимальной скорости тепловыделения W_{max} от углей при низкотемпературном окислении в изотермическом калориметре с показателем активности центров второго типа (с низкой скоростью деактивации).

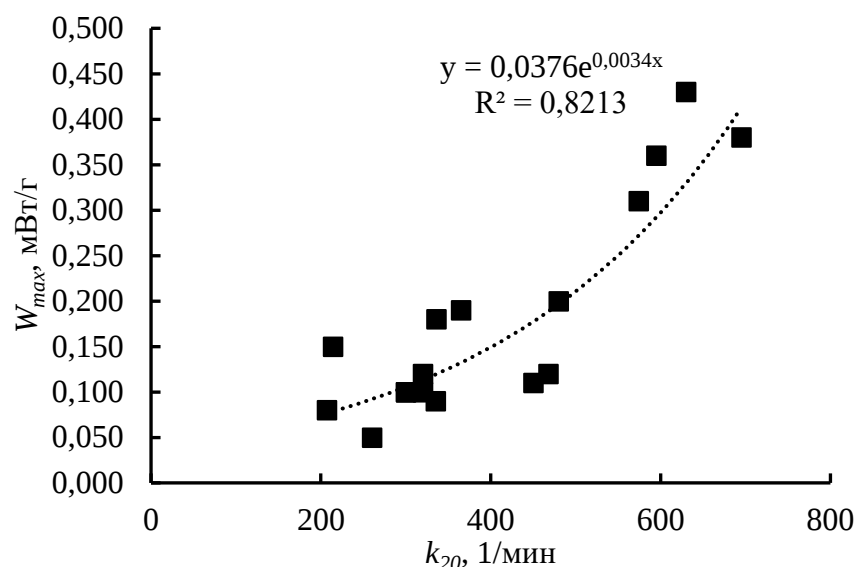


Рисунок 5.9 – Зависимость между максимальной величиной скорости тепловыделения при низкотемпературном окислении углей и активностью центров второго типа

Показано, что увеличение активности центров второго типа в углях сопровождается увеличением максимальной скорости тепловыделения при низкотемпературном окислении углей. При этом указанная зависимость является экспоненциальной с точкой перехода от низкой скорости роста до высокой ≈ 500 1/мин.

Таким образом, установлено, что активность центров второго типа на поверхности углей по отношению к озону определяет максимальную скорость тепловыделения при низкотемпературном окислении углей. Чем выше в углях активность k_{20} , тем больше будет тепловыделение при низкотемпературном окислении углей.

Результаты оценки кинетических показателей, характеризующих процессы горения углей в экспериментах по ТГА, рассчитанных с использованием кинетической модели (см. п. 2.7.1), приведены в таблицах 5.4 и 5.5 [221,222].

Таблица 5.4 – Данные о показателях, характеризующих стадию горения углей по результатам ТГА [221]

Номер угля	Т начала горения, °С	TGT_{max} , °С	TGW_{max} , %/мин
1	219	362	3,48
3	221	416	3,25
4	203	359	2,79
5	233	434	3,11
6	238	531	3,16
9	302	550	3,58
10	284	543	3,61
12	326	552	3,22
13	313	558	3,73
14	313	590	3,19
16	328	615	3,51
19	319	588	4,92
20	318	580	6,38
21	332	555	4,76
22	340	583	3,08
23	362	613	3,04
27	508	657	2,85

Таблица 5.5 – Кинетические параметры термической деструкции углей в воздухе [221,222]

№ угл я	Фракция 0				Фракция 1				Фракция 2			
	Температурны й интервал, °С	М0, %	к0, 1/мин	Е0, кДж/мол ь	Температурны й интервал, °С	М1, %	к1, 1/мин	Е1, кДж/мол ь	Температурны й интервал, °С	М2, %	к2, 1/мин	Е2, кДж/мол ь
1	30-206	10,80	12,5	32,10	-	-	-	-	206-650	60,84	12,0	30,80
2	30-203	20,98	15,5	39,20	-	-	-	-	203-550	47,52	14,0	35,50
3	30-220	14,49	14,0	36,40	-	-	-	-	220-750	56,52	12,5	32,50
4	30-190	28,52	14,9	37,50	-	-	-	-	190-600	46,83	10,0	25,20
5	30-218	14,12	13,0	32,60	-	-	-	-	218-700	51,20	14,8	37,20
6	30-230	3,33	15,0	37,70	-	-	-	-	230-800	58,40	14,0	35,20
7	30-187	2,97	16,0	40,70	187-266	-0,45	35,0	89,00	266-800	58,27	23,0	58,50
9	30-188	1,38	13,0	36,00	188-296	-0,69	30,0	83,30	296-700	50,95	22,0	61,10
10	30-180	1,33	15,0	41,03	180-285	-0,77	38,0	103,90	285-800	65,18	14,5	39,70
12	30-134	1,72	6,6	16,73	134-320	-0,98	42,5	107,77	320-730	92,39	25,0	63,39
13	30-134	1,43	7,6	19,27	134-308	-0,68	42,5	107,77	134-870	90,60	20,0	50,71
14	30-197	1,73	9,0	24,20	197-319	-0,93	29,0	77,90	319-700	38,40	21,0	56,40
16	30-180	1,23	13,0	32,85	180-328	-1,33	33,4	84,30	328-700	40,05	25,7	64,95
19	30-105	0,22	15,0	39,91	105-333	-1,06	45,0	119,72	333-870	93,25	25,0	53,21
20	30-125	0,26	9,6	26,58	125-340	-1,50	37,5	103,82	340-800	90,91	27,0	74,75
21	30-119	0,36	9,4	24,49	119-342	-1,44	41,1	107,64	342-731	60,04	29,0	75,95
22	30-217	2,08	10,1	25,60	217-331	-0,45	57,0	144,50	331-800	47,89	20,5	52,00
23	30-200	0,60	10,0	26,50	200-363	-1,28	33,0	87,50	363-700	32,03	27,6	73,20
27	30-227	1,44	12,0	32,40	227-420	-0,45	25,0	67,50	420-900	52,60	25,0	67,50

Результаты, приведенные в таблицах 5.4 и 5.5, были сопоставлены с активностью центров первого типа, как показано на рисунках 5.10, 5.11.

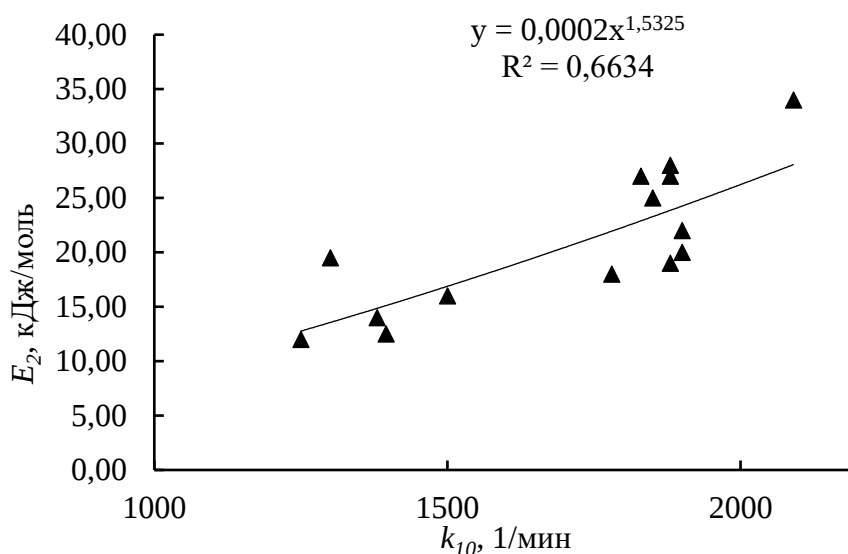


Рисунок 5.10 – Взаимосвязь между энергией активации процесса горения углей и активностью центров первого типа [222]

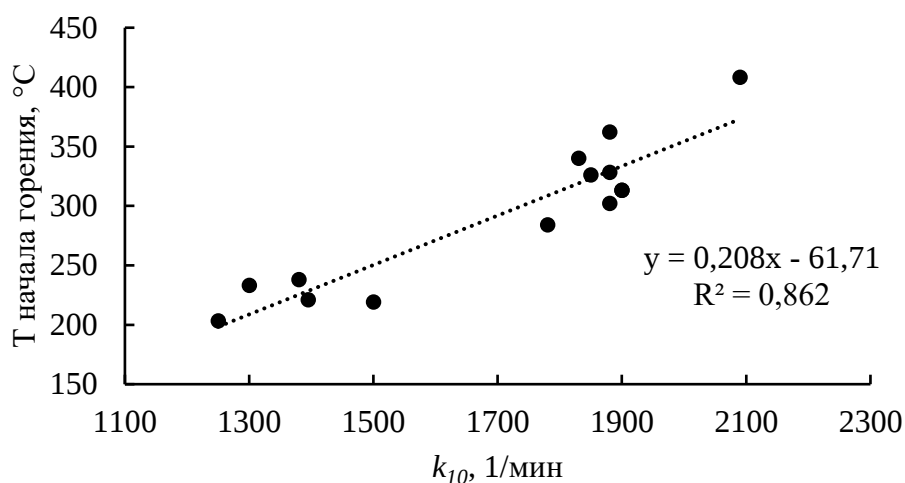


Рисунок 5.11 – Взаимосвязь между температурой начала горения углей и активностью центров первого типа [222]

Энергия активации стадии горения углей (по данным ТГА и кинетического моделирования) линейно увеличивается с ростом активности центров первого типа по озону (рисунок 5.10).

Выявлена пропорциональная зависимость между температурой начала процесса горения углей по данным термогравиметрического анализа и активностью центров первого типа.

По всей видимости, такие зависимости объясняются природой активных центров первого типа, а именно, тем, что они представляют поликонденсированные соединения кристаллитного углерода, характеризующиеся более высокой энергией активации горения. На это указывают зависимости между структурным показателем S и характеристиками горения угля по данным ТГА (рисунок 5.12).

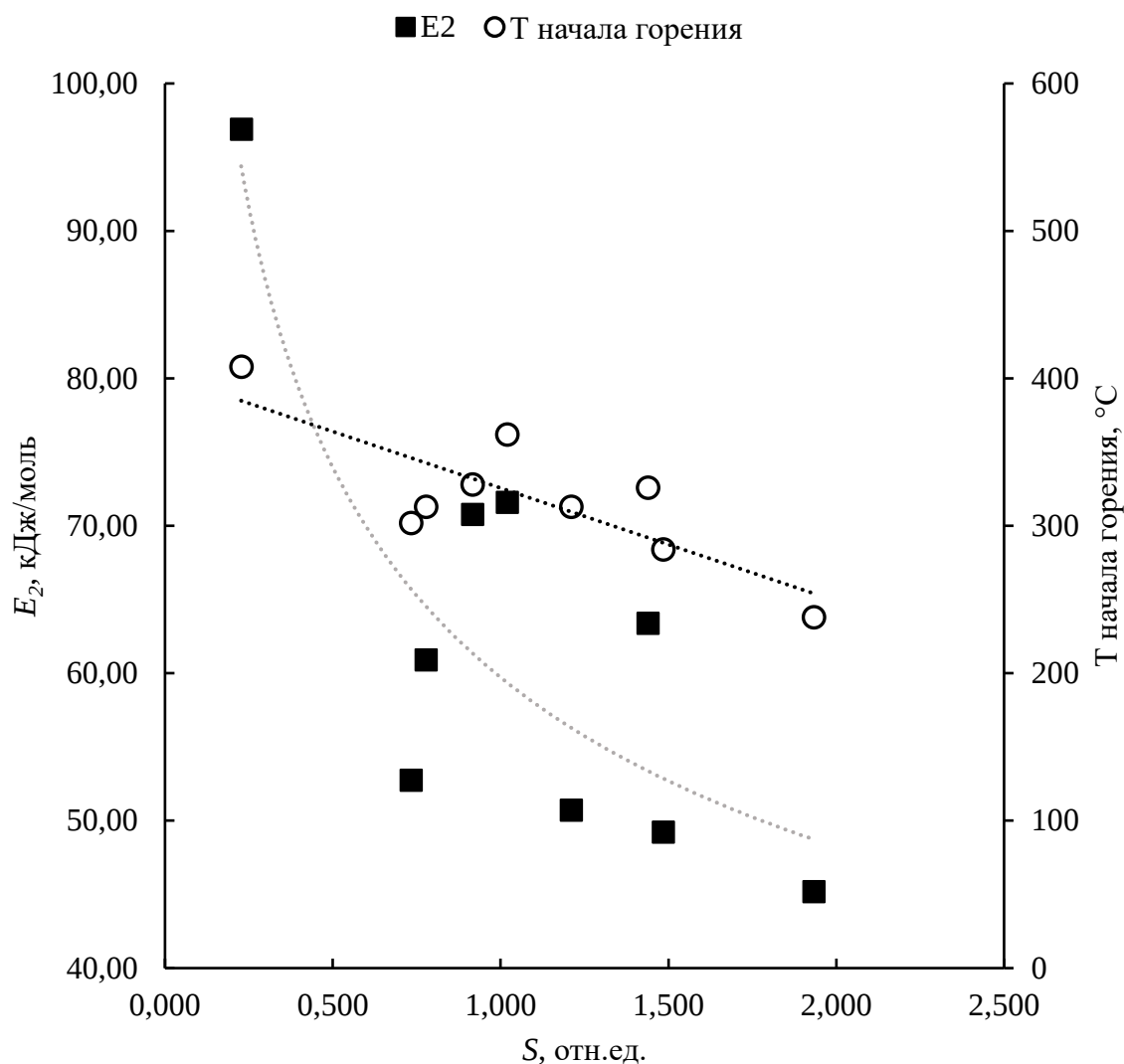


Рисунок 5.12 – Зависимость показателей, характеризующих стадию горения углей по данным термогравиметрического анализа от соотношения аморфных и кристаллитных форм углерода в витрините углей

Таким образом, показано, что кинетические показатели активности углей по озону (k_{10} , k_{20}) и структурный показатель S , отражающий соотношение аморфного и кристаллитного углерода в витрините определяют

химическую активность углей при низко- и высокотемпературном окислении. Так, показатель активности центров первого типа в углях (k_{10}) и структурный показатель S определяют температуру начала и энергию активации горения угля. Увеличение активности центров второго типа (k_{20}) определяет интенсивность тепловыделения при низкотемпературном окислении углей в изотермических условиях при температуре 40 °С.

Интересно отметить (рисунок 5.13), что соотношение активности центров разных типов (k_{20}/k_{10}) может служить более информативным показателем, характеризующим химическую активность углей при окислении.

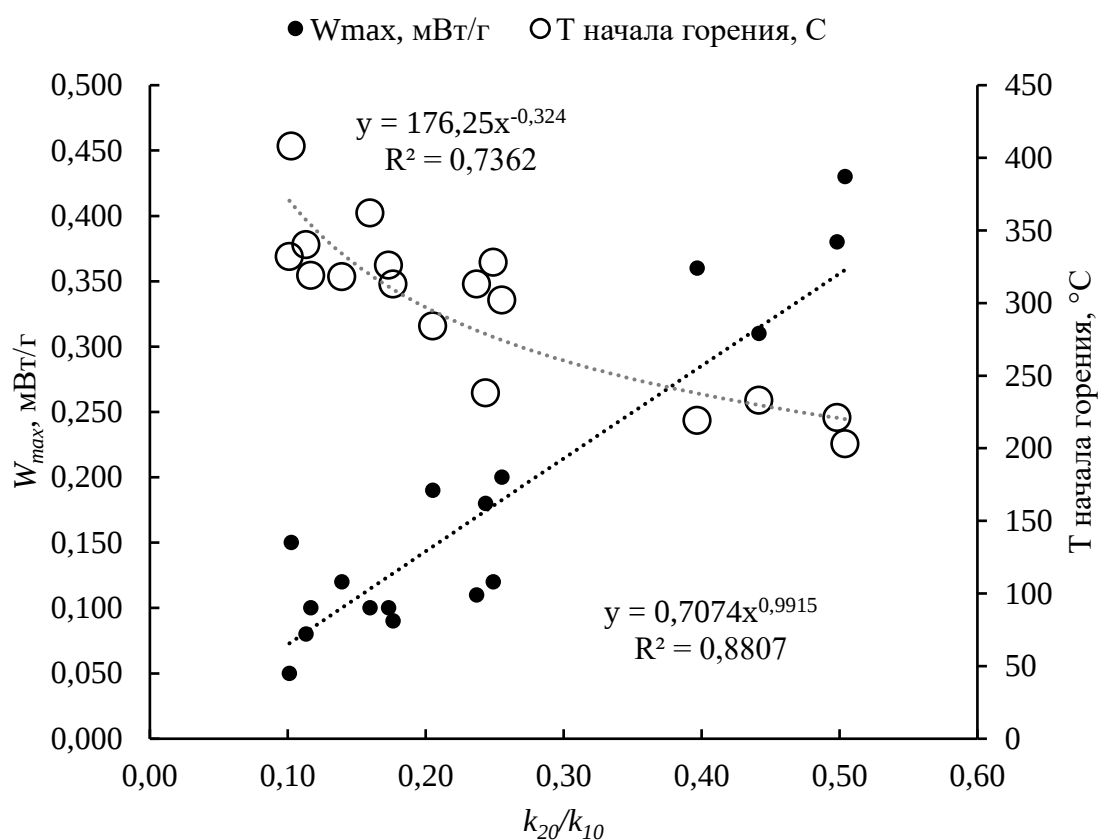


Рисунок 5.13 – Зависимости между интенсивностью тепловыделения при низкотемпературном окислении, температурой начала стадии горения при высокотемпературном окислении и соотношением активностей центров разных типов.

Увеличение показателя k_{20}/k_{10} (рисунок 5.13) в углях приводит к снижению температуры их возгорания и увеличению интенсивности тепловыделения при низкотемпературном окислении.

Отметим, что зависимости, приведенные на рис. 5.13, в целом позволяют обозначить критическое значение соотношения активности центров второго и первого типа в углях, при достижении которого температура возгорания угля становится минимальной. Этому соотношению, по всей видимости, соответствуют угли с показателем $\frac{k_{20}}{k_{10}} \approx 0,40$, которые характеризуются высоким содержанием в структуре аморфных форм соединений углерода.

Следовательно, критериальными показателями для оценки склонности углей к самовозгоранию в части их химической активности являются структурный показатель S и соотношение активности центров разных типов k_{20}/k_{10} .

Отметим, что зависимость, приведенная на рис. 5.13, указывает на то, что температура возгорания углей и максимальная скорость тепловыделения по данным изотермической калориметрии не являются независимыми показателями. Их сопоставление приведено на рисунке 5.14.

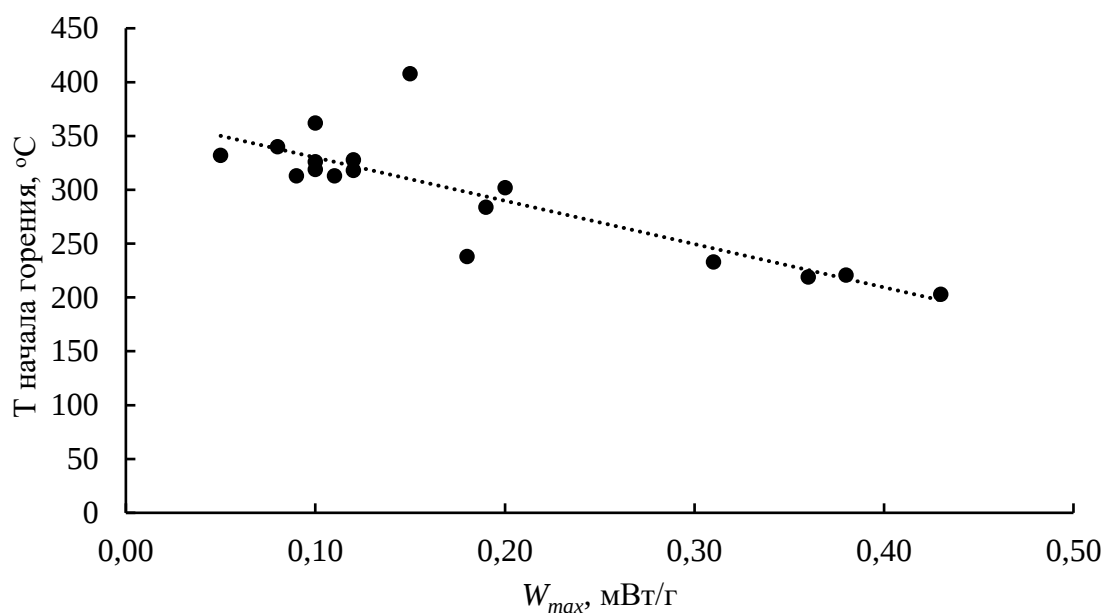


Рисунок 5.14 –Зависимость между максимальной скоростью тепловыделения при низкотемпературном окислении углей и температурой начала их горения

Как и ожидалось, данные рис. 5.13 показывают, что увеличение максимальной скорости тепловыделения при низкотемпературном окислении углей обуславливает снижение температуры их возгорания. Это подтверждает

правильность кинетической модели взаимодействия углей с озоном и выбора критериальных показателей для прогноза склонности углей к окислению и самовозгоранию в части оценки их химической активности.

При прогнозе склонности углей к самовозгоранию при их добыче и хранении для характеристики химической активности углей при низкотемпературном окислении следует проводить оценку активности центров разных типов по отношению к озону по данным кинетического моделирования [152], величин максимальной скорости тепловыделения при окислении углей в изотермических условиях при 40 °С и структурного показателя S (соотношение аморфных и кристаллитных форм соединений углерода в витрините).

Результаты оценки активности углей по отношению к озону в соответствии с разработанной моделью были использованы при выполнении работ по проекту РФФИ № 18-05-70002 «Изучение влияния криогенного выветривания на качество углей при их добыче, транспортировке и хранении в условиях Крайнего Севера» («Ресурсы Арктики») в части определения изменения склонности углей к окислению и самовозгоранию под влиянием циклического воздействия отрицательных температур [222]. Было показано [222], что энергия активации E_1 (кДж/моль) фракции, соответствующей температурному интервалу присоединения кислорода каменными углями при термогравиметрическом анализе в окислительной среде (фракция 1, предшествующая стадии горения) и интенсивность тепловыделения W_{max} (мВт/г) изменяются с увеличением скорости деактивации центров первого типа (рисунок 5.15).

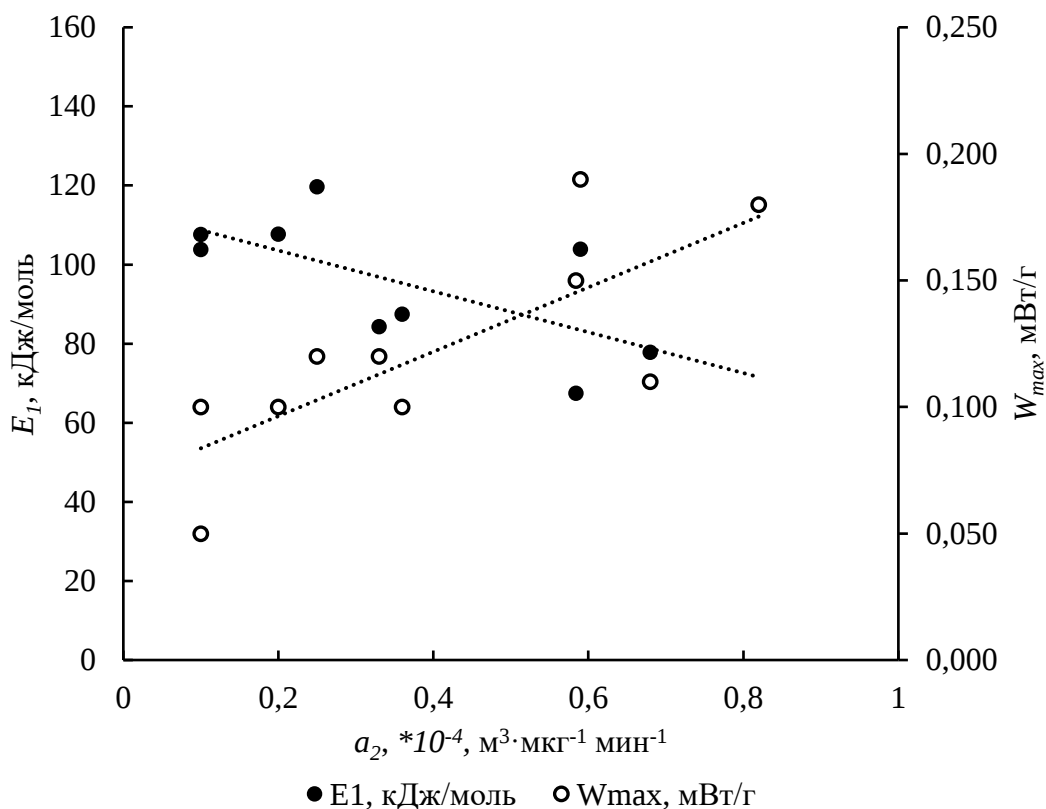


Рисунок 5.15 – Взаимосвязь между энергией активации процессов сорбции кислорода при высокотемпературном окислении и интенсивности тепловыделения при низкотемпературном окислении от скорости потери активности центров второго типа [222]

На основании полученных результатов установлено, что увеличение скорости деактивации центров второго типа связано с разрушением угольного вещества под влиянием низкотемпературных циклических воздействий [222]. Это, в свою очередь, может приводить к повышению склонности углей к окислению и самовозгоранию после замораживания-размораживания углей в условиях их хранения и транспортировки, как показано совместно с К.В.Агарковым в [222].

Результаты оценки окислительной стойкости углей на основании кинетических параметров их взаимодействия с озоном (полученные совместно с Гавриловой Д.И.) были использованы для характеристики эффективности обработки штабелей бурых углей пленкообразующими растворами. На основании использования разработанной кинетической модели взаимодействия углей с озоном, совместно с Д.И. Гавриловой [28], были

рассчитаны показатели, характеризующие активность исходных и обработанных пленкообразующим раствором углей. Результаты представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Кинетические показатели активности исходных и обработанных пленкообразующим реагентом углей по отношению к озону [28]

№ угля	Обработка	k_{10} , 1/мин	k_{20} , 1/мин	$a_1 \cdot 10^{-6}$, $\text{м}^3 \cdot \text{мкг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$a_2 \cdot 10^{-6}$, $\text{м}^3 \cdot \text{мкг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$K_L(0)$
1	исходный	5050	205	8	0.50	7.0
	обработанный	2050	475	7	0.50	3.4
2	исходный	4500	2205	22	0.20	8.9
	обработанный	2050	1305	17	0.0002	4.5

Результаты, полученные совместно с Гавриловой Д.И., позволили установить [28], что обработка бурых углей пленкообразующим раствором приводит к значительному снижению активности центров первого типа и интегральной активности. При этом значимое уменьшение активности центров второго типа, ответственных за тепловыделение при низкотемпературном окислении, было отмечено только для одного угля. На основании использования кинетической модели взаимодействия углей с озоном показано, что в целом обработка пленкообразующими реагентами углей позволяет в значительной степени снизить их склонность к окислению и самовозгоранию за счет «блокировки» центров, то есть снижения их активности [28].

Предложенные решения по определению структурного показателя S , соотношения активности центров разных типов при взаимодействии углей с озоном, а также тепловых эффектов, сопровождающих низкотемпературное окисление углей, приняты к использованию на АО «Разрез Харанорский» (АО СУЭК) для определения склонности к самовозгоранию бурых углей

предприятия и разработки мероприятий по снижению рисков при хранении углей и их транспортировке.

Выводы к главе 5

Для оценки химической активности углей в процессах низкотемпературного окисления разработана кинетическая модель взаимодействия углей с озоном, основанная на предположении, что на поверхности углей существуют активные центры разных типов, отличающиеся по скорости деактивации. Показано, что модель успешно аппроксимирует экспериментальные данные о зависимости концентрации озона на выходе из угля от времени на всем диапазоне данных.

Установлено, что активность центров первого типа (с более высокой скоростью деактивации при взаимодействии с озоном) определяется стадией метаморфизма углей в ряду бурых, каменных и антрацитов и соотношением аморфных и кристаллитных форм соединений углерода в витрините. Показано, что активность центров второго типа, характеризующихся сравнительно более медленной скоростью деактивации, напротив, снижается в ряду метаморфизма.

Установлено, что энергия активации и температура начала горения углей увеличивается с ростом активности центров первого типа.

Показано, что увеличение активности центров второго типа приводит к повышению максимальной скорости тепловыделения при низкотемпературном окислении углей. Указанная зависимость является экспоненциальной с точкой перехода от низкой скорости роста до высокой ≈ 500 1/мин.

Показано, что критериальными показателями для оценки склонности углей к самовозгоранию в части их химической активности являются структурный показатель S и k_{20}/k_{10} – соотношение активности центров, различающихся по скорости деактивации при взаимодействии с озоном.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации, являющейся завершенной научно-квалификационной работой, на основании теоретических и экспериментальных исследований решена научная проблема обоснования критериальных показателей для прогноза пылеобразования и самовозгорания углей, что имеет важное значение для повышения качества продукции и снижение экологической нагрузки на окружающую среду в местах добычи, переработки и перевалки углей.

Основные результаты, полученные лично автором

1. Показано, что модуль упругости витринита углей в целом повышается в ряду метаморфизма от бурых до антрацитов, однако экстремально изменяется в ряду метаморфизма каменных углей. Выявлено снижение показателя нарушенности витринита углей в ряду метаморфизма от бурых до антрацитов. Установлено, что полученные закономерности изменения модуля упругости, твердости и показателя нарушенности могут быть использованы только для ряда метаморфизма углей от бурых до антрацитов, но не могут быть перенесены на природный графит.

2. Выявлен эффект разномасштабной нарушенности углей, проявляющийся в снижении величины твердости витринита при увеличении нагружения при инструментальном индентировании. Показано, что твердость не является надежной характеристикой механических свойств углей при инструментальном индентировании. На основании математического моделирования установлено, что разномасштабная нарушенность угольного вещества проявляется за счет разрушения материала углей в зоне контакта при инструментальном индентировании.

3. Показано, что построение карт распределения модуля упругости витринита и показателя нарушенности по данным автоматизированного наноиндентирования по сетке позволяет качественно оценить неоднородность угольного вещества по механическим свойствам, идентифицировать потенциальные концентраторы напряжений (поры, минеральные включения и

зоны разупрочнения) и, в первом приближении, оценивать их размеры, а также прогнозировать на качественном уровне склонность углей к разрушению и внезапным выбросам угля и газа.

4. Установлено, что деформирование углей при взаимодействии с индентором на масштабных уровнях, сопоставимых с размерами частиц тонкодисперсной пыли, сопровождается разрушением в зоне контакта и образованием ядра раскрошенного вещества, средний размер частиц в котором составляет менее 10 мкм.

5. Теоретически и экспериментально обоснованы три механизма разрушения углей с образованием тонкодисперсной пыли в зоне контакта с индентором и предложен количественный показатель для их описания, отражающий степень изменения жесткости угольного вещества при циклическом наноиндентировании с увеличивающейся нагрузкой. Установлено, что механизм разрушения углей с образованием тонкодисперсной пыли определяется соотношением аморфных и кристаллитных форм углерода в веществе витринита.

6. Предложен новый показатель $P1_{200}$, % (долевое содержание тонкодисперсной пыли в пылевой фракции угля), отражающий склонность углей к образованию тонкодисперсной пыли при разрушении. Получены эмпирические кусочно-линейные аппроксимации, связывающие показатель $P1_{200}$ с механизмом разрушения углей с образованием тонкодисперсной пыли и структурным показателем.

7. Обоснованы критериальные показатели, позволяющие ранжировать угли по способности к образованию тонкодисперсной пыли при разрушении, и прогнозировать пылеобразование углей в процессах, сопровождающих их добычу и переработку: структурный показатель S (отн.ед.) - соотношение между аморфными и кристаллитными соединениями углерода в витрините углей и показатель, количественно характеризующий механизм разрушения угля с образованием тонкодисперсной пыли $E_{compaction}$ (%).

8. Для оценки химической активности углей в процессах низкотемпературного окисления разработана кинетическая модель взаимодействия углей с озоном, основанная на предположении, что на поверхности углей существуют активные центры разных типов, отличающиеся по скорости деактивации. Показано, что модель успешно аппроксимирует экспериментальные данные о зависимости концентрации озона на выходе из угля от времени на всем диапазоне данных.

9. Впервые показано, что активность центров, характеризующихся высокой скоростью деактивации при взаимодействии с озоном, увеличивается в ряду метаморфизма углей и снижается с увеличением соотношения аморфных и кристаллитных форм углерода в витрините углей. Увеличение активности этих центров определяет повышение температуры начала горения углей. Максимальная скорость тепловыделения при низкотемпературном окислении углей определяется активностью центров, которые характеризуются низкой скоростью деактивации при взаимодействии с озоном.

10. Показано, что критериальными показателями для оценки склонности углей к самовозгоранию в части их химической активности являются структурный показатель S и соотношение активности центров, различающихся по скорости деактивации при взаимодействии с озоном.

11. Полученные в работе результаты нашли применение для ранжирования углей по «пылевому» фактору с целью минимизации пылеобразования и его негативного влияния на окружающую среду, для оценки пылеобразования углей при их разрушении в процессах добычи и прогноза дисперсного состава и концентрации витающей пыли, а также для определения склонности к самовозгоранию бурых углей предприятия и разработки мероприятий по снижению рисков при хранении углей и их транспортировке

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Еремин И.В., Броновец Т.М. Марочный состав углей и их рациональное использование. Москва: Недра, 1994. 254 p.
2. ГОСТ 33130-2014 Угли бурые, каменные и антрацит. Номенклатура показателей качества. Москва: Стандартинформ, 2014.
3. Burdon R.G. Physical properties of coal influencing the beneficiation of fine coal. UNSW Sydney, 1960. DOI: 10.26190/UNSWORKS/13491.
4. Díez M.A., Alvarez R., Barriocanal C. Coal for metallurgical coke production: Predictions of coke quality and future requirements for cokemaking // Int. J. Coal Geol. Elsevier, 2002. - Vol. 50. - № 1–4. - P. 389–412. DOI: 10.1016/S0166-5162(02)00123-4.
5. Fedorova G.G., Sidorov I.N., Afanas'ev K.M. Dispersion of coal in a gaseous medium under the influence of physicochemical processes, and methods of dust suppression // Sov. Min. Sci. 1974. - Vol. 10. - № 4. - P. 498–503. DOI: 10.1007/BF02501444.
6. Johann-Essex V., Keles C., Rezaee M., Scaggs-Witte M., Sarver E. Respirable coal mine dust characteristics in samples collected in central and northern Appalachia // Int. J. Coal Geol. Elsevier, 2017. - Vol. 182. - № March. - P. 85–93. DOI: 10.1016/j.coal.2017.09.010.
7. Harris M.L., Sapko M.J., Varley F.D., Weiss E.S. Coal Dust Explosibility Meter Evaluation and Recommendations for Application. Information Circular 9529. 2012.
8. Organiscak J.A., Page S.J. Airborne Dust Liberation During Coal Crushing // Coal Prep. 2000. - Vol. 21. - № 5–6. - P. 423–453. DOI: 10.1080/07349340108945630.
9. Cashdollar K.L., Chatrathi K. Minimum Explosible Dust Concentrations Measured in 20-L and 1-M 3 Chambers // Combust. Sci. Technol. 1993. - Vol. 87. - № 1–6. - P. 157–171. DOI: 10.1080/00102209208947213.
10. Slupek S.S., Reuss A.K., Buczek A. Lower and upper explosion limits for pulverised coal. - P. 1–3.

11. WHO. Hazard prevention and control in the work environment: Airborne dust // WHO (World Health Organization). 1999. 96 p.
12. Erol I., Aydin H., Didari V., Ural S. Pneumoconiosis and quartz content of respirable dusts in the coal mines in Zonguldak, Turkey // Int. J. Coal Geol. 2013. - Vol. 116–117. - P. 26–35. DOI: 10.1016/j.coal.2013.05.008.
13. Page S.J., Organiscak J.A. Suggestion of a cause-and-effect relationship among coal rank, airborne dust, and incidence of workers' pneumoconiosis // Aihaj. 2000. - Vol. 61. - № 6. - P. 785–787.
14. Van P.Q., Drebenstedt C. The Determination of Quartz Percentages in Coal Dust Emission during the Anthracite Coal Cutting by Mechanical Cutting Tool // Mine Planning and Equipment Selection. 2014. - P. 665–676. DOI: 10.1007/978-3-319-02678-7_64.
15. Lee C.Y., Lee S.L., Wang C.E., Sheenan Y. Composition of Coal Dusts and Their Cytotoxicity on Alveolar Macrophages. 1996. 18 p.
16. Castranova V., Vallyathan V. Silicosis and coal workers' pneumoconiosis // Environ. Health Perspect. 2000. - Vol. 108. - № 4. - P. 675–684. DOI: 10.1016/B978-1-4557-0792-8.00051-9.
17. Rout T.K., Masto R.E., Padhy P.K., George J., ... Maity S. Dust fall and elemental flux in a coal mining area // J. Geochemical Explor. 2014. - Vol. 144. - P. 443–455. DOI: 10.1016/j.gexplo.2014.04.003.
18. Tang Z., Chai M., Cheng J., Jin J., ... Li Y. Contamination and health risks of heavy metals in street dust from a coal-mining city in eastern China // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2017. - Vol. 138. - P. 83–91. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2016.11.003.
19. Bounds W.J., Johannesson K.H. Arsenic addition to soils from airborne coal dust originating at a major coal shipping terminal // Water. Air. Soil Pollut. 2007. - Vol. 185. - № 1–4. - P. 195–207. DOI: 10.1007/s11270-007-9442-9.
20. Краси́лова В.А., Эпштейн С.А., Коссович Е.Л., Смирнов А.С., Винников В.А. Содержание макро- и микроэлементов в углях и угольной пыли // Химическая промышленность сегодня. 2023. - № 3. - P. 68–76.

21. Wei M., Tong M., Hao J., Cai L., Xu J. Detection of coal dust in a mine using optical tomography // *Int. J. Min. Sci. Technol.* 2012. - Vol. 22. - № 4. - P. 523–527. DOI: 10.1016/j.ijmst.2012.01.014.
22. Li Q., Wang K., Zheng Y., Ruan M., ... Lin B. Experimental research of particle size and size dispersity on the explosibility characteristics of coal dust // *Powder Technol.* 2016. - Vol. 292. - P. 290–297. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.01.035.
23. Chen S., Wang H., Li Y., Cui H., ... Zhang X. Theoretical and numerical analysis of coal dust separated by centrifugal force for working and heading faces // *Int. J. Coal Sci. Technol.* 2014. - Vol. 1. - № 3. - P. 338–345. DOI: 10.1007/s40789-014-0039-9.
24. Jay F., Colinet; James P., Rider; Jeffrey M., Listak; John A., Organiscak; Anita L. W. Best Practices for Dust Control in Coal Mining // *Centers Dis. Control Prev. Natl. Inst. Occup. Saf. Heal.* 2010. - Vol. 01. - P. 17–36.
25. Ji Y., Ren T., Wynne P., Wan Z., ... Wang Z. A comparative study of dust control practices in Chinese and Australian longwall coal mines // *International Journal of Mining Science and Technology.* 2015. - Vol. 26. - № 2. - P. 199–208. DOI: 10.1016/j.ijmst.2015.12.004.
26. Jiang H., Du C., Dong J. Investigation of rock cutting dust formation and suppression using water jets during mining // *Powder Technol.* 2017. - Vol. 307. - P. 99–108. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.11.029.
27. Kanjiyangat V., Hareendran M. Coal dust exposure reduction using water mist system: A case study // *J. Chem. Heal. Saf.* 2017. - P. 1–5. DOI: 10.1016/j.jchas.2017.10.003.
28. Epshtein S., Gavrilova D., Kossovich E., Nesterova V., ... Fedorov S. Technologies of coatings employment for coals oxidation resistance improvement // *AIMS Energy.* 2019. - Vol. 7. - № 1. - P. 20–30. DOI: 10.3934/energy.2019.1.20.
29. Harris M.L., Alexander D., Harteis S.P., Sapko M.J. Collecting representative dust samples: A comparison of various sampling methods in underground coal

- mines // J. Loss Prev. Process Ind. 2015. - Vol. 36. - P. 195–202. DOI: 10.1016/j.jlp.2014.09.001.
30. Prostański D. Experimental study of coal dust deposition in mine workings with the use of empirical models // J. Sustain. Min. 2015. - Vol. 14. - № 2. - P. 108–114. DOI: 10.1016/j.jsm.2015.08.015.
31. Korshunov A.N., Dergunov D.M., Logov A.B., Gerike B.L. Coal cutting with a disk // Sov. Min. Sci. 1975. - Vol. 11. - № 5. - P. 571–573. DOI: 10.1007/BF02499387.
32. Novikov E.A., Dobryakova N.N., Shkuratnik V.L., Epshtein S.A. Methods of coal oxidation estimation // Gorn. Zhurnal. 2015. - Vol. 2015. - № 5. - P. 30–36. DOI: 10.17580/gzh.2015.05.06.
33. Sen R., Srivastava S.K., Singh M.M. Aerial oxidation of coal-analytical methods, instrumental techniques and test methods: A survey // Indian J. Chem. Technol. 2009. - Vol. 16. - № 2. - P. 103–135.
34. Hobbs R.G., Cathcart J.D., Correia G.A. Coal Quality Loss from Acquisition to Analysis - A Preliminary Time Study. 1983. 61 p.
35. Korovushkin V. V., Epshtein S.A., Durov N.M., Dobryakova N.N. Mineral and valent forms of iron and their effects on coals oxidation and self-ignition // Gorn. Zhurnal. 2015. - Vol. 2015. - № 11. - P. 70–74. DOI: 10.17580/gzh.2015.11.14.
36. Beamish B.B., Barakat M.A., George J.D.S. Adiabatic testing procedures for determining the self-heating propensity of coal and sample ageing effects // Thermochim. Acta. 2000. - Vol. 362. - № 1–2. - P. 79–87. DOI: 10.1016/S0040-6031(00)00588-8.
37. Qi X., Xin H., Wang D., Qi G. A rapid method for determining the R70 self-heating rate of coal // Thermochim. Acta. 2013. - Vol. 571. - P. 21–27. DOI: 10.1016/j.tca.2013.08.008.
38. Xuyao Q., Wang D., Milke J.A., Zhong X. Crossing point temperature of coal // Min. Sci. Technol. 2011. - Vol. 21. - № 2. - P. 255–260. DOI: 10.1016/j.mstc.2011.02.024.

39. Nandy D.K., Banerjee D.D., Chakravorty R.N. Application of crossing point temperature for determining the spontaneous heating characteristics of coal // J. Mines, Met. Fuels. 1972. - Vol. 20. - № 2. - P. 41–48.
40. Zhang Y., Wang J., Xue S., Wu Y., ... Chang L. Evaluation of the susceptibility of coal to spontaneous combustion by a TG profile subtraction method // Korean J. Chem. Eng. 2016. - Vol. 33. - № 3. - P. 862–872. DOI: 10.1007/s11814-015-0230-8.
41. Epshtein S.A., Kossovich E.L., Kaminskii V.A., Durov N.M., Dobryakova N.N. Solid fossil fuels thermal decomposition features in air and argon // Fuel. 2017. - Vol. 199. - P. 145–156. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.02.084.
42. Giroux L., Charland J.-P.P., MacPhee J.A. Application of thermogravimetric Fourier transform infrared spectroscopy (TG-FTIR) to the analysis of oxygen functional groups in coal // Energy and Fuels. 2006. - Vol. 20. - № 5. - P. 1988–1996. DOI: 10.1021/ef0600917.
43. Arenillas A., Pevida C., Rubiera F., Garcia R., ... Pis J J.J. Characterisation of model compounds and a synthetic coal by TG/MS/FTIR to represent the pyrolysis behaviour of coal // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2004. - Vol. 71. - № 2. - P. 747–763. DOI: DOI 10.1016/j.jaap.2003.10.005.
44. Epshtein S.A., Gavrilova D.I., Kossovich E.L., Adamtsevich A.O. Thermal methods exploitation for coals propensity to oxidation and self-ignition study // Gorn. Zhurnal. 2016. - № 7. - P. 100–104. DOI: 10.17580/gzh.2016.07.22.
45. Beron A.I., Pozin E.Z., Melamed V.Z. Distribution pattern of the grain-size composition of coal fractured by cutting // Sov. Min. Sci. 1971. - Vol. 7. - № 5. - P. 512–517. DOI: 10.1007/BF02501061.
46. Panov G.E. Dust formation kinetics as a function of the principal mechanical properties of coals // Sov. Min. Sci. 1967. - Vol. 3. - № 5. - P. 511–514. DOI: 10.1007/BF02497948.
47. Baafi E.Y., Ramani R.V. Rank and maceral effects on coal dust generation // Int. J. Rock Mech. Min. Sci. Geomech. Abstr. 1979. - Vol. 16. - № 2. - P. 107–115. DOI: 10.1016/0148-9062(79)91447-5.

48. Hower J.C., Graese A.M., Klapheke J.G. Influence of microlithotype composition on hardgrove grindability for selected eastern Kentucky coals // *Int. J. Coal Geol.* 1987. - Vol. 7. - № 3. - P. 227–244. DOI: 10.1016/0166-5162(87)90038-3.
49. Hower J.C. Interrelationship of coal grinding properties and coal petrology // *Miner. Metall. Process.* 1998. - Vol. 15. - № 3. - P. 1–16. DOI: 10.1007/BF03403218.
50. Page S.J., Organiscak J.A. Using proximate analysis to characterize airborne dust generation from bituminous coals // *Aerosol Sci. Technol.* 2002. - Vol. 36. - № 6. - P. 721–733. DOI: 10.1080/02786820290038393.
51. Organiscak J.A., Page S.J. Laboratory investigation of coal grindability and airborne respirable dust // *J. Mine Vent. Soc. South Africa.* 1993. - Vol. 46. - № 7. - P. 98–105.
52. Page S.J., Organiscak J.A. Semi-Empirical Model for Predicting Surface Coal Mine Drill Respirable Dust Emissions // *Int. J. Surf. Mining, Reclam. Environ.* 2004. - Vol. 18. - № 1. - P. 42–59. DOI: 10.1076/ijsm.18.1.42.23546.
53. Cecala A.B., Organiscak J.A., Zimmer J.A., Heitbrink W.A., ... Andrews E.H. Reducing enclosed cab drill operator's respirable dust exposure with effective filtration and pressurization techniques // *J. Occup. Environ. Hyg.* 2005. - Vol. 2. - № 1. - P. 54–63. DOI: 10.1080/15459620590903444.
54. Pan J., Meng Z., Hou Q., Ju Y., Cao Y. Coal strength and Young's modulus related to coal rank, compressional velocity and maceral composition // *J. Struct. Geol.* 2013. - Vol. 54. - P. 129–135. DOI: 10.1016/j.jsg.2013.07.008.
55. West R.D., Markevicius G., Malhotra V.M., Hofer S. Variations in the mechanical behavior of Illinois bituminous coals // *Fuel.* 2012. - Vol. 98. - P. 213–217. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.03.042.
56. Zhang Z., Zhang R., Li G., Li H., Liu J. The Effect of Bedding Structure on Mechanical Property of Coal // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2014. - Vol. 2014. - P. 1–7. DOI: 10.1155/2014/952703.
57. Vranjes S., Misch D., Schöberl T., Kiener D., ... Sachsenhofer R.F.

- Nanoindentation study of macerals in coals from the Ukrainian Donets Basin // Adv. Geosci. 2018. - Vol. 45. - P. 73–83. DOI: 10.5194/adgeo-45-73-2018.
58. Fender T.D., Rouainia M., Van Der Land C., Jones M., ... Wagner T. Geomechanical properties of coal macerals; measurements applicable to modelling swelling of coal seams during CO₂ sequestration // Int. J. Coal Geol. 2020. - Vol. 228. - P. 103528. DOI: 10.1016/j.coal.2020.103528.
 59. Kollipara V.K., Chugh Y.P., Mondal K. Physical, mineralogical and wetting characteristics of dusts from Interior Basin coal mines // Int. J. Coal Geol. 2014. - Vol. 127. - P. 75–87. DOI: 10.1016/j.coal.2014.02.008.
 60. Trimble A.S., Hower J.C. Studies of the relationship between coal petrology and grinding properties // Int. J. Coal Geol. 2003. - Vol. 54. - № 3–4. - P. 253–260. DOI: 10.1016/S0166-5162(03)00039-9.
 61. Manjunath G.L., Nair R.R. Implications of the 3D micro scale coal characteristics along with Raman stress mapping of the scratch tracks // Int. J. Coal Geol. 2015. - Vol. 141–142. - P. 13–22. DOI: 10.1016/j.coal.2015.02.009.
 62. Kossovich E.L. Development of micro- and nanoindentation methods for assessing the mechanical properties of coals and their propensity to destruction // Gorn. Zhurnal. 2021. - № 5. - P. 48–53. DOI: 10.17580/gzh.2021.05.03.
 63. Ulyanova E. V., Molchanov A.N., Prokhorov I.Y., Grinyov V.G. Fine structure of Raman spectra in coals of different rank // Int. J. Coal Geol. 2014. - Vol. 121. - P. 37–43. DOI: 10.1016/j.coal.2013.10.014.
 64. Collins L., Tselev A., Jesse S., Okatan M.B., ... Ivanov I.N. Breaking the limits of structural and mechanical imaging of the heterogeneous structure of coal macerals // Nanotechnology. 2014. - Vol. 25. - № 43. - P. 435402. DOI: 10.1088/0957-4484/25/43/435402.
 65. Kossovich E.L., Dobryakova N.N., Epshtein S.A., Belov D.S. Mechanical properties of coal microcomponents under continuous indentation // J. Min. Sci. 2016. - Vol. 52. - № 5. - P. 906–912. DOI: 10.1134/S1062739116041382.
 66. Chen Y., Tang D., Xu H., Tao S., ... Yu J. Pore and fracture characteristics of

- different rank coals in the eastern margin of the Ordos Basin, China // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2015. - Vol. 26. - P. 1264–1277. DOI: 10.1016/j.jngse.2015.08.041.
67. Zhang Y., Lebedev M., Smith G., Jing Y., ... Iglauer S. Nano-mechanical Properties and Pore-Scale Characterization of Different Rank Coals // Nat. Resour. Res. 2020. - Vol. 29. - № 3. - P. 1787–1800. DOI: 10.1007/s11053-019-09572-8.
68. Zhang Y., Zhang Z., Sarmadivaleh M., Lebedev M., ... Iglauer S. Micro-scale fracturing mechanisms in coal induced by adsorption of supercritical CO₂ // Int. J. Coal Geol. 2017. - Vol. 175. - P. 40–50. DOI: 10.1016/j.coal.2017.04.002.
69. Zhai C., Wu S., Liu S., Qin L., Xu J. Experimental study on coal pore structure deterioration under freeze–thaw cycles // Environ. Earth Sci. 2017. - Vol. 76. - № 15. - P. 507. DOI: 10.1007/s12665-017-6829-9.
70. Song Y., Jiang B., Han Y. Macromolecular response to tectonic deformation in low-rank tectonically deformed coals (TDCs) // Fuel. 2018. - Vol. 219. - P. 279–287. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.01.133.
71. Эпштейн С.А. Физико - механические свойства витринитов углей разных генотипов // Горный Информационно-Аналитический Бюллетень (научно-технический журнал). 2009. - № 8. - P. 58–69.
72. Epshtein S.A., Gagarin S.G., Minaev V.I., Barabanova O. V. Effect of thermal treatment of hard coals of various degree of reduction on sorption of dimethylformamide // Solid Fuel Chem. 2005. - № 5. - P. 9–19.
73. Эпштейн С.А. Обоснование и разработка методов изучения структурных особенностей углей для определения динамики их свойств под влиянием внешних воздействий - Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Москва, 2009. 227 p.
74. Hirsch P.B. X-Ray Scattering from Coals // Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 1954. - Vol. 226. - № 1165. - P. 143–169. DOI: 10.1098/rspa.1954.0245.
75. Marzec A. Towards an understanding of the coal structure: A review // Fuel

- Process. Technol. 2002. - Vol. 77–78. - P. 25–32. DOI: 10.1016/S0378-3820(02)00045-0.
76. ГОСТ 21206-75 Угли каменные и антрацит. Метод определения микротвердости и микрохрупкости (с Изменениями N 1, 2). Москва: Стандартиформ, 1977.
77. ГОСТ Р 59262-2020 Угли бурые, каменные и антрацит. Метод определения микротвердости и микрохрупкости. Москва: Стандартиформ, 2020.
78. Еремин И.В., Лебедев В.В., Цикарев Д.А. Петрография и физические свойства углей. Moscow: Nedra, 1980. 263 p.
79. Артемьев В.Б., Еремин И.В., Лисуренко А.В., Гагарин С.Г. Условия образования и характерные признаки динамически активных углей. М: Недра Коммюникейшенс ЛТД, 1999. 496 p.
80. Агроскин А.А. Физические свойства угля. Москва: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1961. 157 p.
81. Еремин И.В., Бабашкин Б.Г., Гагарин С.Г., Королев Ю.М. Подразделение углей по хрупкости и пластичности // Кокс и химия. 2000. - Vol. 2000. - № 2. - P. 7–13.
82. Bodzek D., Marzec A. Molecular components of coal and coal structure // Fuel. 1981. - Vol. 60. - № 1. - P. 47–51. DOI: 10.1016/0016-2361(81)90030-2.
83. Артемьев В.Б. Антрациты: особый класс ископаемых углей. М: Недра Коммюникейшенс ЛТД, 2001. 464 p.
84. Bulychев S.I., Alekhin V.P., Shorshorov M.K., Ternovskij A.P., Shnyrev G.D. Determination of Young modulus by the hardness indentation diagram // Zavod. Lab. 1975. - Vol. 41. - № 9. - P. 1137–1140.
85. Oliver W.C., Pharr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology // J. Mater. Res. 2004. - Vol. 19. - № 1. - P. 3–20. DOI:

10.1557/jmr.2004.19.1.3.

86. Hughes J.J., Trtik P. Micro-mechanical properties of cement paste measured by depth-sensing nanoindentation: a preliminary correlation of physical properties with phase type // *Mater. Charact.* 2004. - Vol. 53. - № 2–4. - P. 223–231. DOI: 10.1016/j.matchar.2004.08.014.
87. Zhu W., Hughes J.J., Bicanic N., Pearce C.J. Nanoindentation mapping of mechanical properties of cement paste and natural rocks // *Mater. Charact.* 2007. - Vol. 58. - № 11–12. - P. 1189–1198. DOI: 10.1016/j.matchar.2007.05.018.
88. Kožušníková A. Determination of Microhardness and Elastic Modulus of Coal Components by Using Indentation Method // *GeoLines*. 2009. - Vol. 22. - P. 40–43.
89. Godyń K., Kožušníková A. Microhardness of Coal from Near-Fault Zones in Coal Seams Threatened with Gas-Geodynamic Phenomena, Upper Silesian Coal Basin, Poland // *Energies*. 2019. - Vol. 12. - № 9. - P. 1756. DOI: 10.3390/en12091756.
90. Epshtein S.A., Borodich F.M., Bull S.J. Evaluation of elastic modulus and hardness of highly inhomogeneous materials by nanoindentation // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2015. - Vol. 119. - № 1. - P. 325–335. DOI: 10.1007/s00339-014-8971-5.
91. Borodich F.M., Bull S.J., Epshtein S.A. Nanoindentation in Studying Mechanical Properties of Heterogeneous Materials // *J. Min. Sci.* 2015. - Vol. 51. - № 3. - P. 1062–1073. DOI: 10.1134/S1062739115030072.
92. Zhang Y., Lebedev M., Al-Yaseri A., Yu H., ... Iglauder S. Characterization of nanoscale rockmechanical properties and microstructures of a Chinese sub-bituminous coal // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2018. - Vol. 52. - P. 106–116. DOI: 10.1016/j.jngse.2018.01.037.
93. Zhang Y., Lebedev M., Al-Yaseri A., Yu H., ... Iglauder S. Nanoscale rock mechanical property changes in heterogeneous coal after water adsorption // *Fuel*. 2018. - Vol. 218. - P. 23–32. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.01.006.

94. Hou C., Jiang B., Liu H., Song Y., Xu S. The differences of nanoscale mechanical properties among coal maceral groups // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2020. - Vol. 80. - P. 103394. DOI: 10.1016/j.jngse.2020.103394.
95. Головин Ю.И., Тюрин А.И., Викторов С.Д., Кочанов А.Н., ... Пирожкова Т.С. Физико-механические свойства и микромеханизмы локального деформирования тонких приповерхностных слоев сложных многофазных материалов // Известия РАН. Серия Физическая. 2017. - Vol. 81. - № 3. - P. 389–393. DOI: 10.7868/S0367676517030140.
96. Viktorov S.D., Kochanov A.N. Experimental regularities in formation of submicron particles under rock failure // J. Min. Sci. 2016. - Vol. 52. - № 5. - P. 899–905. DOI: 10.1134/S1062739116041370.
97. Viktorov S.D., Kochanov A.N. Formation of microcracks upon the dynamic fracturing of rocks // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. - Vol. 79. - № 6. - P. 743–745. DOI: 10.3103/S1062873815060362.
98. Kossovich E.L., Borodich F.M., Epshtein S.A., Galanov B.A. Indentation of bituminous coals: Fracture, crushing and dust formation // Mech. Mater. 2020. - Vol. 150. - № 8. - P. 103570. DOI: 10.1016/j.mechmat.2020.103570.
99. Argatov I.I., Borodich F.M., Epshtein S.A., Kossovich E.L. Contact stiffness depth-sensing indentation: Understanding of material properties of thin films attached to substrates // Mech. Mater. 2017. - Vol. 114. - P. 172–179. DOI: 10.1016/j.mechmat.2017.08.009.
100. Галанов Б.А., Григорьев О.Н. Аналитическая модель индентирования хрупких материалов // Электронная микроскопия и прочность материалов. Серия Физическое материаловедение, структура и свойства материалов. 2006. - Vol. 13. - P. 4–47.
101. Zhou W., Wang H., Wang D., Du Y., ... Qiao Y. An experimental investigation on the influence of coal brittleness on dust generation // Powder Technol. 2020. - Vol. 364. - P. 457–466. DOI: 10.1016/j.powtec.2020.01.074.
102. Borodich F.M., Keer L.M., Korach C.S. Analytical study of fundamental nanoindentation test relations for indenters for non-ideal shapes //

- Nanotechnology. 2003. - Vol. 14. - № 7. - P. 803–808. DOI: 10.1088/0957-4484/14/7/319.
103. Fischer-Cripps A.C. Nanoindentation // Nanoindentation. New York, NY: Springer New York, 2011. - Vol. 1. 147–161 p. DOI: 10.1007/978-1-4419-9872-9.
104. Hardiman M., Vaughan T.J., McCarthy C.T. A review of key developments and pertinent issues in nanoindentation testing of fibre reinforced plastic microstructures // Compos. Struct. 2017. - Vol. 180. - P. 782–798. DOI: 10.1016/j.compstruct.2017.08.004.
105. Григорьев О.Н., Галанов Б.А., Котенко В.А., Иванов С.М., ... Лажевский В.А. Контактная прочность и трещиностойкость хрупких материалов // Металлофизика и новейшие технологии. 2005. - Vol. 27. - № 8. - P. 1095–1112.
106. Smerdova O., Pecora M., Gigliotti M., Castagnet S. Cyclic indentation test to characterize viscoelastic behavior of polymers // Mater. Sci. 2013. - Vol. 55. - P. 86962.
107. Němeček J. Creep effects in nanoindentation of hydrated phases of cement pastes // Mater. Charact. 2009. - Vol. 60. - № 9. - P. 1028–1034. DOI: 10.1016/j.matchar.2009.04.008.
108. Mars W. V. Factors That Affect the Fatigue Life of Rubber // History. 2004. - Vol. 77. - № 3. - P. 419–423. DOI: 10.5254/1.3547831.
109. Cole D.P., Henry T.C., Gardea F., Haynes R.A. Interphase mechanical behavior of carbon fiber reinforced polymer exposed to cyclic loading // Compos. Sci. Technol. 2017. - Vol. 151. - P. 202–210. DOI: 10.1016/J.COMPSCITECH.2017.08.012.
110. Faisal N.H., Prathuru A.K., Goel S., Ahmed R., ... Fu Y.Q. Cyclic Nanoindentation and Nano-Impact Fatigue Mechanisms of Functionally Graded TiN/TiNi Film // Shape Mem. Superelasticity. 2017. - Vol. 3. - № 2. - P. 149–167. DOI: 10.1007/s40830-017-0099-y.
111. Sergejev F., Kimmari E., Viljus M. Residual Stresses in TiC-based Cermets

- Measured by Indentation // Procedia Eng. 2011. - Vol. 10. - P. 2873–2881. DOI: 10.1016/j.proeng.2011.04.477.
112. Bagal A., Zhang X.A., Shahrin R., Dandley E.C., ... Chang C.H. Large-Area Nanolattice Film with Enhanced Modulus, Hardness, and Energy Dissipation // Sci. Rep. 2017. - Vol. 7. - № 1. - P. 9145. DOI: 10.1038/s41598-017-09521-6.
113. Галанов Б.А., Григорьев О.Н., Трунова Е.Г. Статистические характеристики контактной прочности керамики // Электронная микроскопия и прочность материалов. Киев, 2001. - P. 125–135.
114. Маевская В.М. Каталог углей шахтопластов Кузнецкого бассейна по степени их склонности к самовозгоранию. М: Недра, 1981.
115. Веселовский В.С., Алексеева Н.Д., Виноградова Л.П., Орлеанская Г.Л., Терпогосова Е.А. Самовозгорание промышленных материалов. М: Наука, 1964. 246 p.
116. Методика оценки склонности шахтопластов угля к самовозгоранию. Госгортехнадзор России. 1997.
117. Portola V.A., Ovchinnikov A.E., Zhdanov A.N. Evaluation of endogenous fire precautions in coal mines // Min. Informational Anal. Bull. Publishing house Mining book, 2019. - Vol. 2019. - № 12. - P. 205–214. DOI: 10.25018/0236-1493-2019-12-0-205-214.
118. Portola V.A., Bobrovnikova A.A., Gorbachev T.F., Protasov S.I. Influence of Ambient Temperature on the Incubation Period, and the Tendency of Coal to Ignite Spontaneously // Bezop. Tr. v Promyshlennosti. STC Industrial Safety CJSC, 2022. - Vol. 2022. - № 1. - P. 27–32. DOI: 10.24000/0409-2961-2022-1-27-32.
119. Portola V.A., Cherskikh O.I., Protasov S.I., Seregin E.A., Shvakov I.A. RESEARCH INTO EFFECTS OF ANTIPYROGENS ON THE SPONTANEOUS COMBUSTION OF BROWN COAL // Ugol. Ugol' Journal Edition, LLC, 2022. - № 12. - P. 54–60. DOI: 10.18796/0041-5790-2022-12-54-60.

120. Portola V.A., Zhdanov A.N., Bobrovnikova A.A. The prospect of using antipyrrogens to prevent spontaneous combustion of coal stores // Ugol. Ugol' Journal Edition, LLC, 2019. - № 4. - P. 14–19. DOI: 10.18796/0041-5790-2019-4-14-19.
121. Portola V.A., Zhdanov A.N., Bobrovnikova A.A. Spontaneous ignition of coal pile // Min. Informational Anal. Bull. Publishing house Mining book, 2020. - Vol. 2020. - № 10. - P. 155–162. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-10-0-155-162.
122. Sin S.A., Portola V.A., Igishev V.G. Improving safety and nitrogen injection efficiency to prevent spontaneous combustion of coal in coal mine goaf // Ugol. Ugol' Journal Edition, LLC, 2019. - № 2. - P. 11–14. DOI: 10.18796/0041-5790-2019-2-11-14.
123. Beamish B.B., Barakat M.A., St. George J.D. Spontaneous-combustion propensity of New Zealand coals under adiabatic conditions // Int. J. Coal Geol. 2001. - Vol. 45. - № 2–3. - P. 217–224. DOI: 10.1016/S0166-5162(00)00034-3.
124. Humphreys D.R. A study of the propensity of Queensland coals to spontaneous combustion. 1979. 159 p.
125. Arisoy A., Beamish B., Yoruk B. Moisture moderation during coal self-heating // Fuel. 2017. - Vol. 210. - № April. - P. 352–358. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.08.075.
126. Beamish B.B., Hamilton G.R. Effect of moisture content on the R70 self-heating rate of Callide coal // Int. J. Coal Geol. 2005. - Vol. 64. - № 1–2. - P. 133–138. DOI: 10.1016/j.coal.2005.03.011.
127. Clemens A.H., Matheson T.W. The role of moisture in the self-heating of low-rank coals // Fuel. 1996. - Vol. 75. - № 7. - P. 891–895. DOI: 10.1016/0016-2361(96)00010-5.
128. Küçük A., Kadioğlu Y., Gülaboğlu M.Ş. A study of spontaneous combustion characteristics of a turkish lignite: particle size, moisture of coal, humidity of air // Combust. Flame. 2003. - Vol. 133. - № 3. - P. 255–261. DOI:

10.1016/S0010-2180(02)00553-9.

129. Nimaje D.S., Tripathy D.P. Characterization of some Indian coals to assess their liability to spontaneous combustion // *Fuel*. 2016. - Vol. 163. - P. 139–147. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.09.041.
130. Nugroho Y.S., McIntosh A.C., Gibbs B.M. Using the crossing point method to assess the self-heating behavior of indonesian coals // *Symp. Combust.* 1998. - Vol. 27. - № 2. - P. 2981–2989. DOI: 10.1016/S0082-0784(98)80158-6.
131. Chen X.D., Chong L.V. Several Important Issues Related to the Crossing-Point Temperature (CPT) Method for Measuring Self-Ignition Kinetics of Combustible Solids // *Process Saf. Environ. Prot.* 1998. - Vol. 76. - № 2. - P. 90–93. DOI: 10.1205/095758298529380.
132. Chen X.D., Sidhu H., Nelson M. A linear relationship between dimensionless crossing-point-temperature and Frank–Kamenetskii reactivity parameter in self-heating test at infinite Biot number for slab geometry // *Fire Saf. J.* 2013. - Vol. 61. - P. 138–143. DOI: 10.1016/j.firesaf.2013.08.002.
133. Nelson M.I., Chen X.D. Survey of experimental work on the self-heating and spontaneous combustion of coal // *Geology of Coal Fires. Case Studies from Around the World*. Geological Society of America, 2007. - Vol. 18. - P. 31–83. DOI: 10.1130/2007.4118(04).
134. Smith M.A., Glasser D. Spontaneous combustion of carbonaceous stockpiles. Part II. Factors affecting the rate of the low-temperature oxidation reaction // *Fuel*. 2005. - Vol. 84. - № 9. - P. 1161–1170. DOI: 10.1016/j.fuel.2004.12.005.
135. Li B., Zhang H., Sheng C. Derivation of low-temperature coal oxidation kinetics from non-steady heat generation rate measured by isothermal calorimetry // *Clean Coal Technology and Sustainable Development - Proceedings of the 8th International Symposium on Coal Combustion*, 2015. Singapore: Springer Singapore, 2016. - № 212029. - P. 553–562. DOI: 10.1007/978-981-10-2023-0_75.
136. Avila C., Wu T., Lester E. Estimating the Spontaneous Combustion Potential

- of Coals Using Thermogravimetric Analysis // *Energy & Fuels*. 2014. - Vol. 28. - № 3. - P. 1765–1773. DOI: 10.1021/ef402119f.
137. Chen G., Ma X., Lin M., Lin Y., Yu Z. Study on thermochemical kinetic characteristics and interaction during low temperature oxidation of blended coals // *J. Energy Inst.* 2015. - Vol. 88. - № 3. - P. 221–228. DOI: 10.1016/j.joei.2014.09.007.
 138. Zhan J., Wang H., Zhu F., Song S. Analysis on the Governing Reactions in Coal Oxidation at Temperatures up to 400 C // *Int. J. Clean Coal Energy*. 2014. - Vol. 03. - № 02. - P. 19–28. DOI: 10.4236/ijcse.2014.32003.
 139. Добрякова Н.Н. Научно-методическое обоснование оценки склонности углей к окислению для управления их качеством при добыче и хранении. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. 2016. 149 р.
 140. Добрякова Н.Н., Минаев В.И., Нестерова В.Г., Эпштейн С.А. Новые подходы к классификации углей по их склонности к окислению // *Горный Информационно-Аналитический Бюллетень (научно-технический журнал)*. 2016. - № 9, спец. выпуск 26. - P. 13.
 141. Epshtein S.A., Kossovich E.L., Dobryakova N.N., Obvintseva L.A. New approaches for coal oxidization propensity estimation // *XVIII International Coal Preparation Congress*. Springer, 2016. - P. 483–487. DOI: 10.1007/978-3-319-40943-6_73.
 142. Yi B., Zhang L., Huang F., Xia Z., ... Zheng C. Investigating the combustion characteristic temperature of 28 kinds of Chinese coal in oxy-fuel conditions // *Energy Convers. Manag.* 2015. - Vol. 103. - P. 439–447. DOI: 10.1016/j.enconman.2015.06.053.
 143. Solomon P.R., Serio M.A., Carangelo R.M., Bassilakis R., ... Whelan J. Analysis of coal by thermogravimetry—fourier transform infrared spectroscopy and pyrolysis modeling // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1991. - Vol. 19. - P. 1–14. DOI: 10.1016/0165-2370(91)80031-3.
 144. MacPhee J.A., Giroux L., Charland J.-P., Gransden J.F., Price J.T. Detection

- of natural oxidation of coking coal by TG-FTIR—mechanistic implications // Fuel. 2004. - Vol. 83. - № 13. - P. 1855–1860. DOI: 10.1016/j.fuel.2004.02.017.
145. Taraba B., Pavelek Z. Investigation of the spontaneous combustion susceptibility of coal using the pulse flow calorimetric method: 25 years of experience // Fuel. 2014. - Vol. 125. - P. 101–105. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.02.024.
146. Slovák V., Taraba B. Effect of experimental conditions on parameters derived from TG-DSC measurements of low-temperature oxidation of coal // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. - Vol. 101. - № 2. - P. 641–646. DOI: 10.1007/s10973-010-0878-6.
147. Каминский В.А., Эпштейн С.А., Широчин Д.Л., Тимашев С.Ф. Определение параметров кинетики разложения сложных веществ по данным термогравиметрии // Журнал физической химии. 2011. - Vol. 85. - № 3. - P. 1–7.
148. Takarada T., Tamai Y., Tomita A. Reactivities of 34 coals under steam gasification // Fuel. 1985. - Vol. 64. - № 10. - P. 1438–1442. DOI: 10.1016/0016-2361(85)90347-3.
149. Zhang Y., Wu J., Chang L., Wang J., Li Z. Changes in the reaction regime during low-temperature oxidation of coal in confined spaces // J. Loss Prev. Process Ind. 2013. - Vol. 26. - № 6. - P. 1221–1229. DOI: 10.1016/j.jlp.2013.05.008.
150. Phillips J., Xia B., Menéndez J.A. Calorimetric study of oxygen adsorption on activated carbon // Thermochim. Acta. 1998. - Vol. 312. - № 1–2. - P. 87–93. DOI: 10.1016/S0040-6031(97)00442-5.
151. Обвинцева Л.А., Сухарева И.П., Эпштейн С.А., Добрякова Н.Н., Аветисов А.К. Взаимодействие углей с озоном при низких концентрациях // Химия твердого топлива. 2017. - № 3. - P. 25–30. DOI: 10.7868/S0023117717030045.
152. Kaminskii V., Kossovich E., Epshtein S.A., Obvintseva L., Nesterova V.

- Activity of coals of different rank to ozone // AIMS Energy. 2017. - Vol. 5. - № 6. - P. 960–973. DOI: 10.3934/energy.2017.6.960.
153. Wang C.-P., Bai Z.-J., Xiao Y., Deng J., Shu C.-M. Effects of FeS₂ on the process of coal spontaneous combustion at low temperatures // Process Saf. Environ. Prot. 2020. - Vol. 142. - P. 165–173. DOI: 10.1016/j.psep.2020.06.001.
154. Wang H., Tan B., Shao Z., Guo Y., ... Xu C. Influence of different content of FeS₂ on spontaneous combustion characteristics of coal // Fuel. 2021. - Vol. 288. - P. 119582. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119582.
155. Sujanti W., Zhang D.K. A laboratory study of spontaneous combustion of coal: the influence of inorganic matter and reactor size // Fuel. 1999. - Vol. 78. - № 5. - P. 549–556. DOI: 10.1016/S0016-2361(98)00188-4.
156. Коровушкин В.В., Эпштейн С.А., Дуров Н.М., Добрякова Н.Н. Минеральные и валентные формы железа и их влияние на окисление и самовозгорание углей // Горный журнал. 2015. - Vol. 2015. - № 11. - P. 70–74. DOI: 10.17580/gzh.2015.11.
157. Vyalov V.I., Gamov M.I., Epshtein S.A. Petrographic and electron-microscopic studies of the oxidation and mineral impurities of coal // Solid Fuel Chem. 2013. - Vol. 47. - № 2. - P. 124–128. DOI: 10.3103/s0361521913020122.
158. Эпштейн С.А., Монгуш М.А., Нестерова В.Г. Методы прогноза склонности углей к окислению и самовозгоранию // Горный Информационно-Аналитический Бюллетень (научно-технический журнал). 2008. - P. 211–217.
159. Нестерова В.Г. Разработка методов определения признаков окисления углей на ранних стадиях их эндогенного самовозгорания - Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва, 2011. 107 р.
160. Новиков Е.А., Добрякова Н.Н., Шкуратник В.Л., Эпштейн С.А. Методы оценки окисленности углей // Горный журнал. 2015. - № 5. - P. 30–36.

161. Коссович Е.Л.Л., Шкуратник В.Л., Просина В.А., Агарков К.В. Различия в термической стойкости каменных углей одного месторождения // Проблемы и перспективы развития науки в России и мире. сборник статей Международной научно-практической конференции. Уфа: АЭТЕРНА, 2018. - Р. 54–58.
162. Эпштейн С.А., Супруненко О.И., Барабанова О.В. Вещественный состав и реакционная способность витринитов каменных углей разной степени восстановленности // Химия твердого топлива. 2005. - Vol. 39. - № 1. - Р. 22–35.
163. Каминский В.А., Обвинцева Л.А., Обвинцева Н.Ю. Кинетика разложения озона в тонковолокнистом полимерном фильтре // Математические методы в технике и технологиях - ММТТ. 2016. - № 2 (84). - Р. 36–38.
164. Угольная база России. Том 1-6 / ed. Тимофеев А.А. et al. Москва: Геоинформцентр, 2001.
165. Epshtein S.A., Krasilova V.A., Dobryakova N.N., Hao Jie, Kossovich E.L. Effects of natural oxidation of hard coals at the contents of macro- and microelements // Chem. Ind. Today. 2023. - № 1. - Р. 45–51. DOI: 10.53884/27132854_2023_1_45.
166. Epshtein S.A., Kossovich E.L., Minin M.G., Dobryakova N.N., Gavrilova D.I. Prognosis of fine airborne coal dust formation at mechanical effects. Part 1. Effects of structure of different rank coals at their mechanical behavior at cyclic loading // Min. informational Anal. Bull. 2023. - № 4. - Р. 107–124. DOI: 10.25018/0236_1493_2023_4_0_107.
167. Zamfirova G. Indentation Methods for the Characterization of Carbon-Based Polymer Nanocomposites // Carbon-Based Polym. Nanocomposites Environ. Energy Appl. 2018. - Р. 79–111. DOI: 10.1016/B978-0-12-813574-7.00004-6.
168. Özçelikci E., İlcan H., Yıldırım G., Şahmaran M. Nanoscale characterization of cementitious composites // Recent Adv. Nano-Tailored Multi-Functional Cem. Compos. 2022. - Р. 375–406. DOI: 10.1016/B978-0-323-85229-

6.00006-8.

169. Wang Z., Dong Z., Ran Y., Kang R., Bao Y. On understanding the mechanical properties and damage behavior of Cf/SiC composites by indentation method // J. Mater. Res. Technol. 2023. - Vol. 26. - P. 3784–3802. DOI: 10.1016/J.JMRT.2023.08.117.
170. Kossovich E., Epshtein S., Dobryakova N., Minin M., Gavrilova D. Mechanical Properties of Thin Films of Coals by Nanoindentation // Physical and Mathematical Modeling of Processes in Geomedia. Moscow: IPMech RAS, 2018. - P. 45–50. DOI: 10.1007/978-3-319-77788-7_6.
171. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. 1992. - Vol. 7. - № 06. - P. 1564–1583. DOI: 10.1557/JMR.1992.1564.
172. Kossovich E.L., Epshtein S.A., Shkuratnik V.L., Minin M.G. Perspectives and problems of modern depth-sensing indentation techniques application for diagnostics of coals mechanical properties // Gorn. Zhurnal. 2017. - Vol. 2017. - № 12. - P. 25–30. DOI: 10.17580/gzh.2017.12.05.
173. Kossovich E.L., Epshtein S.A., Borodich F.M., Dobryakova N.N., Prosina V.A. Connections between micro/nano scale heterogeneity of mechanical properties of coals and their propensity to outbursts and crushing // Min. Informational Anal. Bull. 2019. - Vol. 2019. - № 5. - P. 156–172. DOI: 10.25018/0236-1493-2019-05-0-156-172.
174. Kossovich E.L., Borodich F.M., Epshtein S.A., Galanov B.A., ... Prosina V.A. Mechanical, structural and scaling properties of coals: depth-sensing indentation studies // Appl. Phys. A. 2019. - Vol. 125. - № 3. - P. 195. DOI: 10.1007/s00339-018-2282-1.
175. Kossovich E.L., Epshtein S.A., Golubeva M.D., Krasilova V.A. On using cyclic nanoindentation technique to assess coals propensity to fine dust formation // Min. informational Anal. Bull. 2021. - № 5. - P. 112–121. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_5_0_112.

176. Kossovich E., Epshtein S., Krasilova V., Hao J., Minin M. Effects of coals microscale structural features on their mechanical properties, propensity to crushing and fine dust formation // *Int. J. Coal Sci. Technol.* 2023. - Vol. 10. - № 1. - P. 20. DOI: 10.1007/s40789-023-00578-5.
177. Nikitin A.P., Khabibulina E.R., Mikhaylova E.S., Zhuravleva N. V., Ismagilov Z.R. Structural Defects and the Demineralization of Kuznetsk Basin Coal: Data from Raman Spectroscopy // *Coke Chem.* 2019. - Vol. 62. - № 5. - P. 169–173. DOI: 10.3103/S1068364X19050028.
178. Xu R.T., Li H.J., Hou Q.L., Li X.S., Yu L.Y. The effect of different deformation mechanisms on the chemical structure of anthracite coals // *Sci. China Earth Sci.* 2015. - Vol. 58. - № 4. - P. 502–509. DOI: 10.1007/s11430-014-4998-x.
179. Manoj B. A comprehensive analysis of various structural parameters of Indian coals with the aid of advanced analytical tools // *Int. J. Coal Sci. Technol.* 2016. - Vol. 3. - № 2. - P. 123–132. DOI: 10.1007/s40789-016-0134-1.
180. Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschl U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information // *Carbon N. Y.* 2005. - Vol. 43. - № 8. - P. 1731–1742. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.02.018.
181. Jiang J., Zhang S., Longhurst P., Yang W., Zheng S. Molecular structure characterization of bituminous coal in Northern China via XRD, Raman and FTIR spectroscopy // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2021. - Vol. 255. - P. 119724. DOI: 10.1016/j.saa.2021.119724.
182. Xu J., Tang H., Su S., Liu J., ... Xiang J. A study of the relationships between coal structures and combustion characteristics: The insights from micro-Raman spectroscopy based on 32 kinds of Chinese coals // *Appl. Energy.* 2018. - Vol. 212. - № October 2017. - P. 46–56. DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.11.094.
183. Krasilova V.A., Kossovich E.L., Gavrilova D.I., Kozyrev M.M. Laboratory installation for collection and concentration of airborne coal dust // *Min.*

- informational Anal. Bull. 2022. - № 6. - P. 121–130. DOI: 10.25018/0236_1493_2022_6_0_121.
184. Li Q., Zhao C., Chen X., Wu W., Li Y. Comparison of pulverized coal combustion in air and in O₂/CO₂ mixtures by thermo-gravimetric analysis // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2009. - Vol. 85. - № 1–2. - P. 521–528. DOI: 10.1016/j.jaap.2008.10.018.
185. Добрякова Н.Н., Коссович Е.Л., Минин М.Г., Эпштейн С.А., ... Агарков К.В. Применение техники непрерывного нано- и микроиндентирования для определения механических свойств микрокомпонентов углей // Современные проблемы механики сплошной среды. труды XVIII Международной конференции: в 2 томах. Ответственный редактор А.О. Ватульян; редакторы: А. В. Наседкин, А. В. Попов. 2016. - P. 61.
186. Ma P., Tang Y., Li R., Che Q., Luo P. Preparation and characteristic analysis of graphene based on coal macerals of different rank // Fuel. 2024. - Vol. 357. - P. 130004. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.130004.
187. Kossovich E.L., Epshtein S.A., Dobryakova N.N., Minin M.G. Structural features and mechanical properties of anthracite, metaanthracite and graphite // Gorn. Zhurnal. 2020. - Vol. 2020. - № 4. - P. 25–29. DOI: 10.17580/gzh.2020.04.05.
188. Chen Q., Guan Z., Li Z., Ji Z., Zhuo Y. Experimental investigation on impact performances of GLARE laminates // Chinese J. Aeronaut. 2015. - Vol. 28. - № 6. - P. 1784–1792. DOI: 10.1016/j.cja.2015.07.002.
189. Airolidi A., Vesco M., Van Der Zwaag S., Baldi A., Sala G. Damage in GLARE laminates under indentation loads: Experimental and numerical results // ICCM Int. Conf. Compos. Mater. 2009.
190. Коссович Е.Л., Минин М.Г. Изучение механических свойств и способности к разрушению антрацита и природного графита методом наноиндентирования // Наука и образование: актуальные исследования и разработки. Сборник статей III Всероссийской научно-практической конференции. 2020. - P. 170–172.

191. 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 // Практическая биомеханика. Материалы докладов Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием. Под редакцией Л.Ю. Коссовича. 2016. - Р. 83–85.
192. Эпштейн С.А., Коссович Е.Л., Минин М.Г., Просина В.А. Особенности образования тонкодисперсных частиц при механических испытаниях каменных низкометаморфизованных углей на низкоразмерных масштабных уровнях // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2019. - № 2. - Р. 69–77. DOI: 10.25018/0236-1493-2019-02-0-69-77.
193. Bull S.J. Nanoindentation of coatings // J. Phys. D. Appl. Phys. 2005. - Vol. 38. - № 24. - P. R393–R413. DOI: 10.1088/0022-3727/38/24/R01.
194. Hay J.C., Bolshakov A., Pharr G.M. A critical examination of the fundamental relations used in the analysis of nanoindentation data // J. Mater. Res. 1999. - Vol. 14. - № 06. - P. 2296–2305. DOI: 10.1557/JMR.1999.0306.
195. Kossovich E.L., Borodich F.M., Bull S.J., Epshtein S.A. Substrate effects and evaluation of elastic moduli of components of inhomogeneous films by nanoindentation // Thin Solid Films. 2016. - Vol. 619. - P. 112–119. DOI: 10.1016/j.tsf.2016.11.018.
196. Menčík J., Munz D., Quandt E., Weppelmann E.R., ... Swain M. V. Determination of elastic modulus of thin layers using nanoindentation // J. Mater. Res. 1997. - Vol. 12. - № 9. - P. 2475–2484. DOI: 10.1557/JMR.1997.0327.
197. Jung Y.-G., Lawn B.R., Martyniuk M., Huang H., Hu X.Z. Evaluation of elastic modulus and hardness of thin films by nanoindentation // J. Mater. Res. 2004. - Vol. 19. - № 10. - P. 3076–3080. DOI: 10.1557/JMR.2004.0380.
198. Perriot A., Barthel E., Perriot A. Elastic contact to a coated half-space: Effective elastic modulus and real penetration // J. Mater. Res. 2004. - Vol. 19.

- № 2. - P. 600–608. DOI: 10.1557/jmr.2004.19.2.600.
199. Doerner M.F., Nix W.D. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments // J. Mater. Res. Cambridge, 1986. - Vol. 1. - № 04. - P. 601–609. DOI: 10.1557/JMR.1986.0601.
200. Galanov B.A., Grigorev O.N., Milman Y. V, Ragozin I.P., Trefilov V.I. Determination of the hardness and Young's modulus with elastoplastic penetration of indentors into materials // Dokl. Sov. Phys. 1984. - Vol. 29. - P. 146–147.
201. Borodich F.M., Keer L.M. Contact problems and depth-sensing nanoindentation for frictionless and frictional boundary conditions // Int. J. Solids Struct. 2004. - Vol. 41. - № 9–10. - P. 2479–2499. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2003.12.012.
202. Argatov I.I., Sabina F.J. Asymptotic analysis of the substrate effect for an arbitrary indenter // Q. J. Mech. Appl. Math. 2013. - Vol. 66. - № 1. - P. 75–95. DOI: 10.1093/QJMAM/HBS020.
203. Argatov I. Frictionless and adhesive nanoindentation: Asymptotic modeling of size effects // Mech. Mater. Elsevier, 2010. - Vol. 42. - № 8. - P. 807–815. DOI: 10.1016/J.MECHMAT.2010.04.002.
204. Чеботарев П.Н. Установление корреляционных связей вязкости разрушения угольного массива с показателями его прочности // Известия ТулГУ. Технические науки. 2012. - № 9. - P. 88–93.
205. Ватульян А.О., Коссович Е.Л., Плотников Д.К. О некоторых особенностях индентирования трещиноватых слоистых структур // Механика твердого тела. 2017. - № 4. - P. 94–100.
206. Epshtein S.A., Kossovich E.L., Krasilova V.A., Smirnov A.S. Methodological and instrumental support for the quantitative assessment of the contents of airborne dust in coals // Gorn. Zhurnal. 2023. - № 6. - P. 77–83. DOI: 10.17580/gzh.2023.06.11.
207. Epshtein S.A., Kossovich E.L., Prosina V.A., Dobryakova N.N. Features of sorption-induced strength degradation of coals originated from potentially

- prone to outburst and non-hazardous packs // Gorn. Zhurnal. 2018. - № 12. - P. 18–22. DOI: 10.17580/gzh.2018.12.04.
208. Коссович Е.Л., Просина В.А. Неоднородность распределения механических свойств витринита углей как один из факторов их склонности к образованию угольной пыли // Сборник избранных статей по материалам научных конференций ГНИИ “Нацразвитие”. Материалы конференций ГНИИ «НАЦРАЗВИТИЕ». Выпускающий редактор Ю.Ф. Эльзессер, Ответственный за выпуск С.В. Викторенкова. 2019. - P. 348–349.
209. Danzer R., Lube T., Supancic P., Damani R. Fracture of Ceramics // Ceramics Science and Technology. 2013. - Vol. 2–4. - P. 529–575. DOI: 10.1002/9783527631940.ch24.
210. Штумпф Г.Г., Рыжков Ю.А., Шаламанов В.А., Петров А.И. Физико-технические свойства горных пород и углей Кузнецкого бассейна: Справочник. Москва: Недра, 1994. 447 p.
211. Колмаков В.А., Чередниченко М.В. Метод оценки интенсивности добычи угля комбайнами в метаноопасных очистных выработках // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2010. - № 6. - P. 20–22.
212. Das A.J., Mandal P.K., Ghosh N., Singh A.P., ... Bhattacharjee R. Evaluation of energy accumulation, strain burst potential and stability of rock mass during underground extraction of a highly stressed coal seam under massive strata-a field study // Eng. Geol. 2023. - Vol. 322. - P. 107178. DOI: 10.1016/j.enggeo.2023.107178.
213. Agarkov K. V., Epstein S.A., Kossovich E.L., Dobryakova N.N. Effects of low-temperature treatment on the coals mechanical properties microscale and airborne dust formation // Gorn. Zhurnal. 2022. - Vol. 2020. - № 4. - P. 66–72. DOI: 10.17580/gzh.2022.04.11.
214. Epshtein S.A., Kossovich E.L., Vishnevskaya E.P., Agarkov K. V., Koliukh A. V. Determination of total and fine airborne dust in coals // Min.

- informational Anal. Bull. 2020. - № 6. - P. 5–14. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-6-0-5-14.
215. Agarkov K. V., Epshtein S.A., Kossovich E.L., Dobryakova N.N. Freeze-thaw conditions effects on coals grain size composition and resistance to breakage // Min. Informational Anal. Bull. 2021. - Vol. 2021. - № 6. - P. 72–83. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_6_0_72.
216. Коссович Е.Л., Андреева Ю.Е., Козырев М.М. О склонности углей к образованию пыли // Физико-химические и петрофизические исследования в науках о земле. Двадцать четвертая международная конференция. Москва, 25-27 сентября, Борок, 29 сентября 2023 г. Материалы конференции. 2023. - P. 130–133.
217. Жаберов С.В. Методические указания по расчету выбросов загрязняющих веществ /пыли/ в атмосферу при складировании и перегрузке сыпучих материалов на предприятиях морского и речного флота. Методические указания. Белгород: БГТУ, 1992. 40 р.
218. Epshtein S.A., Sokolovskaya E.E., Dobryakova N.N., Hao J. Development of potentiometric titration method for assessing coals' oxidation degree // Eurasian Min. 2022. - Vol. 38. - № 2. - P. 79–84. DOI: 10.17580/em.2022.02.20.
219. Novikov E.A., Shkuratnik V.L., Epshtein S.A., Nesterova V.G., Dobryakova N.N. The possibility of estimation of coal oxidation by using acoustic emission, stimulated in it by thermal shock // Min. Informational Anal. Bull. 2013. - № 8. - P. 90–96.
220. Obvintseva L.A., Sukhareva I.P., Epshtein S.A., Dobryakova N.N., Avetisov A.K. Interaction of coals with ozone at low concentrations // Solid Fuel Chem. 2017. - Vol. 51. - № 3. - P. 155–159. DOI: 10.3103/S0361521917030077.
221. Epshtein S.A., Kossovich E.L., Gavrilova D.I., Agarkov K. V. Effects of cyclic freeze-thawing of coals on their ability to oxidize // Gorn. Zhurnal. 2019. - № 7. - P. 71–76. DOI: 10.17580/gzh.2019.07.04.
222. Epshtein S.A., Shkuratnik V.L., Kossovich E.L., Agarkov K. V., ... Gavrilova

- D.I. Effects of cyclic freezing and thawing of coals at their behavior at low- and high-temperature oxidation // Fuel. 2020. - Vol. 267. - P. 117191. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117191.
223. Черепанов Г.П. Механика хрупкого разрушения. Москва: Наука, 1974. 640 р.
224. Галин Л.А., Рябов В.А., Федосеев Д.В., Черепанов Г.П. О разрушении высокопрочного стекла // Доклады Академии наук СССР. 1966. - Vol. 169. - № 5. - P. 1034–1036.

Приложение А Порядок обработки экспериментальных данных по квази-статическому и циклическому инструментальному индентированию

Наноиндентирование

1 Циклическое наноиндентирование

Оцифрованные протоколы циклического нагружения имеют стандартный вид, примеры которого представлены на рисунках А.1-А.4. Отметим, что такой протокол соответствует одному эксперименту по циклическому нагружению.

57	Number of Data Points = 18														
58															
59	File	hc(nm)	Pmax(μ N)	S(μ N/nm)	A(nm^2)	hmax(nm)	heff(nm)	Er(GPa)	H(GPa)	A	hf(nm)	m	X(mm)	Y(mm)	Drift(nm/s)
60	824p_dma	NaN	10.3707	0.0	0.0	1334.8762	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.02122
61	824p_dma	NaN	2.081888	0.0	0.0	1334.8762	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.02122
62	824p_dma	74.765879	165.94534	3.035977	361338.33	1334.8762	115.76059	4.474827	0.459252	0.007075	0.001311	2.117821	-0.01	0.01	0.02122
63	824p_dma	NaN	508.64295	0.0	0.0	1334.8762	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.02122
64	824p_dma	NaN	3.436765	0.0	0.0	1334.8762	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.02122
65	824p_dma	286.18526	1036.4310	8.14434	2379263.2	1334.8762	381.62863	4.6781	0.43561	0.000598	64.254878	2.493943	-0.01	0.01	0.02122
66	824p_dma	NaN	1754.3281	0.0	0.0	1334.8762	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.02122
67	824p_dma	NaN	5.5283	0.0	0.0	1334.8762	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.02122
68	824p_dma	491.39774	2652.4980	13.191232	5897573.1	1334.8762	642.20803	4.812642	0.449761	0.002395	185.26232	2.272453	-0.01	0.01	0.02122
69	824p_dma	NaN	3747.4213	0.0	0.0	1334.8762	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.02122
70	824p_dma	NaN	7.877439	0.0	0.0	1334.8762	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.02122
71	824p_dma	671.15955	5014.0382	18.648404	10383825.	1334.8762	872.81373	5.127407	0.48287	0.003193	273.10862	2.230446	-0.01	0.01	0.02122
72	824p_dma	NaN	6487.9071	0.0	0.0	1334.8762	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.02122
73	824p_dma	NaN	10.921466	0.0	0.0	1334.8762	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.02122
74	824p_dma	869.76304	8121.1395	23.657638	16950677.	1334.8762	1127.2213	5.091112	0.479104	0.002177	347.19944	2.272277	-0.01	0.01	0.02122
75	824p_dma	NaN	9975.8075	0.0	0.0	1334.8762	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.02122
76	824p_dma	NaN	14.669664	0.0	0.0	1334.8762	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.02122
77	824p_dma	1043.0338	11973.657	29.881852	24103054.	1334.8762	1343.5588	5.3927	0.496769	0.002546	439.20035	2.256947	-0.01	0.01	0.02122
78															
79															
80															

Рисунок А.1 – Оцифрованные данные циклического нагружения для угля №10

187	Number of Data Points = 18														
188															
189	File	hc(nm)	Pmax(μ N)	S(μ N/nm)	A(nm^2)	hmax(nm)	heff(nm)	Er(GPa)	H(GPa)	A	hf(nm)	m	X(mm)	Y(mm)	Drift(nm/s)
190	826p_000	NaN	10.360281	0.0	0.0	1171.5315	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.02	0.02	0.256354
191	826p_000	NaN	2.089618	0.0	0.0	1171.5315	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.02	0.02	0.256354
192	826p_000	47.442014	165.92132	4.704603	213116.87	1171.5315	73.892916	9.029192	0.778546	0.020176	2.875417e	2.09519	-0.02	0.02	0.256354
193	826p_000	NaN	508.64532	0.0	0.0	1171.5315	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.02	0.02	0.256354
194	826p_000	NaN	3.244396	0.0	0.0	1171.5315	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.02	0.02	0.256354
195	826p_000	198.09297	1036.4554	8.132164	1354126.5	1171.5315	293.68150	6.19172	0.765405	0.002133	0.001419	2.304252	-0.02	0.02	0.256354
196	826p_000	NaN	1754.3284	0.0	0.0	1171.5315	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.02	0.02	0.256354
197	826p_000	NaN	6.169291	0.0	0.0	1171.5315	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.02	0.02	0.256354
198	826p_000	368.79096	2652.4883	12.722434	3598443.5	1171.5315	525.15776	5.942206	0.737121	0.000935	26.479088	2.39187	-0.02	0.02	0.256354
199	826p_000	NaN	3747.4271	0.0	0.0	1171.5315	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.02	0.02	0.256354
200	826p_000	NaN	9.088517	0.0	0.0	1171.5315	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.02	0.02	0.256354
201	826p_000	527.03107	5014.0949	18.044197	6679633.8	1171.5315	735.43997	6.185803	0.750654	0.002346	106.87730	2.262005	-0.02	0.02	0.256354
202	826p_000	NaN	6487.8845	0.0	0.0	1171.5315	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.02	0.02	0.256354
203	826p_000	NaN	12.097372	0.0	0.0	1171.5315	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.02	0.02	0.256354
204	826p_000	687.66300	8121.1628	22.84294	10864257.	1171.5315	954.30434	6.140261	0.747512	0.002887	163.19791	2.225198	-0.02	0.02	0.256354
205	826p_000	NaN	9975.8191	0.0	0.0	1171.5315	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.02	0.02	0.256354
206	826p_000	NaN	15.58468	0.0	0.0	1171.5315	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.02	0.02	0.256354
207	826p_000	853.38189	11973.789	27.396973	16343644.	1171.5315	1181.1678	6.004308	0.732627	0.007308	264.30850	2.097846	-0.02	0.02	0.256354
208															
209															

Рисунок А.2 – Оцифрованные данные циклического нагружения для угля №14

117	Number of Data Points = 18														
118															
119	File	hc(nm)	Pmax(μ N)	S(μ N/nm)	A(nm^2)	hmax(nm)	heff(nm)	Er(GPa)	H(GPa)	A	hf(nm)	m	X(mm)	Y(mm)	Drift(nm/s)
120	825p_dme	NaN	10.374039	0.0	0.0	1181.1229	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	-0.164061
121	825p_dme	NaN	2.06219	0.0	0.0	1181.1229	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	-0.164061
122	825p_dme	49.328089	165.93418	2.783106	222337.96	1181.1229	94.04455	5.229471	0.746315	0.128027	3.334776e	1.577348	-0.01	0.01	-0.164061
123	825p_dme	NaN	508.64943	0.0	0.0	1181.1229	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	-0.164061
124	825p_dme	NaN	3.37085	0.0	0.0	1181.1229	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	-0.164061
125	825p_dme	228.58805	1036.4631	7.793282	1678059.1	1181.1229	328.33388	5.330299	0.617656	0.000636	0.000587	2.468775	-0.01	0.01	-0.164061
126	825p_dme	NaN	1754.3140	0.0	0.0	1181.1229	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	-0.164061
127	825p_dme	NaN	6.235343	0.0	0.0	1181.1229	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	-0.164061
128	825p_dme	386.93491	2652.4709	12.85874	3901149.3	1181.1229	541.64316	5.768155	0.67992	0.000958	48.20909	2.392087	-0.01	0.01	-0.164061
129	825p_dme	NaN	3747.4230	0.0	0.0	1181.1229	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	-0.164061
130	825p_dme	NaN	8.99275	0.0	0.0	1181.1229	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	-0.164061
131	825p_dme	537.25630	5014.1007	18.938805	6913717.0	1181.1229	735.82087	6.38163	0.72524	0.000327	63.107194	2.540913	-0.01	0.01	-0.164061
132	825p_dme	NaN	6487.9231	0.0	0.0	1181.1229	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	-0.164061
133	825p_dme	NaN	12.155688	0.0	0.0	1181.1229	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	-0.164061
134	825p_dme	688.61741	8121.1369	23.362091	10892398.	1181.1229	949.33262	6.271693	0.745578	0.000927	122.16492	2.379515	-0.01	0.01	-0.164061
135	825p_dme	NaN	9975.8128	0.0	0.0	1181.1229	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	-0.164061
136	825p_dme	NaN	15.773698	0.0	0.0	1181.1229	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	-0.164061
137	825p_dme	853.96264	11973.708	26.704748	16364962.	1181.1229	1190.2429	5.848787	0.731667	0.002502	191.65841	2.227125	-0.01	0.01	-0.164061
138															
139															

Рисунок А.3 – Оцифрованные данные циклического нагружения для угля
№16

1	Number of Data Points = 18														
2															
3	File	hc(nm)	Pmax(μ N)	S(μ N/nm)	A(nm^2)	hmax(nm)	heff(nm)	Er(GPa)	H(GPa)	A	hf(nm)	m	X(mm)	Y(mm)	Drift(nm/s)
4	822p_dme	NaN	10.36453	0.0	0.0	1211.9588	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.046844
5	822p_dme	NaN	2.081245	0.0	0.0	1211.9588	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.046844
6	822p_dme	77.333538	165.94380	3.114255	376779.52	1211.9588	117.29746	4.495162	0.440427	0.004622	1.0673e-0	2.201313	-0.01	0.01	0.046844
7	822p_dme	NaN	508.63036	0.0	0.0	1211.9588	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.046844
8	822p_dme	NaN	3.567759	0.0	0.0	1211.9588	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.046844
9	822p_dme	283.90351	1036.4337	8.390538	2349206.4	1211.9588	376.5466	4.850249	0.441185	0.00043	61.068785	2.553978	-0.01	0.01	0.046844
10	822p_dme	NaN	1754.3282	0.0	0.0	1211.9588	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.046844
11	822p_dme	NaN	5.668025	0.0	0.0	1211.9588	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.046844
12	822p_dme	453.95085	2652.4744	14.276648	5131588.9	1211.9588	593.29419	5.583868	0.516891	0.000642	131.88100	2.483505	-0.01	0.01	0.046844
13	822p_dme	NaN	3747.4187	0.0	0.0	1211.9588	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.046844
14	822p_dme	NaN	8.283837	0.0	0.0	1211.9588	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.046844
15	822p_dme	604.09039	5014.0718	20.800125	8551094.6	1211.9588	784.88516	6.302167	0.586366	0.000695	189.15535	2.471296	-0.01	0.01	0.046844
16	822p_dme	NaN	6487.8798	0.0	0.0	1211.9588	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.046844
17	822p_dme	NaN	11.489787	0.0	0.0	1211.9588	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.046844
18	822p_dme	752.65447	8121.1317	25.475081	12870473.	1211.9588	991.74494	6.291485	0.630989	0.007962	315.00176	2.122868	-0.01	0.01	0.046844
19	822p_dme	NaN	9975.7786	0.0	0.0	1211.9588	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.046844
20	822p_dme	NaN	15.190213	0.0	0.0	1211.9588	+Inf	NaN	+Inf	0.0	0.0	0.0	-0.01	0.01	0.046844
21	822p_dme	909.39255	11973.759	29.213256	18468383.	1211.9588	1216.7981	6.022826	0.648338	0.018015	397.63414	1.998574	-0.01	0.01	0.046844
22															
23															

Рисунок А.4 – Оцифрованные данные циклического нагружения для угля
№18

Протоколы содержат данные измерения модуля упругости на каждом четном цикле (2, 4, 6, 8, 10, 12). Результаты параллельных экспериментов по циклическому индентированию на образце сводят в общую таблицу и рассчитывают средние значения (и их СКО) модулей упругости, измеренных на соответствующих циклах.

Отдельно производят оценку изменения показателя нарушенности от цикла к циклу. Для этого проводят экспорт оцифрованных данных каждой Р-

h диаграммы циклического нагружения в MS Excel. Для возможности анализа диаграммы приведено ее построение на рисунке А.5.

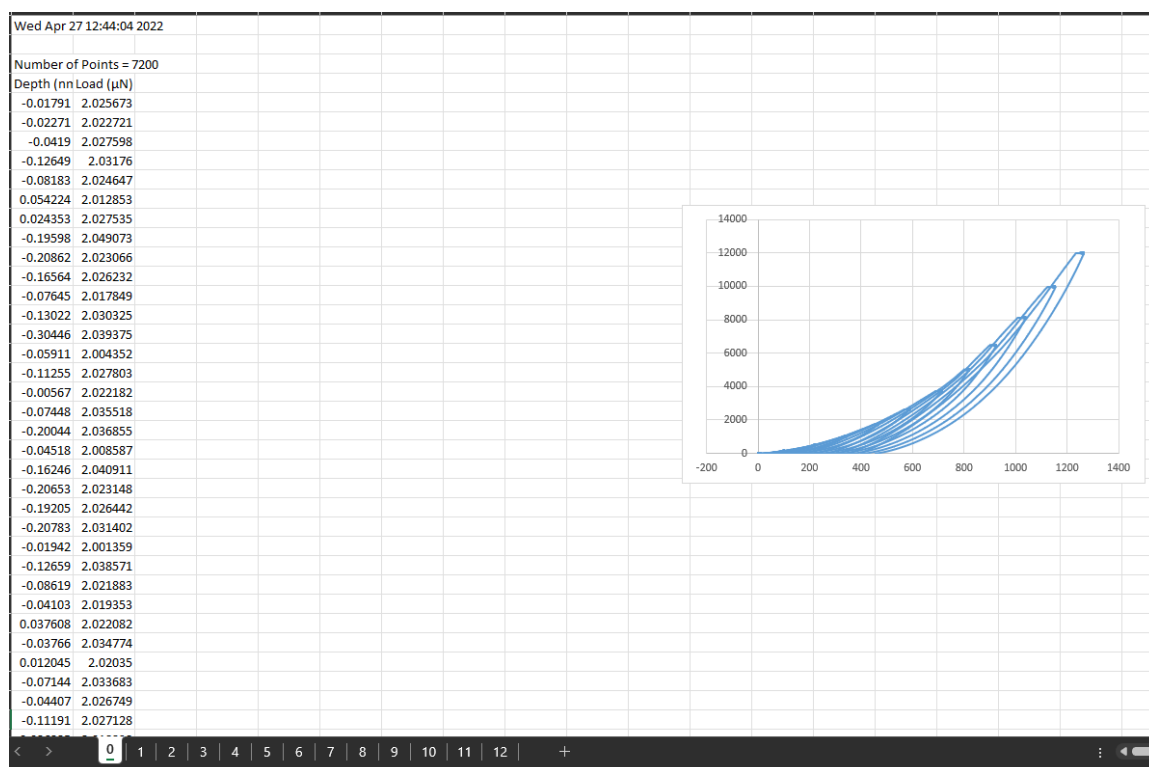


Рисунок А.5 – Пример исходной диаграммы «нагружение-глубина внедрения» угля № 8

Последовательное извлечение отдельных P-h диаграмм для каждого из двенадцати циклов (рисунки А.6-А.17).

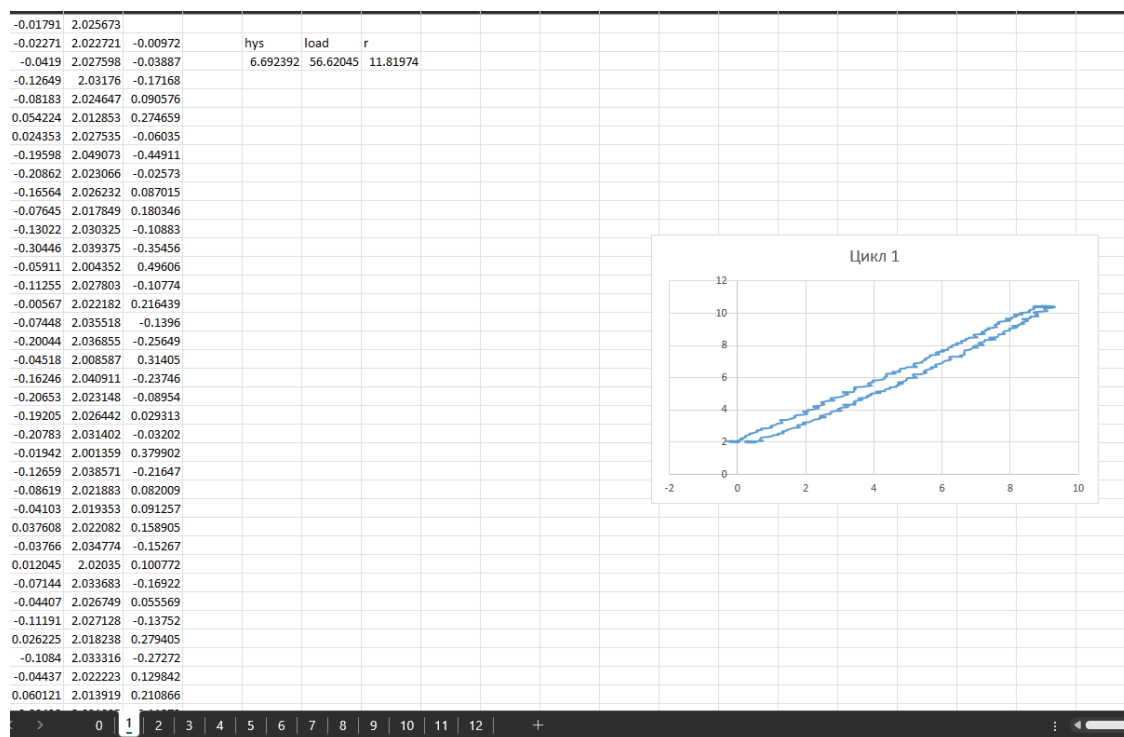
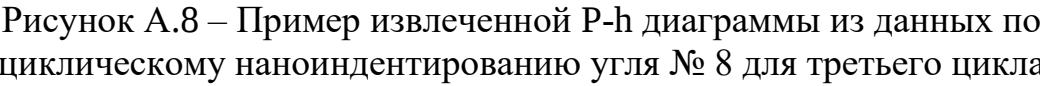
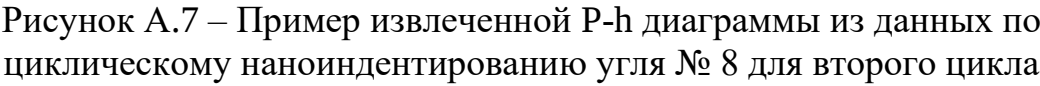


Рисунок А.6 – Пример извлеченной P-h диаграммы из данных по циклическому наноиндентированию угля № 8 для первого цикла



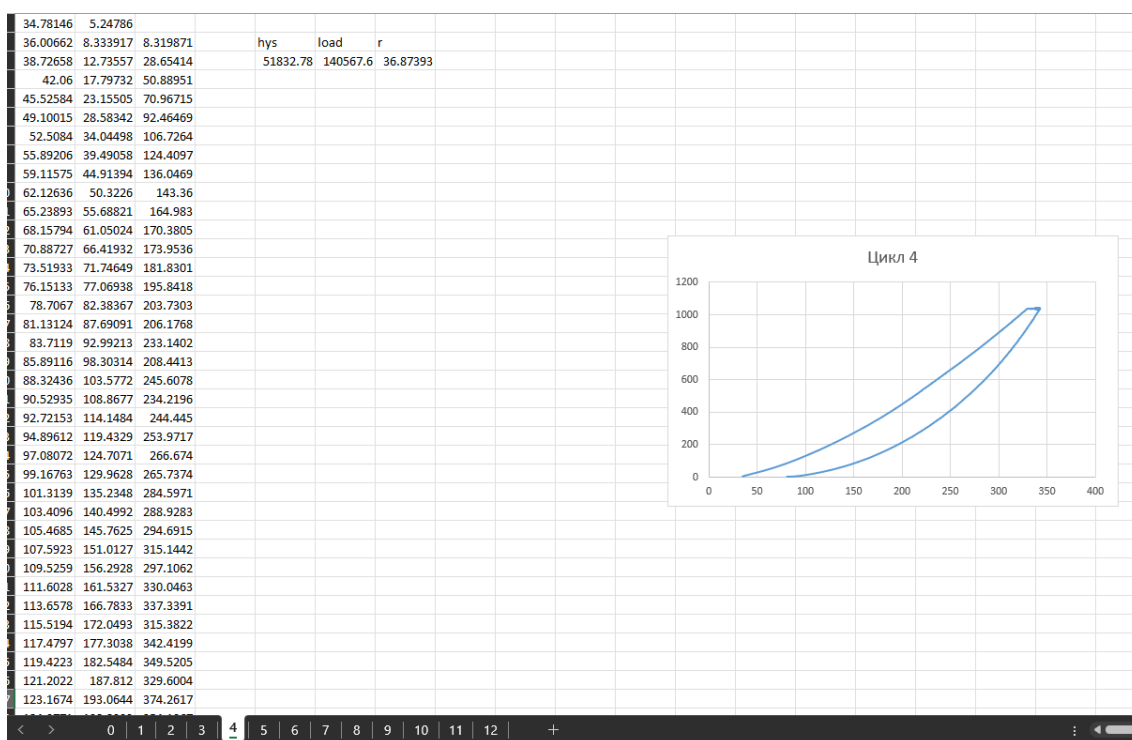


Рисунок А.9 – Пример извлеченной P-h диаграммы из данных по циклическому наноиндентированию угля № 8 для четвертого цикла

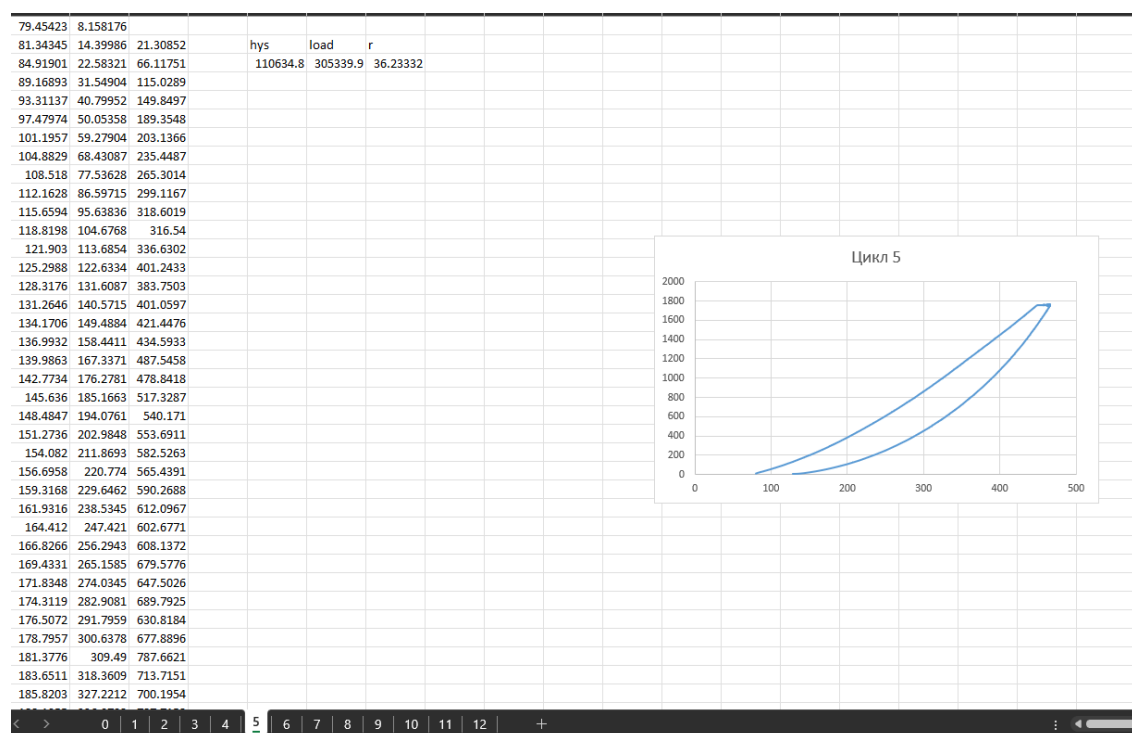


Рисунок А.10 – Пример извлеченной P-h диаграммы из данных по циклическому наноиндентированию угля № 8 для пятого цикла

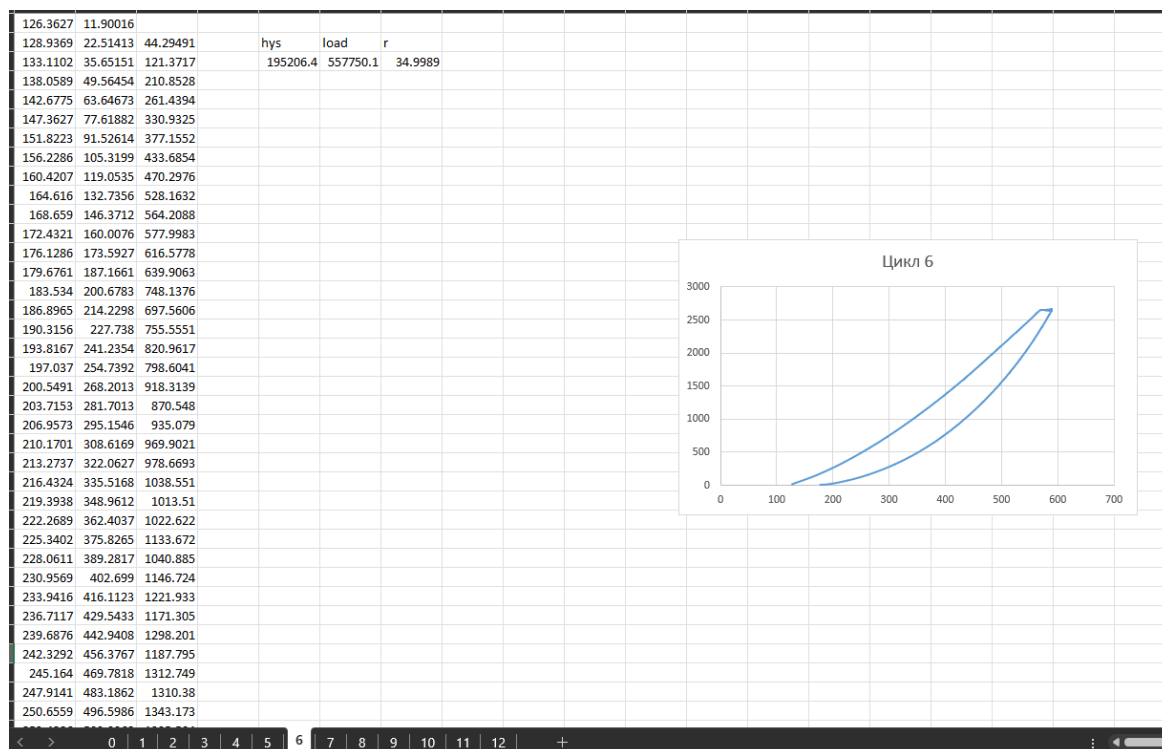


Рисунок А.11 – Пример извлеченной P-h диаграммы из данных по циклическому наноиндентированию угля № 8 для шестого цикла

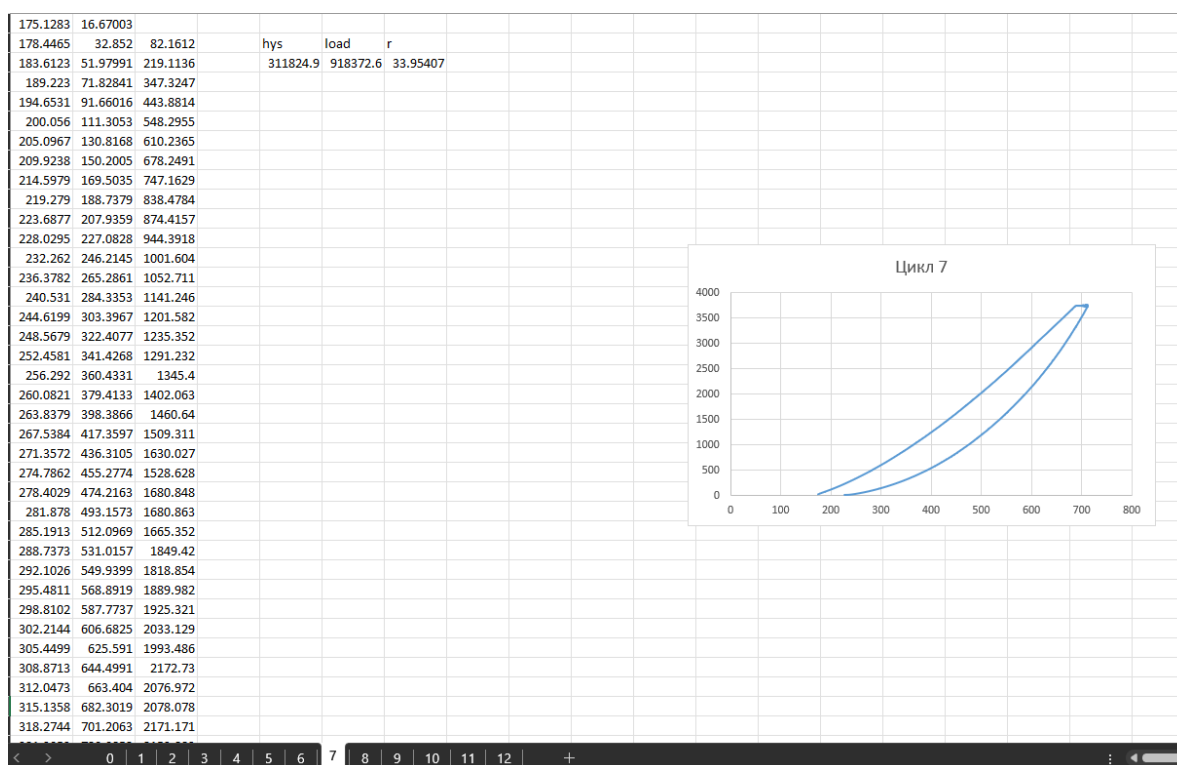


Рисунок А.12 – Пример извлеченной P-h диаграммы из данных по циклическому наноиндентированию угля № 8 для седьмого цикла

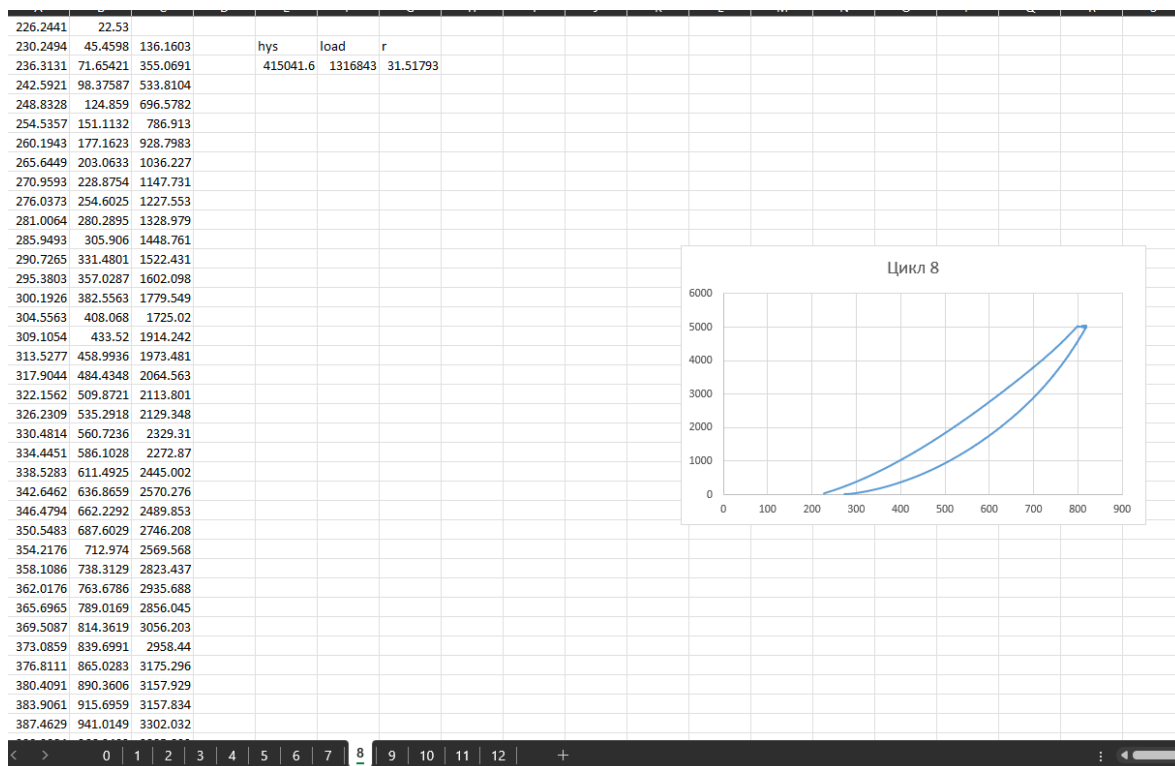


Рисунок А.13 – Пример извлеченной P-h диаграммы из данных по циклическому наноиндентированию угля № 8 для восьмого цикла

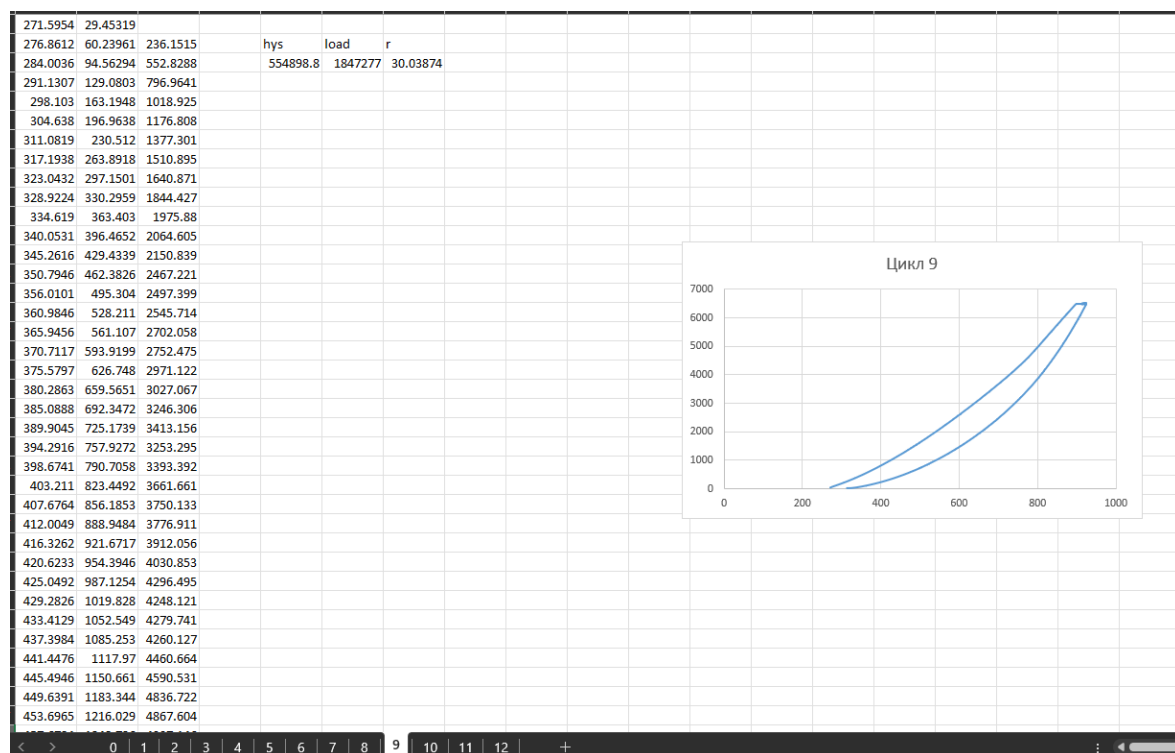


Рисунок А.14 – Пример извлеченной P-h диаграммы из данных по циклическому наноиндентированию угля № 8 для девятого цикла

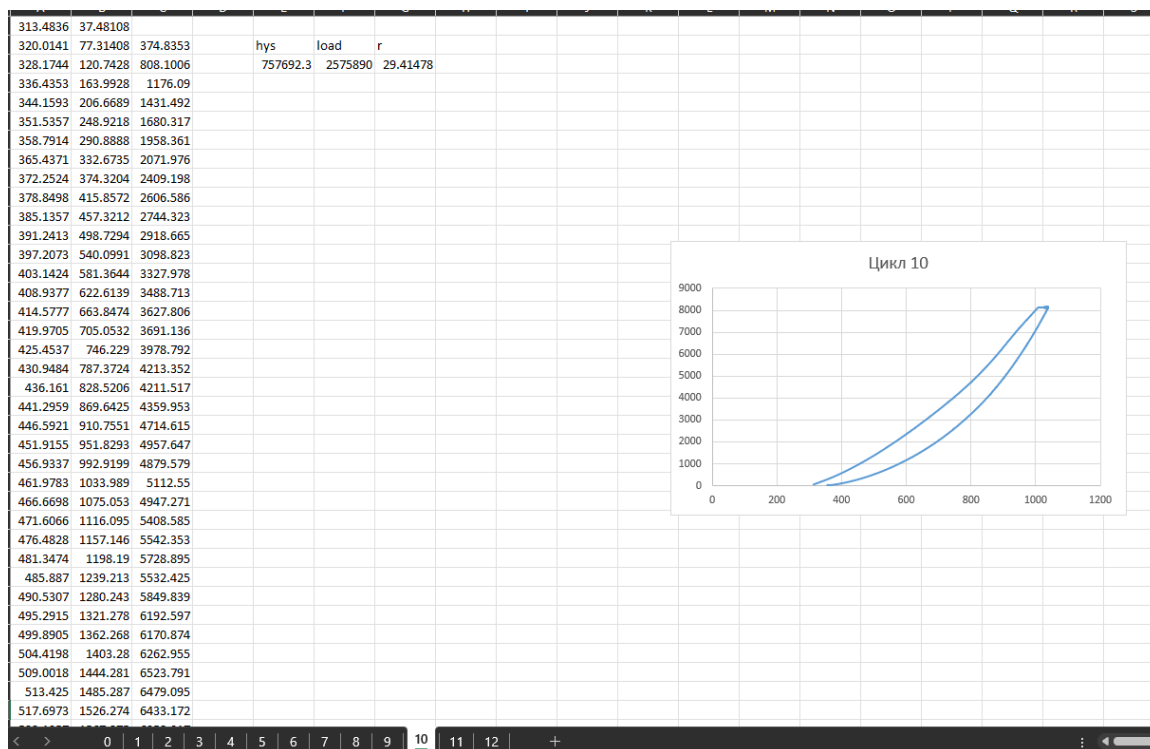


Рисунок А.15 – Пример извлеченной P-h диаграммы из данных по циклическому наноиндентированию угля № 8 для десятого цикла

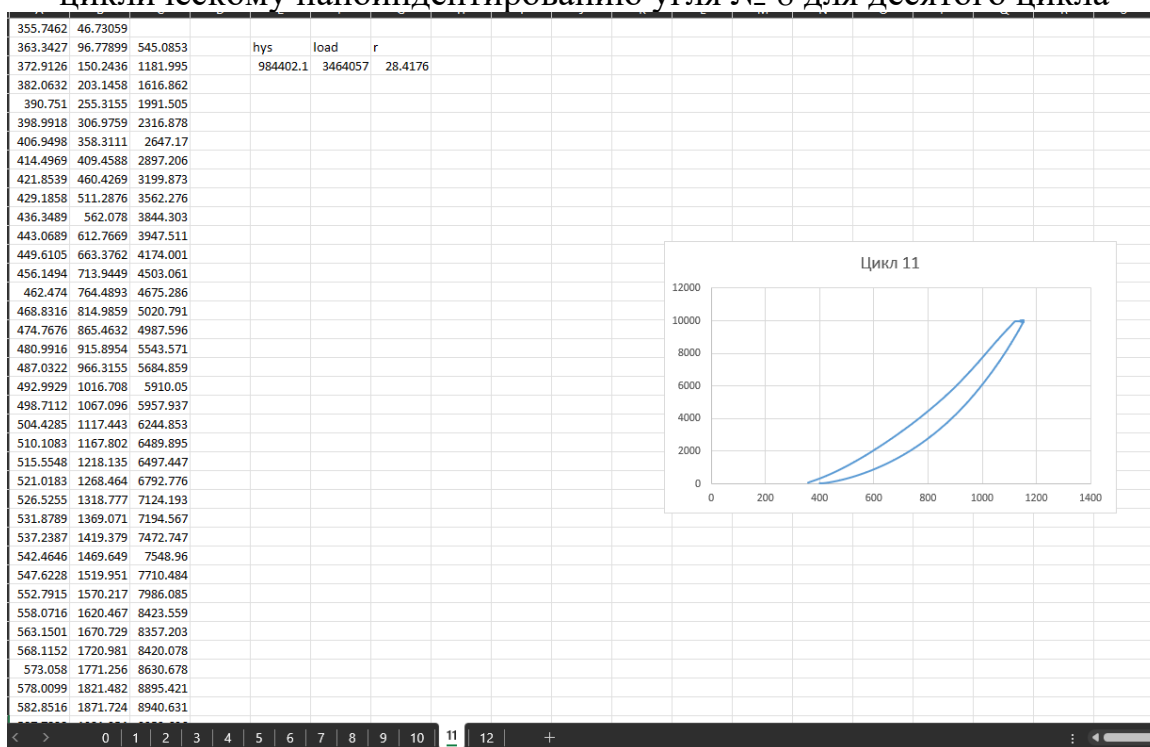


Рисунок А.16 – Пример извлеченной P-h диаграммы из данных по циклическому наноиндентированию угля № 8 для одиннадцатого цикла

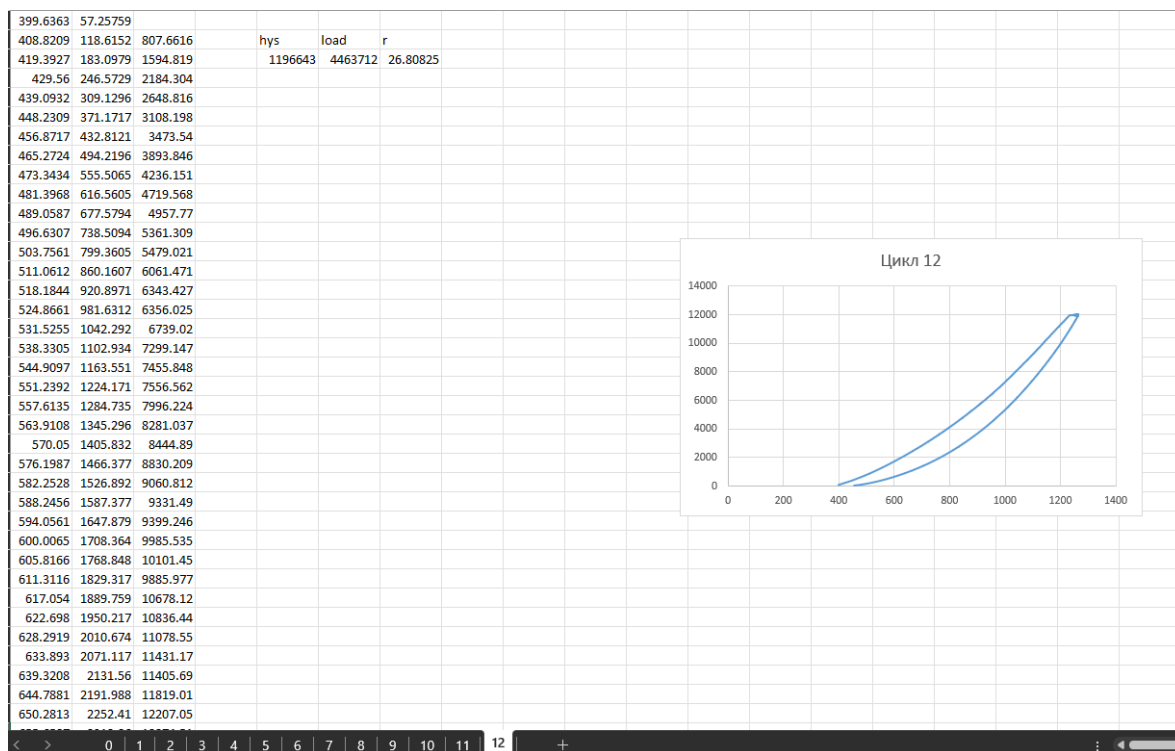


Рисунок А.17 – Пример извлеченной Р-*h* диаграммы из данных по циклическому наноиндентированию угля № 8 для двенадцатого цикла

Полученные результаты сводят в таблицу, в которой для конкретной Р-*h* диаграммы представлены 12 циклов. Пример таблицы приведен на рисунке А.18.

Цикл	hys	load	r	Цикл	hys	load	r	Цикл	hys	load	r	Цикл	hys	load	r
1	5.248448	42.61796	12.31511	1	7.285225	59.60973	12.22154	1	6.708885	56.24169	11.92867	1	9.115487	59.30675	15.37007
2	2798.184	7996.165	34.99407	2	3582.54	8946.465	40.0442	2	2918.931	8407.998	34.71613	2	2659.134	8082.549	32.8997
3	17721.44	48484.81	36.5505	3	20961.4	50338.68	41.64075	3	18003.01	48266.05	37.29953	3	17728.27	48156.78	36.81365
4	54161.37	144715.4	37.42613	4	58646.54	144674.2	40.53697	4	54165.54	142446.8	38.02509	4	53852.86	143874.6	37.43042
5	111184.5	308889.7	35.99489	5	119496.1	308969.9	38.67564	5	113330.8	307026.2	36.91242	5	118439.4	315296.7	37.56441
6	194619.1	562886.5	34.5752	6	205865.6	560453	36.732	6	195479.7	557443.9	35.06715	6	202047.8	567487.7	35.6039
7	311363.7	931110.7	33.44003	7	331855.7	926622.9	35.81346	7	311518.1	922872.3	33.75527	7	312178.6	925500.2	33.7308
8	467161.8	1432718	32.60669	8	490827.2	1414417	34.70174	8	462537.9	1415109	32.68568	8	462668.6	1416865	32.65439
9	650035.9	2063121	31.5074	9	665528.8	2019690	32.95202	9	632172.5	2025583	31.20941	9	648243.5	2047732	31.65665
10	855294.3	2825533	30.27019	10	852422	2733337	31.18613	10	813051.6	2761449	29.44294	10	848859.5	2806457	30.24666
11	1023403	3638224	28.12919	11	1000890	3490903	28.67138	11	985440.2	3596577	27.39939	11	1033271	3643308	28.36078
12	1213366	4615170	26.29082	12	1203346	4445006	27.07186	12	1154333	4555299	25.34045	12	1216486	4599539	26.44799

Рисунок А.18 – Пример скриншота сводной таблицы для каждой Р-*h* диаграммы угля № 8 (с рассчитанным показателем нарушенности на каждом цикле)

Для результатов расчетов Р-*h* диаграмм циклического наноиндентирования определяют среднеарифметические значения и

среднеквадратическое отклонение результатов R_w для каждого из циклов (рисунок А.19).

г	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	М	СКО
1	11.81974	10.82313	14.85929	16.23595	12.31511	12.22154	11.92867	15.37007	13.88538	13.1712	10.67763	15.0393	13.19558	1.8539
2	28.58669	32.38524	35.40872	33.43552	34.99407	40.0442	34.71613	32.8997	34.76148	41.24287	33.63982	35.30378	34.78485	3.315737
3	38.16428	34.50767	38.67171	40.21986	36.5505	41.64075	37.29953	36.81365	36.63305	40.90262	35.93345	37.14329	37.87336	2.131207
4	36.87393	36.6784	36.60597	42.4019	37.42613	40.53697	38.02509	37.43042	37.66163	39.28588	38.48434	36.24398	38.13789	1.816172
5	36.23332	38.07612	34.74808	39.69714	35.99489	38.67564	36.91242	37.56441	36.92313	37.76785	38.27045	35.96417	37.23563	1.37682
6	34.9989	36.87516	33.05624	36.15668	34.5752	36.732	35.06715	35.6039	35.59198	36.75437	36.60787	34.57446	35.54949	1.158099
7	33.95407	34.51301	31.7666	34.27522	33.44003	35.81346	33.75527	33.7308	34.72637	35.4615	35.04394	33.05961	34.12832	1.107979
8	31.51793	31.88498	30.4559	32.76043	32.60669	34.70174	32.68568	32.65439	33.01635	33.77699	33.7194	31.68425	32.62206	1.143247
9	30.03874	29.54751	29.07563	31.09427	31.5074	32.95202	31.20941	31.65665	31.45075	31.75773	32.09379	30.41933	31.06694	1.109703
10	29.41478	27.62698	27.64519	29.26153	30.27019	31.18613	29.44294	30.24666	29.41696	29.62145	30.00832	28.94535	29.42387	1.023709
11	28.4176	25.98251	25.96565	27.05193	28.12919	28.67138	27.39939	28.36078	27.39809	27.44275	27.89266	27.118	27.48583	0.88061
12	26.80825	24.8745	24.5551	25.42404	26.29082	27.07186	25.34045	26.44799	25.27962	25.79821	25.7662	24.96051	25.71813	0.794876

Рисунок А.19 – Пример скриншота таблицы с расчетом среднеарифметического значения и среднеквадратического отклонения результатов R_w для каждого из циклов

В сводной таблице представляют полученные результаты по измерениям, проведенным для величин модулей упругости (рисунок А.20).

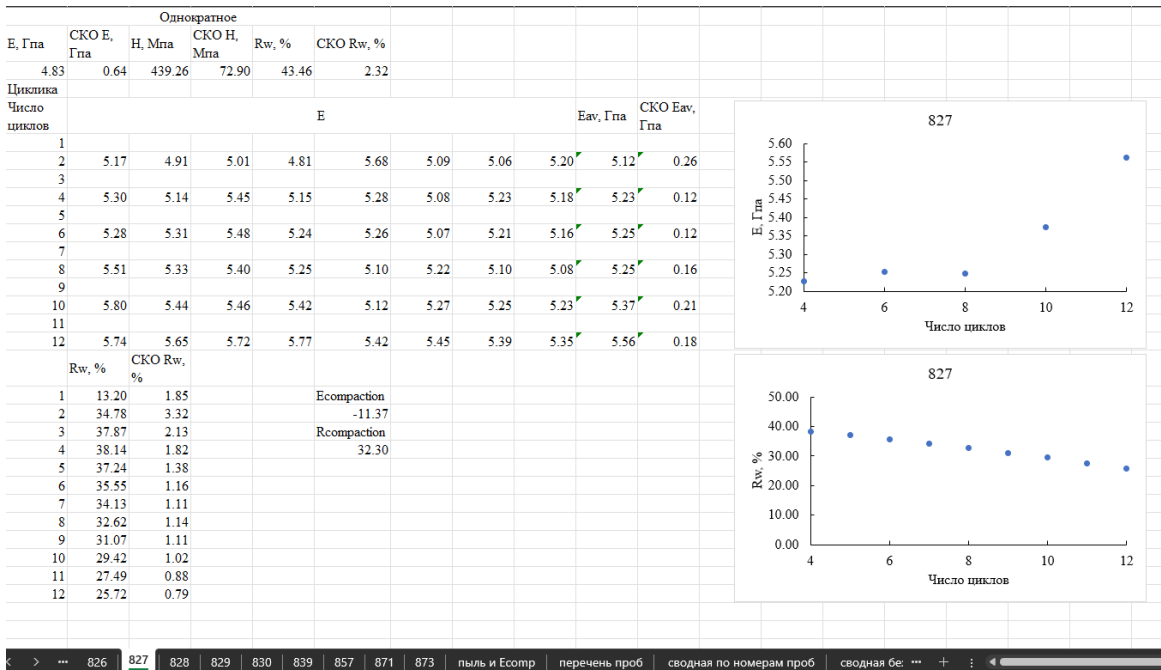


Рисунок А.20 – Пример представления сводных данных по результатам квазистатического и циклического наноиндентирования угля № 8

2 Квазистатическое наноиндентирование

Измерение характеристики показателя нарушенности было проведено для каждой Р- h диаграммы в соответствии со схемой, аналогичной для циклического наноиндентирования (п.1).

Оцифрованные данные квазистатического нагружения, полученные на нескольких площадках образца, имеют стандартный вид, изображенный на рисунках А.21-А.22. Для модулей упругости E , МПа и твердости H , ГПа определяют среднеарифметические значения и среднеквадратическое отклонение, результаты которых приводят в итоговую сводную таблицы для всех образцов.

1	Number of Data Points = 36														
2															
3	File	hc(nm)	Pmax(μ N)	S(μ N/nm)	A(nm ²)	hmax(nm)	heff(nm)	Er(GPa)	H(GPa)	A	hf(nm)	m	X(mm)	Y(mm)	Drift(nm/s)
4	829p_000	608.316	3998.42	16.3101	8660917	787.229	792.178	4.91031	0.46166	0.00146	219.953	2.33418	-0.025	0.025	-0.49454
5	829p_001	655.177	3998.44	17.1391	9929682	825.712	830.147	4.81899	0.40268	0.00211	293.559	2.30006	-0.015	0.025	-0.40548
6	829p_002	624.633	3998.42	16.2206	9092109	804.343	809.509	4.76618	0.43977	0.00128	229.998	2.35094	-0.005	0.025	-0.38485
7	829p_003	608.34	3998.42	15.7711	8661553	793.124	798.487	4.74787	0.46163	0.00095	194.561	2.38208	0.005	0.025	-0.26001
8	829p_004	611.579	3998.41	15.9951	8746250	794.946	799.062	4.79194	0.45716	0.001	204.073	2.38017	0.015	0.025	-0.27223
9	829p_005	626.064	3998.43	16.4472	9130464	804.597	808.394	4.82259	0.43792	0.00339	268.238	2.22189	0.025	0.025	-0.19185
10	829p_006	591.04	3998.45	16.0578	8216654	772.484	777.793	4.96333	0.48663	0.00128	193.252	2.34752	-0.025	0.015	-0.23386
11	829p_007	609.158	3998.42	16.3736	8682899	787.309	792.307	4.92319	0.46049	0.00135	219.314	2.34642	-0.015	0.015	-0.13715
12	829p_008	598.008	3998.4	15.9566	8394340	780.496	785.944	4.87957	0.47632	0.00108	192.395	2.3687	-0.005	0.015	-0.1109
13	829p_009	578.654	3998.42	15.6614	7905872	764.654	770.132	4.93505	0.50575	0.00121	170.868	2.34726	0.005	0.015	-0.09655
14	829p_010	612.875	3998.42	16.0806	8780258	794.896	799.361	4.80822	0.45539	0.00291	243.389	2.23598	0.015	0.015	-0.0439
15	829p_011	601.231	3998.45	15.3919	8477202	791.375	796.063	4.68384	0.47167	0.00186	202.914	2.28331	0.025	0.015	-0.009
16	829p_012	585.961	3998.43	15.8533	8088442	769.495	775.122	4.9388	0.49434	0.00114	180.228	2.35869	-0.025	0.005	-0.06315
17	829p_013	609.379	3998.42	16.2062	8688670	789.274	794.421	4.87123	0.46019	0.00122	212.987	2.35663	-0.015	0.005	-0.06741
18	829p_014	604.44	3998.42	15.7775	8560149	789.232	794.509	4.77783	0.4671	0.00139	203.801	2.33089	-0.005	0.005	-0.06447
19	829p_015	601.511	3998.42	15.936	8484426	784.738	789.69	4.84732	0.47127	0.00162	209.343	2.31301	0.005	0.005	-0.02579
20	829p_016	592.772	3998.43	15.5003	8260633	781.127	786.241	4.77823	0.48403	0.00156	190.526	2.30934	0.015	0.005	-0.04921
21	829p_017	605.594	3998.42	15.1347	8590099	798.889	803.736	4.5752	0.46547	0.0022	207.793	2.25575	0.025	0.005	-0.04414
22	829p_018	585.012	3998.43	16.114	8064588	765.979	771.112	5.02743	0.4958	0.0015	193.716	2.32695	-0.025	-0.005	-0.04452
23	829p_019	602.95	3998.4	15.865	8521573	786.621	791.969	4.81522	0.46921	0.00164	209.857	2.30973	-0.015	-0.005	-0.03326
24	829p_020	627.389	3998.44	16.2712	9166058	806.807	811.691	4.76172	0.43622	0.00142	237.247	2.33764	-0.005	-0.005	-0.0491
25	829p_021	622.889	3998.43	15.9216	9045496	806.508	811.238	4.69036	0.44204	0.00177	233.433	2.3008	0.005	-0.005	-0.07246
26	829p_022	607.835	3998.44	15.5094	8648387	796.513	801.191	4.67264	0.46233	0.00176	210.023	2.29306	0.015	-0.005	-0.07858
27	829p_023	613.194	3998.41	15.4794	8788648	802.879	806.923	4.62624	0.45495	0.00375	241.28	2.18982	0.025	-0.005	-0.04939
28	829p_024	590.549	3998.42	16.0426	8204215	772.378	777.477	4.9624	0.48736	0.00156	199.146	2.3204	-0.025	-0.015	-0.04304
29	829p_025	607.077	3998.42	16.341	8628642	785.817	790.591	4.92882	0.46339	0.00182	226.556	2.30514	-0.015	-0.015	-0.05543
30	829p_026	636.457	3998.42	16.5231	9411652	813.778	817.95	4.77193	0.42484	0.00312	277.106	2.23499	-0.005	-0.015	-0.02954
31	829p_027	605.513	3998.46	15.5833	8587998	792.375	797.953	4.71139	0.46559	0.00108	192.117	2.36114	0.005	-0.015	-0.05877
32	829p_028	592.455	3998.42	15.3833	8252576	782.358	787.395	4.74449	0.48451	0.002	196.52	2.2733	0.015	-0.015	-0.08774
33	829p_029	609.05	3998.44	15.9557	8680088	793.213	796.997	4.79832	0.46065	0.00468	253.549	2.16863	0.025	-0.015	-0.03194
34	829p_030	612.086	3998.45	16.324	8759538	790.97	795.793	4.88675	0.45647	0.00166	228.121	2.31757	-0.025	-0.025	-0.03524
35	829p_031	601.005	3998.4	17.3735	8471383	772.971	773.613	5.28866	0.47199	7.80E-07	0	3.36144	-0.015	-0.025	-0.09376
36	829p_032	601.09	3998.43	16.0458	8473561	782.851	787.981	4.88387	0.47187	0.00126	202.427	2.34985	-0.005	-0.025	-0.10993
37	829p_033	620.369	3998.41	16.1183	8978341	801.835	806.419	4.76602	0.44534	0.002	238.828	2.28806	0.005	-0.025	-0.10459
38	829p_034	608.003	3998.42	15.581	8652758	796.081	800.469	4.69304	0.4621	0.00227	220.436	2.26027	0.015	-0.025	-0.08153
39	829p_035	630.662	3998.46	15.49	9254311	820.174	824.261	4.51144	0.43207	0.00315	252.807	2.21381	0.025	-0.025	-0.1021
40															

Рисунок А.21 – Оцифрованные данные квазистатического нагружения первой площадки для угля №6

1	Number of Data Points = 36														
2															
3	File	hc(nm)	Pmax(μ N)	S(μ N/nm)	A(nm ²)	hmax(nm)	heff(nm)	Er(GPa)	H(GPa)	A	hf(nm)	m	X(mm)	Y(mm)	Drift(nm/s)
4	829p_000	553.972	3998.42	16.0305	7305733	736.374	741.042	5.25472	0.5473	0.00191	169.178	2.29272	-0.025	0.025	-0.72985
5	829p_001	588.042	3998.42	16.3292	8140845	766.415	771.69	5.07066	0.49116	0.00173	205.596	2.31188	-0.015	0.025	-0.85865
6	829p_002	613.051	3998.42	16.501	8784887	790.461	794.787	4.9326	0.45515	0.0027	248.539	2.25429	-0.005	0.025	-0.75471
7	829p_003	589.496	3998.41	15.9526	8177546	772.334	777.478	4.94258	0.48895	0.00127	189.252	2.34686	0.005	0.025	-0.70471
8	829p_004	566.073	3998.44	15.923	7596790	749.205	754.407	5.11851	0.52633	0.00128	165.648	2.34461	0.015	0.025	-0.57717
9	829p_005	612.386	3998.42	16.8463	8767428	786.351	790.396	5.04084	0.45605	0.00331	260.514	2.23252	0.025	0.025	-0.58874
10	829p_006	597.253	3998.42	16.0452	8374976	779.816	784.151	4.91233	0.47743	0.00205	215.268	2.28286	-0.025	0.015	-0.37489
11	829p_007	575.856	3998.43	15.4603	7836543	764.041	769.825	4.89318	0.51023	0.00109	160.233	2.35705	-0.015	0.015	-0.40675
12	829p_008	577.72	3998.41	15.6983	7882689	763.685	768.748	4.95393	0.50724	0.00171	182.739	2.30075	-0.005	0.015	-0.36002
13	829p_009	568.786	3998.45	15.7123	7662878	754.408	759.646	5.02897	0.5218	0.00119	161.657	2.34985	0.005	0.015	-0.34689
14	829p_010	610.598	3998.42	17.2667	8720552	780.577	784.274	5.18052	0.45851	0.00386	270.414	2.21905	0.015	0.015	-0.30018
15	829p_011	586.716	3998.41	15.972	8107430	769.245	774.471	4.96995	0.49318	0.00108	181.422	2.36898	0.025	0.015	-0.26431
16	829p_012	602.385	3998.42	15.6451	8506993	789.469	794.063	4.75255	0.47002	0.00285	223.982	2.23063	-0.025	0.005	-0.19907
17	829p_013	597.436	3998.41	15.5997	8379672	784.438	789.671	4.77461	0.47716	0.00132	191.5	2.33375	-0.015	0.005	-0.20415
18	829p_014	570.694	3998.44	15.5231	7709546	759.104	763.88	4.95334	0.51864	0.00167	171.286	2.30062	-0.005	0.005	-0.16707
19	829p_015	582.77	3998.42	16.1554	8008425	763.632	768.393	5.05799	0.49928	0.00128	186.986	2.34914	0.005	0.005	-0.1214
20	829p_016	608.883	3998.42	16.7999	8675725	783.178	787.385	5.05347	0.46088	0.00193	238.602	2.30579	0.015	0.005	-0.17345
21	829p_017	567.098	3998.39	15.8168	7621701	751.663	756.693	5.07607	0.52461	0.00161	172.259	2.3119	0.025	0.005	-0.14952
22	829p_018	624.449	3998.42	15.1664	9087198	817.455	822.177	4.45761	0.44001	0.00347	243.651	2.1944	-0.025	-0.005	-0.16017
23	829p_019	596.425	3998.41	15.4028	8353787	786.522	791.117	4.72164	0.47863	0.00199	200.742	2.27426	-0.015	-0.005	-0.1678
24	829p_020	600.395	3998.41	15.333	8455669	790.717	795.974	4.67185	0.47287	0.00141	191.025	2.31985	-0.005	-0.005	-0.11588
25	829p_021	585.375	3998.44	15.8142	8073703	770.458	775.004	4.93112	0.49524	0.00211	199.827	2.27487	0.005	-0.005	-0.09592
26	829p_022	613.526	3998.42	15.9422	8797384	796.933	801.632	4.7622	0.4545	0.00126	212.96	2.3471	0.015	-0.005	-0.11025
27	829p_023	589.438	3998.44	15.88	8176094	773.709	778.281	4.92054	0.48904	0.00226	207.533	2.26676	0.025	-0.005	-0.1642
28	829p_024	646.582	3998.43	13.2461	9689976	867.334	872.974	3.77018	0.41264	0.00246	208.71	2.2006	-0.025	-0.015	0.04651
29	829p_025	590.636	3998.41	14.6807	8206402	790.457	794.904	4.54052	0.48723	0.00224	183.784	2.24381	-0.015	-0.015	-0.06422
30	829p_026	605.094	3998.41	15.4924	8577123	794.512	798.661	4.68686	0.46617	0.00238	217.46	2.25194	-0.005	-0.015	-0.08937
31	829p_027	584.89	3998.41	15.3633	8061531	775.444	780.083	4.79414	0.49599	0.00189	186.47	2.28087	0.005	-0.015	-0.08249
32	829p_028	573.817	3998.43	15.3899	7786239	763.713	768.673	4.8866	0.51353	0.00174	173.004	2.29272	0.015	-0.015	-0.05936
33	829p_029	662.974	3998.43	16.7191	1E+07	838.054	842.338	4.64963	0.39394	0.00408	315.847	2.20149	0.025	-0.015	-0.058
34	829p_030	645.031	3998.42	13.8233	9647059	857.578	861.97	3.9432	0.41447	0.00455	245.722	2.13049	-0.025	-0.025	-0.74
35	829p_031	850.503	3998.46	12.0277	1.6E+07	1095.42	1099.83	2.64454	0.24624	0.00655	420.682	2.04294	-0.015	-0.025	0.17503
36	829p_032	592.998	3998.45	14.4959	8266382	794.138	799.874	4.46706	0.4837	0.00235	183.742	2.23371	-0.005	-0.025	-0.04595
37	829p_033	596.684	3998.43	15.3408	8360397	788.331	792.163	4.70079	0.47826	0.00454	228.868	2.16121	0.005	-0.025	-0.04892
38	829p_034	603.56	3998.41	15.608	8537356	791.61	795.692	4.73283	0.46834	0.00245	219.22	2.25029	0.015	-0.025	-0.06908
39	829p_035	611.129	3998.42	16.148	8734456	790.467	796.837	4.84101	0.45778	0.00094	204.863	2.39074	0.025	-0.025	-0.12289
40															

Рисунок А.22 – Оцифрованные данные квазистатического нагружения второй площадки для угля №6

Экспорт оцифрованных данных каждой Р- h диаграммы квазистатического нагружения в MS Excel. Для возможности анализа диаграмм приведено построение на рисунках А.23-А.25, в которых извлечены первые три Р- h диаграммы соответственно.

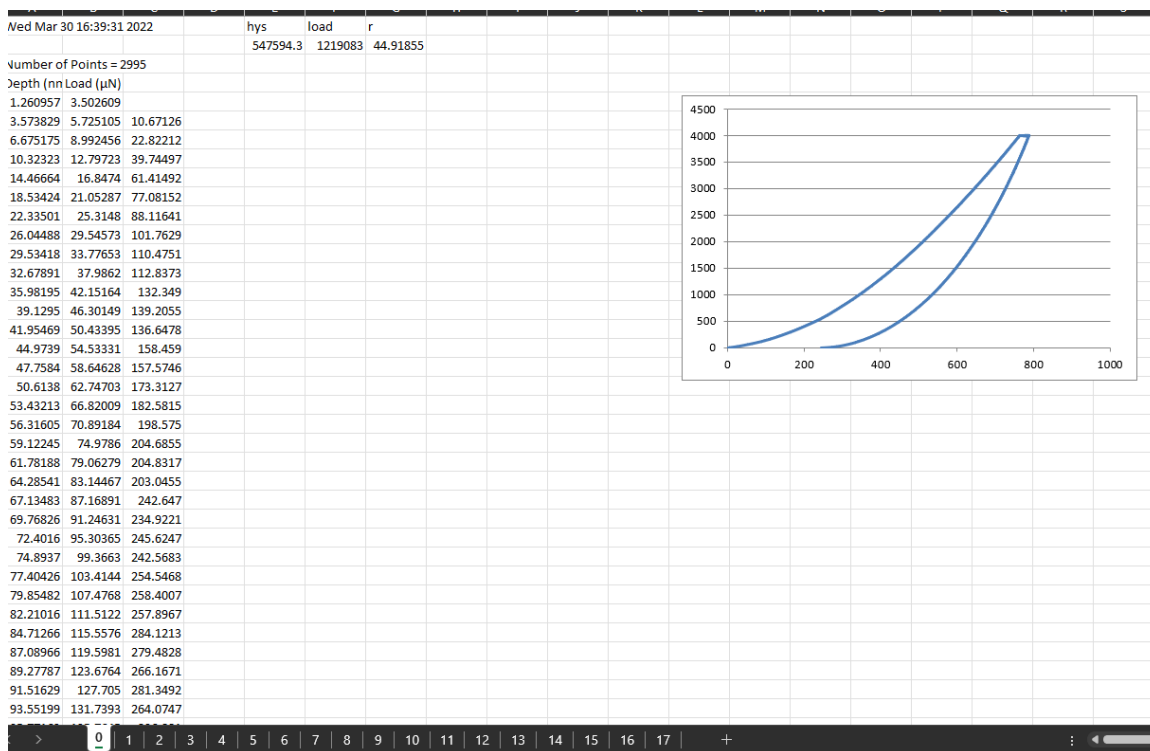


Рисунок А.23 – Пример извлеченной P-h диаграммы из данных по квазистатическому наноиндентированию угля № 8

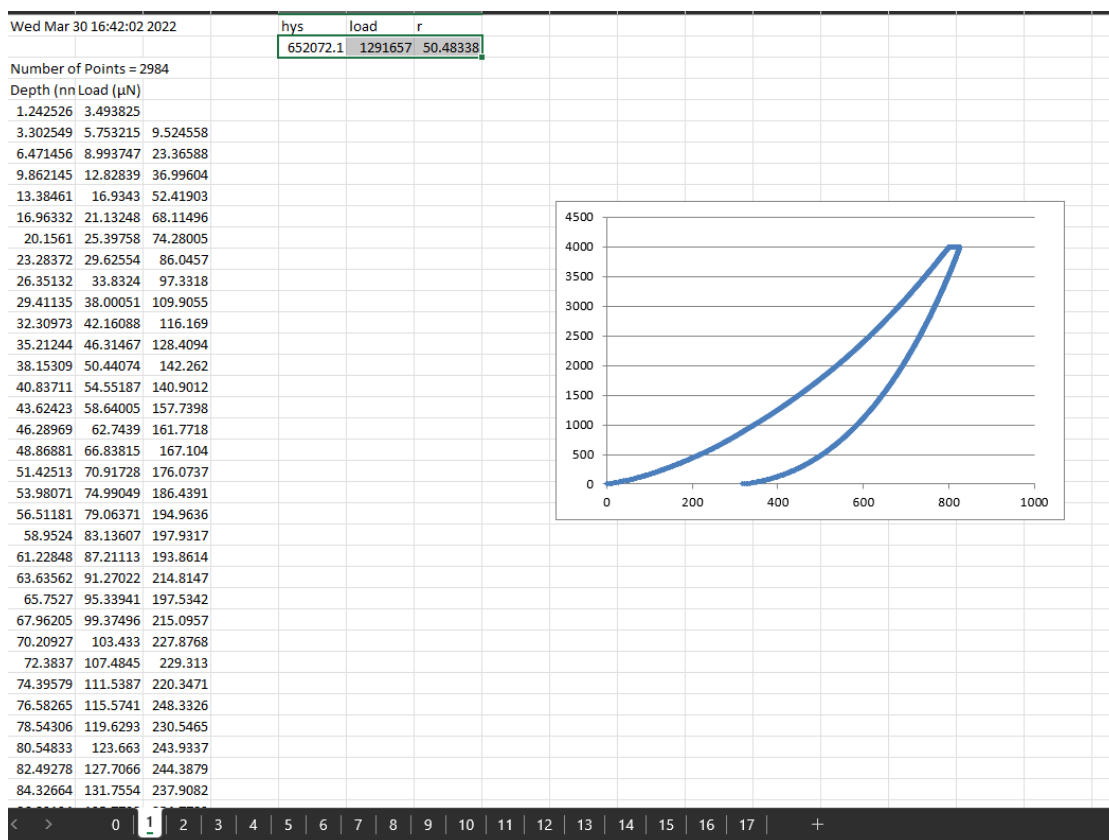


Рисунок А.24 – Пример извлеченной P-h диаграммы из данных по квазистатическому наноиндентированию угля № 8

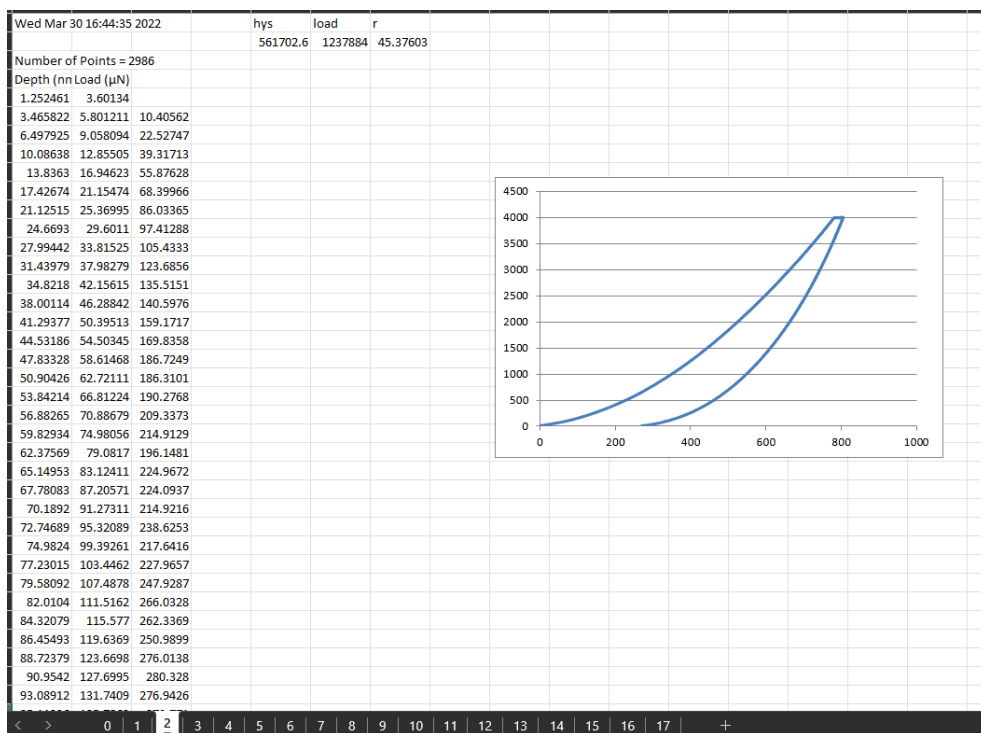


Рисунок А.25 – Пример извлеченной Р-Н диаграммы из данных по квазистатическому наноиндентированию угля № 8

Полученные результаты сводят в таблицу, в которой для конкретного угля представляют данные в виде 36 Р-Н диаграмм. Пример таблицы приведен на рисунке А.26.

	Ahys	Aload	R
0	500881.3	1151083	43.5139
1	538206	1164278	46.2266
2	489812.9	1142501	42.872
3	472024.7	1157103	40.79366
4	565820.9	1388042	40.76395
5	765490.4	1513261	50.58548
6	471754	1124848	41.93935
7	494444	1173095	42.14867
8	498357.5	1132436	44.00756
9	471165.7	1153381	40.85082
10	603813.8	1312475	46.00574
11	547345.6	1471022	37.20852
12	518663.9	1173306	44.20533
13	515845.2	1149576	44.87264
14	536543.7	1182309	45.38098
15	532675.6	1192592	44.66536
16	521653.2	1185350	44.00837
17	567015.1	1295311	43.77444
18	460044.6	1141935	40.2864
19	468224.8	1147871	40.79071
20	471984.6	1143771	41.26566
21	493268.1	1171379	42.11003
22	538137	1149492	46.81519
23	515620.9	1175277	43.87229
24	509359	1158849	43.95386
25	490645.5	1161382	42.24671
26	516342.6	1166627	44.25942
27	513278.6	1166843	43.98866
28	503845.1	1151785	43.74472
29	514710.7	1154671	44.5764
30	492490.6	1161406	42.40468
31	513490.6	1177607	43.6046
32	516110.7	1180598	43.71603
33	528706.4	1171340	45.13687
34	534703.9	1165044	45.89559
35	485031.3	1151977	42.10425

Рисунок А.26 – Пример скриншота сводной таблицы для каждой Р-Н диаграммы угля № 8 (с рассчитанным показателем нарушенности)

Для результатов расчетов P-h диаграмм квазистатического наноиндентирования определяют среднеарифметические значения и среднеквадратическое отклонение результатов R_w .

В сводной таблице представляют полученные результаты по измерениям, проведенным для величин модулей упругости (рисунок А.27).

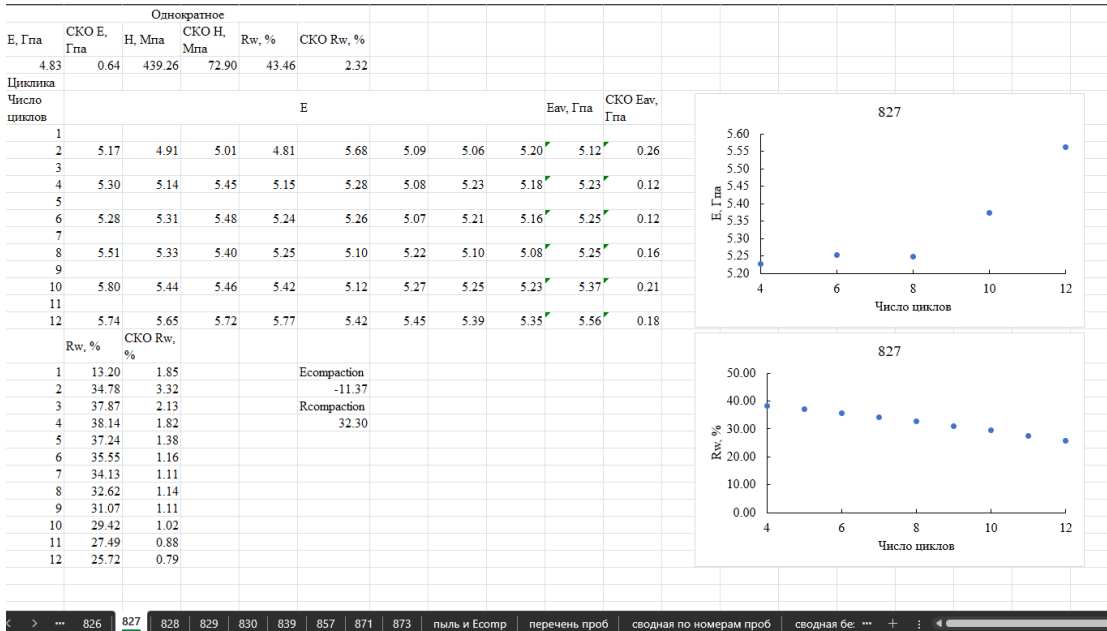


Рисунок А.27 – Пример сводных данных по результатам квазистатического и циклического наноиндентирования угля № 8

Приложение Б Процедура обработки результатов Рамановской спектроскопии углей

Измерения методом Рамановской спектроскопии имеют стандартный вид спектров, представленных на рисунке Б.1. На каждом образце было выполнено не менее 30 измерений, где каждое измерение проводится в разных зонах, занятых витринитом.

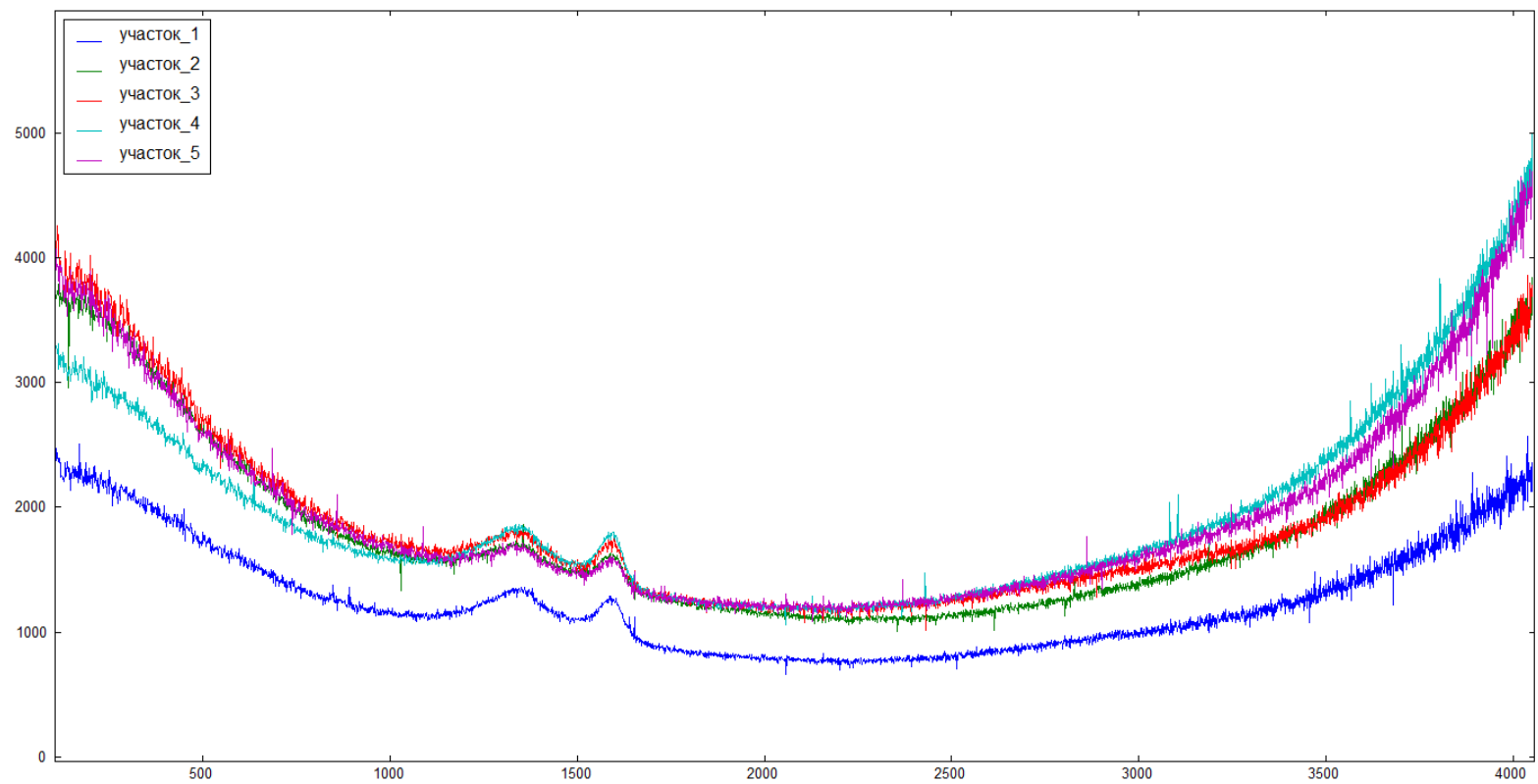


Рисунок Б.1 – Сравнение спектров мацералов группы витринита, полученные на разных участках для угля № 17

Результаты Рамановской спектроскопии анализируют следующим образом. С помощью ПО «Raman Tool Set» проводят усреднение полученных измерений, предварительно загрузив каждое измерение отдельно. Пример усреднения спектров для угля №17 представлен на рисунках Б.2-Б.3.

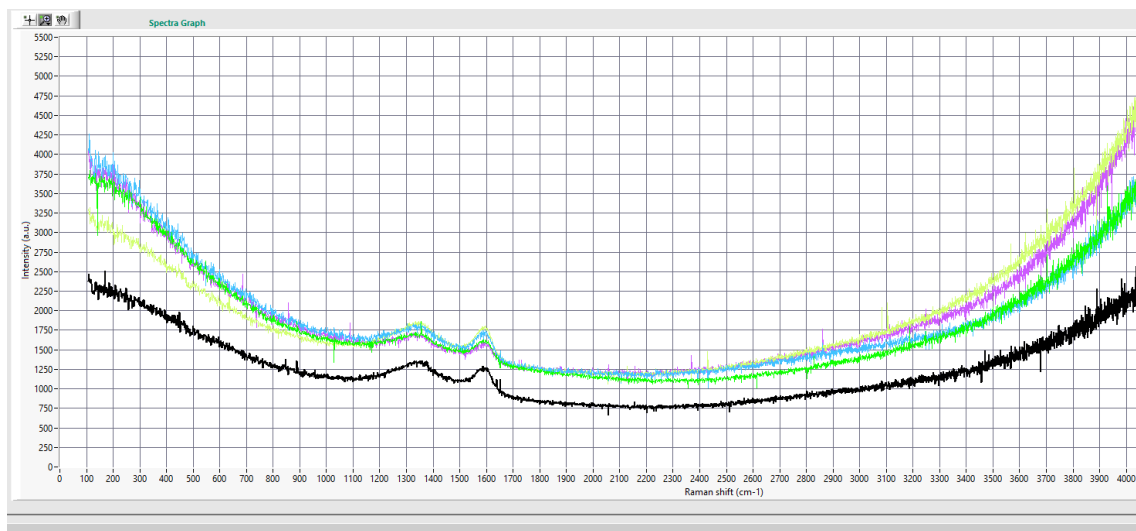


Рисунок Б.2 – Загрузка спектров угля № 17 в ПО «Raman Tool Set»

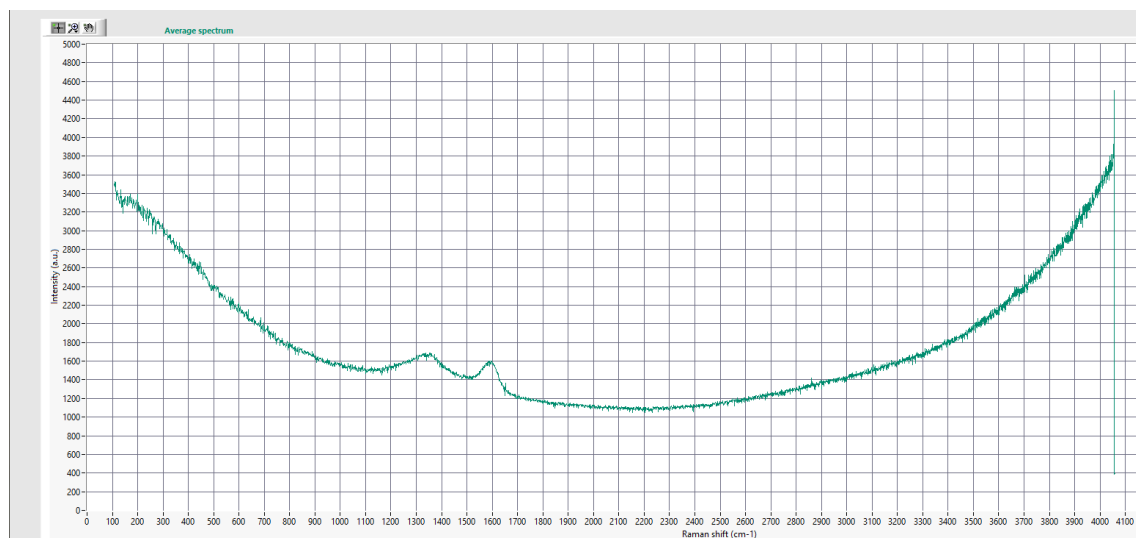


Рисунок Б.3 – Усредненный спектр угля № 17 в ПО «Raman Tool Set»

Оцифрованные данные усредненного спектра каждого образца загружают в ПО «Origin» для последующей математической обработки (рисунок Б.4).

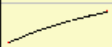
Book1 - 828.txt			
	A(X)	B(Y)	C(Y)
Long Name			Smoothed
Units			
Comments			20 pts FFT smooth of B
F(x)=			
Sparklines			
1	107.3592	3499.105	3291.959
2	109.0195	3473.087	3287.137
3	110.6794	3521.87	3282.899
4	112.3389	3472.5	3279.264
5	113.9979	3520.295	3276.244
6	115.6566	3325.418	3273.842
7	117.3148	3428.272	3272.056
8	118.9726	3426.118	3270.874
9	120.63	3384.4	3270.281
10	122.287	3378.872	3270.253
11	123.9435	3360.032	3270.761
12	125.5997	3345.245	3271.770
13	127.2554	3301.434	3273.241
14	128.9108	3288.481	3275.129
15	130.5657	3306.624	3277.387
16	132.2202	3435.264	3279.963
17	133.8743	3350.881	3282.806
18	135.5279	3366.688	3285.859
19	137.1812	3250.992	3289.068
20	138.834	3322.605	3292.377

Рисунок Б.4 – Загрузка данных усредненного спектра угля № 17 в ПО «Origin»

Используют выделение Рамановского спектра в диапазоне от 1000 до 2000 см^{-1} , что можно увидеть на примере рисунка Б.5 Для устранения эффектов флуоресценции применяют вычитание базовой линии, изображенное на рисунках Б.6-Б.7.

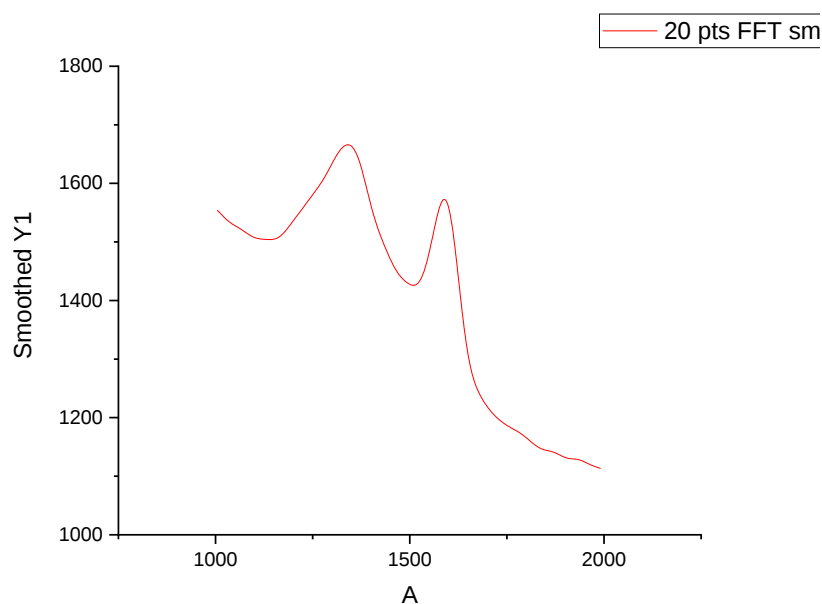


Рисунок Б.5 – Выделение Рамановского спектра в диапазоне от 1000 до 2000 см^{-1} для угля № 17

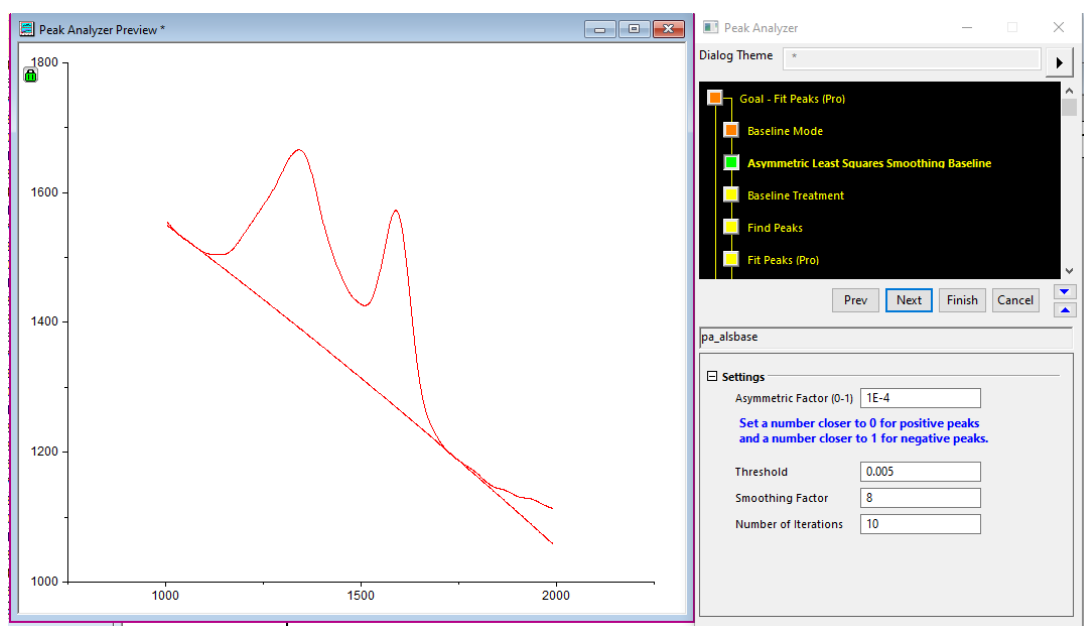


Рисунок Б.6 – Параметры вычитания базовой линии Рамановского спектра для угля № 17

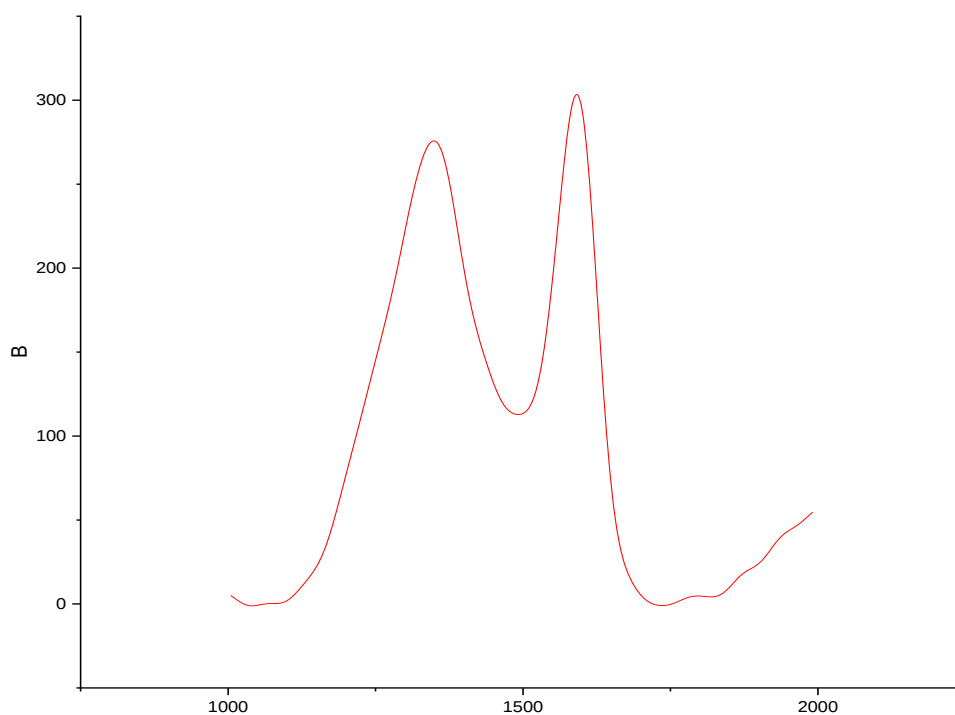


Рисунок Б.7 – Участок Рамановского спектра после вычитания базовой линии для угля № 17

Модель подгонки пиков первого порядка состоит из двух областей, соответствующих пикам гауссового типа. Стандартный вид подгонки пиков, представлен на рисунке Б.8.

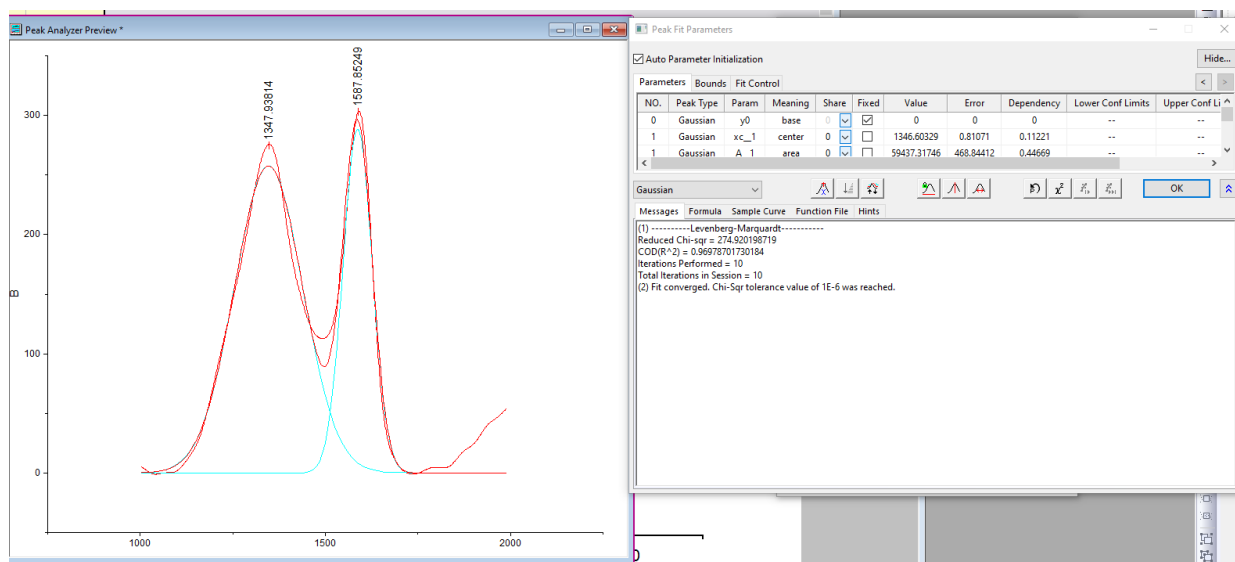


Рисунок Б.8 – Пример подгонки пиков первого порядка для угля № 17

Модель подгонки пиков второго порядка состоит их семи областей, соответствующих пикам лоренцевского типа. Стандартный вид подгонки пиков, представлен на рисунке 3.9.

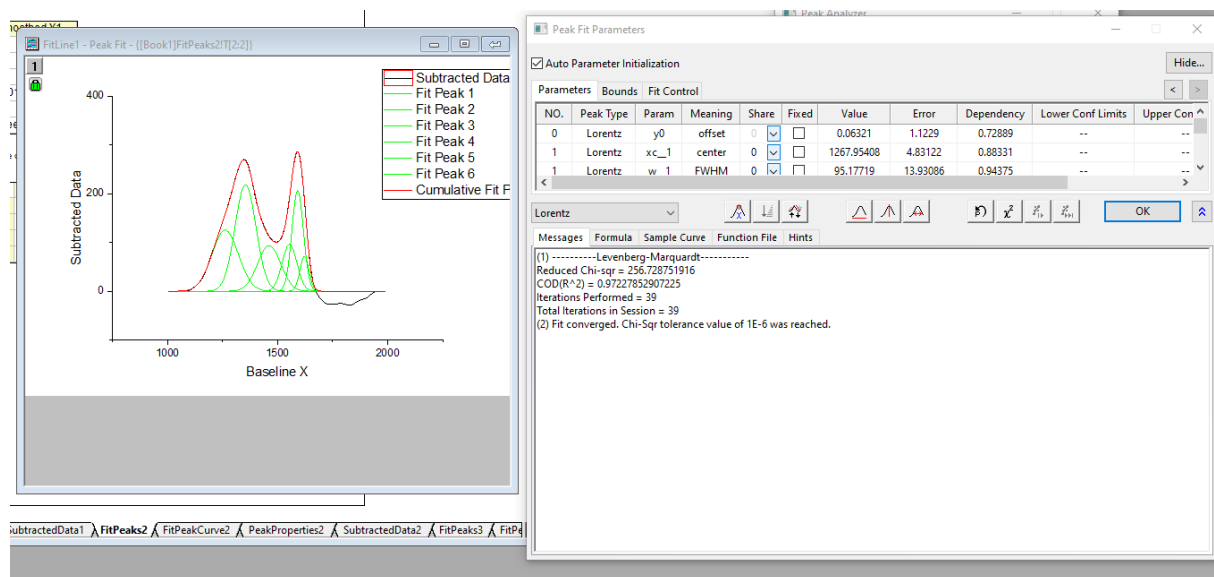


Рисунок Б.9 – Пример подгонки пиков второго порядка для угля № 17

Разложение спектральных характеристик углей по модели подгонки пиков первого порядка представлено на рисунках Б.10-Б.12 для исследуемых образцов № 10, 28, 29. Все спектры характеризуются наличием двум пиков «D» «G».

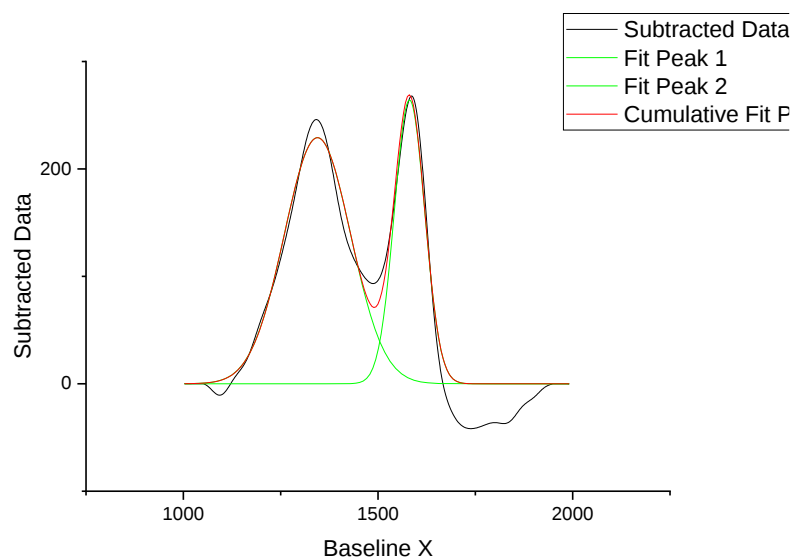


Рисунок Б.10 – Пример аппроксимации пиков спектральных данных КР первого порядка для угля № 10

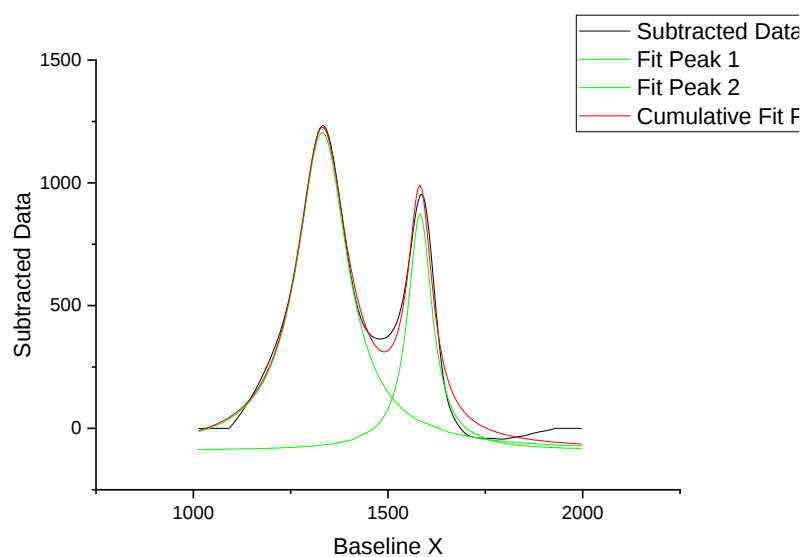


Рисунок Б.11 – Пример аппроксимации пиков спектральных данных КР первого порядка для угля № 28

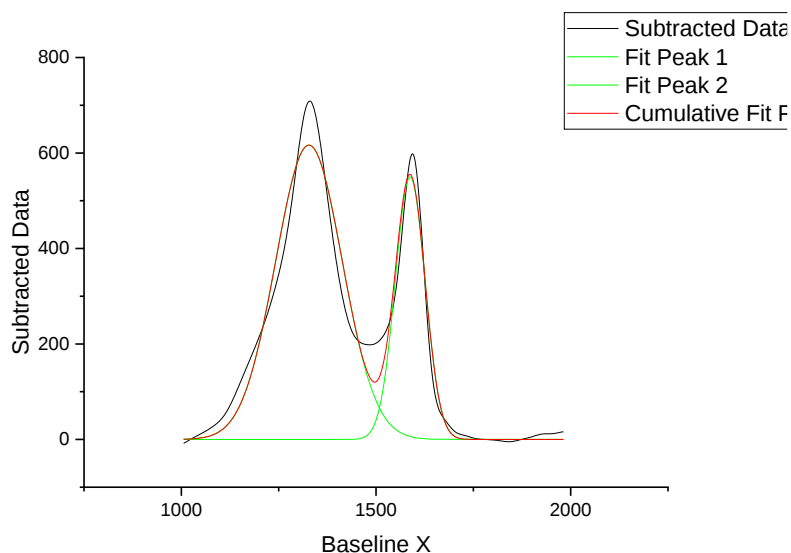


Рисунок Б.12 – Пример аппроксимации пиков спектральных данных КР первого порядка для угля № 29

Разложение спектральных характеристик углей по модели подгонки пиков второго порядка представлено на рисунках Б.13-Б.16 для исследуемых образцов № 10, 28, 29, 30. Стоит отметить, что наличие семи пиков наблюдается только для образцов №10 и № 29. Для антрацита № 28 отсутствуют пики VR и VL. Для образца № 30, являющегося графитом, отмечено исчезновение пиков SL, VR, VL и GR.

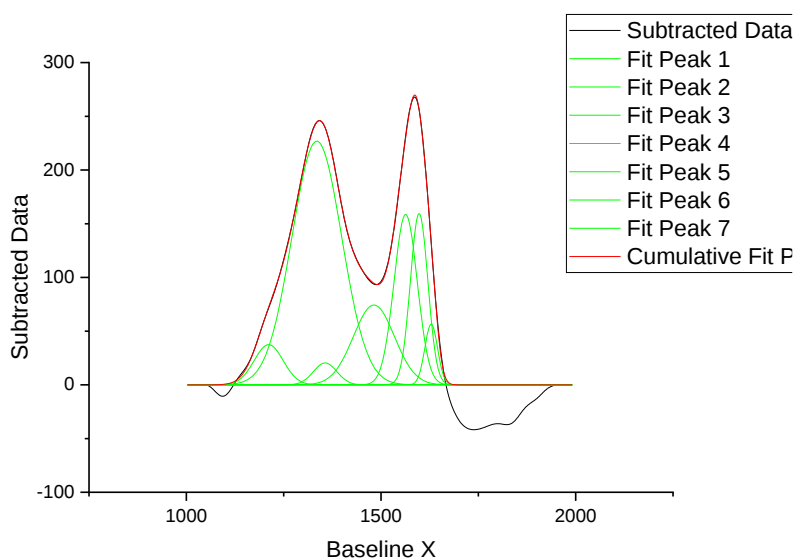


Рисунок Б.13 – Пример аппроксимации пиков спектральных данных КР для угля № 10

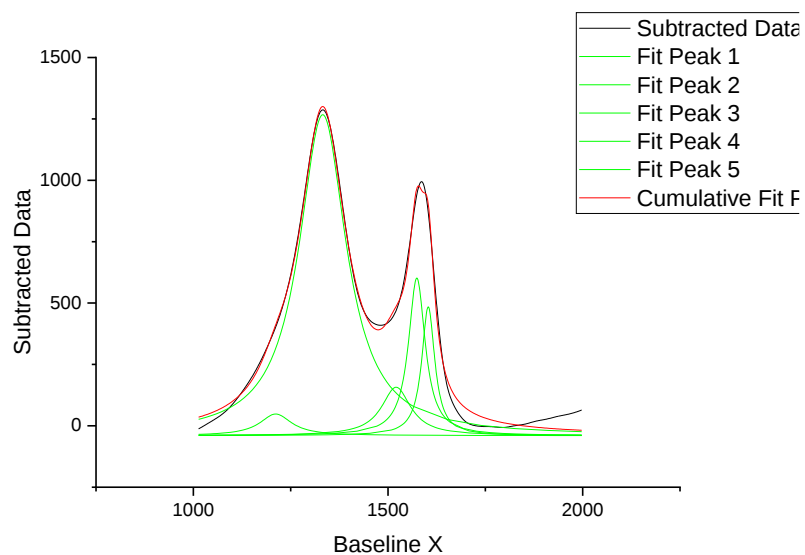


Рисунок Б.14 – Пример аппроксимации пиков спектральных данных КР для угля № 28

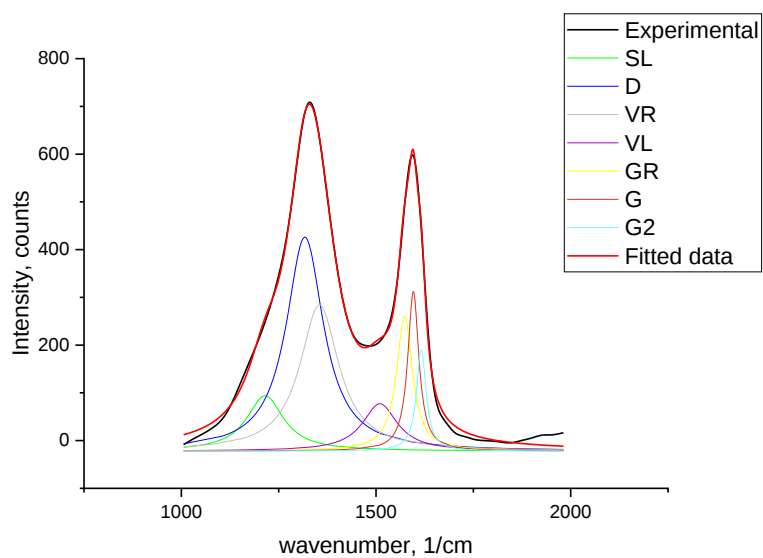


Рисунок Б.15 – Пример аппроксимации пиков спектральных данных КР для угля № 29

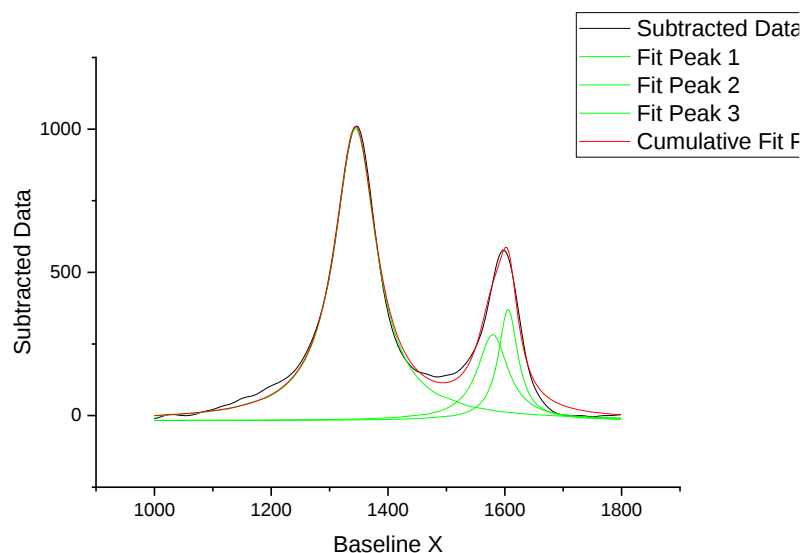


Рисунок Б.16 – Пример аппроксимации пиков спектральных данных КР для образца № 30

Сравнение исходных спектров мацералов группы витринита исследуемых образцов приведено на рисунках Б.17-Б.18. Рисунок Б.17 показывает как соотносятся спектры антрацитов Горловского угольного бассейна. Рисунок Б.18 характеризует спектры нескольких образцов из Кузнецкого угольного бассейна.

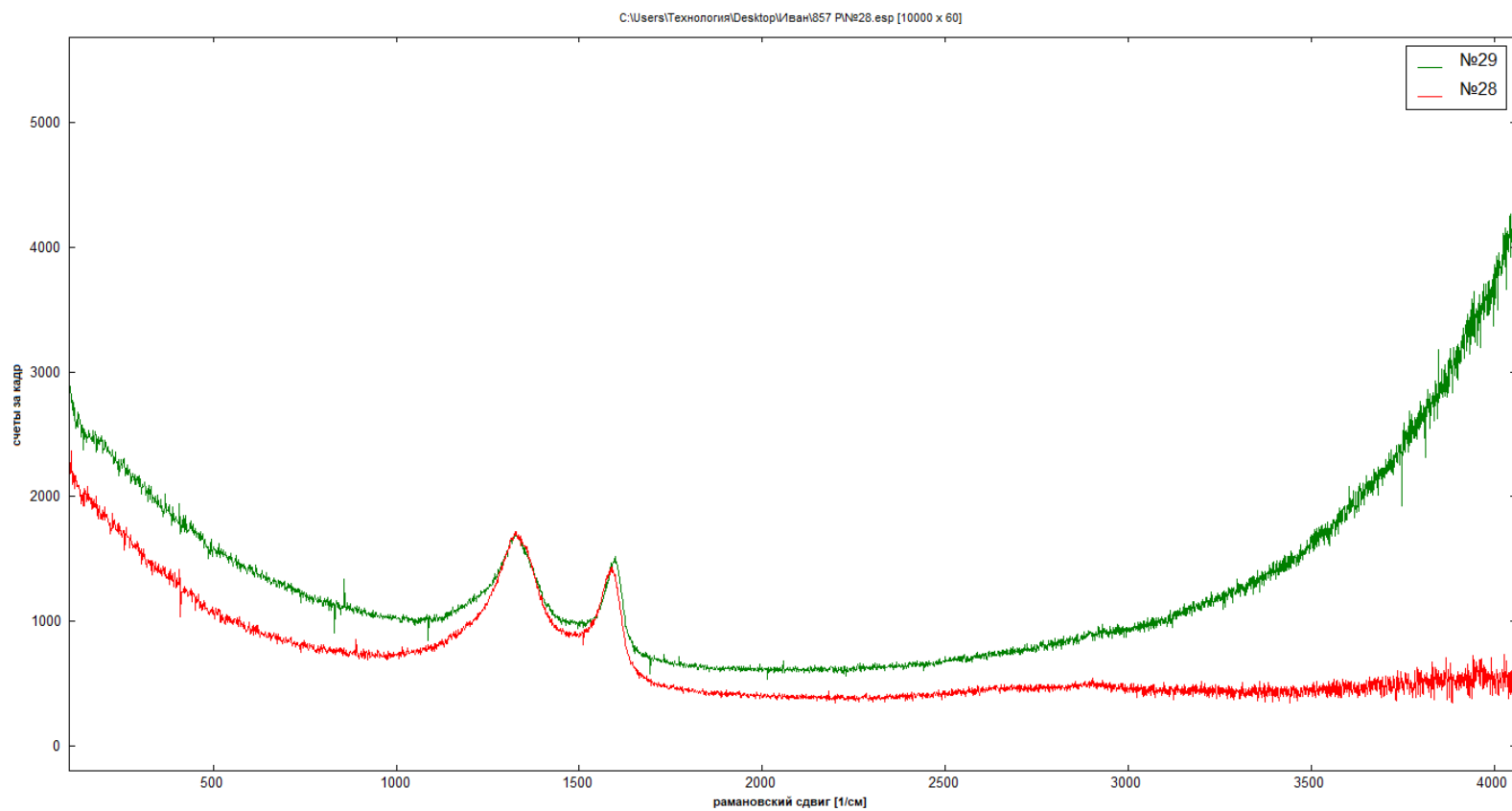


Рисунок 3.17 – Сравнение спектров мацералов группы витринита исследуемых образцов № 28 и № 29 Горловского угольного бассейна

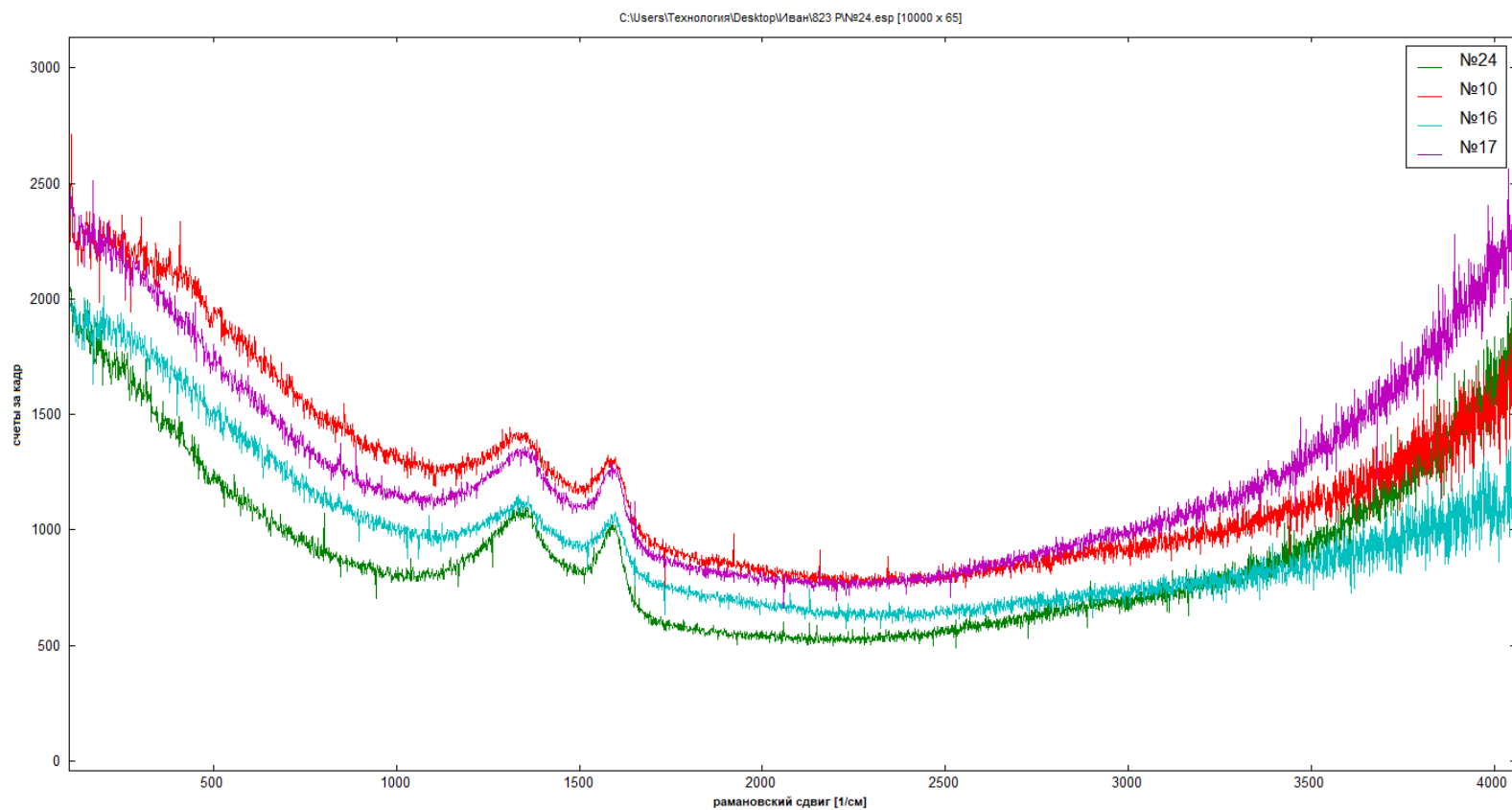


Рисунок 3.18 – Сравнение спектров мацералов группы витринита исследуемых образцов № 10, 16, 17, 24 Кузнецкого угольного бассейна

В таблицах Б.1 и Б.2 приведены результаты применения представленных подходов для оценки структурных особенностей витринитов исследованных в работе углей.

Таблица Б.1 – Оценка характеристик Рамановских спектров, полученных на витрините исследованных углей

№	Положение пика D X D	Положение пика G X G	Высота пика D I D	Высота пика G I G	XD-XG	I D/I G
6	1342	1588	297	301	246	0.99
8	1340	1583	260	252	243	1.03
9	1348	1583	172	186	235	0.93
10	1342	1583	256	285	241	0.90
11	1345	1579	506	512	234	0.99
14	1344	1585	308	319	241	0.97
15	1344	1587	471	478	243	0.99
16	1345	1585	294	301	240	0.98
17	1345	1587	252	277	242	0.91
18	1346	1587	320	341	241	0.94
22	1344	1591	593	675	247	0.88
23	1345	1592	368	398	247	0.92
24	1339	1587	349	323	247	1.08
25	1328	1591	145	274	263	0.53
26	1326	1591	158	265	264	0.60
27	1323	1583	1061	957	260	1.11
28	1331	1582	1295	962	251	1.35
29	1328	1588	617	550	260	1.12
30	1343	1587	705	495	245	1.43

Таблица Б.2 – Результаты проведения деконволюции Рамановских спектров углей по модели [176]

№	X SL	A SL	X D	A D	X VR	A VR	X VL	A VL	X GR	A GR	X G	A G	X G2	A G2
6	1234	6480	1309	15633	1351	30250	1451	14045	1555	12519	1586	10865	1614	6251
8	1266	5970	1339	33042			1422	12640	1553	11559	1586	9509	1612	5581
9	1274	14330	1350	29601			1442	9912	1548	8823	1582	9040	1609	6487
10	1254	7134	1316	17044	1367	22019	1454	9525	1554	13326	1587	11289	1614	6712
11	1268	42721	1366	93092					1528	31820	1577	24978	1611	15878
14	1235	13735	1347	43301	1353	3540	1485	12977	1568	14504	1602	13428	1642	830
15	1299	37035	1362	41009			1454	19014	1558	20062	1589	17296	1616	11845
16	1250	20168	1366	28619			1455	11109	1555	12745	1588	12192	1614	7263
17	1244	8259	1309	17088	1364	30190	1455	11752	1561	13158	1591	11071	1616	6451
18	1248	27691	1363	31217			1443	13917	1560	15334	1591	12822	1616	7511
22			1250	57271	1357	139749			1489	20654	1575	40681	1604	33448
23	1269	3453	1357	13261		6964	1460	11115	1562	15699	1592	11868	1618	11399
24	1292	21408	1358	53769			1484	13661			1571	18998	1603	14660
25	1236	6987	1331	20369	1368	1501			1568	12266	1589	13042	1607	9549
26	1248	11735	1326	12778	1368	6041			1551	6476	1585	15989	1605	13719
27	1213	67212	1324	223566	1365	51127			1509	45088	1575	55109	1600	44995
28	1212	13644	1332	302908					1520	27556	1574	52568	1603	33640
29	1215	20913	1317	81718	1355	58278	1510	16931	1573	22092	1596	18070	1616	9969
30			1344	141590							1580	30807	1606	24462

Приложение В Основные уравнения математической модели индентирования углей как хрупких материалов

Зоны разрушения и образования трещин в соответствии с моделью Галанова-Григорьева [100]

Объемная деформация материала выражается как

$$e = \frac{\sum \partial u_k}{\partial x_k}.$$

Отметим, что для зоны ядра ($r < a$) деформации $e < 0$ вследствие необратимого сжатия материала; для зоны образования радиальных и латеральных трещин ($a \leq r \leq c$) $e > 0$ в силу расширения материала вследствие образования трещин и пор, а в зоне неизмененного материала ($r > c$) $e = 0$.

Зона нетронутого материала (зона 3).

Границы этой зоны соответствуют $r > c$. В этой зоне справедливы следующие уравнения равновесия, уравнения состояния и выражения для напряжений в рамках поставленной осесимметричной задачи.

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_r}{dr} + \frac{2(\sigma_r - \sigma_\beta)}{r} &= 0, \\ e_r &= \frac{1}{E}(\sigma_r - 2\nu\sigma_\beta), \quad e_\beta = e_\alpha = \frac{1}{E}[(1 - \nu)\sigma_\beta - \nu\sigma_r], \\ e_r &= \frac{du}{dr}, \quad e_\beta = e_\alpha = \frac{du}{dr}, \end{aligned} \quad (B.1)$$

где σ_r и σ_β – радиальное и поперечное напряжения, соответственно,

e_r – радиальная деформация;

$e_\beta = e_\alpha$ – поперечные деформации.

Граничные условия на бесконечности и границе раздела можно представить в виде

$$\lim_{r \rightarrow \infty} u_r(r) \rightarrow 0, \quad \sigma_\alpha(r = c) = \sigma_\beta(r = c) = \sigma_f.$$

Решая задачу (B.1) с граничными условиями, можно получить следующие выражения:

$$u_r = \frac{1+\nu}{E} \sigma_f \frac{c^3}{r^2}, \quad \sigma_r = -2\sigma_f \left(\frac{c}{r}\right)^3, \quad \sigma_\beta = \sigma_f \left(\frac{c}{r}\right)^3, \quad r \geq c, \quad (\text{B.2})$$

а для границы $r = c$ радиальное перемещение имеет форму

$$u_r(c) = \frac{(1+\nu)}{E} c \sigma_f. \quad (\text{B.3})$$

Из (B.2) следует, что гидростатическое давление $p = -\frac{\sigma_r + 2\sigma_\beta}{3} = 0$, а объемные деформации $e = e_r + 2e_\beta$.

Зона образования радиальных и латеральных трещин (зона 2)

Эта зона расположена в границах $a \leq r \leq c$. Здесь материал был подвержен расширению ввиду образования трещин. Будет показано, что объемная деформация в этой зоне не является постоянной, а увеличивается в противоположном направлении изменению координаты r от $e = 0$ при $r = c$ до $e = e_c$ при $r = a + 0$. Для таких полей объемных деформаций и напряжений, радиальные трещины раскрываются, то есть, приобретают определенный объем, создавая поры. Однако в рамках модели зона 2 представляется сплошной средой и, следовательно, модель не использует специальные обозначения для пор или трещин, вызывавших расширение.

Следовательно, на границе $r = a$ напряжения в зоне расширения соответствуют следующим граничным условиям:

$$\sigma_r(r = a + 0) = -HM; \quad \sigma_\beta(r = a + 0) = \sigma_\alpha(r = a + 0) = 0. \quad (\text{B.4})$$

На границе $r = c$ напряжения соответствуют следующим граничным условиям:

$$\sigma_r(r = c - 0) = -2\sigma_f, \quad \sigma_\beta(r = c - 0) = \sigma_\alpha(r = c - 0) = 0. \quad (\text{B.5})$$

На границе $r = c$ напряжения σ_r являются непрерывными функциями, тогда как σ_β и σ_α испытывают разрыв. Следовательно, напряженно-деформированное состояние в зоне 2 (расширение и образование трещин) определяется следующими уравнениями:

$$\frac{d\sigma_r}{dr} + 2\frac{\sigma_r}{r} = 0, \quad (\text{B.6})$$

$$\sigma_r = E \frac{du_r}{dr}, \quad (\text{В. 7})$$

С граничными условиями (В.4) для уравнения (В.6) и граничными условиями (В.3) для уравнения (В.7).

Интегрирование уравнений (В.6) и (В.7) позволяет получить следующее выражение:

$$\sigma_r = -\frac{HM}{E} \left(\frac{a}{r}\right)^2, \quad (\text{В. 8})$$

$$u_r = \frac{HM}{E} a \left(\frac{a}{r} - \frac{a}{c}\right) + \frac{c\sigma_f(1+\nu)}{E}. \quad (\text{В. 9})$$

Из (В.5), (В.7) и (В.9), учитывая непрерывность радиальных напряжений при $r = c$, размер фронта определяется как

$$c = a \sqrt{\frac{HM}{2\sigma_f}}. \quad (\text{В. 10})$$

Тогда введем обозначение k как соотношение

$$k = \frac{a}{c} = \sqrt{\frac{HM}{2\sigma_f}}. \quad (\text{В. 11})$$

Из соотношения (В.10) следует, что зона 2 существует только для материалов, для которых прочность на растяжение σ_f удовлетворяет условию $2\sigma_f < HM$, где HM – макротвердость материала, то есть твердость, измеряемая при нагрузках выше 2 Н.

Этот факт, а также равенство (В.9) позволяет получить соотношения для границы $r = a + 0$ в зоне 2 в виде:

$$\begin{aligned} u_r &= \frac{HM}{E} a \left(1 - \frac{1-\nu}{2} k\right), \\ e_r = \frac{du_r}{dr} &= -\frac{HM}{E} < 0, \quad e_\beta = \frac{u_r}{a} = \frac{HM}{E} \left(1 - \frac{1-\nu}{2} k\right), \\ e(a+0) \equiv e_c &= e_r + 2e_\beta = \frac{HM}{E} a(1 - (1-\nu)k). \end{aligned} \quad (\text{В. 12})$$

Так как разрушение материала приводит к образованию пор в зоне 2, то скорость изменения объемной деформации de/dt связана с изменением пористости $\frac{d\theta}{dt}$ следующим выражением:

$$de = \frac{d\theta}{1 - \theta}, \quad (\text{В.13})$$

тогда пористость материала θ в зоне 2 может быть выражена интегральным уравнением вида:

$$e = \ln \frac{1 - \theta_0}{1 - \theta}, \quad (\text{В.14})$$

где θ_0 – начальная пористость материала, которая соответствует границе $r = c$.

Интегрирование уравнения (В.14) в рамках предложенной модели не представляет сложности. Следовательно, можно получить окончательное выражение для пористости внутри зоны 2 θ^* в виде:

$$\theta^* = 1 - (1 - \theta_0) \exp(-e_c). \quad (\text{В.15})$$

Так как дополнительная (наведенная) пористость в материале происходит ввиду образования трещин, то наведенная пористость выражается как

$$\theta_c = 1 - \exp(-e_c). \quad (\text{В.16})$$

Зона ядра раскрошенного материала (зона 1)

Размер (радиус) ядра $r = a$. Ядро состоит из полностью разрушенного и измельченного материала, то есть, внутри ядра материал разрушен сдвиговыми деформациями и далее упакован. Будем считать, что напряжение внутри ядра близко к гидростатическому. Пористость θ_k , возникающая в зоне $r = a - 0$ получается при уплотнении пористости θ^* до меньших значений θ_k .

Деформации раскрошенного материала могут быть описаны следующими уравнениями (подробнее см. [98,100]):

$$\begin{cases} \frac{p^2}{\psi} + \frac{\tau^2}{\phi} = \frac{2}{3}(1 - \theta)Y^2, \\ \phi p = s \psi \tau, \end{cases} \quad (\text{В.17})$$

где $p = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3}$,

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{3}} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2]^{\frac{1}{2}},$$

$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ – главные напряжения;

$$\psi = \frac{2(1-\theta)^3}{2\theta}, \phi = (1 - \theta)^2 \text{ - функции пористости } \theta;$$

$$s = -\sqrt{\frac{3}{2}}.$$

Система уравнений (В.17) подобна уравнениям пластичности, следовательно, ее можно рассматривать как систему уравнений «квази-пластичности» пористого материала.

На фронте $r = a$ первое уравнение в (В.17) можно рассматривать как условия разрушения материала поперечными напряжениями. Пористость материала в этом случае выражается в виде (В.16). Тогда второе уравнение из (В.17) можно рассматривать как соответствующий закон раскрашивания и упаковки материала в зоне 1. Поэтому, разрушение в зоне 1 на фронте $r = a$ рассматривается как квази-пластический характер деформирования материала.

Подставляя выражения

$$\theta = \theta_c, p = \frac{\sigma_r + 2\sigma_\beta}{3}, \tau = \sqrt{\frac{2}{3}} |\sigma_r - \sigma_\beta|, \sigma_r = -HM,$$

в (В.17) на фронте $r = a$ и исключая σ_β , получим следующую формулу для HM :

$$HM = CY, \quad C = K \frac{(1 - \theta_c)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\theta_c}}, \quad K = \frac{2 \left(\theta_c - \sqrt{\frac{2}{3}} (1 - \theta_c) s \right)}{3 \sqrt{\left(\theta_c + \frac{2}{3(1 - \theta_c) s^2} \right)}} = \frac{2}{3}, \quad (\text{В.18})$$

Где «наведенная» пористость θ_c выражается в виде:

$$\theta_c = 1 - \exp(-e_c), \quad e_c = \frac{HM}{E} [1 - (1 - \nu)k] > 0. \quad (\text{В.19})$$

Из полученных выражений также можно рассчитать работу, затраченную на раскрашивание материала и образования ядра:

$$A_{3f} = \frac{\pi HM^2 a^3}{3E} \left[1 + \frac{2(1 + 3\nu)}{HM^2} \sigma_f^2 \right]. \quad (\text{В.20})$$

Это выражение будет использовано для оценки размера частиц в ядре.

Статистические характеристики размера частиц в ядре

Разрушение образцов стекла с образованием измельченных частиц, были исследованы Галиным, Черепановым и их соавторами [223,224]. Если рассмотрим частицы угольного вещества в ядре как сферические, то появляется возможность получения характеристических размеров этих частиц R . Отметим, что предположение о равных размерах частиц [224] является достаточно грубой аппроксимацией, поэтому представим, что функция плотностной вероятности $p(R)$ в зависимости от радиуса измельченных частиц удовлетворяет равномерному распределению вида:

$$p(R) = \begin{cases} R_m^{-1}, & 0 < R \leq R_m, \\ 0, & R \leq 0, R_m \leq R. \end{cases}$$

Основой предположения об однородности функции $p(R)$ является практически однородное распределение давления в ядре. В самом деле, $p = HM(1 - \theta_k)$, где θ_k мало.

Следовательно, математическое ожидание (среднее значение) распределения частиц по размерам - $m = R_m/2$, где R_m – максимальный размер частиц в ядре, а дисперсия $\sigma^2 = R_m^2/12$.

При условии, что объем ядра равен $\left(\frac{2}{3}\right)\pi a^3$, то из (B.20) следует, что энергия Π , затраченная на разрушение с образованием тонкодисперсных частиц в ядре, выражается в виде:

$$\Pi = \frac{A_{3f}}{2\pi a^3} = \frac{HM^2}{2E} \left[1 + \frac{(1 + 3\nu)}{2} k^4 \right]. \quad (B.21)$$

С другой стороны, размер R_m может быть определен из уравнения для энергии Π в виде:

$$\Pi = \frac{3\gamma \left[\int_0^{R_m} R^2 p(R) dr \right]}{\left[\int_0^{R_m} R^3 p(R) dr \right]} = \frac{4\gamma}{R_m}. \quad (B.22)$$

Следовательно,

$$R_m = \frac{4\gamma}{\Pi}, m = \frac{2\gamma}{\Pi}. \quad (B.23)$$

Поверхностная энергия разрушения γ образца угля может быть определена по значению его вязкости разрушения K_{1c} :

$$\gamma = \frac{1 - \nu^2}{2E} K_{1c}^2.$$

Тогда выражения (В.23) могут быть выражены в виде:

$$R_m = \frac{2(1 - \nu^2)}{E\Pi} K_{1c}^2, \quad m = \frac{(1 - \nu^2)}{E\Pi} K_{1c}^2. \quad (\text{В. 24})$$

**Приложение Г Руководство по определению способности углей к
разрушению с образованием тонкодисперсной пыли**

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



УТВЕРЖДАЮ:
Проректор по науке и инновациям
М.Р. Филонов
«22» августа 2023 г.

**РУКОВОДСТВО ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ СПОСОБНОСТИ
УГЛЕЙ К РАЗРУШЕНИЮ С ОБРАЗОВАНИЕМ
ТОНКОДИСПЕРСНОЙ ПЫЛИ**

Москва 2023

СВЕДЕНИЯ О РАЗРАБОТКЕ

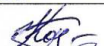
РАЗРАБОТАНО Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС), 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4, стр.1.

Научно-учебная испытательная лаборатория «Физико-химии углей»

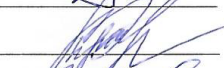
Зав. лабораторией, д.т.н.,

ведущий научный сотрудник 

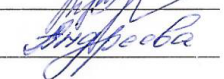
С.А. Эпштейн

Старший научный сотрудник 

Е.Л. Коссович

Инженер научного проекта 

В.А. Красилова

Лаборант-исследователь 

Ю.Е. Андреева

СОДЕРЖАНИЕ

1 Область применения.....	4
2 Нормативные ссылки.....	4
3 Термины и определения	5
4 Сущность определения способности углей к разрушению с образованием тонкодисперсной пыли	5
5 Требования к аппаратуре и материалам	6
5.1 Рамановский спектрометр на базе оптического микроскопа	6
5.2 Оборудование для наноиндентирования.....	7
6 Отбор проб и подготовка образцов	9
7 Проведение испытаний.....	10
8 Обработка результатов	18
9 Заключение о способности углей к разрушению с образованием тонкодисперсной пыли	18
10 Пример использования результатов для определения содержания в углях аэрозольной пыли	19

РУКОВОДСТВО ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ СПОСОБНОСТИ УГЛЕЙ К РАЗРУШЕНИЮ С ОБРАЗОВАНИЕМ ТОНКОДИСПЕРСНОЙ ПЫЛИ

Дата введения: 22 августа 2023 г.

1 Область применения

Настоящее Руководство распространяется на угли каменные и антрациты (далее – угли) и регламентирует определение их способности к разрушению с образованием тонкодисперсной пыли по результатам испытаний пластовых проб углей методами инструментального квазистационарного и циклического наноиндентирования с увеличивающейся нагрузкой, спектроскопии комбинационного рассеяния (Рамановская спектроскопия), петрографического и рефлектометрического анализа.

2 Нормативные ссылки

ГОСТ 2093 Топливо твердое. Ситовый метод определения гранулометрического состава

ГОСТ 17070 Угли. Термины и определения

ГОСТ 17321 Уголь. Обогащение. Термины и определения

ГОСТ Р 59248 Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний

ГОСТ Р 59252 Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Метод отбора пластовых проб

ГОСТ Р 55659 (ИСО 7404-5:2009) Методы петрографического анализа углей. Часть 5. Метод определения показателя отражения витринита с помощью микроскопа

ГОСТ Р 55662 (ИСО 7404-3:2009) Методы петрографического анализа углей. Часть 3. Метод определения мацерального состава

ГОСТ Р 55663-2013 Методы петрографического анализа углей. Часть 2. Методы подготовки проб углей (ИСО 7404-2:2009, MOD)

ГОСТ Р 58221 (ИСО 7404-1:2016) Методы петрографического анализа углей. Часть 1. Словарь терминов

3 Термины и определения

В настоящем Руководстве использованы термины и определения по ГОСТ 17070 и ГОСТ 17321, а также следующие термины с соответствующим определением:

Пылевая фракция – содержание в рядовом угле класса менее 200 мкм, определенное по ГОСТ 2093

Тонкодисперсная (аэрозольная пыль) – пыль с размерами частиц менее 10 мкм.

4 Сущность определения способности углей к разрушению с образованием тонкодисперсной пыли

Способность углей к разрушению с образованием тонкодисперсной пыли определяют на основании: измерений на аншлиф брикетах петрографического состава углей по ГОСТ Р 55662 и произвольного показателя отражения витринита по ГОСТ Р 55659; расчета показателя $E_{compaction}$, полученного по результатам измерения модуля упругости мацералов группы витринита на аншлиф брикетах пластовых проб углей при квазистатическом и циклическом наноиндентировании с увеличивающейся нагрузкой; доконволюции спектров Рамановской спектроскопии мацералов группы витринита, полученных на аншлиф брикетах пластовых проб углей, и расчета структурного показателя S ; определения по приведенным зависимостям показателя PI_{200} , отражающего массовую долю аэрозольной пыли в пылевой фракции углей, образующейся при их разрушении в процессах добычи и переработки.

5 Требования к аппаратуре и материалам

5.1 Рамановский спектрометр на базе оптического микроскопа

Прибор предназначен для записи спектров Рамановского рассеяния и/или спектров фотолюминесценции химических соединений, а также широкого класса веществ с последующим распознаванием полученных спектров путем их сравнения с эталонными, заложенными в базу данных. Общий вид установки (рисунок 1), состоящей из микроскопа отраженного света OLYMPUS BX51 (1), укомплектованного набором объективов (2), поляризатором, анализатором, автоматическим столиком (3), цифровой камерой (4) и Рамановским спектрометром Enspectr R532 (5).

Программное обеспечение "EnSpectr", прибора позволяет проводить необходимый анализ получаемых спектров. С помощью прибора исследуемый объект подвергается воздействию лазерного излучения видимого диапазона с длиной волны 532 нм, производится сбор рассеянного излучения от исследуемого объекта и спектральный анализ этого излучения. Установка позволяет работать с максимальной мощностью излучения 100 мВт. Спектральное разрешение составляет 2-4 см⁻¹, спектральный диапазон – 160-4000 см⁻¹.

Прибор состоит из лазерного источника излучения, спектрометра, системы сбора, фильтрации и анализа рассеянного излучения. Прибор оснащен малошумящим многоканальным детектором-анализатором для регистрации амплитудных и спектральных характеристик рассеянного излучения. Доступ к аппаратным средствам прибора и получаемым данным осуществляется посредством встроенного микроконтроллера с USB-интерфейсом. Рамановские модули устанавливаются в оптический микроскоп. При работе используются следующие объективы оптического микроскопа: 10х, 50х. Поверхность исследуемого образца должна быть перпендикулярна к пучку лазера.

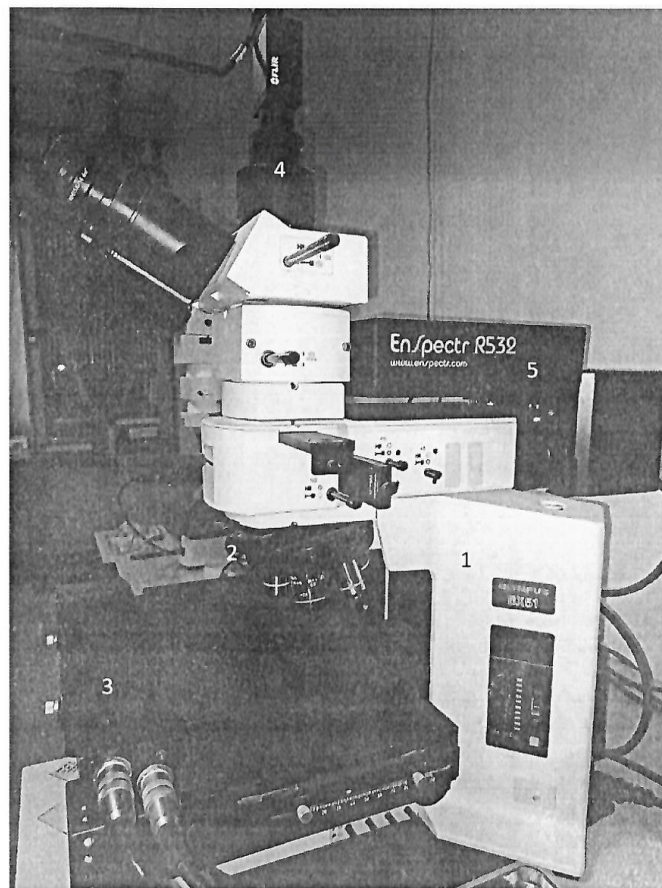


Рисунок 1 – Рамановский спектрометр на базе оптического микроскопа: состоит из состоящей из микроскопа отраженного света OLYMPUS BX51 (1), укомплектованного набором объективов (2), поляризатором, анализатором, автоматическим столиком (3), цифровой камерой (4) и Рамановским спектрометром EnSpectr R532 (5)

52 Оборудование для наноиндентирования

Для проведения экспериментов по наноиндентированию углей используют современный прибор Hysitron TI 750 UBI. Наноинденторы TI 750 позволяют анализировать самые различные материалы: твердые покрытия, однослойные и многослойные покрытия, плотные и мягкие материалы, полимерные пленки и многофазные сплавы.

Использование трехпластинного датчика-преобразователя в системах Hysitron позволяет демонстрировать лучшую стабильность и чувствительность среди аналогичных приборов. Для контроля нагружения и фиксации глубины внедрения в образец существует функция обратной связи. Прибор дает возможность провести полный спектр экспериментов по наноиндентированию, циклическому наноиндентированию.

Для обеспечения точности позиционирования зонда и контроля состояния поверхности с нанометровым разрешением применяется режим сканирующего зондового микроскопа. Система учета и компенсации теплового дрейфа позволяет проводить измерения даже на малых частотах и больших временах проведения эксперимента. В экспериментах используются ферромагнитные подложки для удерживания образцов на предметном столике.

Диапазон нормальной нагрузки составляет 70 нН до 12 мН, диапазон нормального перемещения – от 2 Å до 5 мкм.

Технические возможности:

- разрешение нагрузки <1 нН;
- минимальный уровень шума нагрузки <30 нН;
- максимальная глубина 5,20 мкм;
- дисперсия разрешения 0,04 нм;
- дисперсия уровня шума <0,2 нм;
- термический дрейф <0,05 нм/сек.

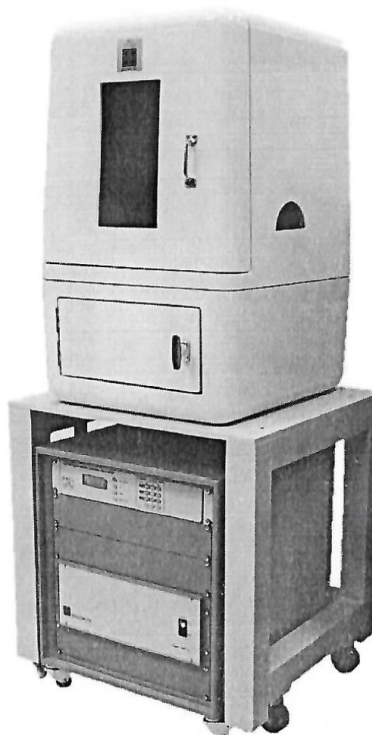


Рисунок 1 – нанотрибоиндентор Nysitron TI 750 UBI

6 Отбор проб и подготовка образцов

Отбор проб углей производят по ГОСТ Р 59252. Аншлиф-брикеты с полированной поверхностью для проведения испытаний по индентированию углей, Рамановской спектроскопии, петрографического и рефлектометрического анализа изготавливают из представительной пробы измельченного угля по ГОСТ Р 55663 с использованием глицерина вместо воды на стадии финальной подготовки поверхности. Полированная поверхность брикетов должна удовлетворять следующим требованиям: быть плоской и без рельефа; не иметь заметных царапин и углублений; быть чистой, без каких-либо загрязнений и следов абразивных материалов.

7 Проведение испытаний

7.1 Петрографический анализ углей выполняют по ГОСТ Р 55662. Определение произвольного показателя отражения витринита и его стандартное отклонение проводят по ГОСТ Р 55659.

7.2 Измерение механических свойств витринита угля методами инструментального наноиндентирования.

7.2.1 Включают и настраивают прибор в соответствии Инструкцией по эксплуатации.

7.2.2 На подготовленных образцах методами оптической микроскопии выбирают область, занятую оптически однородным витринитом. Затем образец помещают в прибор (наноиндентор, работающий в совмещенном режиме анализа поверхности сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ)), проводят анализ топологии поверхности. Область индентирования (60х60μм) выбирают таким образом, чтобы она была перпендикулярна оси индентора, а также чтобы шероховатость не превосходила 0.5μм для микрокомпонента витринита.

7.2.3 В выбранной области проводят процедуру подбора режима индентирования (выбор максимальной величины нагружения). Процедуру подбора режима индентирования проводят только для витринита исследуемого образца, затем выбранный режим используют для всех микрокомпонентов этого образца. Для выбора режима и для проведения основных испытаний необходимо использовать трапецевидный протокол измерений: 5 с – нагружение до максимальной величины нагрузки, 2 с выдержки индентора и 5 с – разгружение до достижения значения усилия, равного 0 (Рисунок 3).

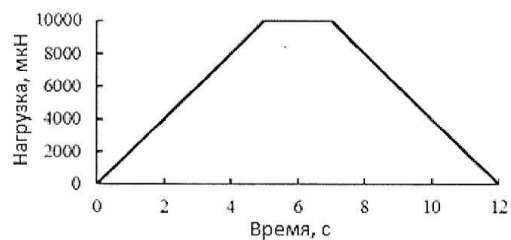


Рисунок 3 – Пример протокола нагружения образца при наноиндентировании

Процесс подбора величины максимального нагружения при квази-статическом и циклическом наноиндентировании с увеличивающейся нагрузкой заключается в использовании автоматизированных измерений по сетке с шагом 10 мкм (рисунок 4). В каждом из узлов этой сетки задают разные усилия, изменяющиеся в определенных пределах (500-5000 μH или 5000-12000 μH). Максимальное нагружение определяют как величину нагрузки, вблизи которой достигали минимальные изменения в величинах модулей упругости (см. Рисунок 5).

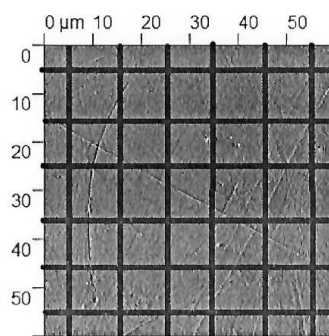


Рисунок 4 - Пример сетки для проведения циклического наноиндентирования с увеличивающейся нагрузкой

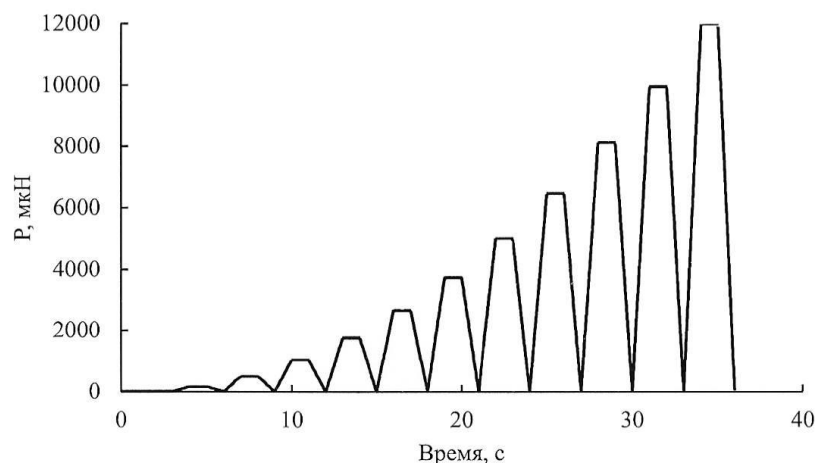


Рисунок 5 – Выбранный циклический режим нагружения и разгрузки

7.2.4 Основной эксперимент по определению модуля упругости витринита углей проводят на основании выбранного режима индентирования. В области индентирования выбирают точки будущих проколов (индентов). Как правило, расстояние между точками не должно быть меньше 5 $\mu\text{м}$ для того, чтобы избежать возможного влияния повреждений, внесенных в материал при индентировании. Количество проколов в выбранной области не должно быть менее 10 для того, чтобы получить статистическую характеристику результатов измерений. Далее в программе, контролирующей эксперимент, задают параметры индентирования (режим нагружения) и запускают эксперимент. Результатами экспериментов являются диаграммы нагружения-разгрузки, величины максимальной глубины внедрения индентора в образец, а также вычисленные величины модулей упругости и твердости.

7.2.5 В качестве режима циклического наноиндентирования выбирают двенадцатиступенчатый циклический, с возрастающей по экспоненте от 0,01 до 12 мН максимальной величиной нагружения и выдержкой под нагрузкой в течение 5 секунд. Таким образом, каждый цикл нагружения заключался в нагружении от 0 до максимальной (для конкретного цикла) нагрузки в течение

5 секунд, выдержке под максимальной нагрузкой в течение 5 секунд, и разгрузке до нулевого значения также в течение пяти секунд. Графическое изображение режима нагружения приведено на рисунке 5. Соотнесение номера цикла и величины максимальной нагрузки представлено в таблице 1.

7.2.6 Для каждой из серий циклического индентирования формируют сводные данные по измеренным автоматически характеристикам нагружения, а именно, автоматически определяемые для циклов величины модулей упругости.

7.2.7 Для каждой из серий циклического индентирования формируют сводные данные по измеренным автоматически характеристикам нагружения, а именно, автоматически определяемые для циклов величины модулей упругости.

7.2.8 Результаты расчетов по P - h диаграммам циклического наноиндентирования на каждом из углей сводят в одну таблицу и определяют среднеарифметические значения и среднеквадратическое отклонение (СКО) результатов определения величин модулей упругости E . Среднеквадратическое отклонение величин модулей упругости не должно превышать 5%.

7.2.9 По усредненным значениям величин показателя модуля упругости строят сводную таблицу графиков его зависимости от величины приложенной нагрузки (то есть, числа циклов, при условии, что эксперименты по циклическому наноиндентированию проводили в идентичных режимах нагружения образцов для всех углей).

Таблица 1 – Соответствие номера цикла нагружения при циклическом наноиндентировании и величиной приложенной максимальной нагрузки

Номер (число) циклов	Нагрузка Pmax, μH
1	10
2	170
3	500
4	1000
5	1700
6	2600
7	3700
8	5000
9	6400
10	8100
11	10000
12	12000

7.2.10 Рассчитывают показатель $E_{compaction}$, характеризующий разрушение углей при циклическом наноиндентировании по формуле (1).

$$E_{compaction} = \frac{E - E_{10}}{E} * 100\% \quad (1)$$

где E – модуль упругости угольного вещества, измеренный по данным квазистатического наноиндентирования, E_{10} – модуль упругости, измеренный после десятого цикла нагружения при циклическом наноиндентировании.

7.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния на аншлиф-брикетах углей

7.3.1 Включить компьютер, на котором установлено программное обеспечение "EnSpectr".

7.3.2 Включить микроскоп в режиме «Выбор объекта». Для работы используют воздушный объектив с увеличением 50 $\times$.

7.3.3 Подготовленный аншлиф-брикет (предварительно выровненный при помощи прессы перпендикулярно оптической оси микроскопа) помещают на предметный столик микроскопа. Выбирают площадки, представленные веществом витринита, на которых нет видимых дефектов, минеральных включений, трещин и т.п. Для измерений используют не менее 5 площадок на

разных зернах угля. После выбора площадки фокусируют изображение и выключают лампу микроскопа.

7.3.4 Открывают ПО "EnSpectr". Устанавливают режим испытания: экспозиция (увеличиваем, чтобы увеличить высоту пиков), число кадров (увеличиваем, чтобы минимизировать шумы), ток лазера. Рекомендуемый режим: экспозиция – 7000-10000 мс, число кадров -50, ток лазера – 5-10 %. Подбор оптимального режима проводят в соответствии с Инструкцией к прибору таким образом, чтобы минимизировать шумы и получить спектр с отчетливыми характеристическими пиками в области $1000-2000\text{ см}^{-1}$. Нажать кнопку "Старт". Провести измерение. После окончания съемки записать полученный спектр в формате «.esp» в созданную папку.

7.3.5 Спектр в формате «.esp» открывают в текстовом редакторе (например, программа «Блокнот») и сохраняют в формате «.txt».

7.3.6 Спектр в формате «.txt» обрабатывают в программном комплексе Origin, Matlab или аналогах: выравнивают базовую линию и производят разложение на составляющие в соответствии с таблицей 2. В полученном разложении отмечают площади соответствующих пиков и рассчитывают показатель S , характеризующий соотношение аморфной и кристаллитной фазы углерода.

На рисунке 6 представлен пример деконволюции рамановских спектров угля путем разложения на указанные полосы. Во всех случаях точность аппроксимации не должна быть ниже 98,9%.

Таблица 2 - Характеристики колебаний разных видов соединения углерода в
углях

Название пика	Рамановский сдвиг, cm^{-1} (приблизительная позиция)	Характеристика	Тип соединения углерода
SL	1230	Летучие углеводородные соединения, полиены	Аморфный
D	1370	Дефекты графитовой решетки, краевые графитовые дефекты	Кристаллитный
VR	1380	Метилловые группы	Аморфный
VL	1460	Метиленовые группы	Аморфный
GR	1540	Аморфный углерод, ароматика с менее чем пятью кольцами	Аморфный
G	1580	Идеальные графитовые структуры	Кристаллитный
G2	1600	Неупорядоченные графитовые структуры, поверхностные графитовые слои	Кристаллитный

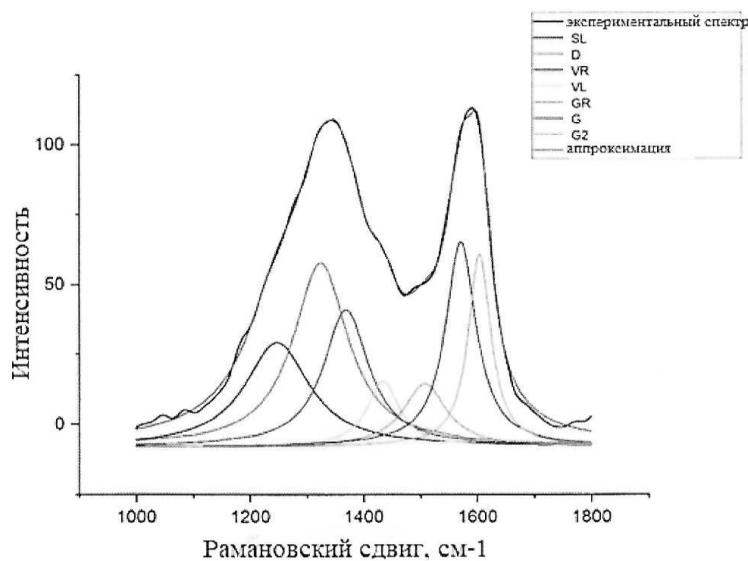


Рисунок 6 - Пример разложения Рамановского спектра угля на «тонкие»
полосы

Пример расчета:

Рассчитывают сумму площадей (A) пиков, отнесенных к аморфной форме соединений углерода:

$$S_{amorphous} = A_{SL} + A_{VR} + A_{VL} + A_{GR}, \quad (2)$$

а также для пиков, отнесенных к кристаллитной форме углерода:

$$S_{crystal} = A_D + A_G + A_{G2}. \quad (3)$$

Далее соотношение между аморфным и кристаллитным углеродом было рассчитано как

$$S = \frac{S_{amorphous}}{S_{crystal}}. \quad (4)$$

Статистический анализ данных показал, что погрешность определения показателя S не превышает 0.5% от средней величины.

Расчеты для спектров, полученных на разных площадках, усредняют.

8 Обработка результатов

Рассчитанные по экспериментальным данным показатели $E_{compaction}$ (уравнение 1) и S (уравнения 2-4) наносят на номограмму (рисунок 7). Показатели считаются определенными с заданной точностью, если коэффициент корреляции зависимости R^2 не уменьшается ниже 0,97, а отклонение значений $E_{compaction}$ от расчетного по корреляционной зависимости $E_{compaction} = 24,47 \cdot S - 25,70$ не превышает 30%.

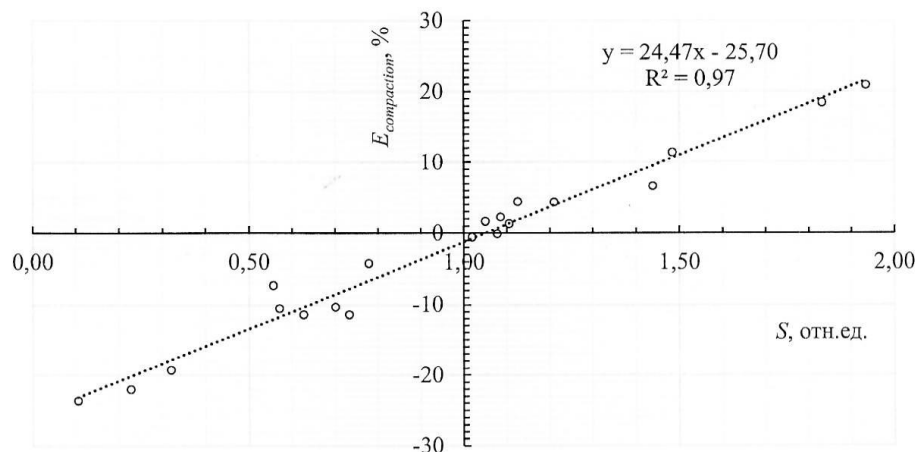


Рисунок 7 - Номограмма зависимости показателей $E_{compaction}$ и S

9 Заключение о способности углей к разрушению с образованием тонкодисперсной пыли

При соблюдении условий п.7 определяют показатель P_{1200} (%), отражающий доленое содержание тонкодисперсной пыли (частиц с размерами менее 10 мкм) в пылевой фракции угля (частиц с размерами менее 200 мкм), которая образуется при разрушении углей в процессах добычи и переработки. Характеристический показатель P_{1200} определяют на основании эмпирических зависимостей (5-7) и относят уголь к одной из трех групп по способности к разрушению с образованием тонкодисперсной пыли:

Группа 1 – высокое пылеобразование

$P1_{200} = -0,30 \cdot E_{compaction} + 1,18$, если величина показателя $E_{compaction}$ составляет значение ниже, чем -1,50 %, (5)

Группа 2 – минимальное пылеобразование

$P1_{200} = 2,50$ в случае, если величина показателя $E_{compaction}$ находится в интервале значений $-1,50\% \leq E_{compaction} \leq 1,50\%$ (6)

Группа 3 – низкое пылеобразование

$P1_{200} = 0,10 \cdot E_{compaction} + 1,90$, если величина показателя $E_{compaction}$ превышает 1,50 %. (7)

По известным данным о содержании пылевой фракции (частиц с размерами менее 200 мкм) в добытом от пласта угле или в продуктах его переработки ($P200$, %), которые получают в результате рассева угля по ГОСТ 2093, проводят оценку количественного содержания в нем тонкодисперсной пыли ($PM10$, %):

$$PM10 = P1_{200} * \frac{P200}{100}. \quad (8)$$

10 Пример использования результатов для определения содержания в углях аэрозольной пыли

По результатам проведенных оценочных работ для исследованной пластовой пробы угля величина $E_{compaction} = 2,42$ %. Уголь относится к 3 группе по способности к разрушению с образованием тонкодисперсной пыли. Для рядового угля пласта (или продукта его рассортировки, дробления или обогащения) прогнозное значение долевого содержания аэрозольной пыли в пылевой фракции будет определяться по соотношению (7):

$$P1_{200} = 0,10 * 2,42 + 1,90 = 2,14\%.$$

В случае, если при добыче и переработке рядового угля пласта, содержание пылевой фракции по данным ситового анализа по ГОСТ 2093, будет составлять 15% ($P200 = 15\%$), то содержание аэрозольной пыли в угле

по результатам предварительных оценок будет составлять (в соответствии с расчетами по уравнению (8))

$$PM_{10} = 2,14 * \frac{15}{100} = 0,32 \%,$$

то есть, в 1 тонне угля содержится 3,2 кг частиц с размерами менее 10 мкм, способных переходить во взвешенное состояние при добыче, переработке, транспортировке и хранении углей.

Приложение Д Информация о внедрении результатов работы на предприятиях



03.11.2023 № 2076000

На № _____ от _____

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «СТРОЙСЕРВИС» (АО «СТРОЙСЕРВИС»)
пр. Кузнецкий, д. 121, г. Кемерово, Россия, 650055
ОКПО 32214106 ОГРН 1024202052060 ИНН/КПП 4234001215/997550001

Приемная: тел./факс: (3842) 42-00-06
referent@stroysevis.com
www.stroysevis.com



НИТУ МИСИС

Председателю экспертного совета
по специальности 2.6.12

«Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ»

Эпштейн С.А.

Уважаемая Светлана Абрамовна!

Технологические процессы добычи, транспортирования, складирования и переработки угля на горнодобывающих предприятиях неизбежно приводят к образованию значительного количества тонкодисперсной угольной фракции вследствие механического воздействия - пылеобразованию.

Образование угольной пыли и распространение пылевых облаков является острой экологической проблемой угольных регионов, оказывающей негативное влияние на здоровье людей, являющейся причиной социальной напряженности.

Наличие пыления угля и угольной продукции при ее транспортировке и перевалке в морских портах, и терминалах существенно осложняет работу предприятий, ставит под угрозу возможность реализации угля и угольной продукции на внешнем рынке.

Считаем, что наличие надежного инструментального и методического обеспечения, которое позволяет на стадии геологоразведки и эксплуатации месторождений прогнозировать пылеобразование при добыче углей и получении товарной продукции является крайне необходимым и актуальным.

Группа предприятий АО «Стройсервис», планирует использование «Руководство по определению способности углей к разрушению с образованием тонкодисперсной пыли», разработанное в диссертационной работе Е.Л. Коссович «Теоретическое и экспериментальное обоснование критериальных показателей для прогноза пылеобразования при разрушении углей и их склонности к самовозгоранию», для возможности ранжирования углей по «пылевому» фактору, что позволит применить дифференцированный подход на всех стадиях производства для минимизации пылеобразования и его негативного влияния, в том числе воздействия угольной пыли на окружающую среду.

Коммерческий директор АО «Стройсервис»

Е.П. Юртов



РОССИЯ, 115054, МОСКВА
УЛ. ДУБИНИНСКАЯ, ДОМ 53, СТР. 7
ТЕЛ.: (495) 795-2538, ФАКС (495) 795-2542
E-MAIL: OFFICE@SUEK.RU

WWW.SUEK.RU

09.11.2023

№

2/4992

О прогнозе склонности к самовозгоранию
бурых углей АО «СУЭК»

Председателю экспертного совета НИТУ МИСИС
по специальности 2.6.12 «Химическая технология
топлива и высокоэнергетических веществ»

Эпштейн С.А.

Уважаемая Светлана Абрамовна!

Окисление пластов углей и угольной товарной продукции при ее хранении и транспортировании может приводить к негативным последствиям, связанным с ухудшением их качества и рисками их самовозгорания. Для предотвращения потери качества топлива и снижения рисков его воспламенения в настоящее время используют информацию о склонности углей к низкотемпературному окислению относительно их марки, определяемой по отбираемым пластовым пробам.

Однако практика изучения воспламенения угольной продукции показывает, что угли одной и той же марки, даже приуроченные к одному месторождению, проявляют разную склонность к самовозгоранию. Результаты, полученные в диссертационной работе Е.Л. Коссович «Теоретическое и экспериментальное обоснование критериальных показателей для прогноза пылеобразования при разрушении углей и их склонности к самовозгоранию» позволили выявить критерии, на основании которых появляется возможность прогнозировать склонность углей к самовоспламенению.

Предлагаемые решения по определению соотношения активности центров разных типов углей при их взаимодействии с озоном и тепловых эффектов, сопровождающих низкотемпературное окисление углей и их структурных параметров, приняты к использованию на АО «Разрез Харанорский» (АО «СУЭК») для определения склонности к самовозгоранию бурых углей Харанорского и Татауровского месторождений с разработкой мероприятий по снижению рисков при хранении углей и их транспортировании в открытых полувагонах.

С уважением,

Директор горнорудного дивизиона
АО «СУЭК»

В.Г. Якушев

Исп. Силотин С.А., тел. 39-16



МЧС РОССИИ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ ОРДЕНА “ЗНАК ПОЧЕТА” НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ПРОТИВОПОЖАРНОЙ ОБОРОНЫ МИНИСТЕРСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ДЕЛАМ ГРАЖДАНСКОЙ ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ
И ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ»**

(ФГБУ ВНИИПО МЧС России)

мкр. ВНИИПО, д. 12, г. Балашиха, Московская область, 143903
телефон: (495) 521-23-33, факс: (495) 529-82-52, 524-98-99, e-mail: vniipo@vniipo.ru; http://www.vniipo.ru

09.11.2023 № МБ-117-4895-13-4

На № _____ от _____

О направлении
акта внедрения

Председателю
экспертного совета НИТУ МИСИС
по специальности 2.6.12
«Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ»
Эпштейн С.А.

E-mail: apshtein@yandex.ru.

Уважаемая Светлана Абрамовна!

Направляем Вам акт внедрения результатов диссертационной работы
Е.Л. Коссович «Теоретическое и экспериментальное обоснование
критериальных показателей для прогноза пылеобразования при разрушении
углей и их склонности к самовозгоранию».

Приложение: акт внедрения на 1 л., в 1 экз., только в адрес.

Заместитель начальника института-
начальник НИЦ НТП ПБ

А.Ю. Лагозин

Вдовина Виктория Вячеславовна
8 (495) 524-81-63

УТВЕРЖДАЮ

Начальник
ФГБУ ВНИИПО МЧС России
генерал-майор внутренней службы
доктор технических наук



Д.М. Гордиенко

2023 г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы

Теоретические и методические подходы, разработанные в диссертационной работе Е.Л. Коссович «Теоретическое и экспериментальное обоснование критериальных показателей для прогноза пылеобразования при разрушении углей и их склонности к самовозгоранию», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.12 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ», получили внедрение в ходе выполнения плановой НИР «Разработка метода термогравиметрического анализа для определения степени участия смесей угольной и сланцевой пыли во взрыве и определения возможности повторных взрывов в ходе ликвидации ЧС» (утверждённого приказом МЧС России от 29 января 2021 № 37) в части оценки пылеобразования углей при их разрушении и прогноза дисперсного состава и концентрации витающей пыли.

Научный руководитель работы,
Ведущий научный сотрудник
отдела 3.4 НИЦ НТП ПБ
ФГБУ ВНИИПО МЧС России, д.т.н

С.Б. Романченко

Начальник отдела 3.4.
НИЦ НТП ПБ
ФГБУ ВНИИПО МЧС России
подполковник внутренней службы

А.А. Абашкин