

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
МАКЕЕВСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ
по безопасности работ в горной промышленности
МакНИИ**

На правах рукописи

МАЛОВА Галина Владимировна

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБА
ПРОГНОЗА ВЫБРОСОПАСНОСТИ
УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ В МЕСТЕ ВСКРЫТИЯ
НА ОСНОВЕ УЧЕТА ПАРАМЕТРОВ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА УГЛЕЙ**

05.26.01 — „Охрана труда и пожарная
безопасность“.

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

**Макеевка — Донбасс
1994**

Ав 30.518

Работа выполнена в Государственном Макеевском научно-исследовательском институте по безопасности работ в горной промышленности (МехНИИ).

Научный руководитель

канд. техн. наук, с.н.с. БРОДКОВ Г.Д.

Официальные оппоненты:

докт. техн. наук, проф. НИКОЛИН В.И.

канд. техн. наук КАЛЫЯНЦ А.С.

Ведущее предприятие - производственное объединение по добыче угля "Артемугель".

Защита диссертации состоится "30" июня 1994 г. в 13 час. на заседании специализированного совета К-135.08.01 в Государственном Макеевском научно-исследовательском институте по безопасности работ в горной промышленности (339008, Макеевка, Донецкой обл., ул.Лихачева, 60)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан "30" мая 1994 г.

Ученый секретарь специализированного совета

канд. техн. наук ПРИХОДЬКО В.И.

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00756518 (W)

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Явление внезапных выбросов угля и газа сопровождает горные работы, связанные со вскрытием угольных пластов полевыми выработками, с проведением подготовительных пластовых выработок и ведением очистных работ. Выбросоопасность угольных пластов существенно снижает экономические показатели шахт и опасна для жизни горняков. Проявляется она практически во всех угольных месторождениях мира и известна ученым и практикам более 150 лет. По оценкам специалистов с начала нынешнего столетия на шахтах мира произошло около 40 тысяч выбросов угля и газа, причем 50 % этого количества приходится на шахты Украины, России и Китая. Если рассматривать статистические данные о проявлении выбросоопасности на шахтах Украины и России, то можно увидеть, что более 90 % выбросов приходится на шахты Донбасса.

Явление внезапных выбросов остается объектом пристального внимания ученых угледобывающих стран, однако трактовка природы и механизма внезапных выбросов до настоящего времени остается на уровне гипотез. Прямым следствием неполноты знаний о природе выбросов является недостаточная эффективность как способов прогноза на всех этапах освоения угольных месторождений, так и противовыбросных мероприятий.

Общепринятым является тезис акад. А.А.Скочинского, согласно которому три фактора в совокупности определяют выбросоопасность угольных пластов – горное давление, заключенный в угле газ и физико-механические свойства, т.е. параметры, отражающие соотношения макромира. Однако с позиций указанной гипотезы не удается объяснить такие принципиально важные

для познания природы выбросов факты как зональность выбросоопасности, своеобразную связь мест выбросов с геологическими нарушениями и, наконец, связь выбросоопасности с метаморфизмом углей, последняя гипотезой вообще не учитывается.

Рассматривая преобразования органо-минеральной массы углей при метаморфизме как фундаментальную тенденцию упрощения химического состава и структуры углерод-водородных связей, обуславливающую изменение всех свойств углей, в том числе и выбросоопасности, мы пришли к выводу о том, что для построения непротиворечивой физической концепции явления выбросов угля и газа и разработки на ее основе эффективных способов прогноза выбросоопасности угольных пластов различной степени метаморфизма необходим комплексный учет параметров, отражающих соотношения макро- и микромира.

Целью работы является установление закономерностей изменения химического состава и структуры органической массы угля (ОМУ) в выбросоопасных зонах на пластах, представленных углями различной степени метаморфизма, для разработки параметров и методики способа прогноза выбросоопасности угольных пластов в месте их вскрытия.

Идея работы заключается в оценке выбросоопасности угольного пласта в месте вскрытия по концентрации парамагнитных центров (ПМЦ), характеризующих меру дефектности атомно-молекулярных связей ОМУ различной степени метаморфизма, регистрируемых методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Методы исследования. При выполнении диссертационной работы осуществлен комплекс шахтных и лабораторных экспериментов. В горных выработках шахт Донецкого бассейна отбирались

пробы угля. При этом учитывались: различие в категории выбро-соопасности, зональность выбросоопасности, выбросоопасность пачек, степень метаморфизма угля. Пробы угля отбирались на глубинах и при газоносности, достаточных для проявления выбросоопасности.

Лабораторные исследования велись методами ЭП- и ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного, элементного и технического анализов, а также методом термо- и механодеструкции.

Результаты измерений обрабатывались на персональных компьютерах методами математической статистики по стандартным программам и сопоставлялись с фактическим проявлением выбросоопасности при проведении выработок сотрясательным взрыванием.

Основные научные положения, выносимые на защиту и их новизна.

Впервые установлено, что:

- для ОМУ выбросоопасных зон характерно ослабление внутримолекулярных метиленовых $-CH_2-$ и кислородметиленовых $-CH_2-O-$ мостиковых связей, а также межмолекулярных связей по механизму электронодонорно-акцепторных (ЭДА) взаимодействий;

- деформация и разрыв указанных связей сопровождается повышением дефектности атомно-молекулярных связей и, в частности, образованием свободных радикалов, регистрируемых методом ЭПР в форме парамагнитных центров (ПМЦ);

- ОМУ в местах выбросов угля и газа характеризуется наибольшей дефектностью атомно-молекулярных связей и в силу этого высокой концентрацией ПМЦ и уширенной линией ЭПР, зависящих от степени метаморфизма угля;

- на основании названных положений предложен критерий для

прогноза выбросоопасных зон методом ЭПР спектроскопии с учетом выхода летучих веществ;

– для ОМУ выбросоопасных зон по сравнению с неопасными зонами характерна более высокая скорость газовыделения при термодеструкции, обусловленная пониженной прочностью и повышенной дефектностью атомно-молекулярных связей, позволяющая рассматривать величину скорости нарастания давления в колбе с углем при ее нагревании как показатель выбросоопасности.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается обоснованностью научных предпосылок и взаимосвязанностью результатов комплекса физико-химических методов исследования углей (ИК- и ЭПР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, элементный и технический анализ, метод термодеструкции), каждый из которых дает избирательную и эффективную оценку состояния фрагментов микроструктуры углей; сходимостью результатов лабораторных и шахтных экспериментов по прогнозу выбросоопасности зон и фактическому проявлению выбросоопасности.

Научное значение работы:

– обнаружено и впервые исследовано комплексом физико-химических методов состояние механохимической активации ОМУ в выбросоопасных зонах, выступающее как микроструктурный фактор выбросоопасности, предопределяющий существенное понижение порога энергетического воздействия механической сил на угольный пласт и возникновение внезапного выброса;

– установлена возможность повышения достоверности прогноза выбросоопасности за счет измерения параметров атомно-молекулярной структуры углей.

Практическое значение работы состоит в разработке нового критерия для выявления выбросоопасных зон на выбросоопасных шахтопластах методом ЭП спектроскопии с учетом степени метаморфизма углей и использования этого критерия для совершенствования способа прогноза выбросоопасности шахтопласта в месте вскрытия.

Реализация выводов и рекомендаций. Разработанный "Способ прогноза выбросоопасности шахтопластов по концентрации в угле парамагнитных центров (ПМЦ) с учетом степени метаморфизма в месте вскрытия" рекомендован Секцией Центральной комиссии по борьбе с внезапными выбросами угля, породы и газа по Донецкому бассейну (протокол от 16.12.92 г. № 85) для промышленных испытаний на шахтах Центрального района Донбасса.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались, обсуждались и были одобрены на ученом совете МакНИИ (г.Макеевка, 1987 г.), на Рабочем совещании по обсуждению и выработке единой методики выполнения измерений концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) в углях с помощью малогабаритных ЭП-спектрометров (г.Артемовск, 1988 г.), на научно-техническом совете Отдела внезапных выбросов угля, породы и газа МакНИИ (г.Макеевка, 1992 г.), на семинарах научно-технической программы "Уголь-выброс" Северо-Кавказского научного центра Высшей школы (г.Ростов-на-Дону, 1991-1993 г.), на Всесоюзной конференции "Современные проблемы геологии и геохимии твердых горючих ископаемых" (г.Львов, 1991 г.), на Секции Центральной комиссии по борьбе с внезапными выбросами угля, породы и газа (г.Донецк, 1992 г.).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит

из введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы из 127 наименований, 27 рисунков, 14 таблиц и 2 приложений.

Публикации. Результаты исследований автора изложены в 9 публикациях.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования и необходимость углубленного изучения взаимосвязи параметров микроструктуры углей с выбросоопасностью угольных пластов с целью повышения эффективности способов прогноза последней.

Первая глава является обзорной. В разделе I.1 сообщаются современные представления о природе и механизме внезапных выбросов, дается критика существующих гипотез, делается вывод о том, что практически все гипотезы являются феноменологическими, рассматривают явление на макроуровне и с позиций существующих гипотез невозможно объяснить принципиально важные факты, установленные на основании длительного опыта разработки угольных пластов во всех странах мира: зональность выбросоопасности; связь зон выбросов с геологической нарушенностью пластов; превышение, иногда на порядок, относительным газовыделением ($m^3 / т$ с.б.м.) при выбросах природной газоносности пласта; связь выбросоопасности с метаморфизмом углей. В разделе I.2 приводятся современные представления о молекулярной структуре природных углей и ее взаимосвязи с выбросоопасностью.

Делается вывод о том, что совершенствование технических решений, в части прогноза выбросоопасности и борьбы с выбросами, возможно на базе пересмотра представлений на природу и механизм явления выбросов, опирающихся как на известные законо-

мерности, отражающие зависимость выбросоопасности от макропараметров (горное давление, заключенный в угле газ, физико-механические свойства), так и зависимость от микропараметров, отражающих особенности структурно-химической организации углей.

Ставится задача обосновать и экспериментально проверить эффективность использования структурно-химических параметров ОМУ для прогноза выбросоопасности пластов с учетом степени метаморфизма углей и разработать рекомендации по совершенствованию существующего нормативного способа прогноза выбросоопасности в месте вскрытия.

Во второй главе решены вопросы методические. В разделе 2.1 выбраны объекты исследования – угольные выбросоопасные шахтопласты на участках выбросоопасных зон, т.е. участках, где фактически имели место внезапные выбросы; угольные выбросоопасные шахтопласты на участках, где выбросы не происходили – неопасные зоны; угольные шахтопласты на которых выбросы никогда не происходили – неопасные шахтопласты. ;

При выборе объектов исследования исходили из того, что должен быть представлен по возможности более полно ряд метаморфизма углей от газовых до антрацитов. Кроме того учитывалась зависимость критической глубины выбросоопасности и критической газоносности шахтопластов от степени метаморфизма – образцы углей для исследования отбирались на глубинах и при газоносности достаточных для проявления выбросоопасности. Пробы угля отбирались с учетом пачечного строения пласта. Пробы доставлялись в лабораторию в полиэтиленовых ампулах. В разделе 2.2 изложена методика исследования углей методом ИК-спект-

роскопии. Указывается, что при исследовании углей применен метод базовой линии. ИК-спектры снимались на спектрофотометре "Specord" по методу таблетирования с KBr при концентрации образца в таблетке 5%. В разделе 2.3 изложена методика исследования углей методом ЭПР. Показано, что сигнал ЭПР в углях является суперпозицией двух сигналов - узкого ($\Delta H = 1-3$ Гс) и широкого ($\Delta H = 5-8$ Гс), которые по разному насыщаются СВЧ мощностью. Эффекты насыщения искажают сигналы ЭПР углей и эти искажения тем значительнее, чем больше спектр ЭПР углей определяется широкой составляющей. Так как выбросоопасные пласты, являющиеся объектом нашего исследования, в значительной степени представлены углями марок Г, Ж, К, ОС при измерении концентрации ПМЦ и ширины линии нами был принят уровень СВЧ мощности в резонаторе равный 5-7 мВт, практически не вызывающий искажений чувствительной к насыщению широкой компоненты сигнала, преобладающей в углях указанных марок. Спектры ЭПР получали на малогабаритном ЭПР-спектрометре "Минск-12м" 3 см диапазона и на 8 мм радиоспектрометре РЭ-130В. Относительная погрешность в определении концентрации ПМЦ составила 3,0%. В качестве эталона использовали стандартный угольный образец для количественных измерений в ЭПР-спектроскопии, изготовленный и тарированный во ВНИИФТРИ.

В разделе 2.4 изложена методика исследования углей методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Исследования проведены на дифрактометре общего назначения "Дрон-1" с трубкой БСВ-9 на отфильтрованном медном излучении. Приведены условия дифрактометрической записи образцов угля: режимы щели на гониометре 1,0; 0,5; 0,5; скорость счетчика 4 о/мин, скорость

ленты самописца 600 мм/час, постоянная интегрирования на интенсиометре 8 с. Анализировались параметры: межплоскостное расстояние (d_{002}), средний размер углеродных слоев (L_d), толщина ароматического пакета (L_c), степень структурной упорядоченности ($\frac{h_{002}}{l_{002}}$).

В третьей главе изложены результаты комплексных физико-химических исследований углей различной степени выбросоопасности и различной степени метаморфизма. В разделе 3.1 приводятся результаты исследования углей методом ИК-спектроскопии. Проанализированы литературные данные по отнесению характерных полос ИК-поглощения природных углей. На этом основании детально рассмотрен характер изменений ИК-поглощения углей по мере приближения к выбросоопасным участкам пласта, при пересечении мест выбросов и удалении от них, т.е. изучались преобразования микроструктуры ОМУ в выбросоопасных зонах. В качестве примера приведены результаты анализа углей опасной зоны, в которой произошли три выброса угля и газа (табл. I).

Установлено, что в выбросоопасных зонах пластов наиболее существенные изменения претерпевают полосы поглощения в областях 2920, 2860, 1440, 1410, 1380, 1260, 1180 см^{-1} , соответствующие валентным и деформационным колебаниям мостиковых метиленовых $-\text{CH}_2-$, кислородметиленовых CH_2-O и полисопряженных $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$ связей. По мере приближения к полостям выбросов интенсивность этих полос уменьшается, что указывает на ослабление мостиковых внутримолекулярных связей. Аналогично ведет себя полоса 2960 см^{-1} , соответствующая асимметричным валентным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ метильных групп $-\text{CH}_3$, что указывает на деструкцию этих связей и отрыв группы от углеводородного ске-

Оптическая плотность основных полос поглощения в ИК-спектрах углей выбросоопасных зон
пл. I₂ ш. "Центральная" АО "Туколутокъ"

Таблица I

Расстояние вдоль отрака, м	Технический анализ			Условное поглощение для полос, см ⁻¹													D ₃₀₅₀	D ₂₉₂₀
	V ^{до3} , %	A ^с , %	W ^с , %	3430	3050	2960	2920	2860	1500	1440	1380	1410	1180	1260	908	810		
0	19,1	2,3	2,0	836	-	248	307	175	758	252	83	66	518	490	210	311	-	-
1	24,6	14,6	1,8	881	149	300	369	214	776	333	128	-	456	474	168	178	4,08	4,08
2	23,7	13,0	1,6	813	109	217	274	154	735	479	60	49	466	410	375	481	3,98	3,98
3	22,6	20,2	1,6	843	140	239	-	192	727	289	72	53	473	434	357	304	4,54	4,54
4 ^н	24,6	25,4	1,8	848	128	241	295	196	-	264	100	63	314	424	342	203	4,34	4,34
5	21,8	16,6	1,3	787	128	210	340	204	745	300	61	89	470	506	100	318	3,75	3,75
6	23,6	23,1	1,9	843	127	265	322	192	738	311	76	51	364	400	375	306	3,94	3,94
7	21,8	9,0	1,3	805	168	312	388	244	783	358	91	108	332	557	149	148	4,33	4,33
8	22,6	13,2	1,5	822	128	281	333	212	792	333	83	56	397	480	65	178	3,84	3,84
9	24,5	26,2	2,0	720	167	333	416	243	732	386	131	83	500	407	370	325	4,01	4,01
10	22,5	20,4	1,5	833	133	300	358	214	746	354	86	60	416	427	318	230	3,72	3,72
11	24,5	25,6	1,6	805	157	300	370	232	745	368	-	-	-	434	270	234	-	-
12	24,0	25,4	1,3	786	129	240	343	200	706	336	75	107	210	398	324	227	3,76	3,76
13	24,0	27,1	1,7	833	118	257	300	175	738	288	49	52	420	410	378	273	3,93	3,93
14	22,1	17,4	1,4	807	172	341	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,26	4,26
15 ^н	20,3	9,2	1,6	805	192	182	247	137	754	279	70	56	100	441	190	210	7,77	7,77
16	21,0	14,7	1,1	806	147	310	358	232	797	306	111	101	205	514	292	220	4,11	4,11
17	21,9	17,3	1,4	803	137	317	397	227	787	321	85	78	223	468	341	234	3,45	3,45
18	22,3	5,9	3,0	789	137	286	357	231	875	320	129	68	500	579	167	165	3,73	3,73
19	20,9	7,4	2,1	822	163	334	400	250	800	333	118	85	242	487	136	235	4,07	4,07
20	19,5	6,3	1,5	714	139	272	324	196	693	268	79	-	157	428	136	135	4,29	4,29
21	20,2	14,2	1,3	818	160	-	-	-	789	277	-	-	-	-	-	-	-	-
22 ^н	23,2	23,9	1,5	795	119	261	309	177	680	-	74	82	230	333	346	237	3,85	3,85

Примечание

* - места эмалей

лета. Характер указанных изменений показан на примере полосы 2920 см^{-1} (рис. I).

С приближением к полостям выбросов увеличивается отношение поглощения полосы 3050 см^{-1} (D_{3050}), которая обусловлена валентными колебаниями ненасыщенных C-H связей, и, в частности, ароматических, к поглощению полосы 2920 см^{-1} (D_{2920}). Повышение в структуре доли ароматического углерода, как это отмечается в ряде углехимических работ, существенно изменяет прочность мостиковых связей - она понижается при замене алифатического углерода в концевых группах на ароматический. Наши эксперименты по измерению скорости термической деструкции (V_t) хорошо согласуются со спектральными данными, подтверждая сказанное. В разделе 3.3 исследована взаимосвязь скорости термодеструкции с отношением D_{3050}/D_{2920} . Установлена надежная взаимосвязь между указанными параметрами и показано, что эта связь описывается уравнением регрессии

$$V_t = 1,22 e^{0,16 \frac{D_{3050}}{D_{2920}}} \quad (I)$$

Значение скорости термодеструкции существенно увеличивается при приближении к опасной зоне и на этом основании может быть использовано в качестве показателя выбросоопасности.

Одной из наиболее интенсивных полос в спектрах исследованных углей является полоса с максимумом при 1600 см^{-1} , которая имеет сложную интерпретацию, но ее интенсивность связывается, в частности, с различными формами кислорода в углях: в хингидронных структурах с водородными связями и в карбонильных группах, обуславливающих ЭДА взаимодействия. Эксперименты показали, что интенсивность полосы 1600 см^{-1} существен-

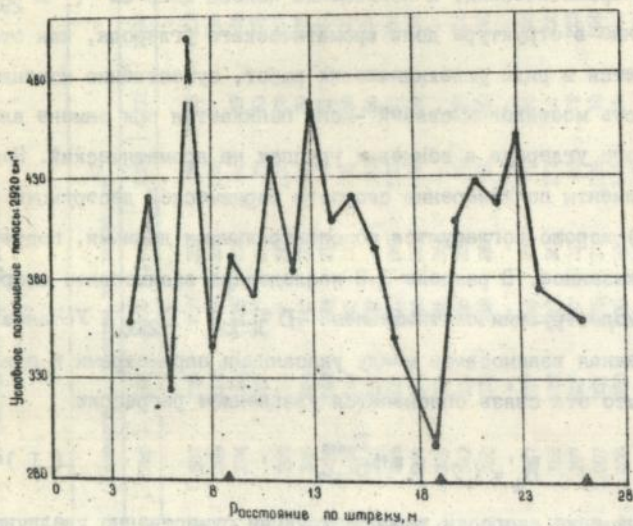


Рис. I. Изменение величины условного поглощения полосы 2920 см^{-1} ИК-поглощения в углях при пересечении выработкой мест выбросов (\triangle).

но изменяется в пределах выбросоопасной зоны - она увеличивается на участках пласта между полостями выбросов и уменьшается вблизи полостей, что указывает на ослабление связи по механизму ЭДА-взаимодействий. Макроскопически это проявляется также в увеличении скорости термодеструкции (V_t), о чем свидетельствует наличие надежной обратной связи последней с интенсивностью полосы 1600 см^{-1} по уравнению регрессии

$$V_t = 1,21 \cdot 10^8 \cdot D_{1600}^{-2,73} \quad (2)$$

На ускоренный темп потери кислорода углями выбросоопасных зон указывают результаты элементного анализа углей, приведенные в разделе 3.2.

Для углей выбросоопасных зон зависимость между атомными отношениями кислорода к углероду $\left(\frac{O}{C}\right)_{ат}$ и водорода к углероду $\left(\frac{H}{C}\right)_{ат}$, описывается уравнением

$$\left(\frac{O}{C}\right)_{ат} = 0,55 \left(\frac{H}{C}\right)_{ат}^2 - 0,50 \left(\frac{H}{C}\right)_{ат} + 0,11 \quad (3)$$

Для невыбросоопасных пластов эта связь имеет вид

$$\left(\frac{O}{C}\right)_{ат} = 0,29 \left(\frac{H}{C}\right)_{ат}^2 - 0,24 \left(\frac{H}{C}\right)_{ат} + 0,06 \quad (4)$$

Характер этих зависимостей представлен на рис.2.

В разделе 3.3 показано, что процессы деструкции мостиковых связей в углях выбросоопасных зон протекает по свободно-радикальному механизму с образованием неспаренных электронов. На это указывает наличие тесной корреляционной связи между интенсивностью полос ИК-поглощения $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$ групп и концентрацией парамагнитных центров. Например, зависимость интенсивности полосы 1440 см^{-1} (D_{1440}), характерной для деформа-

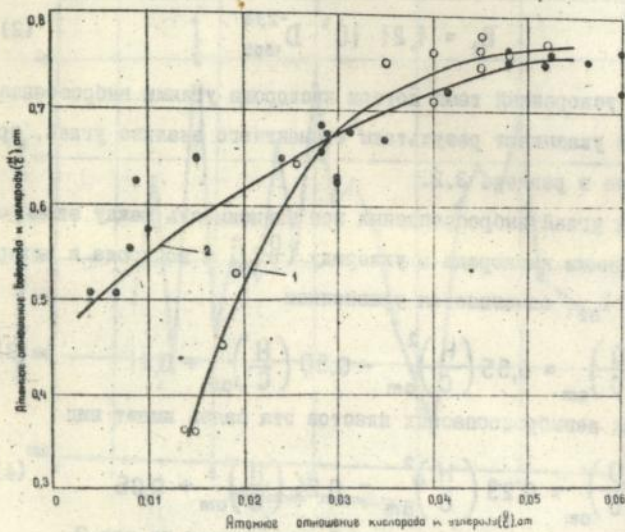


Рис.2. Зависимость между атомными отношениями кислорода к углероду ($\frac{O}{C}$) ат и водорода к углероду ($\frac{H}{C}$) ат в углях неопасных пластов (кривая I) и выбросоопасных зон (кривая 2).

ционных колебаний С-Н связей метиленовых групп, с концентрацией ПМД (N) имеет вид

$$N = 266,36 - 1,27 D_{1440} + 0,0018 D_{1440}^2 \quad (5)$$

Связь имеет обратный характер, т.е. уменьшение интенсивности полосы 1440 см^{-1} , происходящее вследствие разрыва кислородметиленовых и метиленовых мостиков, сопровождается генерацией свободных радикалов.

На деструктивный характер процессов в углях опасных зон указывает также обратный характер связи между шириной линии ЭПР (ΔH , Гс) и интенсивностью ИК-поглощения в области валентных колебаний CH_2 - групп, например, полосы 2860 см^{-1} (D_{2860}).

$$\Delta H = 5 - 0,002 D_{2860}, \quad \text{Гс} \quad (6)$$

Физический смысл установленной зависимости, объяснен как результат уменьшения размеров ^{областей} полисопряжения при деструкции ненасыщенных связей в структуре и уменьшения доли вклада в общий сигнал ЭПР углей узкой компоненты ($\Delta H = 1-3 \text{ Гс}$), что подтверждается увеличением эффективного значения g -фактора.

Этот вывод подтверждается также результатами исследования углей методом РСА, приведенными в разделе 3.4, указывающими на наличие преобразований в системе ароматической конденсированной фазы как разновидности системы полисопряженных связей (ПСС) в углях по мере приближения к местам выбросов, при которых: увеличивается межплоскостное расстояние d_{ω_2} , толщина углеродного пакета L_c , уменьшается размер слоя L_a , степень структурной упорядоченности $-h_{002}/h_{002}$.

С другой стороны увеличение ширины линии является следствием большей неопределенности в энергетическом состоянии ПМЦ, обусловленном увеличением неоднородности магнитного окружения локализованных неспаренных электронов при деструкции связей.

В четвертой главе исследуются парамагнитные свойства углей различной степени выбросоопасности на участке шкалы метаморфизма, характеризуемом $V^{daf} = 40,0-4,5\%$. Известно, что сигнал ЭПР в углях является суперпозицией сигналов двух типов: широкого ($\Delta H = 5-8$ Гс), связанного с локализованными ПМЦ в алифатической части структуры угля, и узкого ($\Delta H = 1-3$ Гс), связанного с системой ПСС. В работе показано, что в опасных зонах доля широкого сигнала существенно увеличивается, что отражается в экстремальном изменении отношения амплитуд широкого ($J_{ш}$) и узкого ($J_{уз}$) сигналов в ряду метаморфизма с максимумом вблизи $V^{daf} = 18-20\%$, и выбросоопасность как свойство в наибольшей степени коррелирует с концентрацией ПМЦ широкой составляющей сигнала ЭПР. Характер изменения концентрации ПМЦ с широкой линией в ряду метаморфизма показан на рис.3. Благодаря большому количеству экспериментальных точек на графике очень четко проявляется своеобразная зона - область в которую экспериментальные точки не попадают. В область графика, находящуюся ниже указанной зоны, попадают точки, характеризующие невыбросоопасные пласты. Статистическая обработка экспериментальных данных показывает, что зависимость концентрации ПМЦ от выхода летучих веществ для неопасных шахтопластов аппроксимируется сложной кривой с двумя максимумами и соответствует зависимости статистической вероятности выбросоопасности от степени метаморфизма угля. Исследования показали, что характер зависимости является результирующей сложения

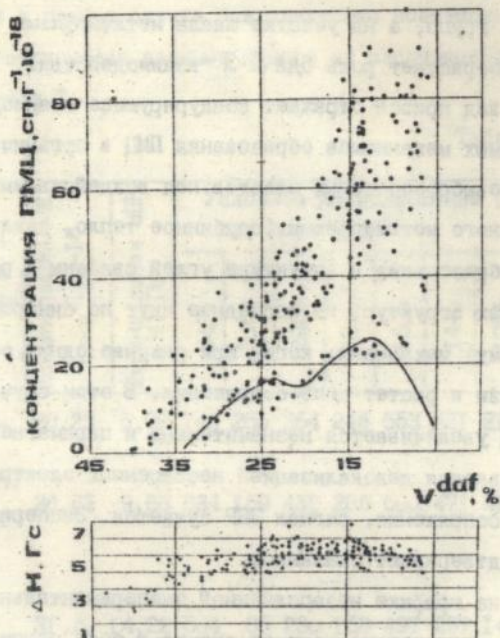


Рис. 3. Изменение парамагнитных параметров алифатических структур углей по ряду метаморфизма.

двух составляющих, отражающих (по проф. Н.Д.Русьяновой) смену типа внутри- и межмолекулярного взаимодействия: в области меньшей степени метаморфизма ($V^{daf} = 36-20\%$) указанные взаимодействия осуществляются преимущественно с участием кислородсодержащих групп, а на участке шкалы метаморфизма ($V^{daf} = 20,0-4,5\%$) возрастает роль ЭДА $\text{H}-\text{H}$ взаимодействий.

Сложный вид кривой отражает конкурирующее взаимодействие двух независимых механизмов образования ПМЦ в органической массе углей невыбросоопасных пластов под воздействием факторов регионального метаморфизма (глубинное тепло, давление). При этом преобразования в структуре углей связаны с разрушением мостиковых структур, но последние идут по синхронному (согласованному) механизму, когда при разрыве одних образуются другие связи и растет цепь сопряжения. В этом случае концентрация ПМЦ увеличивается незначительно и парамагнетизм углей обуславливается делокализацией неспаренных электронов по цепи системы сопряжения, сигнал ЭПР сужается. Экспериментальные данные подтверждают сказанное.

Наличие на графике незаполненной экспериментальными точками области указывает на наличие скачка в ходе метаморфических преобразований органической массы углей при формировании свойства выбросоопасности. Выше указанной на графике области располагаются значения концентрации ПМЦ в углях выбросоопасных пластов и выбросоопасных зон, причем для последних характерны наибольшие значения концентрации. Многолетней практикой разработки выбросоопасных пластов доказано, что выбросоопасные зоны совмещаются в пространстве с геологическими нарушениями, чаще пликативами, в которых механическая энергия тектоничес-

ких сил передавалась угольным пластам в режиме сдвига под давлением, который в наибольшей степени стимулирует протекание в углях механохимических реакций деструкции атомно-молекулярных связей. Результаты лабораторных экспериментов по обработке углей в режиме сдвига под давлением подтверждают сказанное, что иллюстрируется данными одного из экспериментов, приведенными в табл.2.

Таблица 2

Вид механической обработки	Концентрация ЛМЦ сп.г. I ₀ -I ₆	Ширина линии ЭПР ΔH, Гс	Условное ИК-поглощение (D) для полос, см ⁻¹										D ₃₀₅₀	D ₂₉₂₀
			3430	3050	2920	2860	1600	1440	1375	1035	760			
До обработки	28,23	6,99	740	280	364	245	653	421	212	677	233	0,769		
После обработки под давлением сдвигом на 60°	28,85	9,68	634	159	432	286	600	471	215	639	150	0,368		
на 360°	31,20	14,22	504	85	230	158	497	297	144	476	38	0,369		

В таблице 3 приведены результаты шахтных экспериментов по воздействию механических напряжений на уголь в режиме сдвига под давлением с учетом естественной газонасыщенности угольного пласта углеводородными газами. В данном случае рост компоненты давления соответствует увеличению глубины шпура, считая от груди забоя. Сдвиговая компонента оставалась постоянной и обуславливалась крутящим моментом и усилием подачи бур-

вого станка. Данные таблицы 3 показывают, что в первую очередь разрываются наименее прочные кислород-метиленовые связи, о чем свидетельствует закономерное и существенное уменьшение интенсивности полос 1075 и 1035 см^{-1} по мере углубления шпура и роста напряжений. В местах разрыва связей образуются концевые свободные радикалы и концентрация ПМЦ широкого сигнала увеличивается в 2 раза, линия ЭПР уширяется. Деструкции подвергается и система полисопряженных связей, что спектроскопически подтверждается уменьшением концентрации ПМЦ узкого сигнала ЭПР. Обращает на себя внимание разная направленность процессов в условиях лабораторного и шахтного экспериментов с углями одного и того же пласта: в условиях лаборатории, когда уголь насыщен атмосферным воздухом, при механическом воздействии на угли метильные и метиленовые группы разрушались, а в условиях, когда уголь в массиве насыщен углеводородными газами, преимущественно метаном, наблюдалась генерация этих групп.

Важный вывод, вытекающий из результатов проведенных лабораторных и шахтных экспериментов на углях различной степени метаморфизма состоит в том, что в углях выбросоопасных пластов, а в углях выбросоопасных зон особенно, под влиянием механических напряжений и деформаций сдвига под давлением тектонической природы нарушается процесс развития и совершенствования системы полисопряженных связей в упорядоченной и малодефектной структуре угольного вещества. Спектроскопически это проявляется в уширении сигнала ЭПР, особенно резко на участке шкалы метаморфизма, соответствующем $V^{daf} = 20,0-12,0\%$

Методом ЭПР в работе исследована система полисопряженных

Таблица 3

Спектральные характеристики образцов углей пл. L_3 ш. "Центральная"
АО "Туковуголь", отобранных поинтервально при бурении шпура глубиной 7,0 м

Глубина шпура, м	Парамагнитные характеристики						Молекулярное ИК-поглощение (D) для полос, см^{-1}															
	Широкий сигнал		Узкий сигнал		Общая концентрация ПМЛ	Отношение амплитуд $\frac{7_{\text{PM}}}{7_{\text{суп}}}$	D_{3050}															
	N_1 , сп. $\text{Г}^{-1} \cdot 10^{18}$	ΔH_1 , Гс	N_2 , сп. $\text{Г}^{-1} \cdot 10^{18}$	ΔH_2 , Гс			D_{2920}	3430	3050	2920	2860	1600	1440	1375	1260	1075	1035	880				
0	-	-	-	-	-	-	0,721	558	233	236	221	598	508	435	359	288	438	156				
1	25,51	5,35	8,32	1,36	33,83	3,77	0,616	669	230	363	256	667	556	481	507	327	376	209				
2	32,09	5,88	7,74	1,23	39,87	4,35	0,621	629	295	475	335	710	620	538	444	349	389	183				
3	40,89	6,30	4,07	1,30	44,96	2,15	0,574	810	269	468	282	769	769	534	445	189	285	242				
4	43,29	6,38	4,47	1,43	48,03	2,07	0,652	683	270	414	290	738	623	535	466	178	232	260				
5	39,87	6,33	5,28	1,33	45,15	2,63	0,610	717	268	439	277	730	608	530	435	198	300	219				
6	46,27	6,63	3,04	1,30	49,29	1,59	0,581	640	245	421	276	692	566	508	408	190	282	239				
7	48,86	6,80	3,21	1,48	52,07	1,29	0,511	781	275	538	313	752	644	551	442	171	241	252				

связей в углях. Показано, что в углях имеется два типа узкого сигнала ЭПР: первый с шириной линии 1,2-1,8 Гс связан с пространственной системой полисопряжения, а второй с шириной линии 2,2-2,8 Гс связан с линейными системами полисопряжения, последние преобладают и концентрация ПМЦ связанная с ними в 5 раз и более превосходит концентрацию ПМЦ, обусловленную пространственной системой полисопряжения. Развитие системы полисопряжения является конечным этапом метаморфических преобразований углей и сопровождается потерей углями свойства выбороопасности. Полной потерей углями свойства выбороопасности соответствует уменьшение ширины линии ЭПР до 2,8 Гс, когда парамагнетизм угля обусловлен только развитой системой полисопряжения, а широкий сигнал ЭПР углей становится очень чувствительным к сорбции кислорода и на воздухе сильно подавляется.

Анализ изменения концентрации ПМЦ в углях по ряду метаморфизма, определенной на образцах без предварительного вакуумирования (на воздухе) показывает, что наибольших значений концентрация ПМЦ достигает в образцах угля, отобранных непосредственно на кромках полостей выбросов и в крупных фракциях (более 5 мм) из отколов выброшенной массы угля. В углях невыбороопасных пластов концентрация ПМЦ имеет минимальные значения во всем ряду метаморфизма.

Функция распределения концентрации ПМЦ (N) в углях невыбороопасных пластов и в углях выбороопасных зон аппроксимируется полиномом второй степени вида

$$N = 10^y, \text{ сп.г.}^{-1} 10^{-18} \quad (7)$$

где y - показатель степени, рассчитываемый как функция от

выхода летучих веществ (V^{daf} , %), определяемого для конкретной пробы угля.

Для углей небросоопасных пластов показатель степени вычисляется по формулам

$$y^m = 2,33 - 0,05 V^{daf} + 0,0004 (V^{daf})^2, \text{ (при } V^{daf} = 20-40\%)$$

$$y^m = 1,26 + 0,10 V^{daf} - 0,0045 (V^{daf})^2, \text{ (при } V^{daf} = 4,5-20\%) \quad (8)$$

Для углей выбросоопасных зон y^o вычисляется по формулам

$$y^o = 3,74 - 0,13 V^{daf} + 0,0018 (V^{daf})^2, \text{ (при } V^{daf} = 20-40\%) \quad (9)$$

$$y^o = 1,82 + 0,02 V^{daf} - 0,001 (V^{daf})^2, \text{ (при } V^{daf} = 4,5-20\%)$$

ОСНОВНЫЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Обнаружено и впервые исследовано комплексом физико-химических методов в углях ряда метаморфизма состояние механохимической активации, предопределяющее существенное понижение порога энергетического воздействия механических сил (например, сил горного давления), выступающих в роли внешнего провоцирующего фактора, для стимулирования процессов деструкции внутри- и межмолекулярных связей органической массы углей, вносящих свой вклад в развитие внезапного выброса угля и газа.

2. Состояние механохимической активации в углях выбросоопасных зон создается в результате воздействия на органоминеральную массу углей, сформировавшихся в условиях регионального метаморфизма, механических силовых полей тектонической природы и заключается:

- в ослаблении внутримолекулярных связей вследствие разрыва мостиковых метиленовых $-CH_2-$, кислородметиленовых $-CH_2-O-$

и полисопряженных $-C-C-C-$ связей, что спектроскопически проявляется в уменьшении интенсивности полос 2960, 2920, 2860, 1440, 1380, 1260, 1180 cm^{-1} ИК-поглощения;

- в повышении реакционной способности мостиковых связей влиянием концевых ароматических фрагментов, которыми обогащается ОМУ в механохимических реакциях при формировании выбросоопасных зон, что спектроскопически проявляется в увеличении отношения интенсивности полос 3050 и 2920 cm^{-1} ИК-поглощения;

- в ослаблении межмолекулярных связей по механизму ЭДА-взаимодействий, при этом: в диапазоне выхода летучих веществ 20,0-40,0 % ослабление связей происходит преимущественно вследствие ускоренного разрушения кислородсодержащих групп, а в диапазоне 20,0-5,0 % - в связи с разрушением системы полисопряженных связей и $\pi-\pi$ взаимодействий;

- в резком повышении концентрации свободных радикалов в ОМУ, способных стимулировать развитие цепной реакции механохимической деструкции, что спектроскопически проявляется в увеличении эффективного значения g - фактора;

- в углях выбросоопасных пластов, а в углях выбросоопасных зон особенно, под влиянием механических напряжений и деформаций сдвига под давлением тектонической природы нарушается процесс развития и совершенствования системы полисопряженных связей в упорядоченной и малодефектной структуре угольного вещества, что спектроскопически проявляется в уширении сигнала ЭПР и увеличении концентрации ПМЦ, особенно резком на участке шкалы метаморфизма, соответствующем $V^{daj} = 20,0-12,0$ %.

3. Впервые установлено, что состояние механохимической

активации выступает в роли фактора выбросоопасности, обуславливающего процессы, протекающие в угольных пластах при внезапных выбросах угля и газа на уровне межатомных связей, с учетом которых открывается возможность завершить построение непротиворечивой физической модели явления.

4. Установлено, что искажающее влияние эффектов насыщения зависит не только от уровня микроволновой мощности, но и от доли вклада узкой и широкой составляющих в сигнал ЭПР на воздухе, от положения ОМУ на шкале метаморфизма в общем случае. Уровень микроволновой мощности, который не оказывает существенного влияния на параметры спектра ЭПР углей, составляет 5-7 мВт.

5. Установлено, что ОМУ в выбросоопасных зонах пластов характеризуется наибольшей дефектностью атомно-молекулярной структуры и в силу этого высокой концентрацией ПМЦ. На этом основании предложен вид критерия для выявления выбросоопасных зон на шахтопластах с учетом степени метаморфизма углей на базе ЭПР спектроскопии.

6. Предложены и защищены авторскими свидетельствами принципиально новые методы прогнозирования выбросоопасности угольных пластов в месте их вскрытия на базе ЭПР спектроскопии.

7. Разработанный способ прогноза выбросоопасности шахтопластов по концентрации в угле парамагнитных центров с учетом степени метаморфизма в месте вскрытия находится в стадии опытно-промышленной проверки.

Содержание работы отражено в следующих публикациях.

1. Фролков Г.Д., Свеколкин Н.В., Беликова Н.В., Малова Г.В., Дони В.А. Взаимосвязь иодного показателя и структурно-химических особенностей органической массы углей выбросоопасных зон. // Химия твердого топлива. 1991. № 1. С. 81-85.
2. Фролков Г.Д., Дони В.А., Аксенов С.А., Малова Г.В., Дьяконов В.Я. К методике экспертной оценки выбросоопасности пласта // Безопасность труда в промышленности. 1991. № 9. С. 60-61.
3. Малова Г.В., Пенина Н.М., Фролков Г.Д. Квалификация внезапного выброса угля и газа методом ЭПР // Всесоюзная конференция "Современные проблемы геологии и геохимии твердых горючих ископаемых" (тезисы докладов). Львов. 1991. Т. 3. С. 34.
4. Малова Г.В., Фролков Г.Д. ИК-спектроскопия углей выбросоопасных зон // Всесоюзная конференция "Современные проблемы геологии и геохимии твердых горючих ископаемых" (тезисы докладов). Львов. 1991. Т. 3. С. 80.
5. Зайцев П.П., Малова Г.В., Панченко Б.М., Прокопало О.И., Сахненко В.П., Фролков Г.Д. Электрические свойства выбросоопасных каменных углей и прогнозирование выброса угля и газа // Химия твердого топлива. 1992. № 5. С. 88-92.
6. Фролков Г.Д., Малова Г.В., Фролков А.Г. О влиянии напряженно-деформированного состояния угольного пласта на структуру органической массы и газовыделения при внезапных выбросах угля и газа. Препринт. Ростов-на-Дону: Изд. СКНЦ ВШ. 1992. 15 с.
7. Фролков Г.Д., Липчанский А.Ф., Малова Г.В. Оценка напря-

женного состояния краевой части угольного пласта методом ЭПР // Уголь. 1992. С. 49-53.

8. Фролков Г.Д., Малова Г.В., Шерстюкова Н.Д. Взаимосвязь газовыделения со структурно-химическими преобразованиями углей при разрушении пластов в процессе горных работ // Химия твердого топлива. 1993. № 4. С. II-IV.
9. Положительное решение патентной экспертизы по заявке № 4945628/25/049355 от 13.06.91. Способ прогнозирования выбросоопасности углей / Любченко Л.С., Малова Г.В., Стригуцкий В.П., Стельмах В.Ф., Фролков Г.Д.

Ротапринт МакНИИ. Тираж 100 экз. Заказ № 113.

II.05.1994г.

г. Макеевка Донецкой обл., Лихачева, 60

157668

157669

Ag 30.518
AB 30.518