

В. И. САРАНЧУК, С. М. КРЫПИНА, К. Е. КОВАЛЕВ

ОСОБЕННОСТИ ПНЕВМОКОНИЗОПАСНОСТИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ И ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ

Существенные различия в генезисе горючих сланцев и гумусовых углей обусловили различия в их структуре, а следовательно, и в химических, физических, технологических свойствах. В данной работе методами структурной физики изучали особенности структуры и свойств горючих сланцев Прибалтийского бассейна, а также гумусовых и изометаморфных сапропелитовых углей, чтобы установить степень их пневмоконизоопасности.

Принято считать, что уголь — это высокомолекулярное соединение с нерегулярной структурой, которая представляет собой совокупность неоднородных по размерам конденсированных ароматических ядер (2—6-слойные пачки углеродных сеток) и алифатических боковых цепей. В ряду метаморфизма структура органической массы угля существенно изменяется: ядерная часть макромолекулы увеличивается, соответственно уменьшается алифатическая [1]. Ископаемые угли имеют развитую, четко регистрируемую рентгеновским методом надмолекулярную организацию (НМО), которая изменяется от кристаллоподобных складчатых образований в углях низкой стадии метаморфизма до глобул в средней стадии и фибрилл в антрацитах, что и определяет характерные особенности углей на разных стадиях метаморфизма [2—5].

Исследования гумусовых, изометаморфных сапропелитовых углей и горючих сланцев показали [6], что элементы структуры горючего сланца и сапропелитового угля бурогоугольной стадии имеют одинаковый вид сильно конформированных протяженных цепочечных структур с большим количеством поперечных связей. Полученные методом рентгеновской дифракции данные о молекулярной структуре углей [5] свидетельствуют о том, что с ростом метаморфизма углеродные ядра уплотняются, параметр d уменьшается, протяженность пачки L_a и ее толщина L_c возрастают (таблица). Дифракционный максимум, соответствующий d 0,35—0,40 нм, отягощен дополнительным максимумом, соответствующим расстояниям d_γ 0,4—0,5 нм. Наличие этого максимума, получившего название γ -полосы, связывается с расстоянием между относительно упорядоченными алифатическими цепями.

Согласно данным рентгеноструктурных исследований горючих сланцев, их структуру характеризует параметр d 0,44 нм (таблица), который сравним с параметром d_γ в молекулярной структуре угля и свидетельствует о его алифатической природе [1]. Дифракционный максимум, соответствующий d на дифрактограммах горючих сланцев, существенно отличается и по интенсивности, и по форме от дифракционного максимума (002) углей — это диффузное гало протяженностью $2\theta=10-15^\circ$, поскольку структура горючих сланцев имеет вид сильно конформированных цепей.

Процессы образования и гибели парамагнитных центров (ПМЦ) в ископаемых углях и горючих сланцах исследовали методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1308 в форме первой производной кривой поглощения образца при развертке магнитного поля в 100 Э. При определении концентрации ПМЦ в образцах пользовались методом сравнения площадей спектров образца с площадью спектра эталона. В качестве эталона использовали Mn^{2+} в решетке MgO . Образцы растирали в порошок в агатовой ступке. Навеску пробы в ампуле из пирексного стекла помещали в резонатор радиоспектрометра. Чтобы избавиться от «кислородного эффекта» [1], ампулы с пробами вакуумировали. Известно, что ископаемые угли содержат свободные радикалы разной стабильности. Чем выше степень метаморфизма углей, тем больше в них парамагнитных центров. Механическое воздействие на уголь при добыче приводит к разрыву отдельных химических связей. Наиболее вероятен разрыв химических связей на стыках боковых цепей с ароматическим ядром, в поперечных связях углеродных слоев и на изломах макромолекулярной цепи в местах включения гетероатомов. При этом возникают частицы с несколькими локализованными в различных точках неспаренными электронами [8, 9], которые и обуславливают образование на поверхности частичек угля активных радикалов. Накопленный экспериментальный материал позволяет заключить, что парамагнетизм в углях обусловлен двумя типами ПМЦ: свободными радикалами и делокализованными π -электронами [10, 11]. В спектрах ЭПР вакуумированных углей наличествуют два перекрывающихся сигнала — широкий и узкий, относимые к разным типам ПМЦ в углях. Существование узкого сигнала объясняется эффектом сопряжения по сеткам конденсированных ароматических колец, широкого — свободными радикалами [3, 12].

Концентрация ПМЦ (N) зависит от степени метаморфизма и при повышении содержания углерода от 80,2 до 95,8 % увеличивается (таблица). Форма и ширина сигнала ЭПР также меняются: от узкого с ΔH 2,8 Э для антрацитов до широкого с ΔH 11,4 Э для угля с 80,2 % углерода. Экспериментальные данные доказывают, что природа ЭПР высокометаморфизованных углей и антрацитов — делокализация π -электронов по сопряженным связям, а в низкометаморфизованных углях преобладает другой тип ПМЦ — свободные радикалы. Для углей средней стадии метаморфизма характерны оба типа ПМЦ. Ширина сигнала ЭПР сапропелитового угля буроугольной стадии больше, чем у изометаморфного гумусового угля, а интенсивность сигнала меньше. Сапропелитовые угли слабее взаимодействуют с кислородом, чем гумусовые [13].

Методом ЭПР-спектроскопии горючих сланцев установлено, что концентрация ПМЦ в них в 100—1000 раз ниже, чем в углях (см. таблицу). Сигнал ЭПР широкий — ΔH 6—11 Э. Вероятно, природа ЭПР в горючих сланцах в основном радикальная. Исследования процесса гибели ПМЦ в горючих сланцах и углях показали, что для угля характерны и долго-, и короткоживущие радикалы, в то время как для горючих сланцев — свободные радикалы, отличающиеся большей стабильностью (в течение двух лет концентрация ПМЦ воздушно-сухих образцов горючих сланцев уменьшилась в два раза).

Определение диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ проводили на СВЧ-диэлькометре «Резонанс» с частотой 9200 МГц. Образцы были приготовлены в виде порошка фракции 0,1 мм. Так как диэлектрические свойства твердых горючих ископаемых зависят от влажности, порошок пробы перед исследованием просушивали до воздушно-сухого состояния по стандарту ИСО 589—74. Пробой заполняли специальные кварцевые ампулы, которые

Структурные параметры и физические свойства ископаемых углей и горючих сланцев

Показатель	Сланец											
	Уголь	ПО «Ленинградсланец»										
	ПО «Шахтерск-антрацит»	ПО «Донецкуголь»										
Шахта	Середней-«Ленинградская»											
	«Киевская»	«Фоминская»	Им. Горького	№ 19	Середней-«Ленинградская»							
					(Подмос-Рабочий слой кованный бассейн) I IV II III							
C, %	95,8	93,8	89,2	83,9	80,2	74,6	—	29,7	29,8	—	—	—
Органическое вещество, %	—	—	—	—	—	—	—	29,7	29,8	—	—	—
Структурные параметры, нм:												
<i>d</i>	0,35	0,37	0,37	0,40	0,40	0,43	0,46	0,46	0,47	0,44	0,44	0,44
<i>d_v</i>	0,42	0,43	0,48	0,51	0,59	0,59	0,67	0,67	0,64	0,62	0,63	0,63
<i>L_a</i>	3,40	1,97	1,74	1,96	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>L_c</i>	1,70	1,46	1,20	0,89	0,72	1,29	0,94	0,94	0,86	1,14	1,14	1,14
<i>N</i> , 10 ¹⁷ спин/г	1140	5600	4100	990	660	6,80	0,65	0,65	0,93	1,38	1,45	1,45
ΔH, Э	2,8	9,3	10,9	6,8	11,4	8,7	6,4	6,4	10,8	9,5	10,9	10,9
tgδ	0,032	0,025	0,023	0,027	0,034	0,034	0,035	0,035	0,086	0,030	0,030	0,030
ε	3,6	3,0	2,9	2,6	2,7	—	1,83	1,83	1,84	1,81	1,70	1,70
Пористость, %*	8	9	6	11	9	—	14,2	14,2	22,7	15,2	10,7	10,7
Влажность W ^a , %**	1,5	1,8	0,6	0,6	0,9	3,4	10,1	10,1	10,9	10,7	8,9	8,9
Краевой угол смачивания θ _{ср} , град	65	71	73	80	78	—	31	31	22	28	51	51

* Определение проводили по методике, описанной в [7].

** Определение проводили в соответствии с ГОСТ 885-76.

помещали в резонатор диэлькометра, и проводили измерения (см. таблицу).

Малоугловые рентгеновские исследования позволили определить надмолекулярную организацию (НМО) ископаемых углей, типы и динамику ее превращений в процессе метаморфизма [5]. Зная тип НМО, можно прогнозировать некоторые физические свойства углей, а также опасные и вредные явления при угледобыче. НМО углей низкой стадии метаморфизма имеет ряд деформированных кристаллоподобных слоев с некоторой азимутальной упорядоченностью в плоскости, параллельной напластованию. Значительное количество алифатических цепей в этих углях определяет их как пространственный сетчатый полимер, апериодический в плоскости, параллельной напластованию. Алифатические сшивки обуславливают низкую подвижность структурных элементов и являются причиной высоких значений тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), а также малого содержания ПМЦ (см. таблицу).

Для углей, содержащих 83,9 % углерода, характерна складчатая НМО. Формирование ее при метаморфизме приводит к отрыву частиц алифатических цепей — образуются стабильные радикалы (растет концентрация ПМЦ). За счет складывания кристаллоподобных слоев возникает избыток свободного пространства — увеличивается пористость. Такая сильно деформированная, с большим количеством алифатических связей, малоподвижная НМО характеризуется относительно высокими значениями $\text{tg}\delta$. Процесс складывания приводит к сильному взаимодействию участков кристаллоподобных слоев, способствуя образованию свернутых НМО в виде анизодиаметрических глобул. Упаковка их в макрообъеме плотная. Подвижность глобул с четко выраженной поверхностью раздела высока, о чем свидетельствуют низкие значения $\text{tg}\delta$. Высокие значения концентрации ПМЦ указывают на образование значительного количества радикалов за счет разрыва алифатических связей в местах изгиба НМО. Плотная упаковка глобул способствует образованию замкнутых пор, пористость снижается (см. таблицу). Процесс глобулизации НМО происходит вплоть до стадии углей с 89 % углерода.

Для углей с содержанием углерода 92—94 % характерны образование фибриллярной НМО и возрастание ароматичности углеродного ядра, вызывающие увеличение концентрации ПМЦ, рост пористости и значения $\text{tg}\delta$ (см. таблицу). Совершенная фибриллярная НМО характерна для антрацитов с содержанием углерода 95—96 %. Плотная ориентированная молекулярная структура и четко выраженная фибриллярная НМО имеют минимальную пористость и повышенные значения $\text{tg}\delta$.

Данные диэлектрических и рентгеновских исследований, значения пористости и ЭПР-спектры позволяют утверждать, что НМО горючих сланцев не обладает таким разнообразием форм, как НМО углей. Вероятно, в горючих сланцах НМО существует в виде пространственно сшитого полимера, образованного относительно длинными цепями, сильно конформированного, с развитой пористой структурой, мало подвижного.

Как показали исследования, физические свойства высокомолекулярных соединений, в частности угля, определяются молекулярной структурой, а проявляются в надмолекулярном строении [1—3]. Поскольку молекулярная структура и НМО горючих сланцев и ископаемых углей существенно различаются, то должны различаться и их физико-химические свойства.

Микропоры — пространства между элементами НМО — являются основным коллектором влаги. Поскольку пористость горючих сланцев выше, чем у ископаемых углей, то и влагоемкость должна быть выше. Действительно, влагоемкость горючих сланцев варьирует от 8 до 14 %,

а каменных углей — от 3 до 8 % (см. таблицу). В ископаемых углях форма, размер и объем микропор, в которые проникает вода, обусловлены геометрией НМО. Молекулярные поры в углях заполнены газом, поэтому вода не может проникнуть туда из-за малого их размера [14—16].

Иная картина наблюдается в горючих сланцах. НМО сланцев представляет собой пространственно сшитый полимер. Высокая конформированность цепей является причиной повышенной доли открытых и полужамкнутых пор, размеры которых открывают доступ воде. Г. А. Нейфельд с соавторами [17] определили несколько видов воды в горючих сланцах: свободная вода, заполняющая до 70 % объема пор и удаляемая полностью при 105 °С, адсорбированная вода, удаляемая при 110—120 °С, химически связанная вода, входящая в основном в состав неорганической части, удаляемая из сланца при температурах выше 180 °С.

Анализ результатов определения краевого угла смачивания водой для ископаемых углей и горючих сланцев, проведенного по описанной в [15] методике, также говорит о значительном различии этих видов твердых горючих ископаемых. Значения краевого угла смачивания θ (см. таблицу) определяли в двух плоскостях: 1) при нанесении капли воды на полированную поверхность образца, параллельную плоскости напластования, 2) при нанесении капли на полированную поверхность, перпендикулярную плоскости напластования. Затем было выведено среднее для двух видов определений значение θ_{cp} , которое характеризует высокую гидрофобность углей средней стадии метаморфизма* и увеличение гидрофильности при переходе к углям низкой и высокой степени метаморфизма. Значение θ_{cp} , выведенное для горючих сланцев, указывает на их высокую гидрофильность и особенности фильтрации воды внутри отдельных слоев промпласта. Формы связи воды с ископаемыми углями существенно отличаются от форм связи воды с горючими сланцами.

Известно [2], что у малометаморфизованных углей алифатическая часть структуры представлена в основном гидрофильными группами — OSn_3 , $COOH$, CO , OH . Поэтому угли низкой стадии метаморфизма способны сорбировать значительное количество воды и относительно хорошо смачиваться. При метаморфизме происходит частичное замещение кислородсодержащих гидрофильных боковых групп на гидрофобные алифатические группы со связями $C—C$ и $C—H$ и в очень малом количестве группы $C—O—C$, в которых кислород присутствует в неактивной и очень устойчивой форме. Угли средней стадии метаморфизма значительно хуже смачиваются водой.

Если содержание углерода превышает 90 %, число полярных групп продолжает уменьшаться, зато увеличивается содержание ароматических CN -групп (относительно алифатических CN -групп), растет степень конденсированности. Смачиваемость этих углей водой улучшается.

Во взаимодействии воды с веществом углей основную роль играет водородная связь. Антрациты можно отнести к гетерогенным системам с сильным сопряжением, в которых присутствует большое количество делокализованных π -электронов. Вследствие этого проникновение воды между структурными элементами НМО антрацита сопровождается затягиванием электрона решетки на орбиталь молекулы воды, которая ведет себя как акцептор. При увлажнении углей средней и низкой стадии метаморфизма преобладает молекулярное взаимодействие с гидрофильными группами: неподеленная пара электронов молекулы воды затягивается на внутренние орбитали атома решетки. При достаточно

* Уголь с содержанием углерода 88,1 % имеет θ_{cp} 90°.

сильном возбуждении возможен полный перенос заряда электрона. Механизм взаимодействия в системе вода — сланец, по-видимому, подобен физической адсорбции, хотя определенный вклад вносит и водородная связь между молекулами воды и кислородсодержащими гидрофильными группами.

Известно, что пылеобразование обратно пропорционально пластовой влажности угля, а зависимость удельного пылевыделения (в относительных единицах) от влажности угля, по данным Макеевского научно-исследовательского института по безопасности работ в горной промышленности, носит гиперболический характер. Проведенный анализ зависимости пылеобразующей способности угля в ряду метаморфизма [13] показал: угли высокой стадии метаморфизма (антрациты и полуантрациты) имеют высокую пылеобразующую способность, угли средней стадии (коксоующиеся, жирные и газовые) — более низкую, хотя уровень пылеобразования остается высоким, длиннопламенные и бурые угли — еще более низкую.

Образующееся при разрушении угольных частиц пылевое облако обладает положительной полярностью, заряд облака повышается с ростом концентрации ПМЦ. Исследования показали: основной причиной электризации пыли является деформация угольного вещества, сопровождающаяся разрывом химических связей, перестройкой структуры макромолекул угля, появлением свободных радикалов; эффективность гидрообеспыливания при прочих равных условиях растет с увеличением электростатической заряженности облака [19]. Электростатическая заряженность угольной пыли обуславливает ее патогенную активность. Борьба с пневмокониозоопасностью пыли, образующейся при угледобыче, осуществляется не только гидроорошением призабойного участка, но и предварительным увлажнением угольного пласта поверхностно-активными растворами с целью формирования нового, более благоприятного в смысле пылевой обстановки, «угольного структурного ансамбля» [20]. Следует отметить, что с увеличением влажности угольного массива угольное вещество становится пластичнее, происходят дегазация его за счет вытеснения водой или пластификатором метана, гидроразрыв угольного пласта и другие процессы.

Сланцевые пласты сами по себе достаточно пластичны, не требуют дегазации, их повышенная влажность препятствует созданию опасной пылевой обстановки при добыче. Известно [20], что одним из показателей патогенной активности пыли является концентрация ПМЦ: чем она выше в пыли, тем пыль опаснее. Сравнение параметров ЭПР углей и горючих сланцев убеждает в том, что патогенная активность пыли, образующейся при механическом воздействии на уголь и горючий сланец, неодинакова. Судя по концентрации ПМЦ и диэлектрической проницаемости (см. таблицу), способность сланцевой пыли к электризации гораздо ниже, чем у угольной, так как концентрация ПМЦ в сухой сланцевой пыли в 100 раз ниже, чем даже в буром угле, а диэлектрическая проницаемость сланца в 1,5—2 раза меньше, чем у угля. Следовательно, сланцевая пыль отличается меньшей патогенной активностью и пневмокониозоопасностью, чем угольная.

Наблюдения в сланцевых шахтах показали, что активное пылеобразование происходит при бурении шпуров под анкерную крепь в кровле сланцевого пласта, представленной известняками. Очевидно, что в этом случае приходится говорить о карбонатной пыли. Отметим, что за все время существования шахт производственного объединения «Ленинградсланец» случаев заболевания пневмокониозом не отмечено. Профессиональным заболеванием горнорабочих сланцевых шахт является ревматизм, вызванный значительной обводненностью сланцевых шахт, особенно в осенний и весенний сезоны. Поэтому орошение водой сланцевых шахт как мера борьбы со сланцевой пылью может

усугубить неблагоприятную обстановку в шахте и ухудшить качество товарного сланца.

Итак, проведенные исследования доказывают, что горючие сланцы и угли существенно различаются по структуре и физическим свойствам, а также по показателям вредных явлений. Поэтому при добыче этих видов твердых горючих ископаемых необходимы специальная оценка шахтной обстановки и тщательный подбор индивидуальных мер борьбы с вредными явлениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Слонимская Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. — М., 1967.
2. Касаточкин В. И., Ларина Н. К. Строение и свойства природных углей. — М., 1975.
3. Артемов А. В., Пересунько Т. Ф. Изменение молекулярной структуры и свойств антрацитов в процессе регионального метаморфизма // Химия тв. топлива. 1975. № 3. С. 35—41.
4. Артемов А. В., Ковалев К. Е. Исследование надмолекулярной организации ископаемых углей методом рентгеноструктурного анализа // Там же. 1972. № 4. С. 13—16.
5. Саранчук В. И., Крыпина С. М., Ковалев К. Е. Молекулярная структура сапропелитовых углей и горючих сланцев // Горючие сланцы. 1985. Т. 2. № 1. С. 63—68.
6. Баранбойн Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. — М., 1978.
7. Тайц Е. М., Андреева И. А. Методы анализа и испытания углей. — М., 1983.
8. Инграм Д. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. — М., 1961.
9. Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. — Новосибирск, 1962.
10. Тютюнников Ю. Б., Ромаданов И. С., Синцера И. Г., Гребенчук А. В. О природе сигналов ЭПР каменных углей // Химия тв. топлива. 1973. № 1. С. 140—141.
11. Кучер Р. В., Компанец В. А. Исследование начальной стадии окисления каменных углей методом ЭПР // Там же. 1972. № 6. С. 40—43.
12. Артемов А. В., Резник Л. А. Физико-химические основы классификации углей по пневмокониозоопасности // Борьба с силикозом; Т. 11. — М., 1982. С. 4—8.
13. Рекун В. В. Исследование свойств угля с целью повышения эффективности гидрообеспыливания // Изменения свойств угля при химических и физических воздействиях. — Киев, 1984. С. 58—72.
14. Онусайтис Б. А. Сорбционная способность и коллоидная структура каменных углей // Изв. АН СССР. Отд. техн. наук. 1942. № 5—6.
15. Лидин Г. Д. Газовыделения в угольных шахтах и меры борьбы с ними. — М., 1952.
16. Эттингер И. Л. Сорбция метана каменными углями Кузнецкого бассейна // Изв. АН СССР. Отд. техн. наук. 1949. № 7.
17. Нейфельд Г. А., Арш Э. И., Шульте К. Я. Высокочастотная диэлькометрическая влагометрия горючих сланцев и известняков // Тр./Таллин. политехн. ин-т. 1974. № 368. С. 21—24.
18. Саранчук В. И., Крыпина С. М. Исследование структуры и свойств горючих сланцев спектральными методами // Горючие сланцы. 1984. Т. 1. № 2. С. 155—162.
19. Саранчук В. И., Рекун В. В. Электрофизические и физико-химические свойства аэрозолей и их влияние на эффективность пылеулавливания // Вестн. АН УССР. 1979. № 3. С. 53—60.
20. Артемов А. В., Семенов В. К. Изменение структуры ископаемых углей в процессе их увлажнения // Уголь. 1970. № 10. С. 56—60.

Институт физико-органической химии
и углехимии
Академии наук Украинской ССР
г. Донецк

Представил К. Э. Уров
Поступила в редакцию
18.12.1986

PECULIARITIES OF PNEUMOCONIOSIS HAZARD OF OIL SHALES AND FOSSIL COALS

Oil shales considerably differ from fossil coals in structure and physicochemical properties, viz. in X-ray diffraction characteristics, paramagnetic centre content, moisture content and wettability. Shale dust reveals considerably lower pathogenic activity and pneumoconiosis hazard than coal dust.

Academy of Sciences of the Ukrainian SSR,
Institute of Physicoorganic Chemistry
and Coal Chemistry
Donetsk