

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ УПЛОТНЕНИЯ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

**к.т.н. Василенко Т.А., д.т.н. Поляков П.И., асп. Слюсарев В.В.,
инж. Крысов В.И. (ОФТПП ДонФТИ НАНУ им А.А. Галкина,
г. Донецк), Бутузова А.Ф., Исаева А.Н. (ИНФОРУ НАНУ им. Н.А.
Литвиненко, г. Донецк)**

Введение

Несмотря на огромное количество работ, посвященных изучению структуры ископаемых углей, не существует единой теории. По наиболее общим представлениям, основанным на рентгеноструктурном анализе и электронной микроскопии, угли различной стадии метаморфизма рассматриваются как системы, построенные из маленьких графитоподобных фрагментов (кристаллитов), беспорядочно ориентированных в объеме, и неароматической части [1,2,3].

Пористая структура ископаемого угля непосредственно связана с его кристаллической структурой. На сегодняшний день можно считать доказанным наличие в структуре ископаемого угля пор размерного уровня 10^{-3} - 10^{-9} м. Методики определения пористости основанные на экспериментах измельчения и пикнометрии, дают заниженные результаты, не учитывая закрытой пористости. Проблема закрытой пористости изучена с позиций адсорбции газов [4] и методик малоуглового рентгеновского [5] и нейтронного [6] рассеяния.

Исследование воздействия высокого давления на структуру и поведение углей представляет не только практический, но и академический интерес, поскольку способствует накоплению информации, необходимой для наиболее полного понимания происходящих здесь процессов. Результаты экспериментов [7] показывают, что тектонические напряжения в ряду полуантрацита и выше достигают величин, достаточных для молекулярного упорядочения, что ведет к повышению степени графитизации углей в процессе метаморфизма, и анизотропия угля может быть следствием тектонических напряжений.

Из работ [8, 9] известно об уменьшении пористости в горных породах в условиях высоких давлений и температур. Внезапное уменьшение пористости под давлением может служить причиной землетрясений [10].

Аналогичные эффекты выявлены при изучении керамических материалов [11]. При прессовании исходных порошков, проводимого с целью устранения исходных неоднородностей структуры, на зависимости относительной плотности от логарифма давле-

нии также обнаружены подобные изломы. По мнению авторов, уплотнение материала в пределах каждой стадии происходит путем уплотнения структурных элементов и уменьшения объема пор между ними вследствие их деформации. Появление новой стадии соответствует началу разрушения более мелких и прочных структурных элементов порошка. Характер уплотнения подтверждался данными о распределении пор по размерам, удельной поверхности, пористости, микроструктуре.

Подобные немонотонные зависимости изменения структурных характеристик после воздействия давления были изучены на порошкообразных образцах ископаемого угля в работе [12], однако условия проведения эксперимента не позволяли дать количественные оценки свободного объема углей.

Поскольку исследования прессования углей проводились при небольших давлениях и температурах, представляет интерес исследовать поведение углей при более высоких давлениях, когда будут деформироваться более мелкие структурные элементы, а так же влияние на их деформацию температуры. Кроме этого, для обоснования механизмов деформирования и разрушения, необходимо проведение структурных исследований с использованием других методик, использование которых очень ограничено. Предлагаемая работа посвящена исследованию процессов деформирования углей в расширенном диапазоне высоких давлений и температур, вплоть до 1,5 ГПа (15 кбар), 260° С. Для оценки структурных преобразований состояния углей, деформированных высоким давлением, проводились рентгенографические и дериватографические исследования.

Методика проведения эксперимента.

Образцы. В настоящей работе исследовались угли марки КЖ (от Засядько, пласт 4). В ряду метаморфизма эти угли отличаются экстремальными значениями большинства физических и механических характеристик вследствие минимума межмолекулярных взаимодействий. Образцы готовились в виде цилиндров высотой 35 мм и диаметром 7 мм.

Аппаратура для создания высокого давления.

Для исследования процесса сжатия хрупко-пористых тел под высоким неравнокомпонентным давлением использовалась модифицированная камера высокого давления, подробно описанная в работах [5, 12]. Для изучения процессов разрушения высоким давлением при одновременном воздействии температуры конструкция камеры была модернизирована. На корпус камеры наматывалась нихромовая нагревательная спираль. Вся конструкция теплоизолировалась при помощи стеклоткани и текстолита. Температура определялась по показаниям термомпары, заведенной на запирающую пробку (рис. 1). Регулировка температуры производилась при помощи трансформатора.

Определение сжимаемости

Образец ископаемого угля, предварительно взвешенный на аналитических весах, загружался в камеру высокого давления (4) и уплотнялся противозкструзионными кольцами (5). Камера разогревалась до заданной температуры спиралью (10). Давление в камере создавалось путем передачи усилия гидравлического пресса через шток (3). Давление в камере определялось как усилие гидравлического пресса, определяемое по манометру, отнесенное к площади сечения канала камеры. Смещение поршня контролировалось при помощи индикаторов часового типа ИЧ 10 (8), с точностью до 0,01 мм. Температура контролировалась по показаниям хромель-алюмелевой термопары (11).

Определение сжимаемости так же велось по обратной, проверочной методике. Образец помещался в камеру, и прикладывалось давление. Фиксировалось давление и смещение поршня. Затем камера разогревалась, фиксировалось изменение положения поршня как функция температуры.

Относительное изменение объема определялось как:

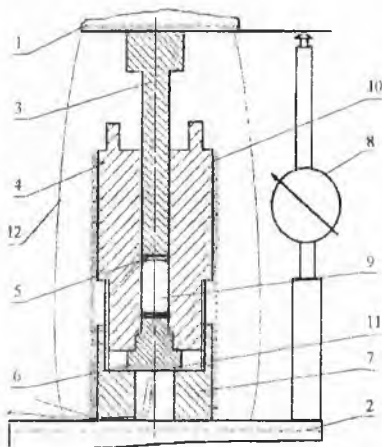


Рис.1. - Установка высокого давления (1,2 - текстолитовая теплоизоляция; 3 - поршень; 4 - камера высокого давления; 5 - противозкструзионные кольца; 6 - запирающая пробка; 7 - стопорная гайка; 8 - индикатор смещения; 9 - исследуемый образец; 10 - спираль нагревателя; 11 - спай термопары. 12 - стеклотканевая теплоизоляция)

$$\Delta V/V_0 = (V_{0,10} - V_{1,0}) / V_{0,10}; \quad (1)$$

где $V_{0,10}$ - объем образца под давлением при заданной температуре;

$V_{0,20}$ - объем образца без давления при комнатной температуре, определяемый как:

$$V_{0,10} = \rho / m; \quad (2)$$

где m - масса образца;

ρ - кажущаяся плотность образца, определяемая из предварительных пикнометрических экспериментов.

Величина $V_{1,10}$ рассчитывается:

$$V_{1,10} = (\pi d^2 / 4) \times L; \quad (3)$$

где d - диаметр камеры;

L - длина образца в камере под давлением при заданной температуре, определяемая по показаниям индикатора смещения.

Рентгенографические исследования в больших углах (БУР) проводились на установке ДРОН-1.5. Дифрактограммы БУР записывались непрерывно со скоростью 1 град/мин. Использовалось излучение $Fe K_{\alpha}$. Регистрация высоты и ширины дифракционных максимумов проводилась после вычета фона. γ -полоса выделялась графическим вычитанием симметричного рефлекса (002) из экспериментально регистрируемого максимума, содержащего γ -полосу.

Межплоскостные расстояния d_{002} и d , определялись по угловым положениям θ соответствующих максимумов; размеры «кристаллитов» оценивались по формулам [13]:

$$L_a = 1.84\lambda / B_{10} \cos\theta_{10}, \quad L_c = 0.9\lambda / B_{002} \cos\theta_{002},$$

где B_{10} , B_{002} - ширина соответствующего максимума на половине высоты.

Дериватографические исследования проводились на дериватографе Q-1500D системы Паулик-Паулик-Эрдеи со скоростью 10°/мин в температурном интервале 20-950°С при ограниченном доступе воздуха в керамическом тигле с крышкой. В качестве эталона использовали прокаленную окись алюминия.

Результаты экспериментов.

Эксперименты по пикнометрии дали значение кажущейся плотности образцов 1,1 г/см³.

Результаты исследований свободного объема приведены на рисунках 2 и 3 в виде зависимостей относительного изменения объема образцов от давления при различных температурах и относительного изменения объема от температуры при фиксированном

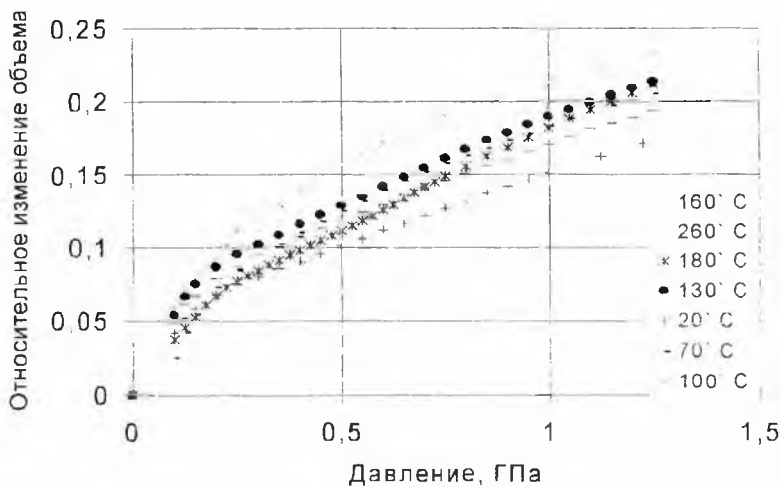


Рис. 2 Зависимость относительного изменения объема от давления при различных температурах

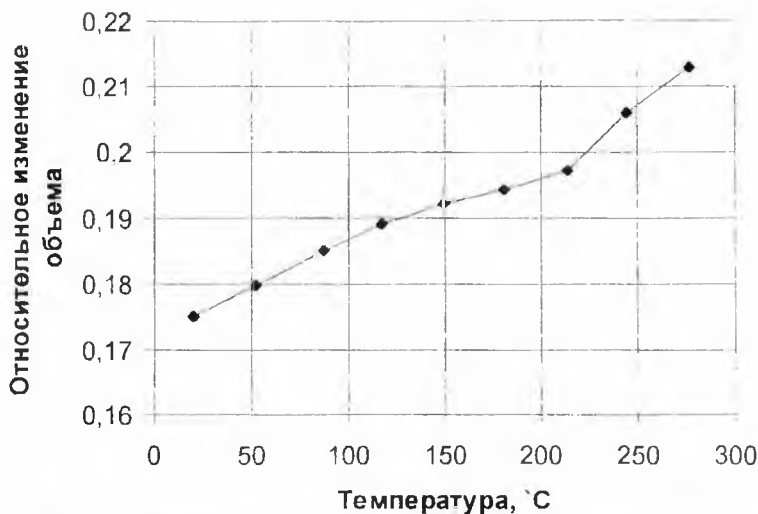


Рис. 3. Зависимость относительного изменения объема от температуры при фиксированном давлении 1,25 ГПа

давления. На рисунке 4 приведена зависимость плотности при фиксированных давлениях от температуры.

На зависимостях просматриваются следующие тенденции. При конечном давлении выделяются температуры: комнатная – характеризующаяся наименьшей сжимаемостью, 260°C – характеризуется наибольшим изменением объема, интервал между этими двумя температурами – имеет приблизительно одинаковое изменение объема при конечном давлении.

Наблюдается так же общая тенденция к увеличению сжимаемости на начальном участке давлений с увеличением температуры.

Относительное изменение объема и плотности при фиксированном давлении, определяемые из различных экспериментов имеют сходные тенденции при повышении температуры (плотность на рис. 4 соответствует сечениям по давлению рис. 2). На фоне общей тенденции к увеличению плотности с температурой наблюдаются экстремальные изменения, связанные с удалением влаги при нагревании (температура удаления влаги зависит от скорости нагрева).

Рентгеноструктурные параметры имеют некоторые сходные тенденции (рис. 5, 6) при фиксированном давлении.

Параметр d_{002} незначительно увеличивается в области температур, соответствующих температуре потери влаги, возвращаясь затем к практически исходному значению.

Параметр L_c , характеризующий среднюю высоту среднего

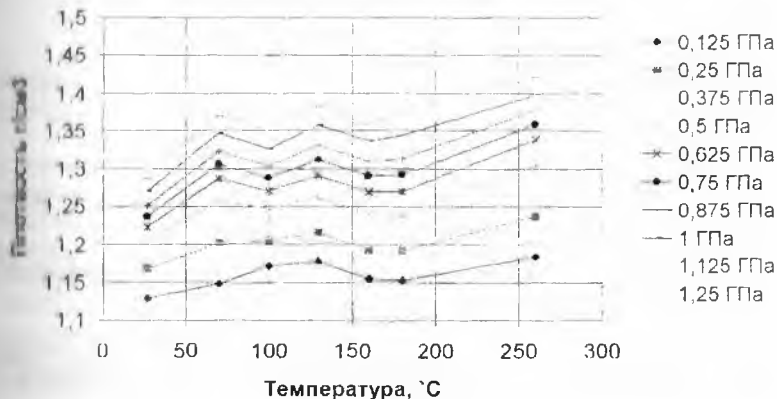


Рис. 4. Плотность при фиксированном давлении в зависимости от температуры

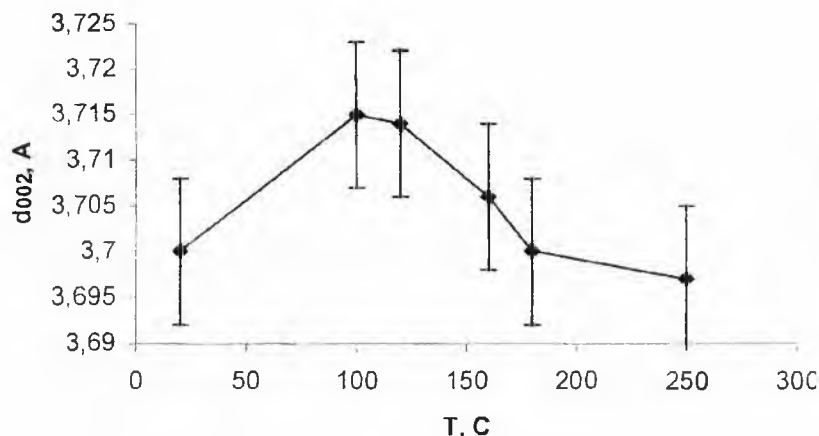


Рис. 5. Зависимость параметра d_{002} от температуры деформирования образцов подвергнутых давлению 14 Кбар

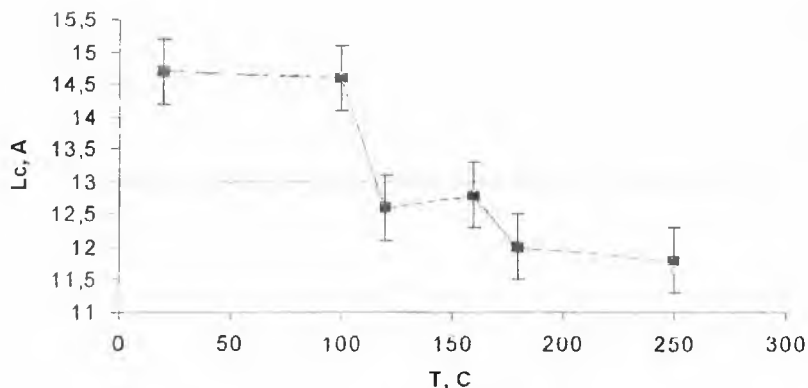


Рис. 6. Зависимость параметра L_c от температуры деформирования образцов подвергнутых давлению 14 Кбар

кристаллита, слабо изменяется до температуры 100° С, сильно уменьшается в диапазоне 100-160° С, и сохраняет тенденцию к уменьшению в более высокотемпературном диапазоне.

Параметры, определяемые методами дериватографии, ведут себя следующим образом (рисунок 7). Потеря веса (рис.7 в) образца при коксовании (950°С) несколько увеличивается при максимальной температуре деформации. Температура полукоксования (рис 7

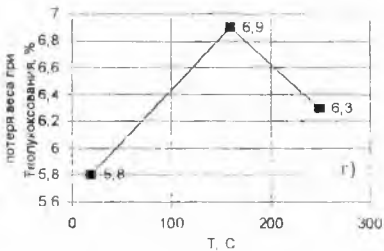
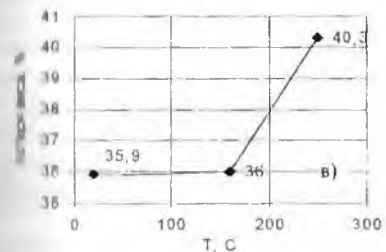
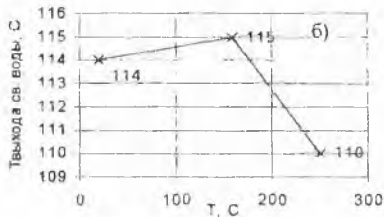
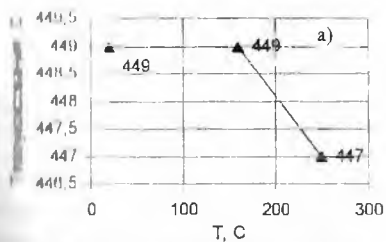


Рис. 7. Дериватографические параметры образцов после давления 14 Кбар в зависимости от температуры деформирования

а) показывает тенденцию к снижению при максимальной температуре деформации. Потеря веса (рис 7 г) при температуре полуконкования минимальна у не подвергнутого воздействию давления и температуры образца и показывает тенденцию к увеличению с увеличением температуры. Температура выхода свободной воды (рис. 7 б) понижается при 260° С.

Обсуждение результатов.

Изменение рентгеноструктурных параметров трактуется исходя из структурной модели Оберлин, построенной по данным температурной электронной микроскопии.

Некоторый рост параметра d_{002} связан с некоторыми структурными напряжениями в кристаллитах. Такими напряжениями могут являться – напряжения, вызванные диффузией при высокой температуре и стабилизированные при комнатной, образовав внедрения в кристаллит. Параметр L_c монотонно уменьшается с увеличением температуры. Малое изменение параметров до 100° С связано с водой присутствующей в микропорах, достаточно неподвижной до этой температуры. Значительное изменение объема связано, по видимому, с присутствием воды в порах более мелкого размера, выходящей при повышении температуры.

В диапазоне 100-180° С начинается выход воды из микропор. Сшивка структуры под действием давления становится более плотной, путем сближения кристаллитов, занимающих место освобожденное водой. Вода под давлением выходит (хотя бы частично) пу-

тем диффузии, ее потеря незначительна. Часть потока направлена по межплоскостным расстояниям кристаллитов. При снятии давления часть воды остается внедренной в кристаллит.

Выше 180°С вся свободная вода выходит из структуры, прекращается диффузия. Изменения толщины пакета углеродных сеток L_c больше нет, параметр d_{002} возвращается к исходному значению.

По относительному улучшению способа упаковки углеродных пакетов возможна оценка ликвидированного пространства микропор: $(L_{c1}-L_{c2})/L_{c1}=(14,7-11,8)/14,7=0,197$. Это соответствует изменению плотности с 1,3 до 1,44 г/см³. Относительное изменение плотности составляет ~10%. Характеристика плотности может быть в данном случае некорректна – видимо идет изменение массы. Относительное изменение объема ведет себя следующим образом: при комнатной температуре – $\Delta V/V=0,20$, при температуре 260°С – $\Delta V/V=0,24$. Относительное изменение по температуре, относительного изменения объема – 16,6%.

Активация диффузии и изменение параметра d_{002} с 3,70 до 3,715 Å приводит к расширению образца в камере на 0,4%. Эта величина, складываясь с упругим обратимым расширением материала, вносит искажения в определение величины изменения объема на участке температур до 180°С. Погрешность эта, нося сложный характер: линейное термическое расширение и нелинейное изменение d_{002} с одной стороны и нелинейное уплотнение структуры с другой, приводят к сложному изменению характеристик объема, приводя к немонотонному их изменению.

При температуре 260°С по видимому происходит некоторая деструкция связей в боковых цепях структуры. Это подтверждают данные дериватографии: температура полукоксования уменьшается. Помимо этого структура находится в некотором активированном состоянии, деструкция связей облегчена, увеличивается потеря веса при коксовании. В то же время, рентгеноструктурные параметры, характеризующие упорядоченную ароматическую часть, изменяются слабо.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Касаточкин В.И., Ларина Н.К. Строение и свойства природных углей. М.: Недра, 1975, 159 с.
2. Shinn Y.N. From coal to single-stage and two-stage products: a reactive model of coal structure // Fuel. –1984. – V. 63, №9. –P. 1187-1196.
3. Oberlin A. High-Resolution TEM Studies of Carbonization and Grafitization // Chemistry and Physics of Carbon. – 1989. – V. 22. –P. 1-143.

- 1 Alexeev A.D., Feldman E.P., Vasilenko T.A. Alternation of methane pressure in closed pores of fossil coals. // Fuel 79 (2000). 939-943.
- 2 Василенко Т.А., Поляков П.И., Слюсарев В.В. Исследование физико-механических свойств углей при гидростатическом и квази-гидростатическом давлении. // ФТВД, 2000, т. 10, №3.
- 3 Hall P.J., Antxustegi M., Ruiz W., Contrast-matching small-angle neutron scattering evidence for the absence of a connected pore system in Pittsburgh №8 coal // Fuel. – 1998. –V. 77, №14. –P. 1163-1165.
- 4 Ross J.V., Bustin R.M. Vitrinite anisotropy resulting from simple shear experiments at high temperature and high confining pressure. International Journal of Coal Geology, 1997, Vol 33, Iss 2, pp 153 - 168.
- 5 Волярович М.П., Баяк Е.И., Левыкин А.И. и др. Физико-механические свойства горных пород при высоких давлениях и температурах. М.:Наука, 1974, 237с.
- 6 Волярович М.П., Баяк Е.И., Ефимова Г.А. Упругие свойства минералов при высоких давлениях. М.: Наука, 1975, 131 с.
- 7 Авчян Г.М., Стефанкевич З.Б. Разуплотнение пород под действием возникающего в них порового давления при равномерном сжатии. // Физические свойства горных пород при высоких термодинамических параметрах. Материалы V Всесоюзного совещания 16-22 апреля 1978 г. г. Баку.
- 8 Кабанова М.И., Дубок В.А., Ночевкин С.А., Чистый Л.Ф., Пекшев П.Ю. Микроструктура и пористость прессовок порошков диоксида циркония, полученных при давлениях до 6 ГПа. // Порошковая металлургия, 1991, № 9, с.69-74.
- 9 Василенко Т.А., Поляков П.И., Слюсарев В.В. Стадийность процесса разрушения в ископаемых углях под воздействием высокого давления. // Проблемы гірського тиску, №4, 2000
- 10 Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.-Л.: Изд. технико-теоретической литературы, 1952, 586 с.