КРИОСФЕРА ЗЕМЛИ
НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Криосфера Земли, 2018, т. XXII, № 4, с. 76–85 **http://www.izdatgeo.ru**

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИОСФЕРЫ

УДК 622.(333+332):534.6 DOI: 10.21782/KZ1560-7496-2018-4(76-85)

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ И СОСТОЯНИЯ УГЛЕЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ КРИОГЕННОГО ВЫВЕТРИВАНИЯ МЕТОДОМ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ

Е.А. Новиков, В.Л. Шкуратник, М.Г. Зайцев, Р.О. Ошкин

Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", 119049, Москва, Ленинский просп., 4, Россия; ftkp@mail.ru, e.novikov@misis.ru

Установлены закономерности термостимулированной акустической эмиссии водонасыщенных образцов бурых и каменных углей различных марок в зависимости от количества циклов их предварительного замораживания и оттаивания. Изучены особенности термостимулированной акустической эмиссии углей на разных стадиях криогенного выветривания, в том числе на стадии предразрушения. Предложен и обоснован акустико-эмиссионный показатель, отражающий развитие и стадийность процесса криогенного выветривания углей, а также влияние на этот процесс кислотности насыщающей жидкости. Показана возможность использования полученных закономерностей для прогноза влияния криогенного выветривания на интенсивность окисления, ухудшение потребительских свойств и склонность к самовозгоранию угольной продукции.

Акустическая эмиссия, ископаемый уголь, замораживание, оттаивание, криогенное выветривание, эксперимент, экспресс-контроль

CHANGES IN PROPERTIES AND STATE OF COAL EXPOSED TO FREEZE-THAW WEATHERING: EVIDENCE FROM THERMALLY INDUCED ACOUSTIC EMISSION

E.A. Novikov, V.L. Shkuratnik, M.G. Zaytsev, R.O. Oshkin

National University of Science and Technology "MISiS", Moscow Mining Institute (MGI), 4, Leninskiy ave., Moscow, 119049, Russia; ftkp@mail.ru, e.novikov@misis.ru

Acoustic emission responses of water-saturated lignite and hard coal samples exposed to cyclic freezing and thawing have been studied as a function of the number of loading cycles, at different stages of freeze-thaw weathering, including prefailure. It is suggested to use an acoustic emission ratio to track the weathering history of coal and to assess the dependence of the weathering rate on pore water pH. The revealed acoustic emission patterns are applicable to predict the effect of weathering on the oxidation of coal which reduces its calorific value and poses risks of spontaneous combustion.

Acoustic emission, fossil coal, freezing, thawing, freeze-thaw weathering, experiment, express testing

ВВЕДЕНИЕ

Россия занимает одну из ведущих позиций в мире по разведанным запасам и годовым объемам добычи угля. В то же время угольные месторождения сосредоточены преимущественно в восточных и северных регионах страны в зонах многолетней и сезонной мерзлоты [*Угольная база..., 2000–2003; Гресов и др., 2014*]. Характерные для этих зон криогенные процессы [*Ершов, 2002; Рогов, 2009*] оказывают существенное влияние на эффективность и безопасность горных работ, особенно при добыче угля открытым способом. Криогенное выветривание в результате суточных и сезонных колебаний температур с циклическим переходом через 0 °С и воздействие атмосферных осадков различной степени кислотности проявляются в деформациях и потере устойчивости уступов и бортов разрезов [*Федорова, 2009; Верхотуров, Размахнина, 2016*], а также в развитии в угле сетки трещин, выступающих в роли каналов миграции кислорода воздуха в угольное вещество [*Yanmei Yu et al., 2012; Shi-Qi Liu et al., 2015*]. С ростом числа таких каналов возрастает скорость замещения изначально содержащейся в угольном материале инертной газовой среды на кислородно-воздушную. Активизируются процессы окисления на участках обнажений угля в массиве и шта-

© Е.А. Новиков, В.Л. Шкуратник, М.Г. Зайцев, Р.О. Ошкин, 2018

белях, располагаемых на открытых площадках. Это сопровождается снижением потребительских свойств угольной продукции (например, теплотворной способности), а также возрастанием рисков ее самовозгорания [*Jun Deng et al., 2015*].

Традиционные подходы к исследованию структуры углей заключаются в изучении рельефа их аншлифов-кусков под микроскопом [*Raja Sen et al., 2009; Qian Zhu, 2014*]. Этот метод достаточно информативен, но чрезвычайно трудоемок, не позволяет получать информацию о внутренней структуре образца и не может быть реализован в полевых условиях. Известны методы, с использованием которых можно определить текущую окисленность угольного вещества по реакции его образцов на специальную химическую обработку [*ASTM D5263-15, 2015*]. Однако эти методы не дают информации о трещиновато-пористой структуре угля и не позволяют определить скорость дальнейшего развития окислительных процессов.

Указанные ограничения традиционных методов крайне затрудняют оперативное исследование процессов криогенного выветривания с целью обеспечения устойчивости элементов систем разработки, управления состоянием углепородного массива и недопущения лавинообразной интенсификации окисления угольной продукции, ведущей к ухудшению ее качества и самовозгоранию.

В последние годы применительно к оценке степени и склонности к образованию структурной поврежденности горных пород получил развитие метод термостимулированной акустической эмиссии (ТАЭ). Сущность его заключается в термическом нагружении объектов исследования и анализе возникающей в них под влиянием термонапряжений акустической эмиссии, по параметрам которой судят о структурных особенностях, свойствах и состоянии геоматериала [*Шкуратник и др., 2015*]. Изучение ТАЭ углей до настоящего времени имело ограниченный характер, тем не менее позволило установить взаимосвязь ее параметров с термической стойкостью и степенью окисленности соответствующих образцов [*Новиков и др. 2013; Шкуратник, Новиков, 2017*].

В настоящей работе исследуется возможность применения метода ТАЭ для оценки криогенного выветривания ископаемых углей под влиянием многоциклового замораживания и оттаивания в условиях воздействия водной среды с разной степенью кислотности.

ХАРАКТЕРИСТИКА И ПОДГОТОВКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследований являлись образцы угля, имеющие форму, близкую к правильной четырехугольной призме с размерами граней от 30 до 40 мм. Эти образцы изготавливались методом сухой шлифовки из пластовых проб углей трех марок, петрографический состав и показатели технического анализа которых приведены в таблице.

На потенциальную криотермостойкость углей наибольшее влияние должны оказывать содержание витринита (Vt, %), содержание углерода на сухое беззольное состояние (C^{daf}, %) и выход летучих веществ на сухое беззольное состояние (V^{daf}, %). В общем случае с ростом Vt пропорционально увеличивается хрупкость угля и снижается устойчивость угольного вещества к действию термонапряжений, а показатели C^{daf} и V^{daf} характеризуют степень его углефикации [*Эпштейн, 2009; Столбова и др., 2013*]. Снижение C^{daf} свидетельствует о внедрении кислорода в угольное вещество, об интенсификации окислительных процессов и, как следствие, о возрастающей скорости разрушения структурных связей. Величина V^{daf} служит мерой выделения газо- и парообразных продуктов при термическом воздействии на уголь. Очевидно, что меньшая величина этого показателя соответствует термически более стойким углям.

Представленные на рис. 1 зависимости показателей V^{daf} и C^{daf} от величины Vt свидетельствуют о том, что потенциально наибольшей термической стойкостью должны обладать угли марки СС, а наименьшей – марки 2БР. Эта информация бу-

Характеристики использованных в работе проб углей

Вид, марка	Разрез, месторождение угля	Петрографический состав, об.%				Показатели технического анализа, мас.%			
		Vt	Sv	I	L	C^{daf}	A^{d}	V^{daf}	S^{d}
Каменный, СС	Бачатский разрез, Кузнецкий бассейн	31	24	45	0	85.48	11.3	21.9	0.16
Каменный, Д	Талдинский разрез, Кузнецкий бассейн	54	11	27	8	76.39	15.3	38.8	0.37
Бурый, 2БР	Березовский разрез, Канско-Ачинский бассейн	94	–	6	0	56.85	4.3	47.5	0.26

Примечание. Vt, Sv, I, L – содержание витринита, семивитринита, инертинита и липтинита соответственно; C^{daf} – содержание углерода на сухое беззольное состояние; A^{d} – зольность на сухое состояние; V^{daf} – выход летучих веществ на сухое беззольное состояние; S^{d} – массовая доля общей серы на сухое состояние.

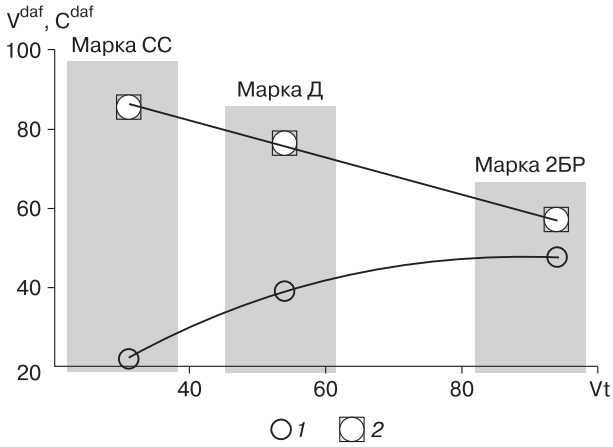

Рис. 1. Зависимости выхода летучих веществ на сухое беззольное состояние V^{daf} (*1*) и содержания углерода на сухое беззольное состояние C^{daf} (*2*) от содержания витринита Vt в используемых марках угля.

дет использована для верификации рассматриваемых далее результатов термоакустоэмиссионных экспериментов.

Всего испытаниям были подвергнуты по 50 образцов угля каждой марки. Для имитации воздействия кислотных атмосферных осадков половину из них помещали на 14 суток в емкость, заполненную водой с водородным показателем pH = 5.0, а вторую половину – на то же время в емкость с водой, для которой pH = 6.5. Периодические контрольные весовые измерения показали, что после 9 суток контакта с жидкостью достигалось максимальное водонасыщение образцов. Затем образцы каждой марки были разделены на пять равных групп, прошедших определенное количество циклов криовоздействия. Один цикл такого воздействия включал: заморозку угля до –40 °С; выдержку на этой температуре в течение 120 мин; естественное конвективное оттаивание до +10 °С. Угли марок Д, 2БР и СС (pH = 5.0) подвергали 3, 6, ..., 15 циклам криовоздействия, а угли марки СС (pH = 6.5) – 12, 15, ..., 24 циклам заморозки и оттаивания. Далее с целью углубления созданной криогенной нарушенности образцы со скоростью 1.5 °С/мин нагревали до 80 °С и выдерживали при этой температуре в течение 3 ч в герметичной камере печи Nabertherm RT 50/250/11 с цифровым контроллером типа P 320. Температура и время выдержки были определены на основе результатов выполненного с помощью микроскопа OLYMPUS 51BX изучения динамики трещиноватости угольных образцов при различных температурных воздействиях. Установлено, что в условиях отсутствия притока свежего кислорода при выбранном температурном режиме практически не происходит возникновения новых структурных нарушений и роста зон окисления, но наблюдается достаточно интенсивное развитие созданных предварительным криогенным воздействием трещин. Это также подтверждено характером акустической эмиссии, возникающей при указанных условиях термического нагружения. Пример соответствующей термоакустограммы приведен на рис. 2.

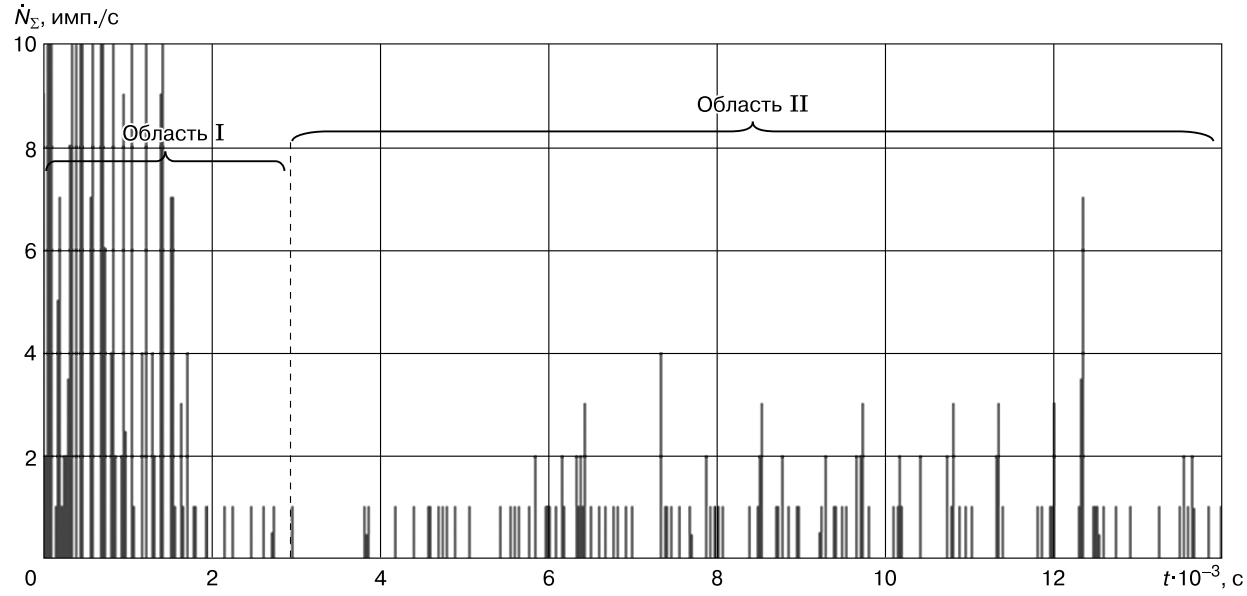

Рис. 2. Зависимость активности термостимулированной акустической эмиссии $\dot{N}_\Sigma$ от времени t с начала термического нагружения.

Схема нагружения: нагрев от 25 до 80 °С со скоростью 1.5 °С/мин, выдержка при T^0_{max} = 80 °С в течение 180 мин.

На рис. 2 видно, что значимое развитие трещиноватости угля и связанная с этим генерация сигналов акустической эмиссии наблюдаются в ходе медленного прогрева угля до 80 °С (область I). На этой стадии действуют достаточно малые термические напряжения, способные разрушить только ослабленные криогенным воздействием упругие связи. Как только большинство таких связей разрушается, активность ТАЭ (N_Σ, имп./с) снижается до фонового уровня. Сохранение величины N_Σ на данном уровне в ходе дальнейшей выдержки образца при T^0_{max} (область II на рис. 2) подтверждает способность не затронутого процессом криогенного выветривания угольного материала длительно выдерживать приложенную к нему температуру без интенсификации образования новых дефектов некриогенной природы. Таким образом, использованный режим термического нагружения отражает основные условия протекания процессов деструкции, обусловленных влиянием климатических факторов. В то же время форсируется развитие этих процессов. Указанные условия заключаются в следующем:

– термическая деструкция протекает в условиях плавного колебания температур и с незначительным объемным термическим градиентом;

– не происходит быстрого удаления влаги, содержащейся в порах и трещинах угля, а химически связанная жидкость сохраняется полностью;

– отсутствуют процессы деструкции, связанные с интенсификацией поверхностного окисления и быстрым, различным для отдельных структурных элементов, объемным расширением.

Соблюдение этих условий обеспечивает усиление созданной в углях криогенной нарушенности при сохранении ее характера. При этом сохраняется разница в степени развития процесса криогенного выветривания у образцов, подвергшихся разному количеству циклов заморозки и оттаивания.

АППАРАТУРНОЕ И МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Сущность проводимых экспериментов заключалась в регистрации с помощью системы A-Line 32D акустико-эмиссионного отклика образцов на серию возрастающих по интенсивности термоударов. Каждый из таких термоударов представлял собой кратковременное высокоамплитудное (со скоростью ≈15 °С/мин) термическое воздействие, лежащее в температурном диапазоне от 120 до 190 °С. Сообщаемый образцам тепловой поток устанавливался таким образом, чтобы во время первого термоудара максимальная температура T^I_{max} прогрева геоматериала находилась в диапазоне 120–140 °С. Значение максимальной температуры T^{II}_{max} второго термоудара определялось соотношением $T^{II}_{max} = T^I_{max} + (30–50)$ °С. Контроль температурного режима осуществлялся с помощью термопары типа АТА-2102, подключенной к измерителю АТЕ-9380, с погрешностью не более ±(0.5 % изм. значения +0.5 °С).

Такое высокоинтенсивное нагружение воспроизводит ситуацию попадания подверженного криогенному выветриванию угля в зону действия локального очага самонагревания или неравномерного разогрева по внешним причинам (например, из-за отсутствия укрытия от влияния прямых солнечных лучей и(или) ветровой нагрузки, стимулирующей внедрение кислорода воздуха). В свою очередь, формирующийся при рассматриваемом нагружении акустико-эмиссионный отклик несет информацию об уровне развития криогенного выветривания и его опасности для устойчивости угольного вещества к резким перепадам температур. Именно такие перепады часто приводят к самовозгоранию криогенно нарушенных углей в местах их складирования и при транспортировке.

Термоударное нагружение осуществлялось как показано на рис. 3. На центральной части образца 1 фиксировались электрические нагревательные элементы 2, температура которых регулировалась изменением подаваемого на них напряжения. Прием сигналов ТАЭ выполнялся пьезоэлектрическим преобразователем 3, размещенным в металлическом кожухе 4. Контактные условия достигались с помощью прижимного устройства 5.

Каждый термоудар осуществлялся до тех пор, пока уровень активности ТАЭ не снижался до фоновых значений. Это служило индикатором того,

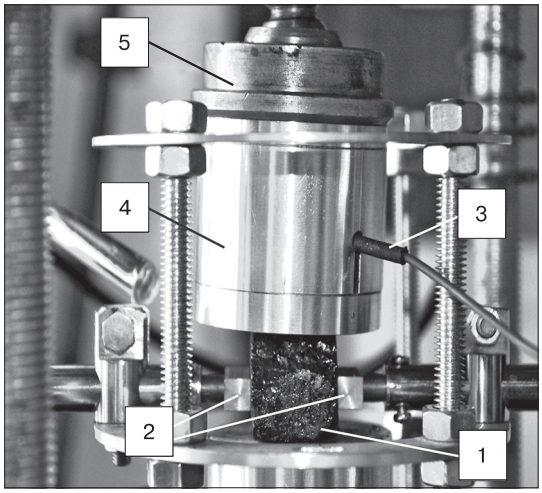

Рис. 3. Модуль лабораторной установки, обеспечивающей термоударное нагружение угля при одновременной регистрации параметров термостимулированной акустической эмиссии (пояснения в тексте).

что уголь полностью воспринял созданный уровень термических напряжений, т. е. все его структурные связи, не способные длительно выдерживать соответствующие нагрузки, разрушились и стали учтенными источниками ТАЭ. После каждого термоудара нагревательные элементы отключали, образцу обеспечивалось естественное остывание в течение не менее чем 30 мин. Необходимость двух термоударов продиктована тем, что в ходе первого из них характер ТАЭ отражает как искомые свойства угольного вещества, так и количество сохранившейся в нем влаги, удаление которой при нагреве до 120–140 °С вызывает сильную помеховую составляющую. Разделить эту составляющую и полезный сигнал крайне трудно. Поэтому в качестве информативного принимался акустико-эмиссионный отклик на второе термоударное воздействие, сообщавшееся уже просушенному углю.

ПОДХОДЫ К ОБРАБОТКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Характерный вид термоакустограмм, полученных в ходе термоударного циклического нагружения, приведен на рис. 4.

Области TS I и TS II пиковых значений $\dot{N}_\Sigma$ соответствуют интенсификации термодеструкции в ходе первого и второго термоударов (Thermal Shock) соответственно. Возрастание уровня $\dot{N}_\Sigma$ в областях SC I и SC II вызвано тем, что выдержавшие термоудар связи во время остывания (Self-Cooling) освобождаются от действия термических нагрузок и переходят в исходное, ненапряженное состояние. Таким образом, усредненная за время термоударного воздействия активность ТАЭ $\mathrm{M}\left(\dot{N}_\Sigma^{\mathrm{TS}}\right)$ показывает интенсивность вызванного колебанием температур дефектообразования, а усредненная по области остывания активность ТАЭ $\mathrm{M}\left(\dot{N}_\Sigma^{\mathrm{SC}}\right)$ служит мерой сохранности исходной структуры. Абсолютные значения $\mathrm{M}\left(\dot{N}_\Sigma^{\mathrm{TS}}\right)$ и $\mathrm{M}\left(\dot{N}_\Sigma^{\mathrm{SC}}\right)$ не применимы для выполнения сравнительных измерений, так как на них влияет ряд случайных факторов (размер образцов, наличие аномальных по вещественному составу включений, ориентация слоистой структуры угля и др.). Однако эти факторы влияют на механизмы генерации сигналов ТАЭ и на стадии роста, и на стадии снижения термических напряжений. Поэтому для оценки свойств угля применен свободный от влияния указанных случайных факторов коэффициент $k_{\mathrm{td}} = \mathrm{M}\left(\dot{N}_\Sigma^{\mathrm{TS}}\right)/\mathrm{M}\left(\dot{N}_\Sigma^{\mathrm{SC}}\right)$. Его физический смысл – соотношение разрушенных и сохранившихся в ходе термического нагружения структурных связей, что отражает изменение термической устойчивости угля при развитии процесса криогенного выветривания. В качестве информативного параметра использована также средняя длительность импульса ТАЭ (D_{imp}, 10^{-6} с). Этот параметр показывает время, которое требуется действующим в объекте контроля напряжениям, чтобы инициировать единичное событие, приводящее к генерации импульсов ТАЭ с амплитудой выше порога срабатывания измерительной системы. Превышение данного порога служит показателем отделения полезного сигнала от фоновых шумов.

Поскольку все параметры ТАЭ подвержены влиянию указанных помеховых факторов, значения D_{imp} следует также нормировать к безразмерному коэффициенту $K^{\mathrm{imp}} = D_{\mathrm{imp}}^{\mathrm{TS}} / D_{\mathrm{imp}}^{\mathrm{SC}}$, показывающему отношение величин D_{imp}, усредненных во временных областях термоудара и спада создан-

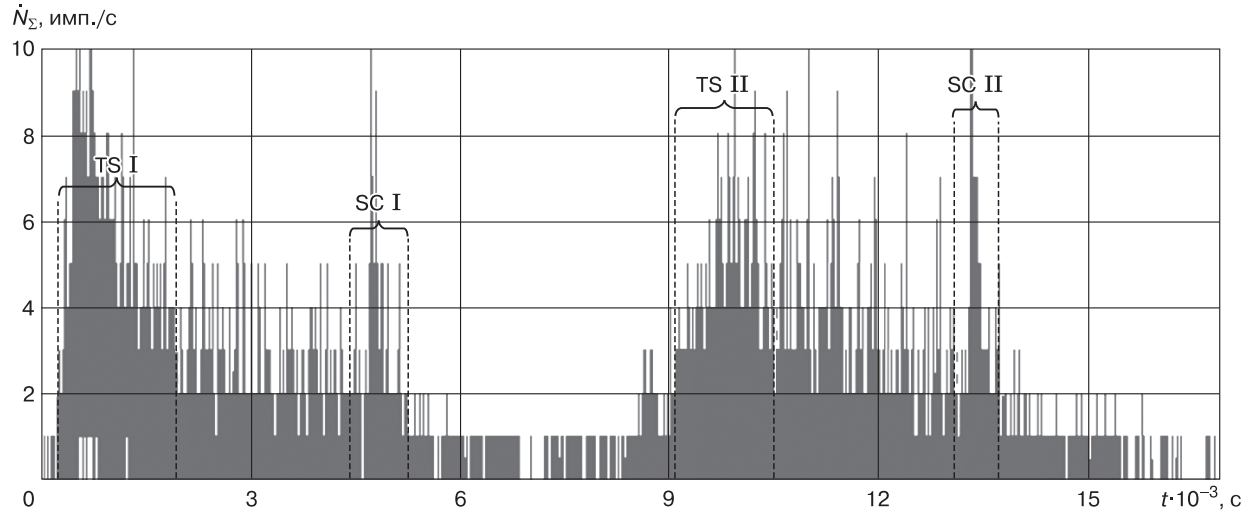

Рис. 4. Характерный вид термоакустограммы при нагружении криогенно нарушенного угля серией из двух термоударов с $T_{\max}^{\mathrm{I}}$ = 120 °С и $T_{\max}^{\mathrm{II}}$ = 180 °С.

ной им термической нагрузки соответственно. Физический смысл K^{imp} – отношение скорости дефектообразования при возрастании термических напряжений к скорости вызванного прекращением нагрева перехода структурных связей из напряженного состояния в исходное. При этом величина K^{imp} в основном определяется D_{imp}^{TS}, так как каждая условная структурная связь воспринимает нагрузку индивидуально, и если эта нагрузка не привела к ее разрушению, то время последующей релаксации мало зависит от общего числа разрушенных связей.

В свою очередь, показатель $R^t = k_{td}/K^{imp}$ учитывает влияние криогенного выветривания образца как на активность, так и на среднюю длительность импульса ТАЭ. Физический смысл R^t – количественный акустико-эмиссионный показатель интенсивности трещинообразования и скорости окисления угольного вещества как функция от степени его криогенной нарушенности.

ОБРАБОТКА И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Согласно обоснованным выше методическим подходам, все расчеты выполнялись для временных областей TS II и SC II, для которых после первого термоудара исключено влияние влаги. Результаты экспериментов представлены на рис. 5. Каждая отмеченная на нем точка является усредненным результатом испытания не менее чем двух аналогичных образцов. Отсутствие информации по испытаниям насыщенных водой с pH = 6.5 образцов углей марки 2БР обусловлено разрушением большинства из них до окончания эксперимента. Как следует из приведенных в таблице и на рис. 1 сведений, угли марки 2БР изначально обладают крайне низкой термической стойкостью, соответственно, процесс их криогенного выветривания протекает активнее.

Внешний вид образцов углей с различной криогенной нарушенностью после их испытания методом ТАЭ приведен на рис. 6. Фотографии поверхности образцов угля на разных стадиях криогенного выветривания до их испытания методом ТАЭ не приводятся, поскольку при криогенном воздействии развитие выходящей на поверхность сетки трещин оценено как незначительное. Очевидно, в ходе циклов замораживания и оттаивания развитие трещин происходит преимущественно внутри образцов, где сосредоточен основной объем влаги и угольное вещество еще не нарушено, тогда как на поверхности уже сформировалась корка из окисленного угля.

Из зависимостей $R^t(S)$ следует стадийность развития процесса криогенного выветривания каменных углей марок Д и СС.

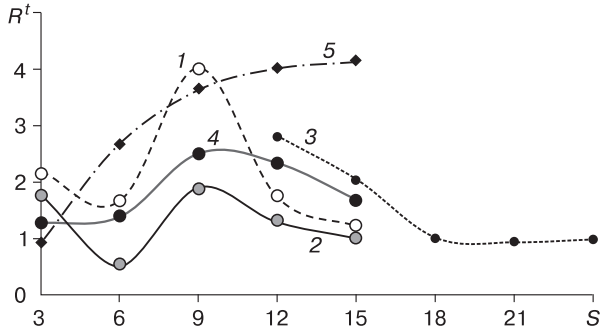

Рис. 5. Зависимости показателя R^t от количества (S) циклов заморозки и оттаивания, воздействовавших на насыщенные жидкостью с pH = 5.0 и pH = 6.5 образцы каменных углей марок Д, СС и бурого угля марки 2БР.

1 – марка Д, pH = 6.5; *2* – марка Д, pH = 5.0; *3* – марка СС, pH = 6.5; *4* – марка СС, pH = 5.0; *5* – марка 2БР, pH = 5.0.

На I стадии (при $S \leqslant 6$) образование новых дефектов незначительное, а прочностные свойства угля практически не меняются. Идет развитие сетки уже существующих трещин, по мере исчерпания возможностей для их дальнейшего роста скорость процесса криогенного выветривания снижается, пропорционально спадает функция $R^t(S)$.

В зависимости от типа угля II стадия наблюдается при $6 < S \leqslant 12–18$. На этой стадии имеет место максимальное развитие исходных дефектов и проникновение через них кислорода из воздуха внутрь угля, как следствие, лавинообразно возрастает степень его окисленности и снижаются связанные с этим прочностные свойства. После достижения последними порогового значения интенсифицируется образование новых дефектов, сетка сообщающихся между собой трещин охватывает все больший объем угольной массы. Изначально содержащаяся в ней относительно инертная газовая среда замещается окислительной средой. Это создает благоприятные условия для максимальных темпов развития процесса криогенного выветривания и формирования экстремального участка функции $R^t(S)$.

На III стадии при $S > 12–18$ продолжается накопление дефектов, но скорость процесса криогенного выветривания затухает из-за исчерпания в угольном материале неразрушенных областей. Индикатором достижения предельной стадии криогенного выветривания служит выполаживание функции $R^t(S)$.

Описанная стадийность процесса криогенного выветривания подтверждается результатами визуального контроля образцов после их термического нагружения. У находящихся на I стадии углей видимая сетка трещин (см. рис. 6, *а*) форми-

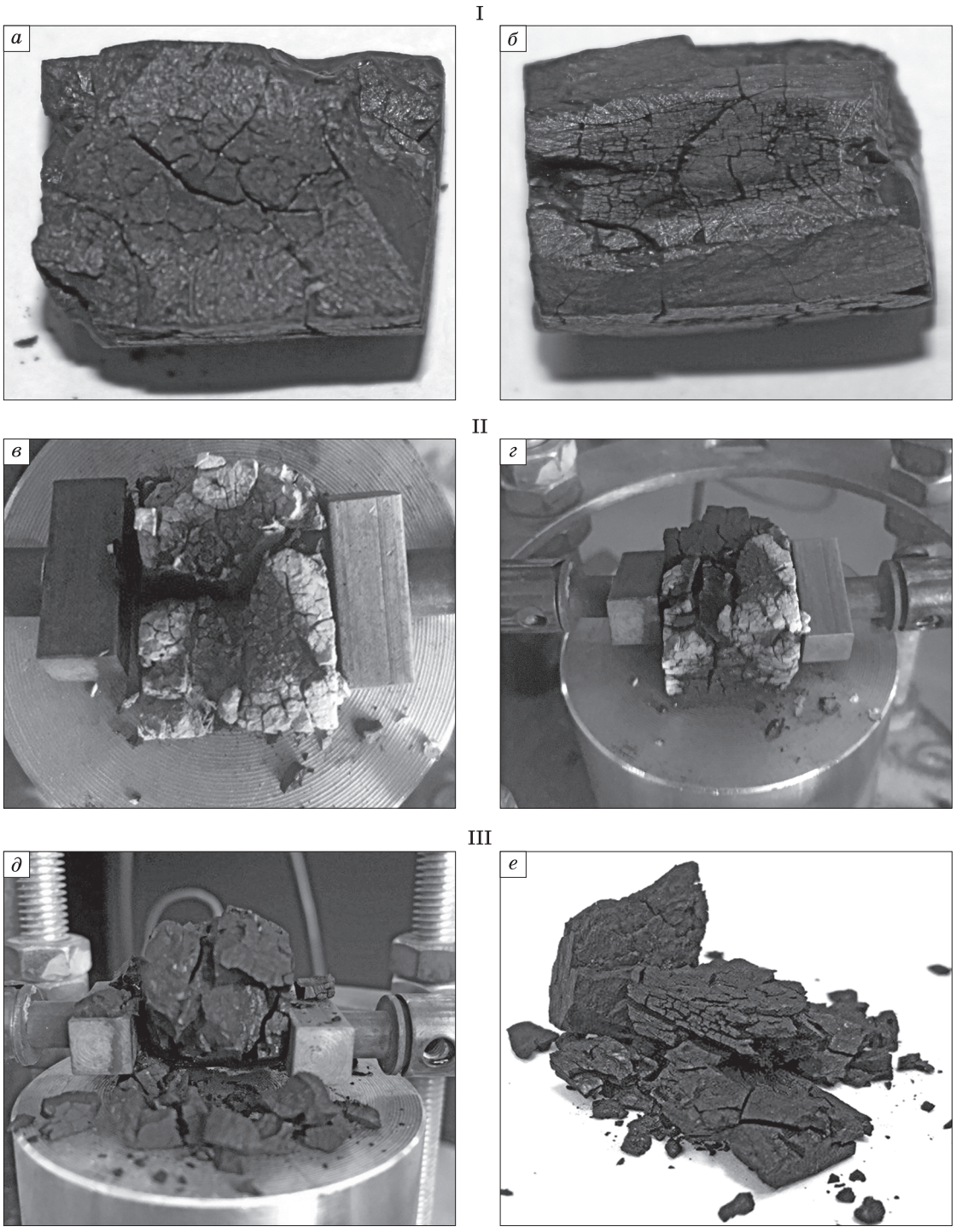

Рис. 6. Характерный внешний вид прошедших термоакустоэмиссионные испытания углей на стадиях I–III криогенного выветривания.

Для каждой стадии представлены две характерные фотографии: *а*, *б* (I стадия); *в*, *г* (II стадия); *д*, *е* (III стадия).

ровалась только в зоне непосредственного контакта с нагревательными элементами. При испытании образцов на II стадии в ряде случаев наблюдалось тление угольного вещества (см. рис. 6, *б*). В натурных условиях (например, под влиянием ветровых воздушных потоков) это тление может перерасти в очаг возгорания. В случае развития криогенного выветривания до III стадии цикличе-

ское термоударное нагружение в итоге приводило к распаду угольного вещества на отдельные куски (см. рис. 6, *в*), но тления не отмечено. Это свидетельствует о переокислении и снижении теплотворной способности угольной продукции до такой степени, при которой розжиг возможен только в специальных условиях и с приложением значительного внешнего теплового потока.

Рассмотренный выше характер зависимости $R^t(S)$ каменных углей существенно отличается от полученного при испытании бурых углей марки 2БР. Скорость процесса криогенного выветривания начинает расти уже с приложения минимального морозного воздействия и далее непрерывно нарастает практически по логарифмическому закону. Другими словами, состояние бурого угля при любом значимом морозном воздействии всегда соответствует II стадии криогенного выветривания. Это еще раз подтверждает высокую исходную нарушенность бурого угля, из-за которой интенсивное образование новых дефектов начинается уже при первых циклах заморозки и оттаивания, минуя I стадию. Стадии III у углей марки 2БР не наблюдается в связи с отсутствием у них остаточной термической прочности. При достижении предельного уровня криогенной нарушенности угли этой марки быстро разрушаются и(или) окисляются, тогда как каменные угли сохраняют некоторую структурную целостность, изменение которой отражает поведение функции $R^t(S)$ при $S > 12–18$.

Следует отметить, что среди однотипных углей скорость процесса криогенного выветривания и величина положительного экстремума функции $R^t(S)$ ниже у образцов, которые контактировали с более кислой жидкой средой. В основе этого явления могут лежать различные механизмы взаимодействия угольного вещества с этой средой, исследование которых требует отдельного рассмотрения. Сегодня в первом приближении можно предложить следующий механизм наблюдаемого явления.

Воздействие слабокислых растворов на угольное вещество рассматривается как процесс гидролиза, в результате которого происходит взаимодействие атомов неароматических мостиков, соединяющих ароматические ламели в органической структуре угля с растворенной в воде кислотой [*Саранчук и др., 1988*]. Из-за гидрофобности угольного вещества это взаимодействие реализуется на поверхностях образца и стенках сообщающихся с ними трещин, которые служат каналами миграции pH-среды внутрь угля. Последующее термическое нагружение дополнительно стимулирует преобразование поверхностного слоя образца и открытых трещин. Удаляются частицы влаги, а также образующиеся при разрушении неароматических мостиков оксиды углерода, адсорбированные газы. Наряду с процессами деструкции происходит снижение общей реакционной способности угольного вещества. Таким образом, контакт угля с кислой pH-средой сопровождается, с одной стороны, деформацией контактной поверхности, а с другой – упорядочением структуры угольного вещества. Причем в зависимости от типа угля и состава воздействующей на него жидкости может преобладать процесс как разрушения, так и преобразования структуры. Очевидно, что чем выше кислотность используемого при подготовке проб водного раствора, тем глубже и сильнее его первичное воздействие на уголь и тем заметнее перестройка его структуры. Эта перестройка носит многофакторный характер и приводит, в частности, к возрастанию энергии связи между ароматическими ламелями, что может препятствовать развитию сетки трещин.

Необходимо также иметь в виду, что под действием кислой среды происходит вымывание солей из угольного вещества. Как следствие, трещины геоматериала заполняются солевым раствором, который на стадии нагрева испаряется, и соль оседает на стенках трещин. Так формируется своеобразное покрытие, затрудняющее контакт кислорода воздуха с угольным веществом и снижающее интенсивность окислительных процессов и криогенного выветривания. Кроме того, соляной раствор по сравнению с водой имеет более низкую температуру замерзания, что может сказываться на формировании и, соответственно, расклинивающем действии льда внутри образцов при их циклическом замораживании и оттаивании.

ВЫВОДЫ

На основе результатов испытания представительного числа проб бурого и каменного угля разных марок установлены зависимости между активностью и средней длительностью импульсов их термостимулированной акустической эмиссии, с одной стороны, и развитием криогенно обусловленной нарушенности с учетом величины водородного показателя (pH) насыщающей угли жидкости – с другой. Показано, что метод термостимулированной акустической эмиссии позволяет выявлять стадийность криогенного выветривания.

Обоснован термоакустоэмиссионный количественный показатель (R^t), характеризующий скорость окисления угольного вещества во взаимосвязи с интенсивностью развития в нем криогенно обусловленной нарушенности. Для оценки последней использован такой показатель, как количество (S) испытанных соответствующей пробой угля циклов заморозки и оттаивания. Экспериментально продемонстрирована возможность использования показателя R^t для оценки скорости развития процесса криогенного выветривания в ископаемых углях с целью прогноза возможного

ухудшения их потребительских свойств. Выявлен и обоснован участок роста функции R^t в зависимости от степени криогенной дезинтеграции угольной продукции, при которой существенно ухудшается ее теплотворная способность, лавинообразно интенсифицируются окислительные процессы и максимальны риски самовозгорания. До начала возрастания функции $R^t(S)$ криогенное воздействие характеризуется как незначительное и не способное привести к образованию новых дефектов. При этом отсутствуют предпосылки к интенсификации миграции кислорода воздуха в угольное вещество: невозможно как его быстрое окисление, так и связанная с этим самопроизвольная выработка тепла, создающая опасность самовозгорания. В свою очередь, окончание экстремального участка и выполаживание функции $R^t(S)$ свидетельствуют о затухании процесса криогенного выветривания и снижении скорости миграции кислорода воздуха в угольном материале в связи с исчерпанием в нем еще не затронутых процессом окисления областей. По этой же причине маловероятно возгорание переокисленного угля без контакта со значительным внешним источником тепла.

Установлено также, что воздействие слабокислых растворов на подверженное циклическому замораживанию и оттаиванию угольное вещество приводит к снижению скорости его криогенного выветривания. Это может быть вызвано различными факторами, механизмы реализации которых требуют дополнительного исследования. Однако уже сейчас можно выделить наиболее вероятные из таких механизмов. Один из них связан с тем, что контакт угля с кислой pH-средой ведет к снижению общей реакционной способности угольного вещества и к возрастанию энергии связи между ароматическими ламелями, что может препятствовать развитию сетки трещин. Другой возможный механизм связан с тем, что под действием кислой среды происходит вымывание солей из угольного вещества. В результате трещины геоматериала заполняются солевым раствором, при испарении которого соль оседает на стенках трещин. Так может формироваться своеобразное покрытие, затрудняющее контакт кислорода воздуха с угольным веществом и снижающее интенсивность окислительных процессов и криогенного выветривания.

Предложенные методические подходы обеспечивают возможность проведения экспресс-контроля состояния угля непосредственно в полевых условиях. Осуществляя периодический отбор и испытания образцов, можно оперативно отслеживать изменения показателя R^t во времени и в сравнении с результатами, полученными на соответствующих недавно извлеченных из массива пробах. По эффекту резкого роста величины R^t у однотипных углей можно судить о достижении ими стадии криогенного выветривания, при которой существенно ухудшается теплотворная способность, интенсифицируются окислительные процессы соответствующей угольной продукции и максимальны риски ее самовозгорания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-05-00033 А).

Литература

Верхотуров А.Г., Размахнина И.Б. Причины деформирования бортов угольных разрезов Забайкалья // Горн. информ.-аналит. бюл. (Науч.-техн. журн.), 2016, № 9, с. 211–221.

Verkhoturov, A.G., Razmakhnina, I.B., 2016. Causes of deformation in the sides of open coal mines in Transbaikalia. Gorn. Inform.-Analit. Bul., No. 9, 211–221.

Гресов А.И., Обжиров А.И., Яцук А.В. Геоструктурные закономерности распределения мерзлоты в углегазоносных бассейнах Северо-Востока России // Криосфера Земли, 2014, т. XVIII, № 1, с. 3–11.

Gresov, A.I., Obzhirov, A.I., Yatsuk, A.V., 2014. Geostructural regularities of the distributions of permafrost in gas- and coal-bearing basins in the North-East of Russia. Earth's Cryosphere XVIII (1), 3–11.

Ершов Э.Д. Общая геокриология. М., Изд-во Моск. ун-та, 2002, 682 с.

Yershov, E.D., 2002. General Geocryology. Moscow University Press, Moscow, 682 pp. (in Russian)

Новиков Е.А., Шкуратник В.Л., Эпштейн С.А., Нестерова В.Г., Добрякова Н.Н. О возможности оценки окисленности угля по акустической эмиссии, стимулированной в нем термоударным воздействием // Горн. информ.-аналит. бюл. (Науч.-техн. журн.), 2013, № 8, с. 90–96.

Novikov, E.A., Shkuratnik, V.L., Epshtein, S.A., Nesterova, V.G., Dobryakova, N.N., 2013. Possibility for estimating the oxidation state of coal from acoustic emission stimulated by thermal shocks. Gorn. Inform.-Analit. Bul., No. 8, 90–96.

Рогов В.В. Основы криогенеза. Новосибирск, Акад. изд-во "Гео", 2009, 203 с.

Rogov, V.V., 2009. Fundamentals of Cryogenesis. Academic Publishing House Geo, Novosibirsk, 203 pp. (in Russian)

Саранчук В.И. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля / В.И. Саранчук, А.Т. Айруни, К.Е. Ковалев. Киев, Наук. думка, 1988, 190 с.

Saranchuk, V.I., Airuni, A.T., Kovalev, K.E., 1988. Supramolecular Structure and Properties of Coal. Naukova Dumka, Kiev, 190 pp. (in Russian)

Столбова Н.Ф. Петрология углей / Н.Ф. Столбова, Е.Р. Исаева. Томск, Изд-во Том. политехн. ун-та, 2013, 77 с.

Stolbova, N.F., Isaeva, E.R., 2013. Petrlogy of Coal. Tomsk Polytechnical University, Tomsk, 77 pp. (in Russian)

Угольная база России. Т. 1–4. Угольные бассейны и месторождения России / Под ред. А.А. Тимофеева, В.Ф. Череповского. М., Геоинформмарк, 2000–2003, 2068 с.

Timofeev, A.A., Cherepovskiy, V.F. (Eds.), 2000–2003. Coal Resources of Russia. Books 1–4. Coal Basins and Deposits of Russia. Geoinformmark, Moscow, 2068 pp. (in Russian)

Федорова С.Е. Проблемы пожарной и экологической безопасности разработки угольных месторождений криолитозоны // Горн. информ.-аналит. бюл. (Науч.-техн. журн.), 2009, № 12, с. 329–333.

Fedorova S.E., 2009. Problems of fire and environment safety in coal mining in permafrost. Gorn. Inform.-Analit. Bul., No. 12, 329–333.

Шкуратник В.Л. Термостимулированная акустическая эмиссия в геоматериалах / В.Л. Шкуратник, Е.А. Новиков, А.С. Вознесенский, В.А. Винников. М., Горн. книга, 2015, 241 с.

Shkuratnik, V.L., Novikov, E.A., Voznesenskiy, A.S., Vinnikov, V.A., 2015. Thermally Stimulated Acoustic Emission in Rocks. Gornaya Kniga, Moscow, 241 pp. (in Russian)

Шкуратник В.Л., Новиков Е.А. Термостимулированная акустическая эмиссия горных пород как перспективный инструмент решения задач геоконтроля // Горн. журн., 2017, № 6, с. 21–27.

Shkuratnik, V.L., Novikov, E.A., 2017. Thermally stimulated acoustic emission of rocks as a promising tool of geocontrol. Mining J. No. 6, 21–27.

Эпштейн С.А. Физико-механические свойства витринитов углей разных генотипов // Горн. информ.-аналит. бюл. (Науч.-техн. журн.), 2009, № 8, с. 58–69.

Epshtein, S.A., 2009. Mechanic properties of vitrinite in coal of different grades. Gorn. Inform.-Analit. Bul., No. 8, 58–69.

ASTM D5263-15. Standard Test Method for Determining the Relative Degree of Oxidation in Bituminous Coal by Alkali Extraction // Gaseous Fuels; Coal and Coke, 2015, vol. 05.06, 3 p.

Jun Deng, Yang Xiao, Qingwei Li, Junhui Lu, Hu Wen. Experimental studies of spontaneous combustion and anaerobic cooling of coal // Fuel, 2015, vol. 157, p. 261–269.

Qian Zhu. Coal sampling and analysis standards (Analytical review) // IEACCC Ref: CCC/235, IEA Clean Coal Centre, April 2014, 123 p.

Raja Sen, Sunil K. Srivastava, Madan Mohan Singh. Aerial oxidation of coal-analytical methods, instrumental techniques and test methods: A survey // Indian J. Chem. Technol., 2009, vol. 16, p. 103–135.

Shi-Qi Liu, Shu-Xun Sang, Hui-Hu Liu, Qi-Peng Zhu. Growth characteristics and genetic types of pores and fractures in a high-rank coal reservoir of the southern Qinshui basin // Ore Geology Rev., 2015, vol. 64, p. 140–151.

Yanmei Yu, Weiguo Liang, Yaoqing Hu, Qiaorong Meng. Study of micro-pores development in lean coal with temperature // Intern. J. Rock Mechanics and Mining Sci., 2012, vol. 51, p. 91–96.

Поступила в редакцию
19 октября 2017 г.