

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

Автореферат диссертации 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

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 коксующести) 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 коксующесть.

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 пыли-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.Арисой и В.Вимшиш), 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.

Задачи работы:

- 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.

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 раскошенного 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 квазистатическом 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 Р- 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» (утвержденного 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

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 углей принято оценивать либо применительно к способу их добычи и механической переработки, либо во взаимосвязи с различными показателями, являющимися классификационными при оценке марки и качества углей. Отмечено влияние на пылеобразование разномасштабной нарушенности углей, связанной с их петрографической неоднородностью, слоистостью и наличием в угольном веществе, произвольно расположенных в объеме, пор, пустот, трещин и минеральных включений. Исследования И.В. Еремина, Б.В. Артемьева, А.А. Агроскина и др. показали, что зависимости микротвердости, микрохрупкости, плотности, пористости и трещиноватости от стадии метаморфизма каменных углей носят экстремальный характер, и связали это особенностями трансформации угольного вещества при метаморфизме. Наибольший интерес в настоящее время представляют методы, позволяющие напрямую измерять механические свойства отдельных мацералов, такие как инструментальное индентирование. В работах А. Kožušníková, Ф.М. Бородич, С.А. Эпштейн, S. Bull и др. отмечены различия физико-механических свойств отдельных мацералов углей.

Отмечено, что метод инструментального индентирования не может быть напрямую использован для характеристики пылеобразования углей при механических и других (например, окислительных) воздействиях. Показана перспективность применения методов циклического инструментального индентирования для изучения механизма разрушения угольного вещества с образованием тонкодисперсной пыли с целью дальнейшего

обоснования критериальных показателей, характеризующих особенности образования таких частиц при разрушении углей вследствие механических воздействий.

Вопросам прогноза самовозгорания и самонагрева углей посвящено множество знаковых работ. В работах В.М. Маевской предложено классифицировать шахтопласты углей по склонности к самовозгоранию в соответствии с петрографическим составом; В.С. Веселовский показал, что важную роль в процессах самовозгорания углей играет их химическая активность по отношению к кислороду, что легло в основу метода определения константы скорости сорбции кислорода углем K для оценки инкубационного периода самовозгорания шахтопластов («Методика оценки склонности шахтопластов угля к самовозгоранию»); большой вклад в развитие этих работ внесен сотрудниками Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева и АО «Научный центр ВостНИИ по промышленной и экологической безопасности в горной отрасли». За рубежом для оценки склонности углей к окислению и самовозгоранию оценивают с использованием методов R_{70} , «точки пересечения» (Crossing Point Temperature) и его модификацией (метод Чена), и др. В работах Н.Н. Добряковой и С.А. Эпштейн показано, что прогноз склонности углей к самовозгоранию следует проводить с использованием комплекса показателей, таких как: генетические признаки углей (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); сорбционная активность углей при высокотемпературном окислении, определяемая по увеличению массы угля в интервале, предшествующем горению при термогравиметрическом анализе; скорость тепловыделения при окислении углей в изотермических условиях при температуре 40 °С; величина показателя, характеризующего нарушенность угольного вещества по данным термостимулированной акустической эмиссии и содержание разных форм соединений железа, способных к интенсивному разогреву при окислении. В настоящей работе 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.

Объекты исследований. В таблице 1 приведены основные характеристики и показатели качества углей, использованных в работе.

В коллекции представлены бурые, каменные угли и антрациты разных месторождений Российской Федерации. Показатель отражения витринита углей изменяется в широком диапазоне от 0,30 до 4,25 %. Угли различаются также по петрографическому составу: содержание витринита изменяется от 30 до 94%, содержание инертинита от 2 до 58 % об., липтинита - до 10 % об.

Для работы использовали представительные пластовые пробы углей и пробы рядовых углей, отобранные в соответствии со стандартной практикой по ГОСТ Р 59252-2020 и ГОСТ Р 59248-2020. Для характеристики углей определяли: петрографический состав по ГОСТ Р 55662-2013; произвольный показатель отражения витринита $R_{o,r}$ (%) по ГОСТ Р 55659-2013; показатели технического анализа - массовую долю общей влаги W_t (%) по ГОСТ Р 52911-2020; массовую долю аналитической влаги W^a (%) по ГОСТ 33503-2015; зольность аналитической пробы на сухое состояние топлива A^d (%) по ГОСТ Р 55661-2013; массовую долю общей серы в аналитической пробе на сухое состояние топлива S_t^d (%) по ГОСТ 32465-2013; выход летучих веществ из аналитической пробы на сухое беззольное состояние топлива V^{daf} (%) по ГОСТ Р 55660-2013; высшую теплоту сгорания на сухое Q_s^d (ккал/кг) и сухое беззольное состояние топлива Q_s^{daf} (ккал/кг) по ГОСТ 147-2013. Элементный анализ углей (определение общего углерода C (%), водорода H (%) и азота N (%)) определяли по ГОСТ 32979-2014.

Пересчет на разные состояния топлива (в аналитической пробе, на сухое, сухое беззольное состояние) проводили по ГОСТ 27313-2015.

Подготовку проб углей для разных видов испытаний проводили по ГОСТ Р 59248-2020, а также по нормативным и методическим документам, регламентирующим отдельные испытания.

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

Методы исследований

Методы инструментального индентирования

Эксперименты по наноиндентированию углей проводили на образцах аншлиф-брикетов по ГОСТ Р 55663, а также аншлиф-штуфов и тонких шлифов углей.

Оценку физико-механических свойств отдельных мацералов определяли методами инструментального индентирования в диапазоне нагрузок от 4-12 мН (наноиндентирование) до 1 Н (микроиндентирование).

Инструментальное индентирование проводили в трех режимах:

- квази-статическое индентирование с трапециевидным протоколом нагружения (рисунок 1).

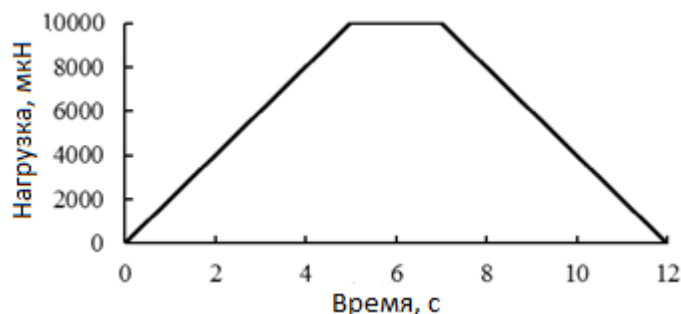


Рисунок 1 – Пример протокола нагружения при квази-статическом инструментальном индентировании

- автоматизированное индентирование по сетке для построения карт распределения механических свойств угольного вещества на выбранных площадках. Для проведения таких экспериментов выбирали площадку, занятую оптически однородным мацералом, размеры которой составляют 60х60 мкм, с использованием программного обеспечения пробора накладывали сетку 6х6 или 7х7, узлы которой являются местами проведения квази-статического индентирования (рисунок 2);

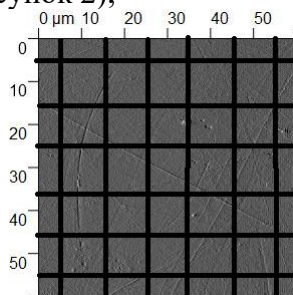


Рисунок 2 – Пример наложения сетки для построения карт распределения механических свойств угольного вещества при инструментальном индентировании

- циклическое наноиндентирование с увеличивающейся максимальной нагрузкой. Эксперименты заключались в: выборе не менее двух пригодных для проведения измерений площадок; выборе на каждой площадке четырех точек, равноудаленных друг от друга (рисунок 3 а); проведении циклического нагружения в выбранных точках по протоколу, приведенному на рисунке 3 б.

№	Вид угля	Происхождение	Петрографический состав, % об.				Показатели технического анализа, % мас.				$R_{o,r}$, %	Q_s^{daf} , ккал/кг	C^{daf} , %
			Vt	Sv	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	77	2	19	3	1,1	6,5	33,4	0,47	0,91	8504	-
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	Омсуцканский бассейн	-	-	-	-	-	-	-	-	2,57	-	-
26	Метаантрацит	Омсуцканский 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	Омсуцканский бассейн	-	-	-	-	-	-	-	-	5,55	-	-

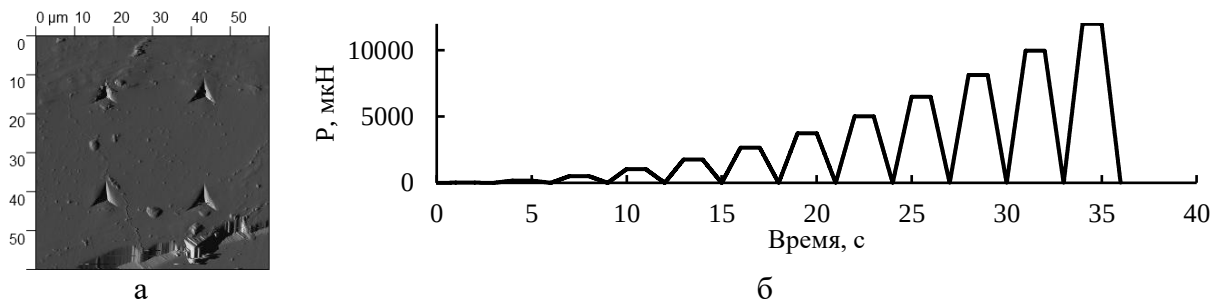


Рисунок 3 – Пример выбора площадки для циклического индентирования и участков нагружения (а) и протокол нагружения (б) на каждом из участков

В качестве результатов при квази-статическом индентировании использовали:

- 1) Типичные диаграммы «нагружение-глубина внедрения в образец» (P-h диаграммы).
- 2) Значения модуля упругости E отдельных мацералов. 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 модулю упругости угольного вещества E_e .
- 3) Твердость H .
- 4) Для изучения особенностей характера деформирования углей при инструментальном индентировании был введен показатель R_w , характеризующий нарушенность (наличие гистерезиса на P-h диаграммах) как долю энергии, затраченной на формирование необратимых изменений в угольном веществе в общей работе сил по нагружению (рисунок 4):

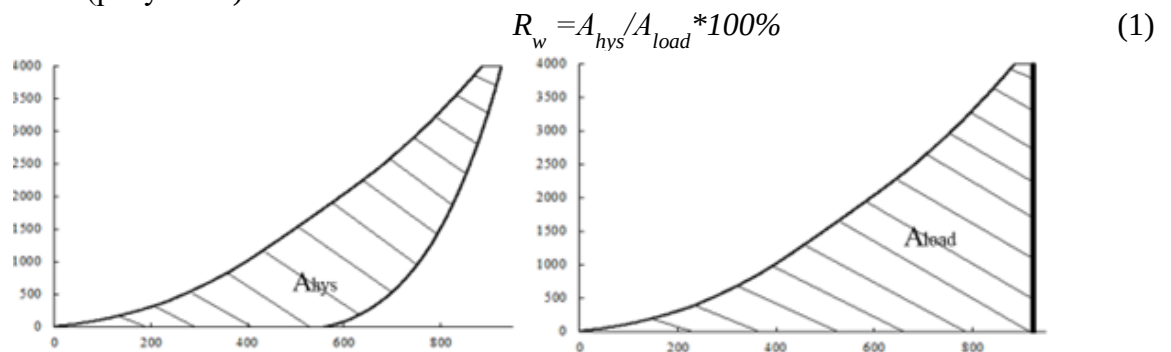


Рисунок 4 – Графическое изображение метода расчета показателя нарушенности R_w

По результатам автоматизированного индентирования по сеткам строили карты распределения модулей упругости и жесткости, измеренных на выбранных площадках. Для этого использовали программное обеспечение MS Excel и Surfer.

По результатам циклического индентирования определяли средние значения модуля упругости и показателя нарушенности для каждого из циклов нагружения. Строили зависимости между числом циклов нагружения и соответствующими средними значениями модуля упругости. Статистический анализ результатов измерений показал, что среднее квадратическое отклонение величин модулей упругости на соответствующих циклах нагружения не превышал 5%.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (Рамановская спектроскопия)

Для исследований структуры углей использовали Рамановский спектрометр на базе оптического микроскопа. Установка состоит из микроскопа отраженного света OLYMPUS BX51, укомплектованного набором объективов, поляризатором, анализатором, автоматическим столиком, цифровой камерой и Рамановским спектрометром. Программное обеспечение 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. Для анализа использовали полированные аншлиф-брикеты представительных проб углей крупностью менее 1,6 мм по ГОСТ Р 55663. Анализ проводили на мацералах группы витринита минимум на 5 зернах угля.

На основании существующих способов анализа спектров углеродсодержащих материалов и углей была разработана модель деконволюции (разложения) спектров угольного вещества. Характеристика соотношения позиций полос и соединений углерода приведена в таблице 2.

Для характеристики особенностей надмолекулярной структуры угольного вещества был введен новый показатель S , отражающий соотношение аморфной и кристаллитной фазы соединений углерода. Для этого была рассчитана сумма площадей (A) пиков, отнесенных к аморфной форме соединений углерода:

$$S_{amorphous} = A_{SL} + A_{VR} + A_{VL} + A_{GR}, \quad (2)$$

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 структурного показателя S не превышает 0,5% от средней величины.

Таблица 2 – Характеристики колебаний разных видов соединения углерода в углях (Sadezky, Ульянова, Manoj, Xu)

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

Определение содержания тонкодисперсной пыли в углях

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 специализированном испытательном стенде 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). Измерение гранулометрического состава угольной пыли проводили с помощью прибора Analysette 22 Nano (FRITSCH, Германия). Дополнительно использовали данные о содержании в рядовых и измельченных углях класса с размерами частиц менее 200 мкм по результатам анализа по ГОСТ 2093.

Определение активности углей по озону

Активность углей по озону оценивали на основе метода, предложенного ранее Л.А. Обвинцевой, С.А. Эпштейн, В.А. Каминским и Н.Н. Добряковой. 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.

Изотермическая калориметрия

Исследования процессов тепловыделения при низкотемпературном окислении углей проводили совместно с Д.И. Гавриловой и Н.Н. Добряковой. Для этих целей использовали изотермический микрокалориметр TAMAir (TA Instruments, США). 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. Измерения проводили при фиксированной температуре 40°C. Результатами эксперимента являлись графики тепловых потоков от углей и величины удельной максимальной скорости тепловыделения W_{max} , мВт/г.

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 с вакуум-плотной камерой для обеспечения работы в чистой газовой атмосфере (воздухе).

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.

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 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, отсутствующие при разложении углей в инертной среде.

Модель основана на предположении, что на каждой из стадий термического разложения процессы, происходящие в угольном веществе, являются однородными и могут быть описаны едиными кинетическими показателями – константой скорости и энергией активации. Оценку кинетических показателей для каждого интервала 0, 1, 2 (энергию активации E_i и константы скорости k_i , $i=0,1,2$) проводили путем последовательного приближения экспериментальных данных изменения массы $M_i(T)$ и скорости потери массы $W_i(T)$ на ТГ и ДТГ кривых модельным решением (5, 7-9). Расчет проводили в программном комплексе Maple.

$$M_i(T) = M_{i0} \exp \left[-\frac{A_i}{a} \left(\frac{T}{T_0} \exp \left(-\frac{E_i}{RT} \right) - \exp \left(-\frac{E_i}{RT_0} \right) - \frac{E_i}{RT_0} \operatorname{Ei} \left(1, \frac{E_i}{R T} \right) + \frac{E_i}{RT_0} \operatorname{Ei} \left(1, \frac{E_i}{RT_0} \right) \right) \right], i = 0, 1, 2, \quad (5)$$

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,

$$\text{Ei}(n, x) = \int_1^\infty \frac{e^{-xt}}{t^n} dt. \quad (6)$$

$$W_i(T) = -M_{i0} A_i \exp \left[\frac{E_i}{RT} - \frac{A_i}{a} \frac{T}{T_0} \exp \left(-\frac{E_i}{RT} \right) + \frac{A_i}{a} \exp \left(-\frac{E_i}{RT_0} \right) + \frac{A_i}{a} \frac{E_i}{RT_0} \left(\text{Ei} \left(1, \frac{E_i}{R} \frac{1}{T} \right) - \text{Ei} \left(1, \frac{E_i}{RT_0} \right) \right) \right]. \quad (7)$$

$$M(T) = \sum_{i=0}^{N-1} M_i(T) + M_R, \quad (8)$$

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

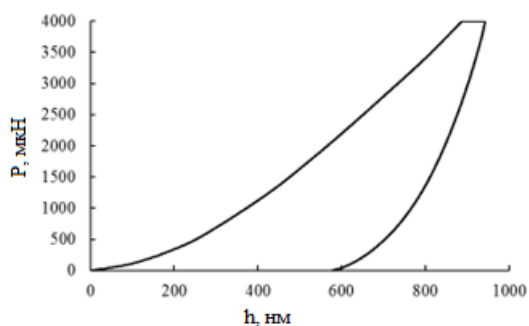
$$W(T) = \sum_{i=0}^{N-1} W_i(T) = -\frac{1}{T_0 a} \sum_{i=0}^{N-1} \frac{dM_i(T)}{dT}. \quad (9)$$

Первое научное положение

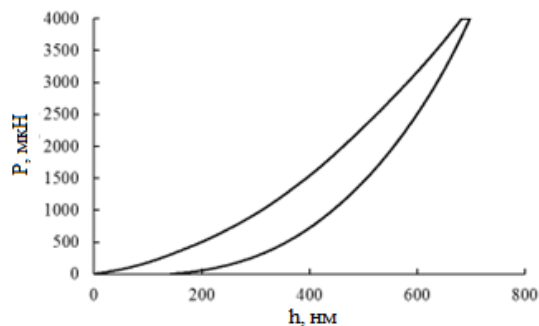
Методы инструментального индентирования позволяют проследить эволюцию характера деформирования витринита: от пластического - для бурых углей, упруго-пластического - для каменных и упругого - для антрацитов; определить величину модуля упругости в ряду метаморфизма углей и качественно оценить хрупкость отдельных мацералов.

По результатам экспериментов по квази-статическому наноиндентированию на отдельных мацералах углей были построены и проанализированы типичные P-h диаграммы.

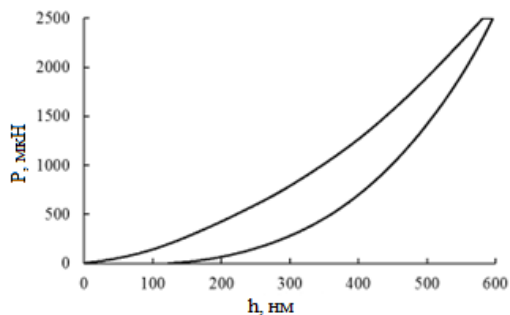
Типичные диаграммы, построенные на витрините углей разных видов и стадий метаморфизма, представлены на рисунке 5.



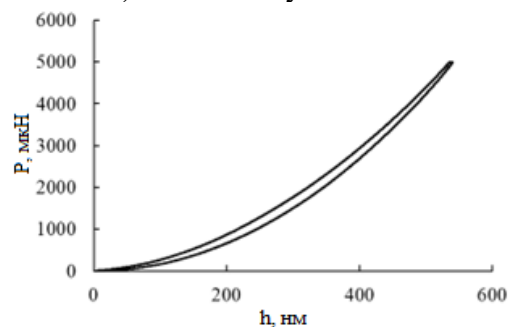
а) бурый уголь №2



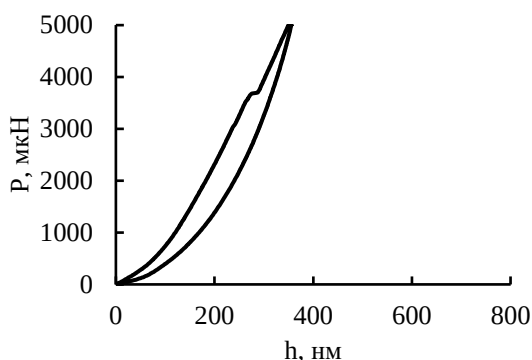
б) каменный уголь №9



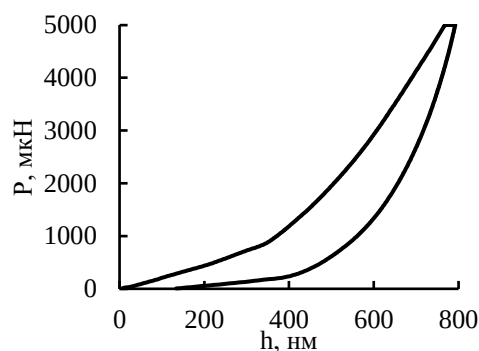
в) каменный уголь №23



г) антрацит №27



д) графит №30 (направление индентирования перпендикулярно напластованию)

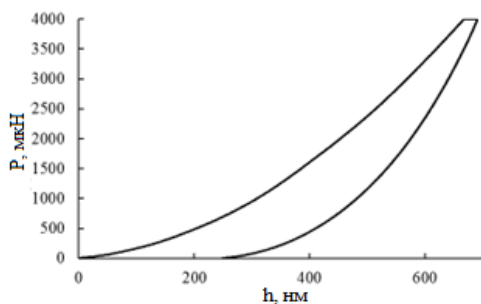


е) графит №30 (направление индентирования параллельно напластованию)

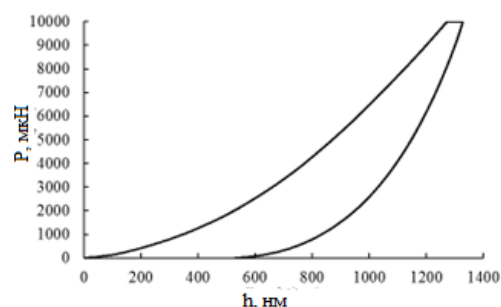
Рисунок 5 – Типичные диаграммы «нагрузка-глубина внедрения» для разных видов углей (витринит) и природного графита

Из рисунка 6 видно, для витринита бурых углей характерно пластическое деформирование, для каменных углей разных стадий метаморфизма – упругопластическое. На стадии антрацита механическое поведение витринита качественно изменяется, трансформируясь в упругое. Это явление обнаружено впервые и отличается от существующих представлений о пластичности или хрупкости антрацитов (Еремин И.В., Артемьев В.Б.). Р-*h* диаграммы природного графита качественно отличаются от углей и антрацита. Исследование показало, что Р-*h* диаграммы, построенные для природного графита, характеризуются явными признаками разрушения его материала.

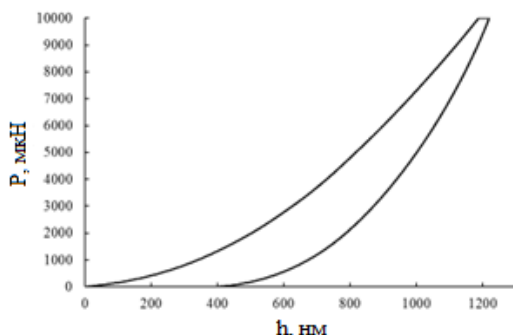
Как показано на рисунке 6, характер деформирования инертинита бурых и каменных углей разной стадии метаморфизма, практически не различается. Основные изменения происходят лишь на стадии антрацитов. Такие результаты свидетельствуют о том, что структура инертинита бурых и каменных углей качественно не изменяется с увеличением степени их метаморфизма. В связи с этим, дальнейшие исследования по индентированию проводили на мацералах группы витринита.



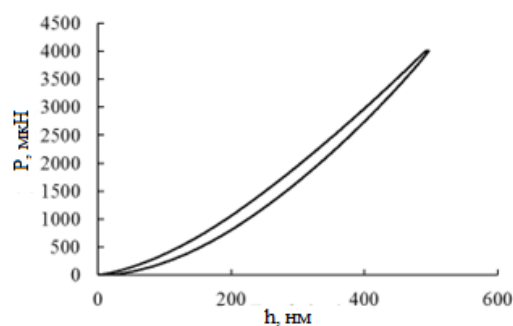
а) бурый уголь №2



б) каменный уголь №9



в) каменный уголь №23



г) антрацит №27

Рисунок 6 – примеры диаграмм «нагрузка-глубина внедрения» для разных видов углей (инертинит)

Таким образом установлено, что в ряду метаморфизма происходит эволюция характера деформирования витринита от пластического для бурых, упруго-пластического для каменных и упругого для антрацита. Показано, что оценка механических свойств природного графита методом наноиндентирования затруднена ввиду наличия явных признаков разрушения на Р-*h* диаграммах.

На рисунке 7 представлены данные об изменении модуля упругости витринита углей в ряду метаморфизма, а также данные, полученные для природного графита. В целом, с увеличением показателя отражения витринита модуль упругости увеличивается в ряду метаморфизма, достигая максимальных значений на стадии антрацитов.

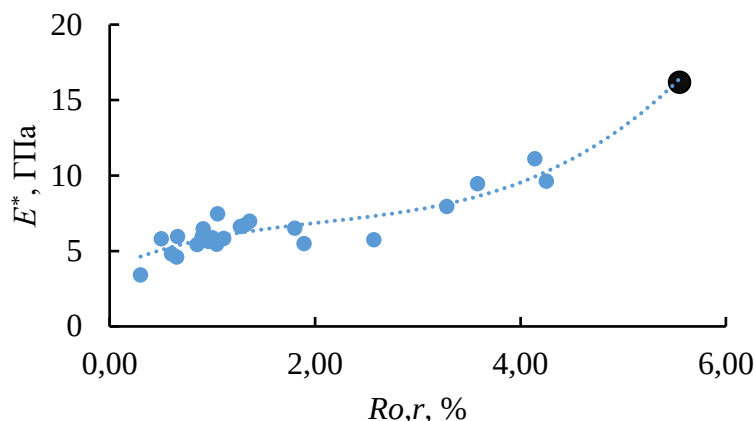


Рисунок 7 – Изменение модуля упругости витринита углей в ряду метаморфизма. Черным маркером выделены данные, полученные для графита

На рисунке 8 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 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 Н.Hirsch, А.Marzec. Отмечено, что для природного графита №30 зависимость показателя нарушенности от произвольного показателя отражения не сохраняется, по всей видимости, ввиду существенного отличия его от структуры углей в ряду метаморфизма. Сделан вывод о том, что 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.

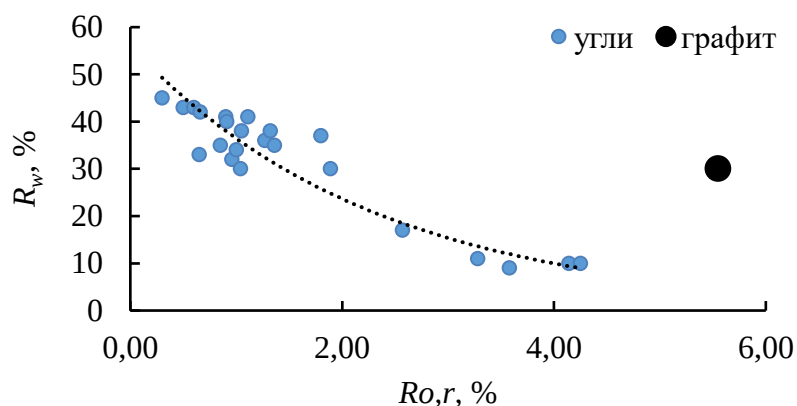


Рисунок 8 – Изменение показателя нарушенности витринита углей в ряду метаморфизма

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. Установлено, что на такие показатели, как модуль упругости, показатель нарушенности и

характер деформирования при индентировании, размерность максимальной величины нагрузки не оказывает существенного влияния. Однако, при этом был выявлен эффект пропорционального снижения твердости с ростом нагрузки (рисунок 9). 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.

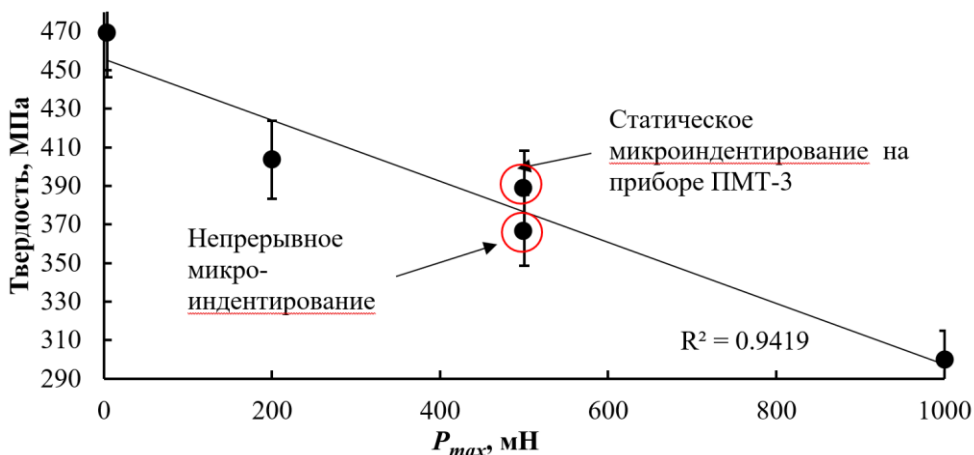
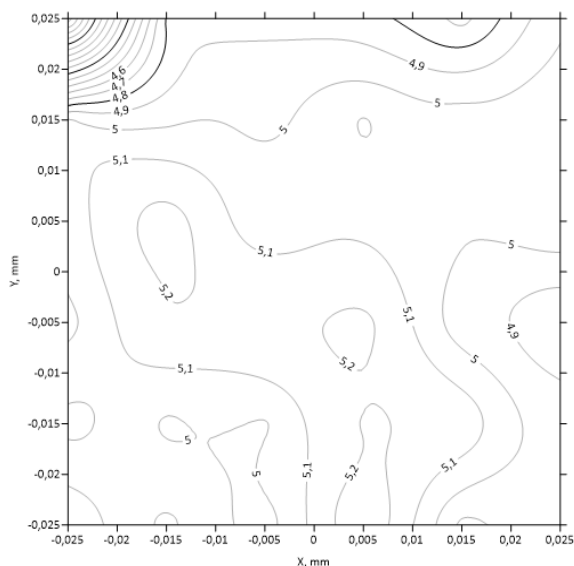


Рисунок 9 – Размерный эффект при оценке нано- и микротвердости каменного угля №10 ($R_{o,r} = 0,66 \%$)

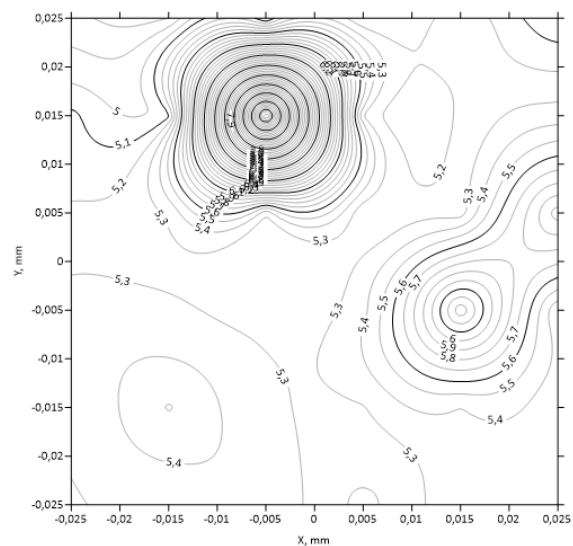
Склонность углей к разрушению с образованием пыли, в том числе тонкодисперсной, определяется не только хрупкостью угольного вещества в целом, но и неоднородностью его механических свойств, обусловленных особенностями структуры (петрографический состав, минеральные включения, особенности надмолекулярной 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 связи с этим в настоящей работе был предложен метод оценки неоднородности угольного вещества (витринита) на основе картирования данных инструментального наноиндентирования по сетке.

В качестве примера были рассмотрены три каменных угля с близким показателем отражения витринита №6, №8 и №10 Кузнецкого угольного бассейна и антрациты №№28, 29 Горловского бассейна.

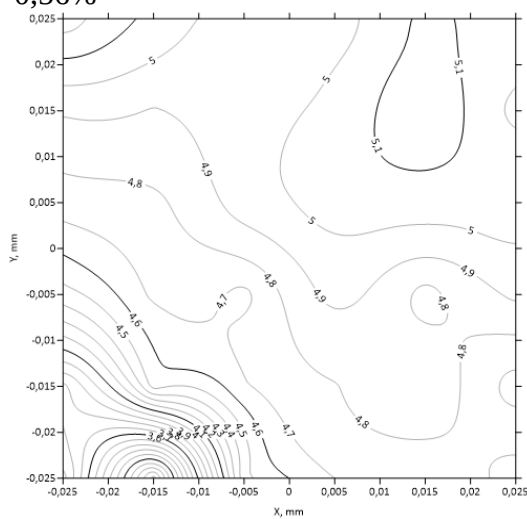
Результаты картирования модуля упругости на витрините исследованных углей приведены на рисунках 10-11.



а) $R_{o,r} = 0,56\%$

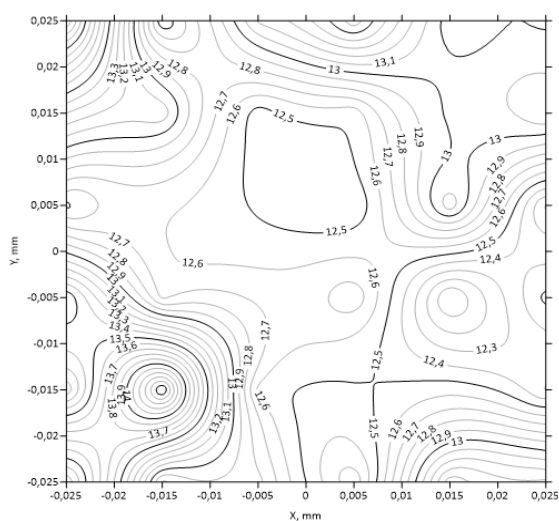


б) $R_{o,r} = 0,60\%$

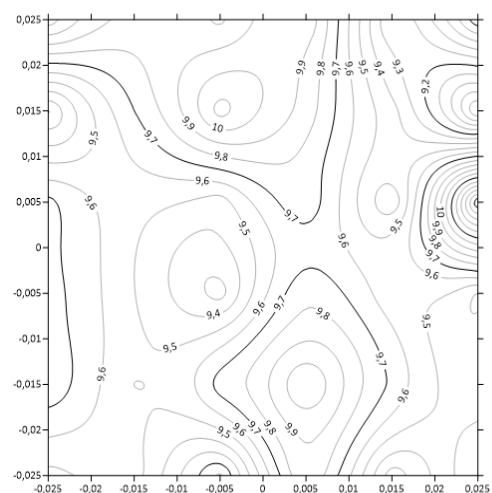


в) $R_{o,r} = 0,61\%$

Рисунок 10 – 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 11 – 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. позволили подтвердить высказанные предположения.

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.

Показано, что 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.

Второе научное положение

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.

Для установления природы пропорционального снижения твердости углей с увеличением прикладываемой нагрузки при инструментальном индентировании были проведены эксперименты по вдавливанию индентора в тонкий шлиф угля на разных глубинах внедрения. Подобные эксперименты традиционно используют для восстановления истинных значений модуля упругости образцов, представляющих собой тонкие пленки, закрепленные на упругой подложке с отличающимися механическими свойствами. 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. Для этого используют ряд эмпирических аппроксимирующих функций, таких как функции Юнга, Бородича, Перриота-Бартеля, экспоненциальная функция, функция Дорнера и Никса, и обратная степенная. При этом результаты аппроксимации по таким функциям (истинные значения модуля упругости) не должны существенно отличаться. Однако для исследованных углей были обнаружены существенные различия между полученными результатами (как показано в таблице 3).

Таблица 3 – Результаты расчета истинного значения модуля упругости витринита на образце тонкого шлифа угля

Аппроксимирующая функция	Восстановленное (истинное) значение модуля упругости витринита, 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

Отмечено, что не все предложенные функции в целом способны аппроксимировать полученные результаты (рисунок 12).

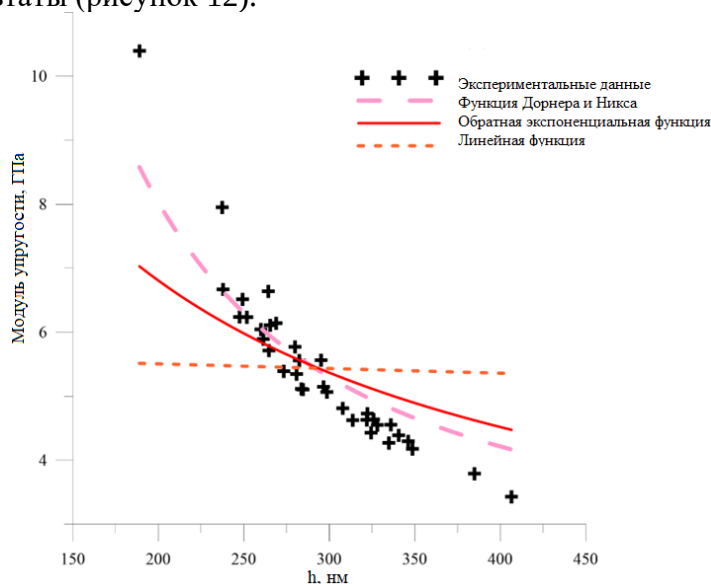


Рисунок 12 – Пример диаграммы «Модуль упругости системы «образец-подложка»-глубина внедрения в образец». Каменный уголь, микрокомпонент – витринит

Для объяснения полученных результатов было построено асимптотическое решение задачи о внедрении индентора в тонкую пленку угля, лежащую на упругом основании. Решение было выведено из основополагающих принципов теории индентирования системы «образец-подложка» (модификация задачи Герца о вдавливании штампа в систему «тонкая пленка – упругая подложка»). Аналитическое решение задачи предложено в виде асимптотического ряда по малой величине отношения радиуса контакта к толщине пленки (a/t) и представляет собой систему асимптотических приближений вида

$$E^* = \frac{S(a)}{2a},$$

$$S(a) = \frac{2aE_s}{1-\nu_f^2} \frac{1}{\eta} k\left(\eta, \frac{a}{t}\right), \quad (10)$$

$$k\left(\eta, \frac{a}{t}\right) = \left(1 - \alpha_0(\eta) \frac{\beta\sqrt{A}}{\sqrt{\pi t}}\right)^{-1},$$

где E^* - экспериментально полученный модуль упругости системы «образец-подложка», S – контактная жесткость при индентировании (см. уравнение (1)), $\eta = \frac{E_s}{E_f}$ – отношение модулей

упругости подложки (E_s) и образца (E_f), $\alpha_0(\eta)$, β - безразмерные параметры, отражающие условия индентирования, ν_f – коэффициент Пуассона образца. Для углей было принято $\nu_f = 0.4$.

Установлено, что построенная асимптотическая модель успешно позволяет описывать и прогнозировать экспериментальные данные, полученные на образцах различных материалов, таких как пленки алюминия и вольфрама, однако не позволяет описать экспериментальные данные, полученные на углях. Так, на рисунке 15 показано, что экспериментальные данные, построенные для угля №22, успешно аппроксимируются эмпирической степенной функцией, однако угол наклона такой аппроксимации значительно выше угла наклона модельных решений, построенных для разных соотношений между модулями упругости угольной пленки и подложки. 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, при взаимодействии с индентором даже на малых нагрузках происходит разрушение угольного вещества с образованием порошка раскрошенного материала.

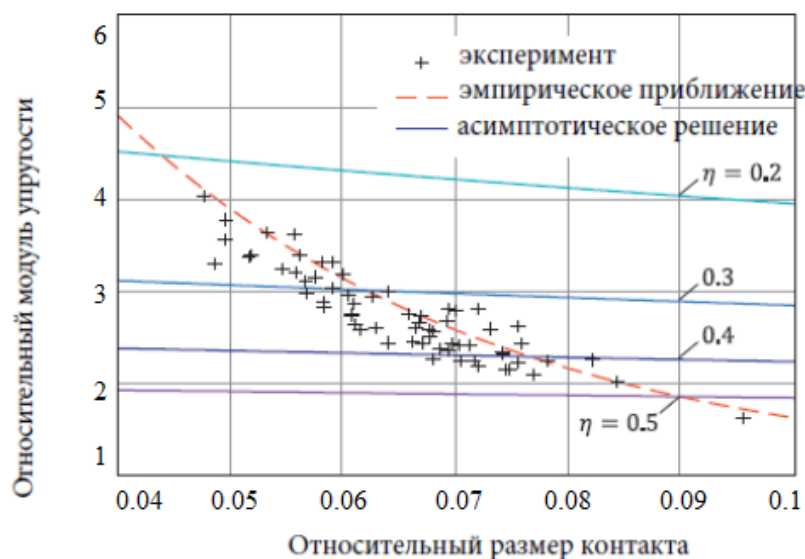


Рисунок 13 – Пример попытки аппроксимации модельным решением

экспериментальных данных по наноиндентированию образцов тонких шлифов углей

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.

Для изучения особенности разрушения угольного вещества в зоне контакта с индентором была расширена область применения известной модели индентирования хрупких материалов Галанова-Григорьева, созданной для керамик. Характер деформирования керамик по данным индентирования отличается «пластичностью» (отсутствием восстановления отпечатка) с разрушением в зоне контакта, обусловленным их хрупкостью, тогда как для каменных углей и антрацитов типично упруго-пластическое и упругое деформирование с частичным или полным восстановлением отпечатка после снятия нагружения. Это, в свою очередь, обуславливает формирование так называемых латеральных трещин, то есть, радиальных трещин, образовавшиеся внутри материала и выходящих на поверхность, практически не наблюдаемых для керамик. Показано, что образование латеральных трещин является процессом эволюции радиальных трещин и их выхода на поверхность. Это позволило обосновать применимость модели Галанова-Григорьева для изучения особенностей разрушения угольного вещества в зоне контакта с индентором.

Модель основана на представлении о том, что при контакте с индентором в угольном веществе образуются три зоны, графически представленные на рисунке 14: зона ненарушенного материала, зона образования радиальных и латеральных трещин; ядро полностью раскрошенного угольного вещества, заполненное тонкодисперсными частицами.

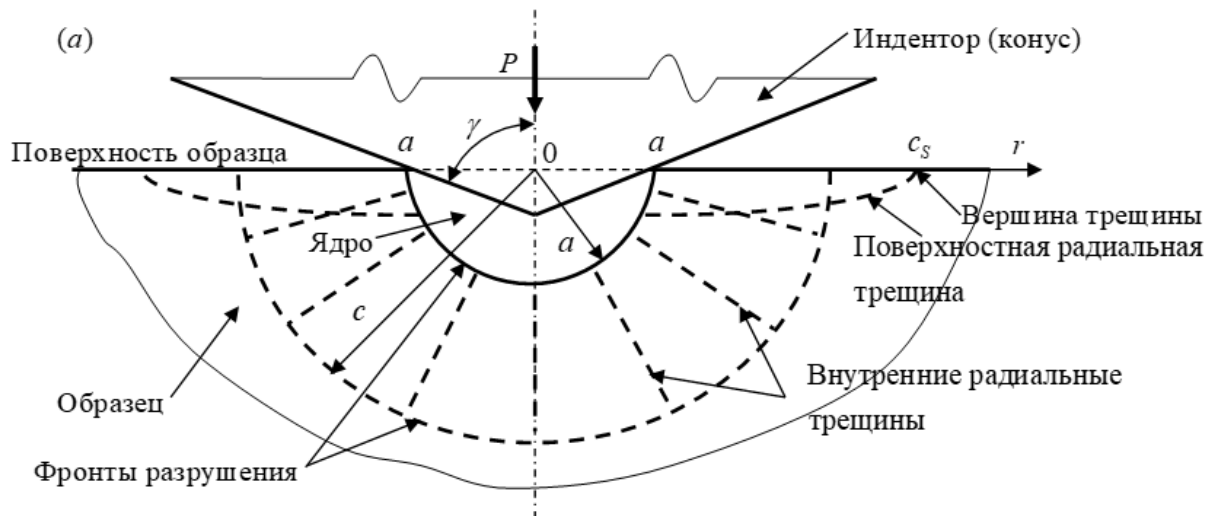


Рисунок 14 - Модельная схема индентирования с образованием трещин и фронтов разрушения в сферических координатах $O r \varphi \theta$

Размеры ядра определяются радиусом области контакта (рисунок 14). 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).

Модель позволяет не только оценить размеры ядра с измельченными частицами и фронта радиальных трещин (то есть, масштабы разрушения угольного вещества при макроиндентировании), но и рассчитывать 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:

$$\begin{aligned} R_m &= \frac{2(1-\nu^2)}{E\P} K_{1c}^2, \\ m &= \frac{(1-\nu^2)}{E\P} K_{1c}^2, \\ \Pi &= \frac{HM^2}{2E} \left(1 + \frac{1+3\nu}{2} \left(\frac{2\sigma_f}{HM} \right)^2 \right), \end{aligned} \quad (11)$$

где E^* (ГПа) – модуль упругости (жесткость) угольного вещества по данным наноиндентирования, ν – коэффициент Пуассона угольного вещества, HM (МПа) – макротвердость угольного вещества, σ_f (МПа) – прочность на растяжение (макропараметр).

Результаты расчета размера частиц и удельной энергии формирования ядра представлены в таблице 4 для каменных углей разной стадии метаморфизма.

Таблица 4 – Результаты теоретических расчетов энергии образования ядра в зоне контакта и размера частиц разрушенного материала при индентировании углей с величиной прикладываемой нагрузки более 2Н

№ угля	$R_{o,r}$, %	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.

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

Третье научное положение

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.

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 15 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 15 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 $B_i < B_0$. 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 15 б. Такой механизм разрушения можно назвать «локальным» ввиду ограниченности зоны радиальных трещин и искажения границ контакта между поверхностью образца и индентором (рисунок 15 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 («объемное» разрушение). То есть, будет происходить разрушение как в зоне контакта с индентором, так и в объеме (рисунок 15 в). Для такого механизма разрушения будет соблюдаться следующее соотношение между геометрическими характеристиками фронтов ядра и радиальных трещин $B_i > B_0$.

3) В третьем случае, при повторном нагружении будет происходить пропорциональное развитие (увеличение) ядра разрушения и фронта радиальных трещин. То есть, будет соблюдаться следующее равенство $B_i > B_0$. Такое разрушение характеризуется одновременным развитием по 1 и 2 вариантам, поэтому его можно охарактеризовать как «переходная зона» (рисунок 15 г).

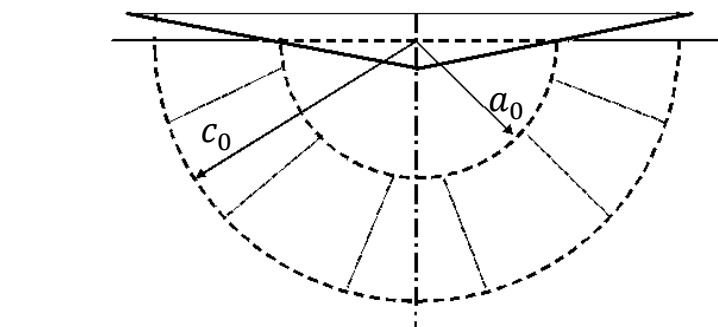
Для подтверждения возможности реализации указанных механизмов разрушения угольного вещества при повторном нагружении с увеличенной нагрузкой были проведены эксперименты по циклическому наноиндентированию витринитов углей. Характеристику разрушения угольного вещества с образованием тонкодисперсной пыли проводили путем анализа изменения величин модуля упругости витринита (как меры его жесткости) с ростом числа циклов. В результате были выявлены три группы углей, различающихся по характеру изменения модуля упругости от цикла к циклу как показано на рисунке 16. 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 16 а), что соответствует механизму разрушения, приведенному на рисунке 15 б. Развитие разрушения по «объемному» механизму подтверждается постепенным снижением жесткости угольного вещества с повышением числа циклов нагружения (рисунок 16 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 16 в).

Для количественного описания различных механизмов разрушения был введен показатель $E_{compaction}$:

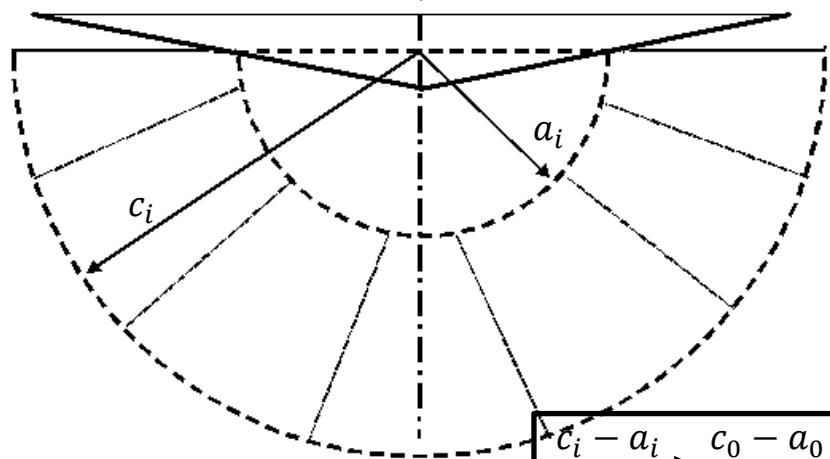
$$E_{compaction} = \frac{E - E_{10}}{E} * 100\% \quad (12)$$

где E – модуль упругости угольного вещества, измеренный по данным квази-статического 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.

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).

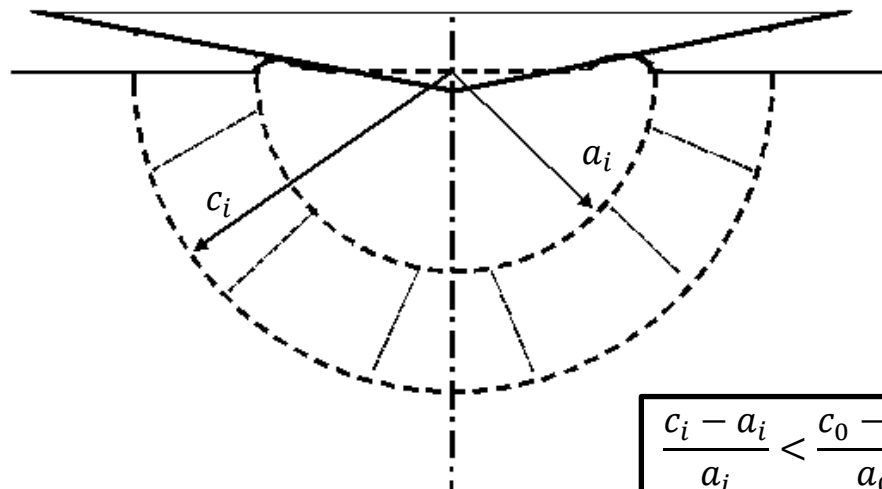


а)



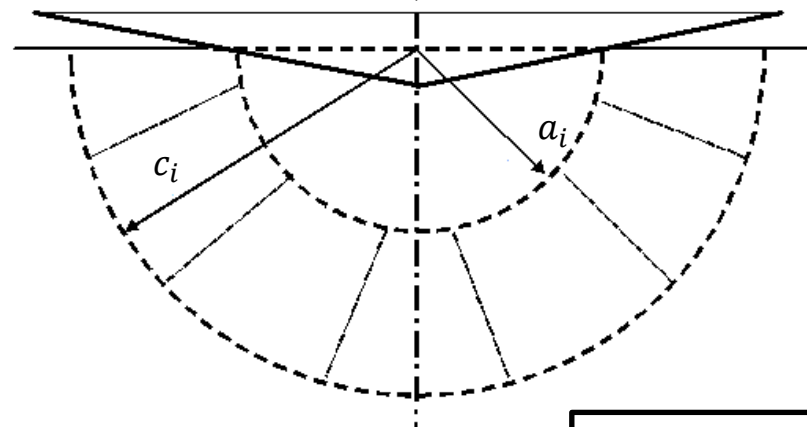
б)

$$\frac{c_i - a_i}{a_i} > \frac{c_0 - a_0}{a_0}$$



в)

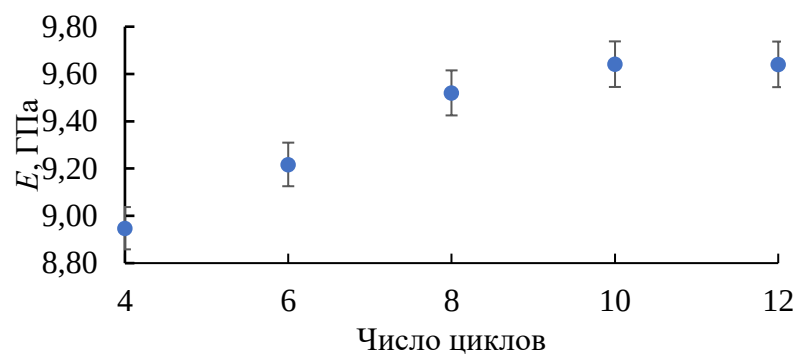
$$\frac{c_i - a_i}{a_i} < \frac{c_0 - a_0}{a_0}$$



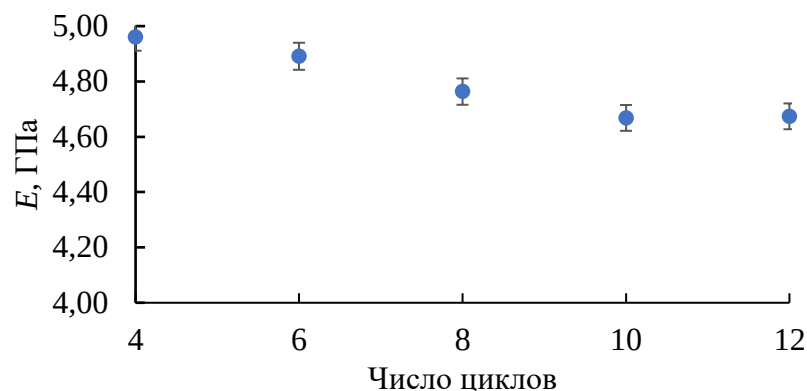
г)

$$\frac{c_i - a_i}{a_i} \approx \frac{c_0 - a_0}{a_0}$$

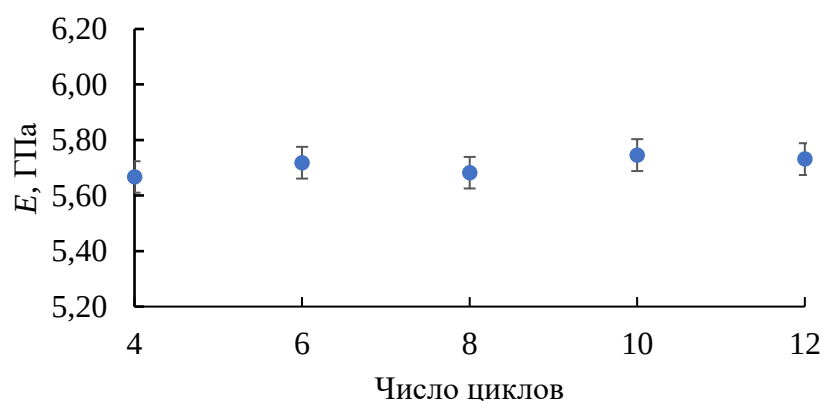
Рисунок 15 – Гипотетические варианты развития разрушения угольного вещества при повторном нагружении с увеличенной нагрузкой: а) после исходного нагружения; б-г- после повторного нагружения с увеличенной нагрузкой. c_i, a_i – размеры фронтов разрушения после повторного нагружения



а



б



в

Рисунок 16 – 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»

Показано, что механизм разрушения витринита углей показателю $E_{compaction}$ не определяется стадией метаморфизма углей.

Для определения показателей, характеризующих особенности надмолекулярной структуры витринитов углей были проведены работы по Рамановской спектроскопии. В соответствии с разработанной моделью деконволюции спектров были рассчитаны величины структурного показателя S .

На рисунке 17 представлено сопоставление структурного показателя S и стадии метаморфизма углей и графита.

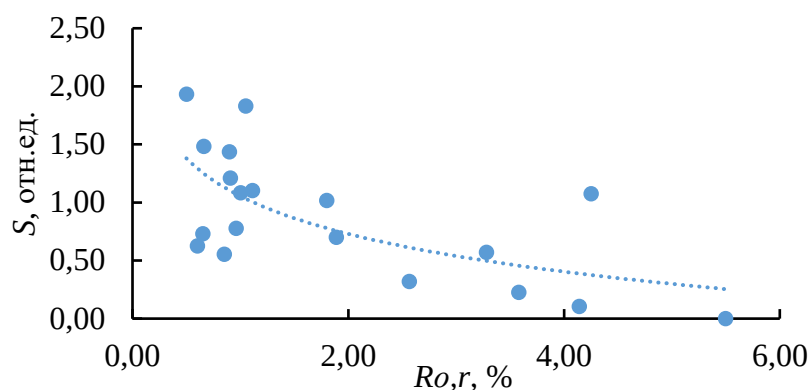


Рисунок 17 – Изменение соотношения аморфных и кристаллитных форм углерода в витрините углей в ряду метаморфизма

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 18.

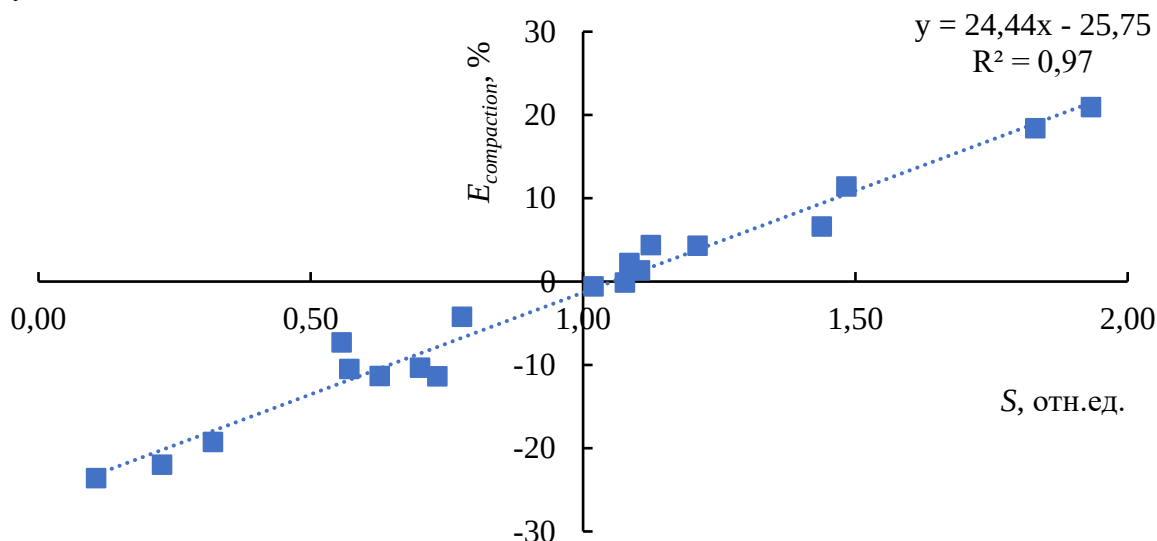


Рисунок 18 – Зависимость между показателем, количественно отражающим механизм разрушения витринита углей с образованием тонкодисперсной пыли и соотношением аморфных и кристаллитных форм соединений углерода в витрините углей

Полученные результаты показали, что механизм разрушения углей при циклическом наноиндентировании с увеличивающейся нагрузкой 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.

Четвертое научное положение

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, пропорциональные связанные между собой.

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.

Показано, что показатель $P1_{200}$ не зависит от стадии метаморфизма и петрографического состава углей.

Сопоставление показателей $P1_{200}$ и $E_{compaction}$ приведено на рисунке 19. Отмечено, что зависимость между указанными показателями не является однозначной, а описывается кусочно-линейной аппроксимацией, распадаясь на две ветви.

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, максимальная выявлена для углей с «локальным» механизмом разрушения.

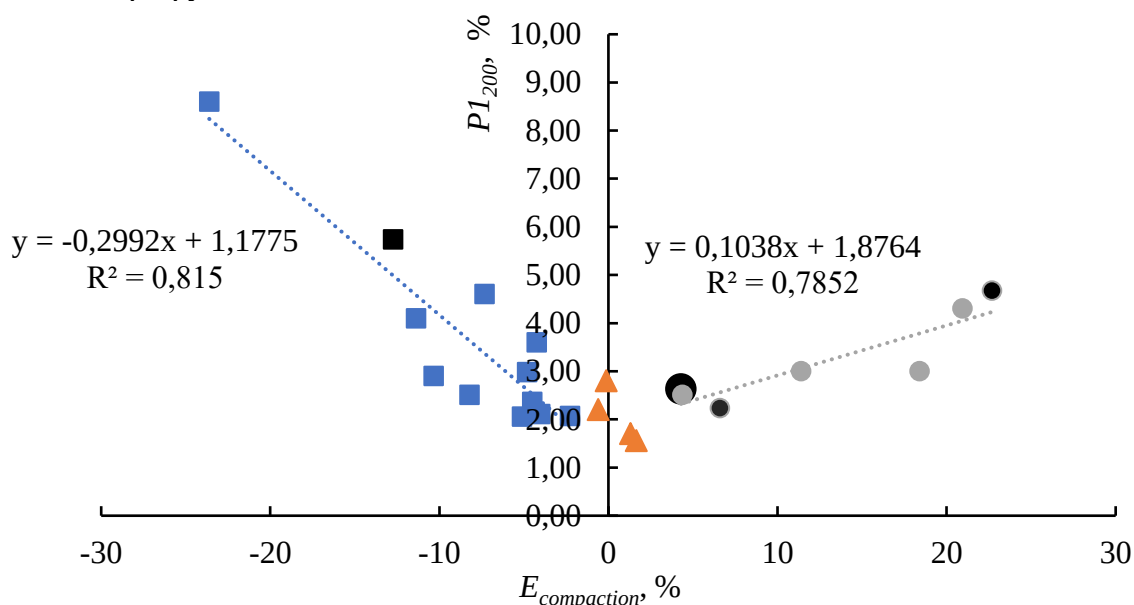


Рисунок 19 – Зависимость показателя, характеризующего содержание тонкодисперсной пыли в пылевой фракции углей от соотношения аморфных и кристаллитных форм углерода в витрините S (серые точки соответствуют «объемному разрушению», синии – «локальному», а оранжевые – «переходной зоне»).

На рисунке 20 представлены взаимосвязи между $P1_{200}$ и структурным показателем S .

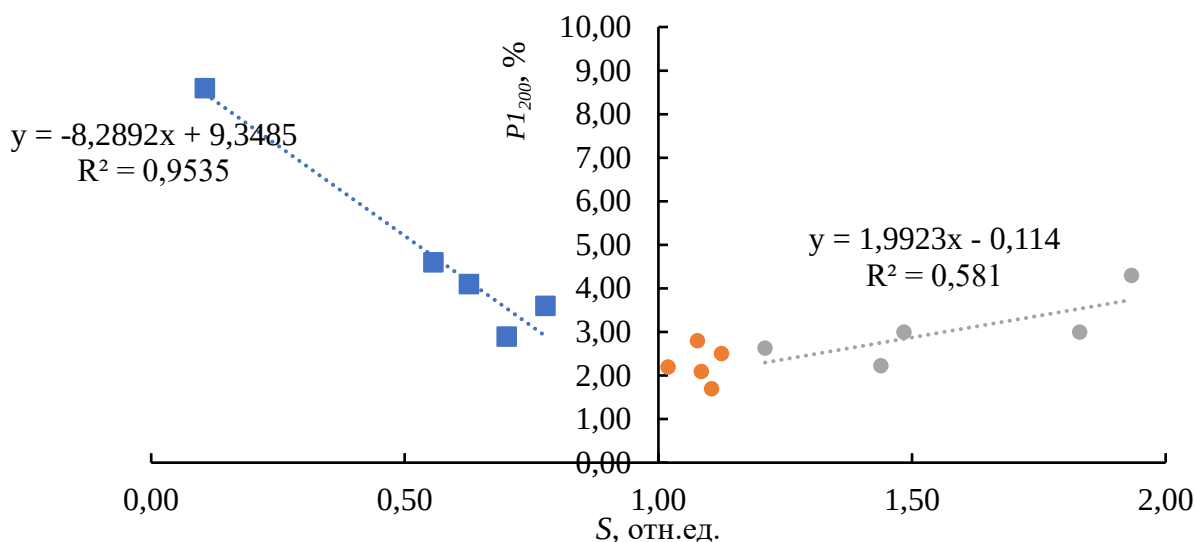


Рисунок 20 – Зависимость показателя, характеризующего содержание тонкодисперсной пыли в пылевой фракции углей от соотношения аморфных и кристаллитных форм углерода в витрините S (серые точки соответствуют «объемному разрушению», синие – «локальному», а оранжевые – «переходной зоне»)

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».

Установлено, что 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 витринита угля с образованием тонкодисперсной пыли. Отмечено, что эти показатели связаны между собой зависимостью, приведенной на рисунке 18. Использование структурного показателя S дает возможность более четко ранжировать угли «переходной зоны».

Для практического использования полученных результатов было разработано «Руководство по определению способности углей к разрушению с образованием тонкодисперсной пыли» (далее – Руководство). Руководство распространяется на угли каменные и антрациты 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, петрографического и рефлектометрического анализа. 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.

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.

Пятое научное положение

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.

Ранее было показано, что для оценки и прогноза склонности углей к окислению и самовозгоранию предложено использование комплекса показателей, характеризующих химическую и сорбционную активность углей при низко- и высокотемпературном окислении, интенсивность экзотермических процессов при окислении углей при 40 оС и содержание разных форм железа в составе минеральной части углей. Эти подходы показали свою эффективность при ранжировании углей по склонности к окислению и самовозгоранию. Для характеристики химической активности углей был введен интегральный показатель $\frac{dK_L}{dt}$ активности углей по озону, рассчитанный по кинетической модели, учитывающей наличие на поверхности углей центров с одинаковой активностью. Применение предложенной модели не позволяет в полной мере аппроксимировать экспериментальные зависимости изменения концентрации озона на выходе из слоя угля на всем их интервале ввиду наличия на кривых как минимум двух участков с разным углом наклона к горизонтали. 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.

На основании этого была построена кинетическая модель взаимодействия углей с озоном вида (13)-(16).

$$u \frac{\partial c}{\partial z} = -(k_1(z, t) + k_2(z, t))c(z, t), \quad (13)$$

где c – концентрация озона, u – линейная скорость потока газа, k_i – константы квазигомогенной реакции (отражающие активность центров двух типов), t – время, z – продольная координата, изменяющаяся по высоте фильтра (угля) ($0 \leq z \leq L$), L – высота фильтра.

Для нахождения начальной активности угля для каждого из введенных типов активных центров в задачу вводится уравнение вида (13) в предположении, что центры деактивируются пропорционально скорости разложения озона:

$$\frac{\partial k_i(z, t)}{\partial t} = -a_i k_i(z, t)c(z, t), i = 1, 2, \quad (14)$$

где a_i характеризуют скорость деактивации центров первого и второго типа, соответственно. Решения уравнений (13)-(14) ищут с использованием начальных и граничных условий вида (14)

$$c(0, t) = c_0, c(z, 0) = 0, k_i(z, 0) = k_{i0}, i = 1, 2, \quad (15)$$

где c_0 - концентрация озона, подаваемая на образец в каждый момент времени (входная концентрация), k_{i0} - начальные значения констант квази-гомогенной реакции взаимодействия угля с озоном, соответствующие начальной активности центров первого и второго типа.

Для описания интегральной активности образца угля также была предложена величина $K_L(t)$:

$$K_L(t) = \frac{1}{u} \int_0^L (k_1(z', t) + k_2(z', t)) dz' \quad (16)$$

и рассчитываемый на ее основе безразмерный параметр, характеризующий начальную интегральную активность угля $K_L(0)$.

Пример использования модели для аппроксимации экспериментальных данных приведен на рисунке 21.

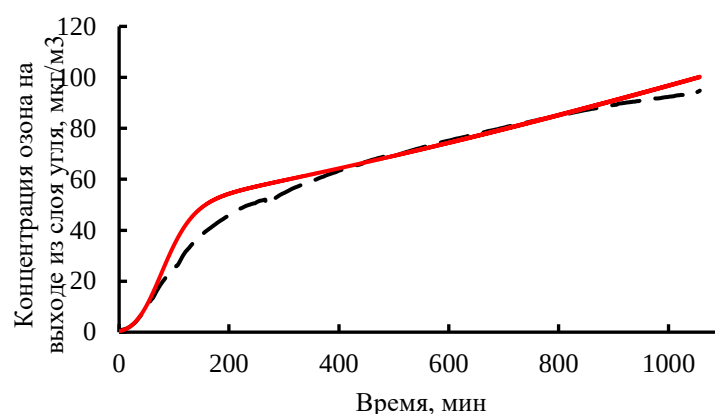


Рисунок 21 – Обработка экспериментальных данных зависимости концентрации озона на выходе из слоя угля от времени эксперимента с использованием кинетической модели. Красным отмечено модельное решение, черным – экспериментальные результаты

По результатам применения модели для обработки экспериментальных данных отмечено, 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 22.

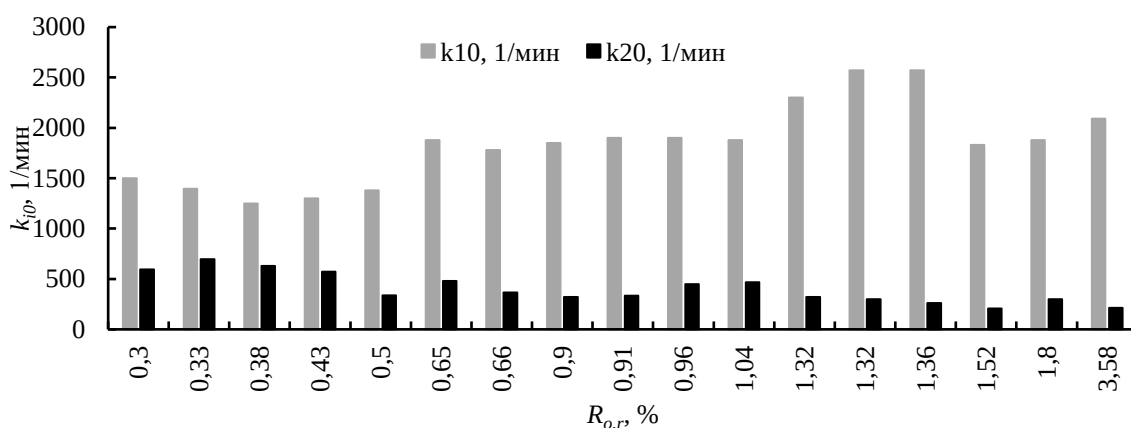


Рисунок 22 – Сопоставление величин активности центров разных типов в ряду метаморфизма

На рисунке 23 представлены данные об изменении активности центров первого и второго типа по озону в ряду метаморфизма углей (содержания углерода на сухое беззольное состояние). Результаты показывают, что активность центров первого типа пропорционально увеличивается с ростом содержания углерода в угле. По всей видимости, это связано с тем, что центры первого типа представляют собой поликонденсированные соединения углерода, каталитически разлагающие озон на поверхности. Активность центров второго типа (с более медленной скоростью деактивации) снижается со стадией метаморфизма углей.

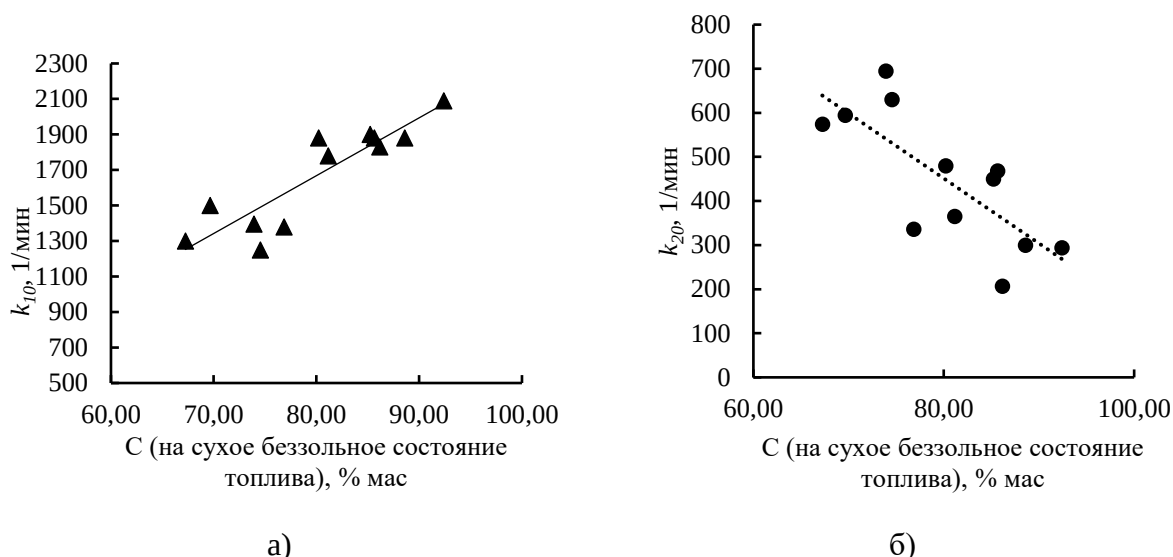


Рисунок 23 – Зависимость кинетических показателей по озону: а) k_{10} , б) k_{20} от стадии метаморфизма углей (С - содержанием углерода на сухое беззолное состояние)

Высказанное предположение о природе активных центров первого типа подтверждается сопоставлением структурного показателя S и активности центров первого типа (рисунок 24). 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 .

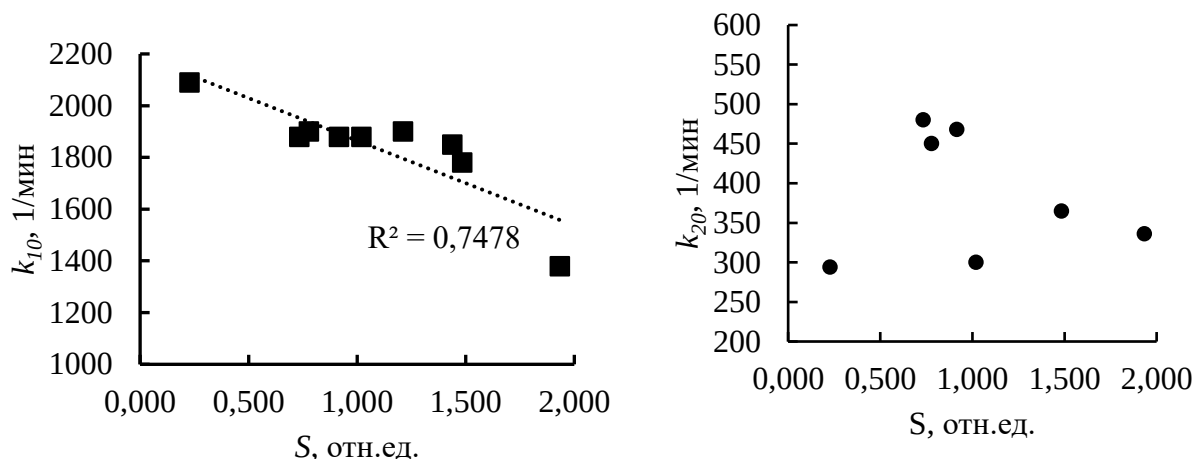


Рисунок 24 – Зависимости между активностью центров разных типов по озону и соотношением аморфных и кристаллитных форм соединений углерода в витрините углей

Экспериментальные результаты по изотермической калориметрии углей, полученные совместно с Добряковой Н.Н., позволили оценить тепловые потоки, формирующиеся при окислении углей при температуре 40 °С.

На рисунке 25 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). 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 выше будет тепловыделение при низкотемпературном окислении углей.

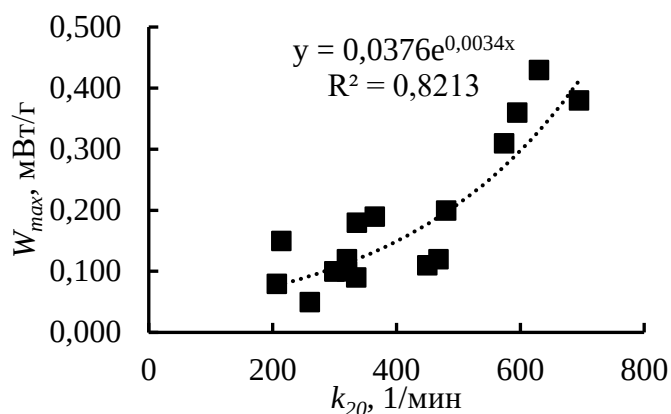


Рисунок 25 – Зависимость между максимальной величиной скорости тепловыделения при низкотемпературном окислении углей и активностью центров второго типа

Результаты оценки кинетических показателей, характеризующих процессы горения углей при экспериментах методом ТГА были сопоставлены с активностью центров первого типа, как показано на рисунках 26 и 27. Показано, что энергия активации стадии горения углей и температура ее начала увеличиваются с ростом активности 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 28).

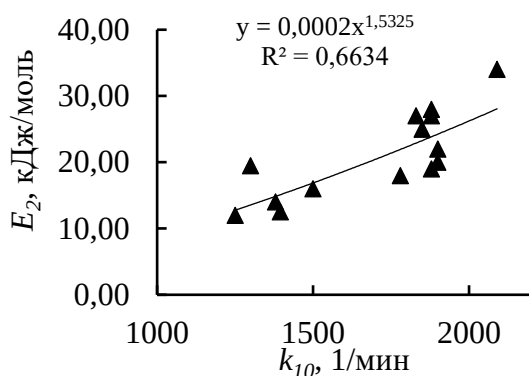


Рисунок 26 – Зависимость между энергией активации процесса горения углей и активностью центров первого типа

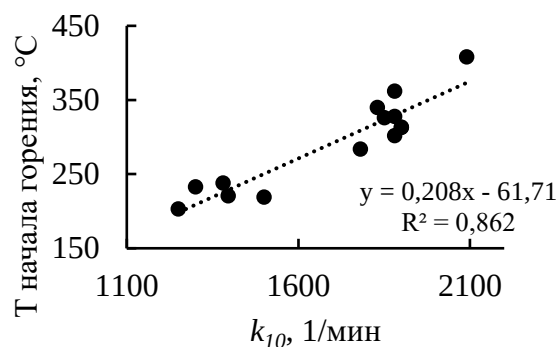


Рисунок 27 – Зависимость между температурой начала горения углей и активностью центров первого типа

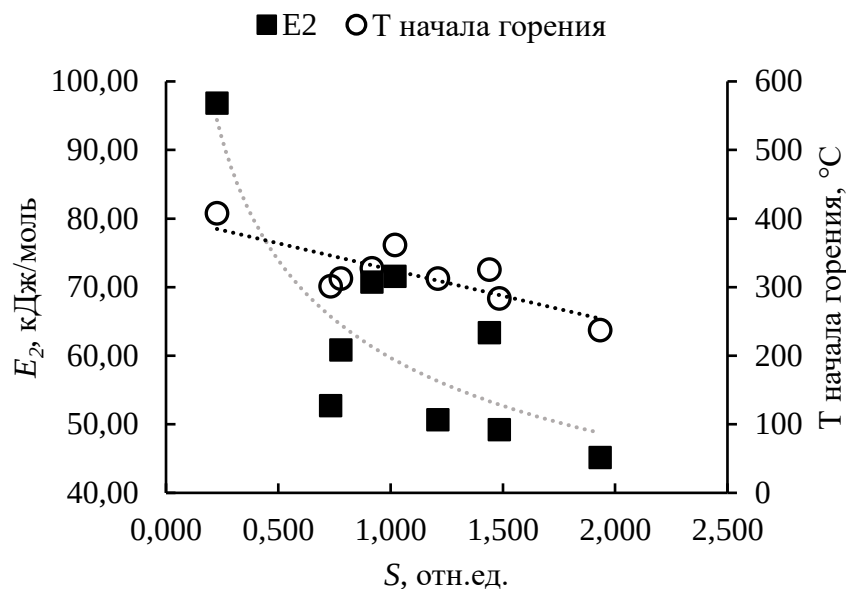


Рисунок 28 – Зависимость показателей, характеризующих стадию горения углей по данным термогравиметрического анализа от соотношения аморфных и кристаллитных форм углерода в витрините углей

Отмечено (рисунок 29), что соотношение активности центров разных типов (k_{20}/k_{10}) может служить более информативным показателем, характеризующим химическую активность углей при окислении.

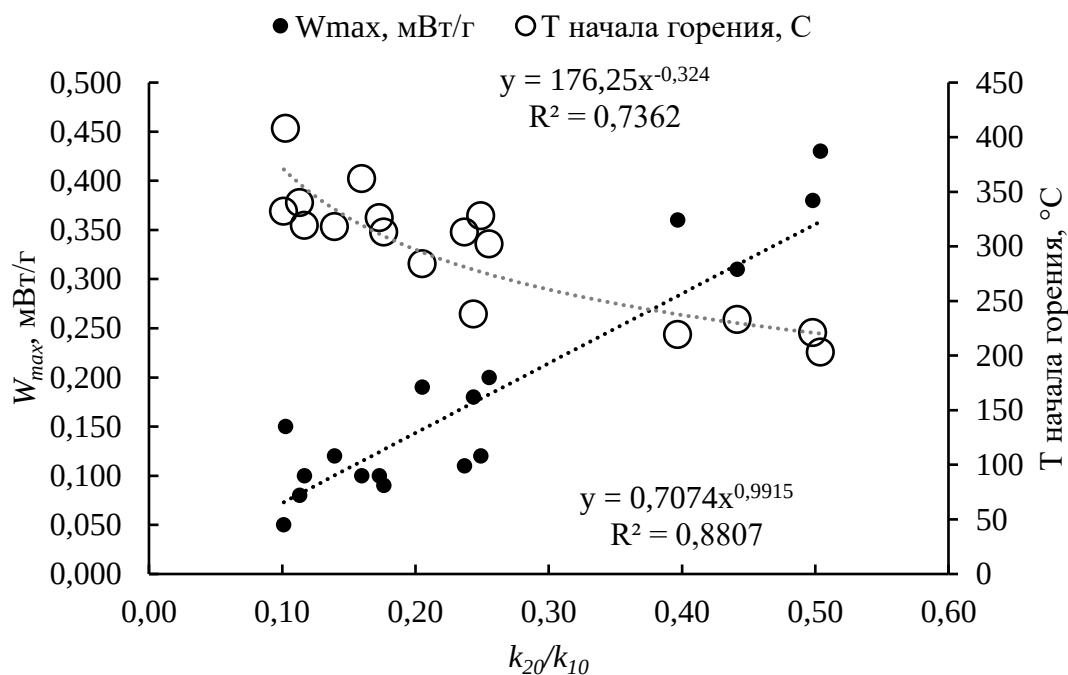


Рисунок 29 – Зависимости между интенсивностью тепловыделения при низкотемпературном окислении, температурой начала стадии горения при высокотемпературном окислении и соотношением активностей центров разных типов

Показано, что увеличение показателя k_{20}/k_{10} в углях приводит к снижению температуры их возгорания и увеличению интенсивности тепловыделения при низкотемпературном окислении.

Таким образом, 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} .

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») для определения механизма разрушения углей при циклическом замораживании-размораживании, приводящего к повышению склонности углей к самовозгоранию.

Результаты, полученные совместно с Гавриловой Д.И., позволили установить, 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.

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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации, являющейся завершённой 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 снижения 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

Основные положения научно-квалификационной работы (диссертации) опубликованы в следующих работах:

В изданиях, входящих в перечень ВАК, Scopus и RSCI по защищаемой специальности:

1. 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. Т. 619. С. 112–119. DOI:10.1016/j.tsf.2016.11.018.
2. Kossovich E.L., Dobryakova N.N., Epshtein S.A., Belov D.S. Mechanical properties of coal microcomponents under continuous indentation // *Journal of Mining Science.* 2016. Т. 52, № 5. С. 906–912. DOI:10.1134/S1062739116041382.
3. Е. Л. Коссович, С. А. Эпштейн, В. Л. Шкуратник, М. Г. Минин Перспективы и проблемы использования современной техники микро- и наноиндентирования для диагностики механических свойств углей // *Горный журнал.* 2017. № 12. С. 28-30. DOI 10.17580/gzh.2017.12.05.
4. 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 // *Mechanics of Materials.* 2017. Т. 114. С. 172–179. DOI:10.1016/j.mechmat.2017.08.009
5. Kossovich E.L., Borodich F.M., Epshtein S.A., Galanov B.A., Minin M.G., Prosina V.A. Mechanical, structural and scaling properties of coals: depth-sensing indentation studies // *Applied Physics A.*, 2019. Т. 125, № 3. С. 195. DOI:10.1007/s00339-018-2282-1.
6. Kossovich E.L., Borodich F.M., Epshtein S.A., Galanov B.A. Indentation of bituminous coals: Fracture, crushing and dust formation // *Mechanics of Materials.* Т. 150, С. 103570. DOI:10.1016/j.mechmat.2020.103570.
7. Эпштейн С.А., Коссович Е.Л., Просина В.А., Добрякова Н.Н. Особенности сорбционного разупрочнения углей из потенциально выбросоопасных и неопасных пачек // *Горный журнал.* 2018. № 12. С. 18-22.
8. Vatul'yan A.O., Kossovich E.L., Plotnikov D.K. Some specific characteristics of indentation of cracked layered structures // *Mechanics of Solids*, 2017. Vol. 52, № 4. P. 429–434. DOI: 10.3103/S0025654417040094.
9. Коссович Е.Л., Эпштейн С.А., Добрякова Н.Н., Минин М.Г. Структурные особенности и механические свойства антрацита, метаантрацита и графита // *Горный журнал.* 2020. № 4. С. 25–29. DOI:10.17580/gzh.2020.04.05
10. Коссович, Е. Л. Развитие методов микро- и наноиндентирования для оценки механических свойств углей и их склонности к разрушению // *Горный журнал.* 2021. № 5. С. 48-53. DOI 10.17580/gzh.2021.05.03.
11. Эпштейн С.А., Гаврилова Д.И., Коссович Е.Л., Адамцевич А.О. Использование тепловых методов для оценки склонности углей к окислению и самовозгоранию // *Горный журнал.* 2016. № 7. С. 100–104. DOI:10.17580/gzh.2016.07.22.
12. 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. Т. 199. С. 145–156. DOI:10.1016/j.fuel.2017.02.084.
13. Kaminskii V., Kossovich E., Epshtein S.A., Obvintseva L., Nesterova V. Activity of coals of different rank to ozone // *AIMS Energy.* 2017. Т. 5, № 6. С. 960–973. DOI:10.3934/energy.2017.6.960.
14. Epshtein S., Gavriloa D., Kossovich E., Nesterova V., Nikitina I., Fedorov S. Technologies of coatings employment for coals oxidation resistance improvement *AIMS Energy.* 2019. Т. 7. № 1. С. 20-30.
15. Эпштейн С.А., Коссович Е.Л., Гаврилова Д.И., Агарков К.В. Влияние циклического замораживания-размораживания углей на их способность к окислению // *Горный журнал.* 2019. № 7. С. 71-76. DOI:10.17580/gzh.2019.07.04.
16. Epshtein S.A., Shkuratnik V.L., Kossovich E.L., Agarkov K.V., Nesterova V.G., Gavriloa D.I. Effects of cyclic freezing and thawing of coals at their behavior at low- and high-temperature oxidation // *Fuel.* 2020. Т. 267. С. 117191.

17. Агарков К.В., Эпштейн С.А., Коссович Е.Л., Добрякова Н.Н. Исследование низкотемпературных воздействий на механические свойства углей на микроуровне и склонность к образованию аэрозольной пыли // Горный журнал. 2022. № 4. С. 66-72. DOI: 10.17580/gzh.2022.04.11.
18. 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 // International Journal of Coal Science & Technology. 2023. Vol. 10, № 1. P. 20. DOI:10.1007/s40789-023-00578-5.
19. Красилова В.А., Добрякова Н.Н., Хао Цзе, Коссович Е.Л. Влияние окисленности каменных углей на содержание в них макро- и микроэлементов Эпштейн С.А., Химическая промышленность сегодня. 2023. № 1. С. 45-51.
20. Эпштейн С.А., Красилова В.А., Коссович Е.Л., Смирнов А.С., Винников В.А. Содержание макро- и микроэлементов в углях и угольной пыли Химическая промышленность сегодня. 2023. № 3. С. 68-76.
- Прочие публикации в журналах, индексируемых Scopus*
21. Коссович Е.Л., Эпштейн С.А., Бородич Ф.М., Добрякова Н.Н., Просина В.А. Взаимосвязи между неоднородностью распределения механических свойств углей на микро- и наноуровнях и их способностью к внезапным выбросам и разрушению // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2019. № 5. С. 156–172. DOI:10.25018/0236-1493-2019-05-0-156-172.
22. 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. С. 69–77. DOI:10.25018/0236-1493-2019-02-0-69-77.
23. 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 // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2021. № 5. С. 112-121.
24. Epshtein S.A., Kossovich E.L., Vishnevskaya E.P., Agarkov K.V., Koliukh A.V. Determination of total and fine airborne dust in coals // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2020. № 6. С. 5-14.
25. 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 // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2021. № 6. С. 72-83.
26. Красилова В.А., Эпштейн С.А., Коссович Е.Л., Козырев М.М., Ионин А.А. Разработка методики измерений гранулометрического состава угольной пыли методом лазерной дифракции // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2022. № 2. С. 5-16.
27. Красилова В.А., Коссович Е.Л., Гаврилова Д.И., Козырев М.М. Лабораторная установка для улавливания и концентрирования взвешенной угольной пыли // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2022. № 6. С. 121-130.
28. Эпштейн С. А., Коссович Е. Л., Минин М. Г., Добрякова Н. Н., Гаврилова Д. И. Прогноз образования взвешенной аэрозольной угольной пыли при механических воздействиях. Часть 1. Влияние структуры углей разной стадии метаморфизма на механическое поведение при циклическом нагружении // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2023. № 4. С. 107–124. DOI: 10.25018/0236_1493_2023_4_0_107.
29. Эпштейн С.А., Коссович Е.Л., Красилова В.А., Смирнов А.С. Методическое и инструментальное обеспечение количественной оценки содержания в углях взвешенной пыли // Горный журнал. 2023. № 6. С. 77-83.

В прочих изданиях:

30. Коссович Е.Л., Минин М.Г. Изучение механических свойств и способности к разрушению антрацита и природного графита методом наноиндентирования В сборнике: Наука и образование: актуальные исследования и разработки. Сборник статей III Всероссийской научно-практической конференции. Чита, 2020. С. 170-172.
31. Коссович Е.Л., Просина В.А. Неоднородность распределения механических свойств витринита углей как один из факторов их склонности к образованию угольной пыли В сборнике: 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. С. 348-349.
32. Коссович Е.Л., Шкуратник В.Л., Просина В.А., Агарков К.В. Различия в термической стойкости каменных углей одного месторождения В сборнике: Проблемы и перспективы развития науки в России и мире. сборник статей Международной научно-практической конференции. 2018. С. 54-58.
33. Kossovich E., Epshtein S., Dobryakova N., Gavrilova D., Minin M. Mechanical properties of thin films of coals by nanoindentation Springer Geology. 2018. С. 45-50.
34. Добрякова Н.Н., Коссович Е.Л., Минин М.Г., Эпштейн С.А. Применение техники непрерывного нано- и микроиндентирования для определения механических свойств микрокомпонентов углей В книге: Современные проблемы механики сплошной среды. тезисы докладов XVIII Международной конференции. Южный федеральный университет. 2016. С. 61.
35. Коссович Е.Л., Эпштейн С.А., Шкуратник В.Л., Гаврилова Д.И. Эффект разных масштабов при оценке механических свойств неоднородных органических композитов природного происхождения методом индентирования В сборнике: Практическая биомеханика. Материалы докладов Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием. Под редакцией Л.Ю. Коссовича. 2016. С. 83-85.
36. Коссович Е.Л., Добрякова Н.Н., Минин М.Г., Эпштейн С.А., Агарков К.В. Применение техники непрерывного нано- и микроиндентирования для определения механических свойств микрокомпонентов углей В сборнике: 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. С. 30-33.
37. 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. М.: ИГЕМ РАН, 2023 – с. 130-133.