

УДК 61.53.03

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА УГЛЕЙ НА СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ И ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. Ю. Ф. Патраков^{1,*}, С. А. Семенова^{1,**}, А. В. Яркова^{1,***}

¹ ФГБУН Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Институт угля,
650065 Кемерово, Россия

*e-mail: yupat52@gmail.com

**e-mail: semlight@mail.ru

***e-mail: nas.yarkova1998@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.12.2022 г.

После доработки 22.12.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

Для комплексной характеристики смачиваемости поверхности в совокупности с определением краевого угла смачивания использован метод фильтрации жидкости через слой угольного порошка. Дана оценка влияния степени химической зрелости (метаморфизма) угля на фильтрационные характеристики слоя с трещиновато-пористыми свойствами. Установлена различная активность поверхности углей к смачиваемости водой при ее переходе от нативного состояния к поверхностноокисленному. Показано, что смачивающие и фильтрационные свойства поверхности углей возрастают от нативных к поверхностноокисленным и снижаются по мере увеличения степени метаморфизма от низко- к среднеметаморфизованным.

Ключевые слова: *каменный уголь, подготовка лабораторной пробы, окисление, смачиваемость, фильтрация*

DOI: 10.31857/S0023117723040096, EDN: OMVYYI

Актуальность проблемы смачиваемости углей обусловлена зависимостью большинства технологических процессов их добычи (смачивание, фильтрация, гидроразрыв) [1–3] и первичной переработки (мокрое обогащение) [4–6] от физико-химических свойств поверхности. Гидрофильность или, напротив, гидрофобность угольной поверхности определяет качество ее взаимодействия с природными фильтрационными водами при нахождении угля в естественной среде [3] и с технологическими жидкостями различного химического состава (антипирогены, заиловочные суспензии) [1, 2, 7–9] для предотвращения взрывов угольной пыли, процессов окисления и самовозгорания при вскрытии угольных пластов.

На смачиваемость поверхности угля главным образом оказывают влияние следующие факторы [6]:

- особенности химического состава органической массы угля (ОМУ);
- наличие минеральных компонентов с гидрофильными свойствами;
- физические свойства поверхности (локальные дефекты, трещины, шероховатость);
- пористость.

Гидрофильные свойства угольной поверхности придают присутствующие в ОМУ гетероатомы кислорода, азота и серы, распределенные по функциональным группам различной полярности. Состав и свойства функциональных групп изменяются с ростом степени метаморфизма углей, трансформируясь из преимущественно кислородсодержащих (N=O, S=O, COO, COOH) сначала в обогащенные водородом (NH, SH, OH), а затем и углеродом (C=N, C=S, C=O, C–O) [10]. Дополнительно под влиянием внешних факторов (атмосферного окисления) на вскрытой угольной поверхности формируются новые кислородные группы, вследствие чего внешний слой угля гидратируется, становясь отличным от внутреннего, более гидрофобного объема угольного вещества [9, 10].

Поскольку при разработке технологических режимов необходимо учитывать качество взаимодействия химически активных жидкостей с внешней поверхностью углей, следует принимать во внимание изменение их химического состава и смачивающих свойств при переходе от одной стадии метаморфизма к другой и от нативного состояния к поверхностно-окисленному.

Цель данной работы — исследование влияния химического и функционального состава углей на смачиваемость поверхности и фильтрационные свойства порошкообразного слоя при подготовке пробы в инертной и воздушной средах.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для оценки влияния степени химической зрелости на процессы смачивания и фильтрации жидкости использовали образцы каменных углей от низкой до средней стадии метаморфизма в диапазоне марочного состава Д — Ж (длиннопламенный — жирный), наиболее подверженные самовозгоранию при отработке пластов карьерным и подземным способом. Место отбора проб — Бейское месторождение Хакасии (Д, ДГ, Г), Байдаевское (ГЖ) и Никитинское (Ж) месторождения Кузбасса.

Для сравнительного анализа фильтрационных свойств нативных и поверхностноокисленных углей использовали бесконтактный с воздухом способ доставки угольных образцов. Все подготовительные операции для анализа нативного угля осуществляли в герметичном перчаточном боксе в чистой инертной газовой среде (азот особой чистоты ТУ 2114-003-05758954-2007) [11]. Отделенные с торцов крупных монолитных кусков (200–300 мм) фрагменты угля извлекали из перчаточного бокса и производили пробоподготовку в условиях воздушной атмосферы лаборатории, близкой к стандартной ($T = 20 \pm 5^\circ\text{C}$, влажность воздуха $60 \pm 2\%$, ГОСТ 8719-90).

ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре “Люмекс Инфралюм ФТ-08” с приставкой диффузного отражения *PIKE Easydiff* в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. ИК-спектральный параметр *HI* (индекс гидрофильности) рассчитывали по отношению суммы интенсивностей полос поглощения гидроксильных (3400 см^{-1}) и карбоксильных (1710 см^{-1}) групп к сумме интенсивностей полос поглощения СН-ароматических (3040 см^{-1}) и СН_х-алифатических (2920 см^{-1}) групп: $HI = (2D_{3400} + D_{1710}) / (D_{3040} + D_{2920})$ [5].

Пористую структуру углей исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на объемной вакуумной статической установке *Sorbi* (Россия) для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов. Для определения удельной поверхности использовали модель *Brunauer-Emmett-Teller (BET)*.

Оценку смачиваемости поверхности угля проводили:

— определением краевого угла смачивания поверхности брикетированного порошка угля по капле жидкости с использованием микроскопа, снабженного видеокамерой, проецированием

изображения на экране компьютера и расчетом θ с использованием программного обеспечения [12];

— использованием модернизированной методики [13] оценки скорости поглощения жидкости слоем угольного порошка с учетом изменения давления на границе жидкость-газ в слое угля. Порошкообразный слой угля в данном случае представляется моделью трещиновато-пористого пласта. Пористое пространство между частицами рассматривается как система тонких капилляров.

Для определения угла смачивания использовали способ приготовления поверхности образца угля прессованием порошкообразной пробы. Данный способ подготовки угля основан на его механическом измельчении до порошкообразного состояния с последующим прессованием под давлением 700 МПа в брикет цилиндрической формы диаметром 10 мм и высотой 5 мм. Для подготовки брикетов испытывали угольные фракции с размером частиц $<0.1\text{ мм}$. Угольный брикет закрепляли на предметном стекле, горизонтально выравнивали и через капилляр подводили к исследуемой поверхности каплю жидкости. Равновесную форму и краевой угол сцепления капли с поверхностью угля θ регистрировали с помощью микроскопа, снабженного видеокамерой и рассчитывали с использованием программного обеспечения. Для воспроизводимости результатов использовали не менее 5 образцов угля и многократное закрепление капли. Относительная ошибка определения для разных способов подготовки поверхности составила 5–10%.

Скорость поглощения жидкости в условиях фильтрации через вертикальный слой порошка угля фиксировали при постоянном изменении давления на границе жидкость-газ. Порошок угля (фракция $0.1\text{--}0.2\text{ мм}$; масса 25 г) размещали в вертикальном цилиндре (диаметр 40 мм), который сообщается тонким гибким шлангом с емкостью, заполненной фильтруемой жидкостью. Поскольку визуально оценить высоту смачивания черного порошка угля водой весьма затруднительно, то в отличие от способа-прототипа [13] оценивали не высоту подъема жидкости в слое угля, а увеличение массы пробы угольного порошка [14]. Напорное давление фильтруемой жидкости непрерывно увеличивали со скоростью 10 мм вод. ст./мин. Измерения массы угля при насыщении жидкостью регистрировали до достижения постоянной скорости изменения массы, либо до полного его смачивания (просачивание жидкости над поверхностью порошка). Фильтрацию жидкости через слой угля осуществляли непосредственно после измельчения пробы в инертной или воздушной среде.

Оценку фильтрационных свойств угольных порошков осуществляли на основании расчета следующих параметров: начального градиента

напора жидкости ΔP_n , мм вод. ст. и средней скорости увеличения массы порошка на единицу площади поперечного сечения его слоя v_{cp} (г/см²·мин) в начальный период действия капиллярного давления (v_{cp}^1) и в области гидравлического сопротивления слоя (v_{cp}^2) после преодоления ΔP_n (рис. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Используемые образцы углей малозольные, преимущественно витринитового типа (табл. 1), что позволяет исключить влияние на оценку смачиваемости поверхности углей гидрофильности минеральных компонентов и неоднородности петрографического состава. При расположении углей в соответствии с повышением степени их химической зрелости наблюдается закономерное изменение физико-химических свойств, обеспечивающих угольной поверхности гидрофильные либо гидрофобные свойства, а именно: снижение содержания кислорода в ОМУ, пористости и, во взаимосвязи с этим, связанной влаги. Об изменении относительного содержания полярных функциональных О-групп гидроксильного и карбоксильного типа в сторону их уменьшения с ростом степени метаморфизма свидетельствуют данные ИК-спектрального параметра HI (индекса гидрофильности) [5] (табл. 2). В соответствии с изменением этих параметров в ряду химической зрелости углей отмечается повышение краевого угла смачивания θ , что свидетельствует о росте гидрофобности поверхности при переходе от низко- (марка Д) к среднеметаморфизованным (марка Ж) углям.

Объяснением этому могут служить принципиальные отличия строения углей низкой и средней стадии метаморфизма. Высокое содержание так

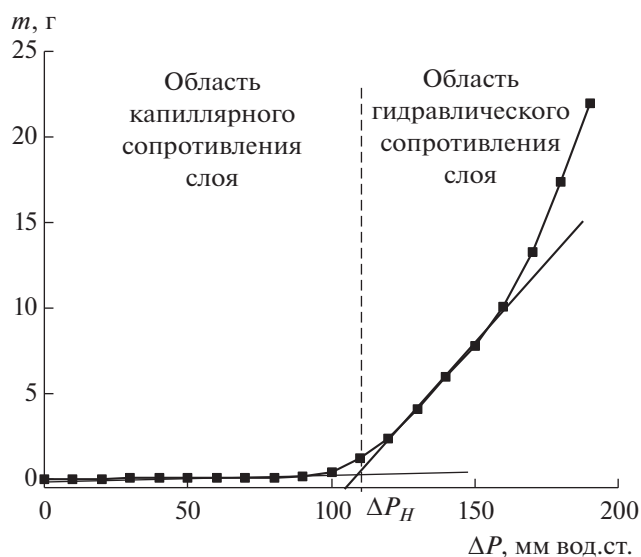


Рис. 1. Пример определения параметров фильтрации по экспериментальной зависимости прироста массы угольного порошка от напорного давления воды на примере образца нативного угля марки Д.

называемых “реакционноспособных” гидроксильных, карбоксильных и карбонильных О-групп в структуре углей начальной стадии химической зрелости (рис. 2, а, б) придает поверхности угольных зерен гидрофильные свойства и обеспечивает возможность образования межмолекулярных водородных связей с полярными молекулами жидкостей, в частности, водой [6, 10, 14]. С другой стороны, прирост в макромолекулах среднеметаморфизованных углей количества алифатических и нафтоароматических структур (рис. 2, в), а также “неактивного” кислорода (эфирных мостиков, лактонов, ангидридов, кислорода гетероциклов) обеспечивает угольным частицам прояв-

Таблица 1. Характеристика исследуемых образцов углей

Марка угля	Влага W^a , %	Зольность A^d , %	Удельная поверхность S_{BET} , м ² /г	Содержание элементов, % на daf			Показатель отражения витринита R_o , %	Петрографический состав, %			
				С	Н	О + N + S		V_t	S_v	I	ΣOK
Д	4.9	3.5	43.04	76.4	5.7	17.9	0.57	94	1	5	6
ДГ	3.8	3.0	12.63	80.1	5.2	14.7	0.59	63	6	21	32
Г	2.1	4.9	2.46	81.6	4.9	13.5	0.76	84	6	10	14
ГЖ	1.2	3.4	2.13	83.5	5.3	11.2	0.79	86	5	9	12
Ж	0.7	5.3	1.25	86.5	5.8	7.7	0.98	89	3	8	10

Таблица 2. Влияние степени химической зрелости углей на их фильтрационные свойства

Марка угля	Образец поверхности	ΔP_n , мм вод. ст.	Средняя скорость фильтрации v_{cp} , г/(см ² мин)		θ , град	Индекс гидрофильности HI , отн. ед.
			v_{cp}^1	v_{cp}^2		
Д	Нативный	105	0.004	0.138	80	2.41
	Окисленный	40	0.009	0.188	88	3.25
ДГ	Нативный	135	0.002	0.111	81	2.73
	Окисленный	70	0.006	0.126	87	2.99
Г	Нативный	183	0.003	0.103	94	2.03
	Окисленный	176	0.004	0.121	102	2.21
ГЖ	Нативный	360	0.002	0.064	97	1.45
	Окисленный	280	0.003	0.101	100	1.52
Ж	Нативный	440	0.001	0.064	95	0.82
	Окисленный	330	0.001	0.077	103	0.88

ление гидрофобных свойств, максимальные значения которых приходятся на угли коксующихся марок [6, 10].

Процесс фильтрации воды через слой угольных частиц с принципиально отличным типом молекулярной структуры протекает однонаправленно, но с различной интенсивностью смачивания в зависимости от гидрофобности их поверхности (рис. 3). Так, низкометаморфизованные угли, отличающиеся повышенным содержанием полярных кислородных групп (рис. 2, а, б) на внешней поверхности частиц и доступной поверхности пор, характеризуются повышенной гидрофильностью и проницаемостью слоя. С ростом степени химической зрелости углей одновременно с убылью содержания кислорода в виде периферийных ОН- и СООН-групп (рис. 2, в) и снижения их пористости (табл. 1) наблюдается ухудшение смачиваемости поверхности и фильтрующих свойств (рис. 3).

Известно, что при контакте жидкости с поверхностью твердых частиц в зоне соприкосновения фаз могут происходить адсорбция и ориентация молекул жидкости с формированием пограничного гидратного слоя [6]. Таким образом, низкометаморфизованные угли (Д, ДГ, Г) с повышенной естественной гидратированностью поверхности проявляют лучшую смачиваемость водой при фильтрации через слой угольного порошка. При переходе к средней стадии метаморфизма (ГЖ, Ж) с повышением гидрофобности ОМУ смачиваемость и фильтрационные свойства углей снижаются.

Чтобы оценить изменение смачиваемости поверхности при переходе массива угля от естественного состояния к поверхностноокисленному, в рамках данной работы исследовали как образцы углей, не подвергавшиеся ранее контакту с кислородом (нативные), так и угли, прошедшие пробоподготовку в воздушной среде (поверхностноокисленные). Характерно, что все исследуемые угли, измельченные в инертной среде, отличаются повышенной гидрофобностью поверхности, о чем свидетельствуют пониженные значения индекса гидрофильности HI (табл. 2, рис. 4, а). Нативные угли имеют низкую эффективность фильтрации – пониженную среднюю скорость поглощения воды как в области влияния капиллярного v_{cp}^1 , так и гидравлического v_{cp}^2 сопротивления слоя и повышенный начальный градиент фильтрации ΔP_n (табл. 2, рис. 3, 4, а). При этом угли, прошедшие пробоподготовку в воздушной среде, напротив, лучше смачиваются и имеют повышенные фильтрационные свойства вследствие окисления и гидрофилизации их поверхности [9].

Таким образом, значения начального градиента давления ΔP_n убывают с ростом гидрофильности поверхности углей, характеризуемой индексом HI , и повышаются при ее гидрофобизации (рис. 4, а). Однонаправленно с этим показателем имеется зависимость ΔP_n от суммы гетероатомов $O + N + S$ (рис. 4, б), присутствующих в ОМУ и оказывающих положительное влияние на смачиваемость поверхности угля [6]. При этом можно полагать, что для процесса смачивания ИК-

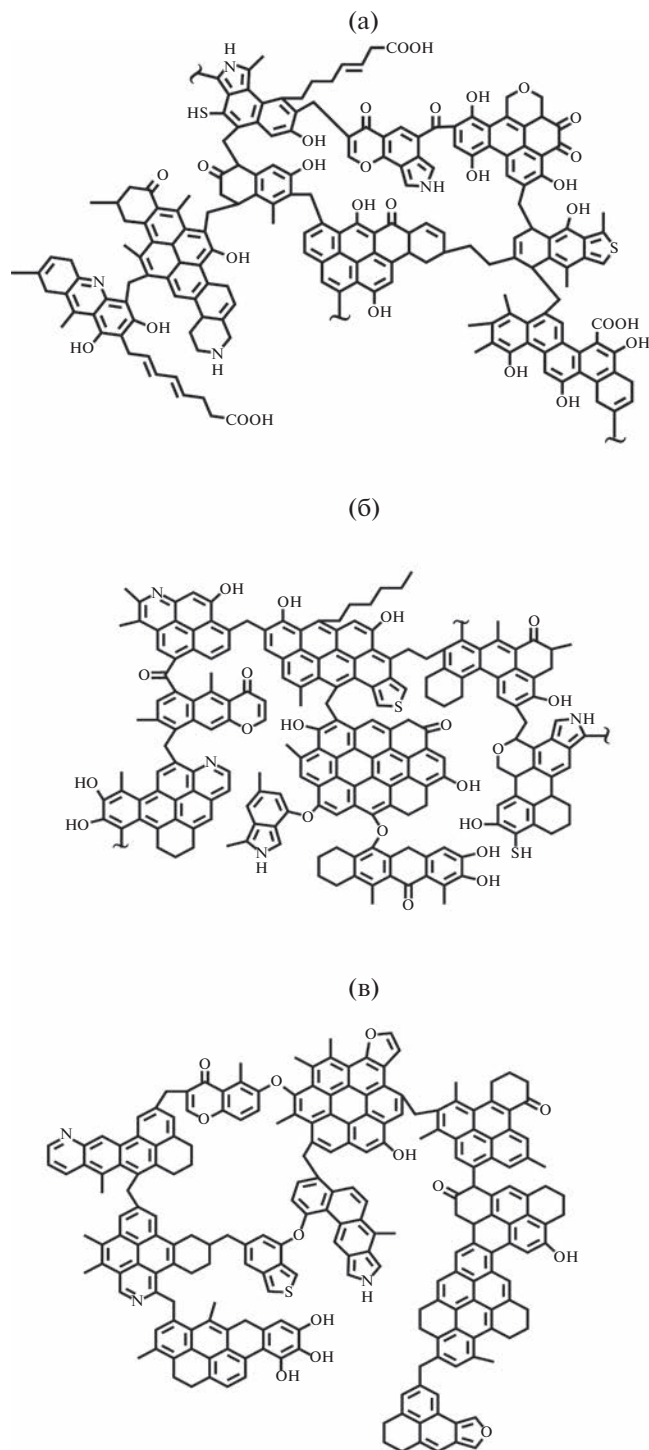


Рис. 2. Гипотетические фрагменты макромолекулярной структуры углей марок Д (а), Г (б) и Ж (в) [15].

спектральный показатель HI является более достоверной характеристикой, поскольку охватывает изменения в поверхностном слое угля и имеет различные значения для нативных и поверхностноокисленных образцов (табл. 2). Значения элементного состава для углей, приго-

товленных в различных газовых средах, остаются при этом неизменными, так как характеризуют объемное состояние ОМУ. Это еще раз доказывает, что первичные окислительные реакции протекают в тонком приповерхностном слое угля, не затрагивая его объема и не оказывая заметного влияния на изменение интегральных технологических характеристик (выхода летучих веществ, спекаемости, зольности и т.д.) [11].

При этом, несмотря на тенденцию к ухудшению смачиваемости угольного слоя методом фильтрации, краевые углы смачивания, измеренные по методике [12], для нативных углей имеют меньшие значения (табл. 2). Объяснением этому может служить несовершенство метода определения краевого угла смачивания способом брикетирования угольного порошка применительно к нативным углям. В данном случае извлеченная из инертной среды порошкообразная проба подвергается барометрическому и термическому воздействию в процессе ее прессования и брикетирования в воздушной среде, что приводит к дополнительному принудительному окислению контактирующего с водой слоя. Применительно к поверхностноокисленным углям эта процедура, по-видимому, уже не оказывает решающего влияния, а уменьшение значений краевого угла смачивания определяется степенью окисленности (гидратированности) поверхности угля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере образцов низко- и среднеметаморфизованных углей отработана методика оценки смачивающих свойств углей посредством фильтрации жидкости через непрессованный слой порошкообразных частиц. Этот косвенный метод, основанный на определении скорости поглощения жидкости с фиксацией изменения массы пробы при постепенном повышении давления на границе жидкость–газ, использован для оценки смачиваемости поверхности в совокупности с количественным определением значений краевого угла смачивания.

Установлено влияние подготовки пробы в воздушной среде на изменение состава функциональных кислородных групп, которые оказывают влияние на фильтрационные свойства угля. Окислительные процессы, протекающие на угольной поверхности с образованием полярных О-групп (гидроксильных, карбоксильных), способствуют повышению гидрофильности контактирующего слоя и, вместе с тем, фильтрационных свойств угля.

Установлена различная активность поверхности углей к смачиваемости водой при переходе от нативного состояния к поверхностноокисленному во взаимосвязи с изменением физико-химиче-

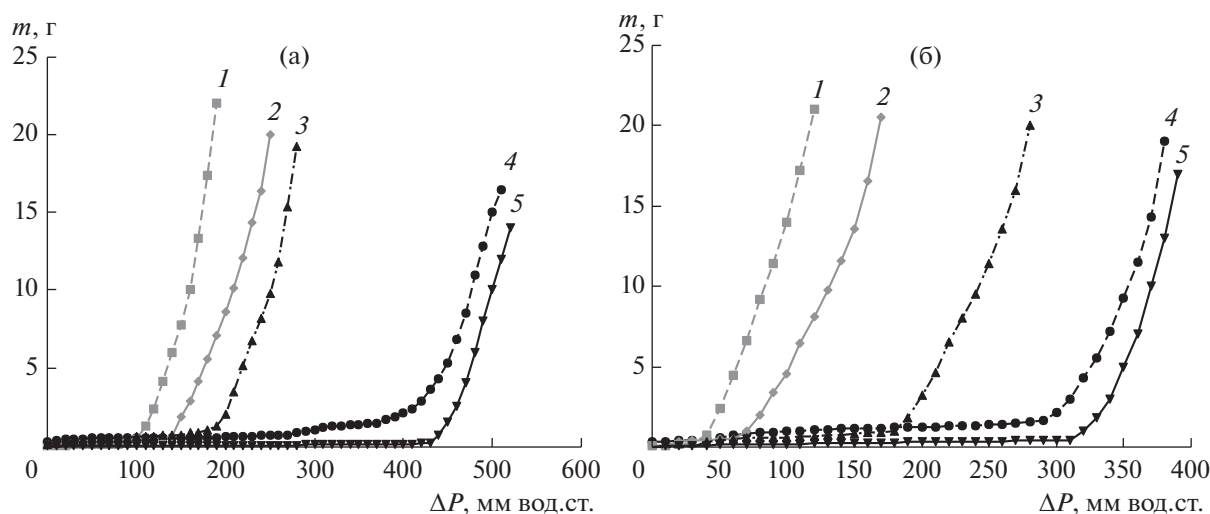


Рис. 3. Результаты фильтрации воды через слой порошка нативных (а) и поверхностноокисленных (б) углей марок Д (1), ДГ (2), Г (3), ГЖ (4) и Ж (5).

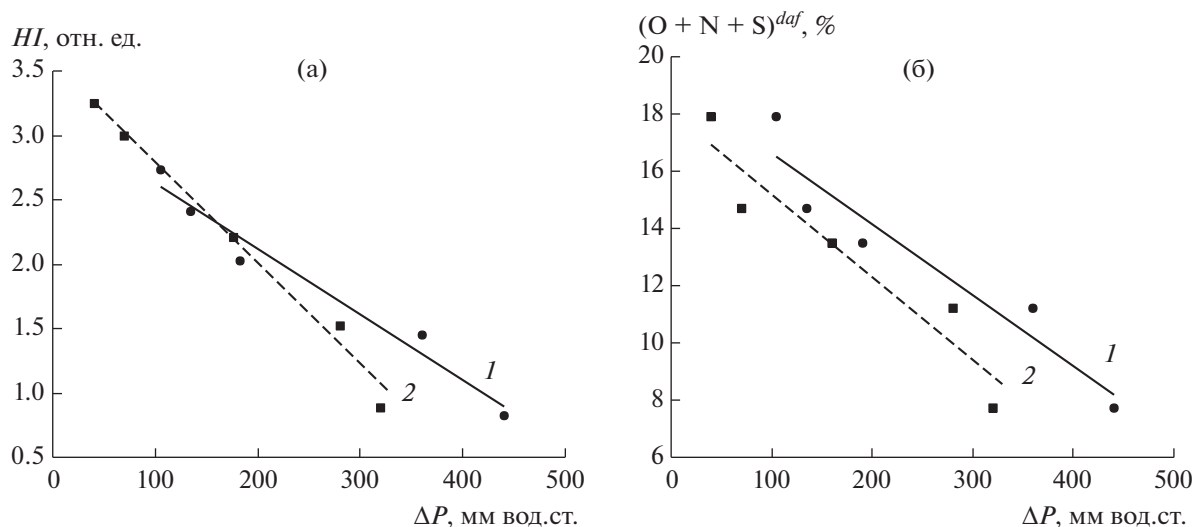


Рис. 4. Зависимость начального градиента напора воды ΔP_n от гидрофильности поверхности HI (а) и суммарного содержания кислорода, азота и серы (б) для нативных (1) и поверхностноокисленных (2) образцов углей.

ских свойств поверхности в ряду метаморфизма углей. Показано, что гидратационные и, как следствие, фильтрационные свойства поверхности углей возрастают от нативных к поверхностноокисленным и снижаются от низко- к средне-метаморфизованным.

Таким образом, принимая во внимание различную активность поверхности углей к смачиваемости водой при переходе от нативного состояния к окисленному, а также во взаимосвязи с изменением физико-химических свойств поверхности в ряду метаморфизма углей, рекомендуется учитывать особенности гидратационных свойств углей при разработке технологических решений и меропри-

ятий по обеспыливанию, взрыво-, пожаробезопасности, а также добычи методом гидроразрыва в шахтах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБНУ “Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук” проект FWEZ-2021-0002 “Разработка эффективных технологий добычи угля роботизированными горнодобывающими комплексами без постоянного присутствия людей в зонах ведения горных работ, систем управления и методов оценки технического состояния и диагностики их ресурса и обоснова-

ние обеспечения воспроизводства минерально-сырьевой базы” (рег. № АААА-А21-121012290021-1).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность за помощь в выполнении физико-химических методов анализа Т.А. Папиной, А.В. Аникиной, Е.С. Непеиной (ИУ ФИЦ УУХ СО РАН), Лыршикову С.Ю. (ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liao X., Wang B., Wang L., Zhu J., Chu P., Zhu Z., Zheng S.* // ACS Omega. 2021. V. 6. P. 21925. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02205>
2. *Xu Ch., Wang D., Wang H., Xin H., Ma L., Zhu X., Zhang Y., Wang Q.* // Powder Technol. 2017. V. 318. P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.05.02>
3. *Elkin I., Tan Yu.* // E3S Web of Conferences. 2019. V. 105 P. 1042. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201910501042>
4. *Ping A., Xia W., Peng Ya., Xie G.* // Int. J. Mining Sci. Technol. 2021. V. 31. P. 233. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2020.12.026>
5. *Jena M.S., Biswal S.K., Rudramuniyappa M.V.* // Int. J. Miner. Process. 2008. V. 87. P. 42. <https://doi.org/10.1016/J.MINPRO.2008.01.004>
6. *Laskowski J.S.* Coal flotation and fine coal utilization. Amsterdam: Elsevier, 2001. 368 p.
7. *Torosyan V.F., Torosyan E.S., Borovikov I.F., Yakutova V.A.* // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. V. 127. P. 12022. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/127/1/012022>
8. *Drebenstedt C., Argimbaev K.R.* // Int. J. Eng. 2021. V. 34. P. 292. <https://doi.org/10.5829/ije.2021.34.01a.32>
9. *Саранчук В.И.* Окисление и самовозгорание угля. Киев: Наук. думка, 1982. 166 с.
10. *Van Krevelen Dirk W.* Coal: typology, physics, chemistry, constitution. Amsterdam: Elsevier, 1993. 979 p.
11. *Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Майоров А.Е.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 4. С. 42. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-4-42-47>
12. *Архипов В.А., Палеев Д.Ю., Патраков Ю.Ф., Усанина А.С.* // ФТПРПИ. 2011. № 5. С. 22. (*Arkhipov V.A., Paleev D.Y., Patrakov Y.F., Usanina A.S.* Journal of Mining Science, 2011, vol. 47, no. 5, p. 561.)
13. *Зимон А.Д.* Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974. 416 с.
14. *Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Майоров А.Е., Созинов С.А.* // Кокс и химия. 2022. № 1. С. 2. [*Patrakov Y.F., Semenova S.A., Majorov A.E., Sozinov S.A.* Coke and Chemistry, 2022, vol. 65, no 1, p. 1. <https://doi.org/10.3103/S1068364X22010045> https://doi.org/10.52351/00232815_2022_01_2]
15. *Федяева О.Н., Патраков Ю.Ф.* // ХТТ. 2004. № 5. С. 24. [*Fedyayeva O.N., Patrakov Y.F.* Solid Fuel Chemistry, 2004, vol. 38, no. 5, p. 21.]