

Гипергенные изменения углей из Южной части рудника „Трояново 1“, СО „Марица Восток“

К. Маркова¹, С. Вылчева¹, Н. Недялков²

¹ Сoфийский университет „Кл. Охридски“, 1000 Сoфия

²СО „Марица Восток“, Раднево

K. Markova, S. Vačheva, N. Nedjalkov — *Hypergenic changes of coal from the southern part of mine Troianovo-1, Marica East.* Coals from the upper part of the second seam in the southern part of mine Troianovo were analyzed for mine and analytical moisture, ashes, volatiles and quantity of the functional oxygen-hydroxile (phenol), carbonil and carboxile groups. Quantitative maceral and microlythotype analyses of selected samples were also made. The results show that the coal in the southern part of the mine differ in composition from the coal in other parts of the mine which is due to hypergenic processes. An oxidation-hydrolytic destruction of the coal mass is evident during which the accumulated functional groups of oxygen activated the breakage of —C—C and under suitable conditions favoured its collapse. The higher content of ashes as well as that of huminite, respectively of humovitrinite and humoclarite, contributed to a more rapid auto-oxidation. The established hypergenic changes and maximum auto-oxidated coal zones in the area are closely related to the geological conditions.

Введение

Возрастающая в последние годы роль лигнитных углей как технологическое сырье требует лучшего познания их состава и свойств. Известно, что под действием воздушного молекулярного кислорода, воды, минеральных примесей, как и ряда других факторов, наступают изменения, в результате которых угли становятся негодными для переработки (Кухаренко, 1972). Таким образом измененные лигниты трудно брикетировать (Вылчева и др., в печати; Nadzia kiewicz et al., 1956; Jue ng et al., 1960). Вот почему необходимо своевременно определить в месторождениях углей зоны, подвергнутые автоокислительным, т. е. гипергенным процессам.

Материал и методика

Исследованы 32 пробы угля из верхней части второго пласта в южной зоне рудника „Трояново 1“. Опробование проведено по горизонту l16 в двух заходах среднедифференциальными пробами от внутренности к окраине рудника по профилям ОС+700, ОС+650, ОС+500 и ОС+400. Определено содержание рудничной и аналитической влажности каждой пробы (БДС 5786 и СЭВ 751-77), золы (СЭВ 1461-78) и выход летучих веществ (СЭВ 1463-78). Определено количество некоторых функциональных групп кислорода: гидроксильных (фенольных), карбонильных и карбоксильных. Содержание гидроксильных групп установлено бариевой гидроокисью, карбонильных — гидроксилламингидрохлоридом и карбоксильных — методом Фукса (Ангелова, 1961, 1963).

По сходным пробам проведен количественный мацеральный и микролитотипный анализ с помощью автоматического точечного интегратора Eltinog. Использованы мацеральная и микролитотипная номенклатуры низкоуглефицированных углей (Š i š - k o v, V a l č e v a, 1983).

Результаты и интерпретация

Полученные результаты анализов представлены на рис. 1, 2, 3 и 4. В исследованном участке наблюдается повышенное содержание рудничной влажности (W^r) по сравнению с другими участками рудника. В первом заходе этот показатель возрастает с профиля ОС+700 к ОС+400, причем максимальное количество этой влажности изменяется соответственно от 59,7 до 62,6%. При втором заходе влажность понижается минимально в том же направлении от 62,3 (ОС+650) до 60,7% (ОС+400) (рис. 1).

Аналогично изменение гигроскопической влажности (w^a) по профилям и заходом. Установлено, что ее максимальные значения для первого захода 13,2—13,9%, а для второго 9,8—10,5%. По-видимому, во втором заходе влажность значительно меньше (рис. 1).

Доказаны различия и в содержании золы (A^d) (рис. 1). Ее количество и в первом, и во втором заходах повышается с профиля ОС+700 к ОС+400, причем значения достигают 29,6, соответственно 27,5% (ОС+500). Зола углей из второго захода меньше, чем в первом.

Наблюдаются изменения и в выходе летучих веществ (V^{daf}). Для первого захода этот показатель показывает тенденцию к уменьшению с профиля ОС+700 к ОС+400, причем его значения меняются от 59,9—63,2 до 56,1—62,4%. При втором заходе добыча летучих веществ понижается к профилю ОС+400, к тому же для профиля ОС+500 минимальные проценты ОС+400 (рис. 1).

Установлены различия и в содержании функциональных групп кислорода как по профилям, так и по заходам. В общем, в углях преобладают фенольные группы, а содержание карбоксильных минимально (рис. 1). Наибольшее содержание гидроксильных-фенольных групп имеет профиль ОС+700. Максимальные значения достигают 3,09 mgequiv/g. По направлению к профилю ОС+400 для первого захода число этих групп уменьшается. Для второго захода количество тех же групп профилей ОС+500 и ОС+400 приблизительно одинаковое. Содержание фенольных групп в первом заходе больше, чем во втором (рис. 1). В отличие от фенольных групп, установлено значительно меньшее количество карбонильных групп. Их количества и для обоих заходов возрастают с профиля ОС+700 к ОС+400. Для первого захода от 0,46—0,83 до 0,86—1,25 mgequiv/g, а для второго от 0,64—0,87 до 0,70—1,01 mgequiv/g. Следовательно, карбонильные группы в первом заходе превосходят те, которые находятся во втором (рис. 1).

Минимальные изменения наблюдаются и в карбоксильных группах (рис. 1). До тех пор, пока при первом заходе их содержание повышается с профиля ОС+700 к ОС+400 (от 0,08—0,15 до 0,08—0,32 mgequiv/g), при втором заходе это увеличение будет незначительно: от 0,08—0,020 mgequiv/g (ОС+650) до 0,09—0,16 mgequiv/g (ОС+400). Количество этих групп также больше в первом заходе (рис. 1).

Изменение общей суммы функциональных групп кислорода аналогично изменению единичных групп (рис. 1). И здесь количество повышается по направлению с профиля ОС+700 к ОС+400 как в первом, так и во втором заходах, т. е. от 3,43—3,96 до 3,56—4,23 mgequiv/g и от 3,40—3,69 до 3,56—3,83 mgequiv/g. Аналогично содержанию отдельных групп, общая сумма функциональных групп кислорода в первом заходе больше, чем во втором (рис. 1).

При сопоставлении полученных данных исследования экстремные значения каждого показателя устанавливаются на одном и том же уровне по отношению к горизонту как в отдельных профилях, так и при обоих заходах (рис. 1 и 2). Следовательно, высо-

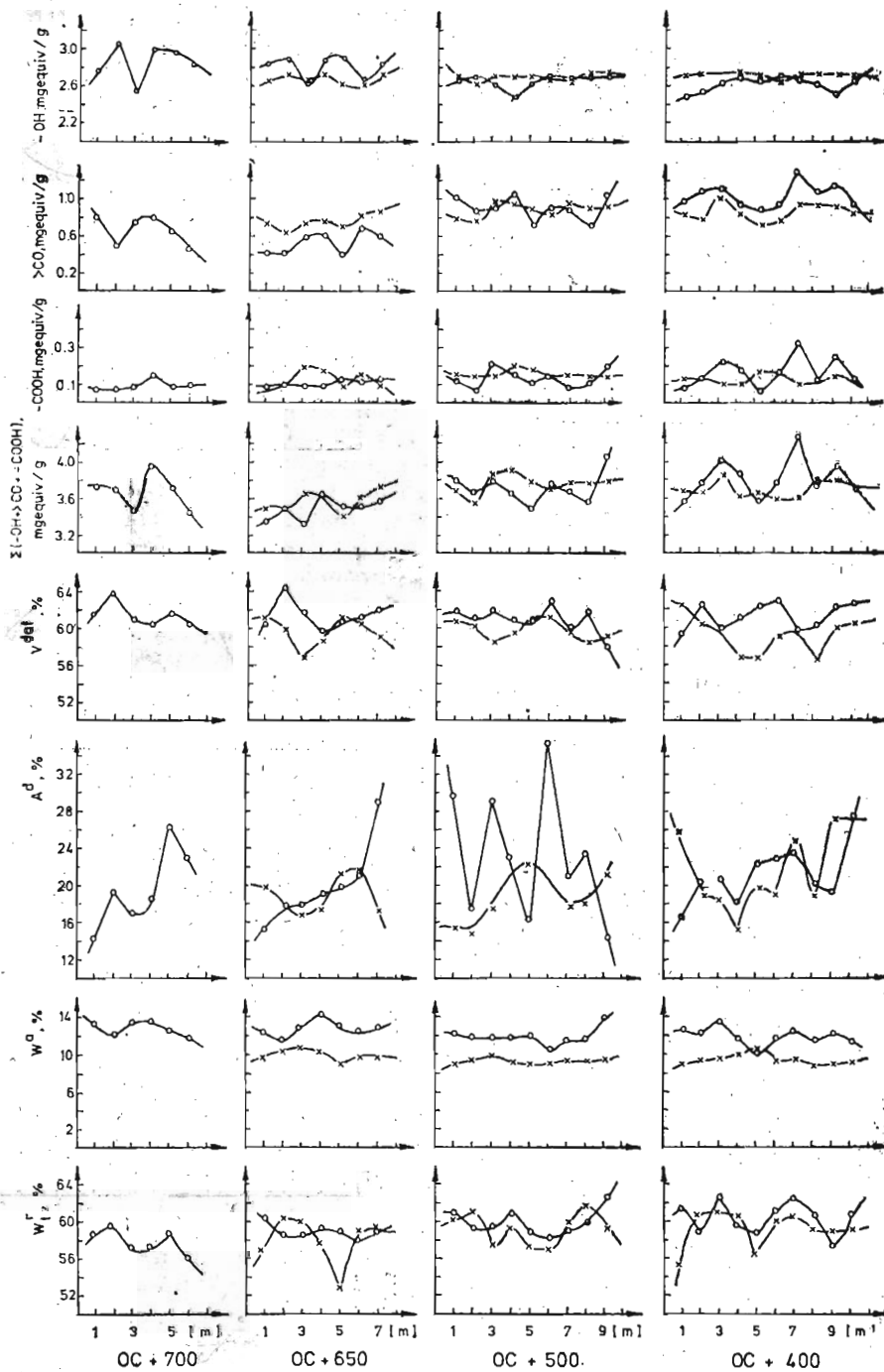


Рис. 1. Результаты химических исследований углей по профилям и заходкам:
 о — первая заходка, х — вторая заходка

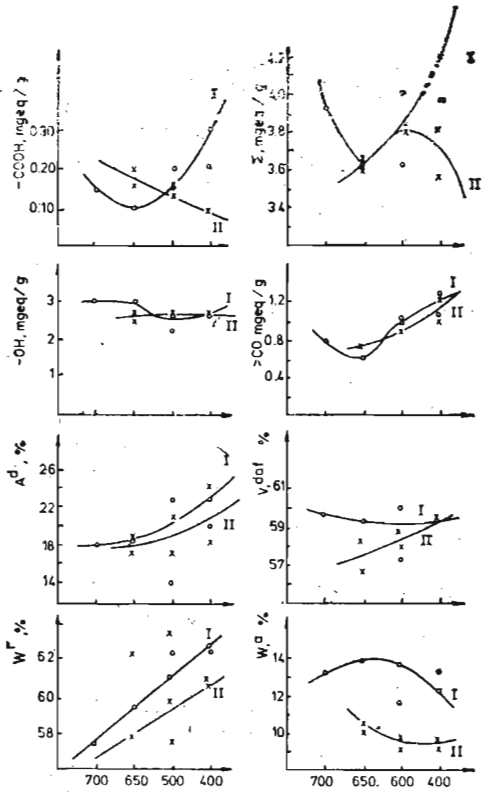


Рис. 2. Результаты химических исследований подобранных проб углей: *o* — первая заходка, *x* — вторая заходка

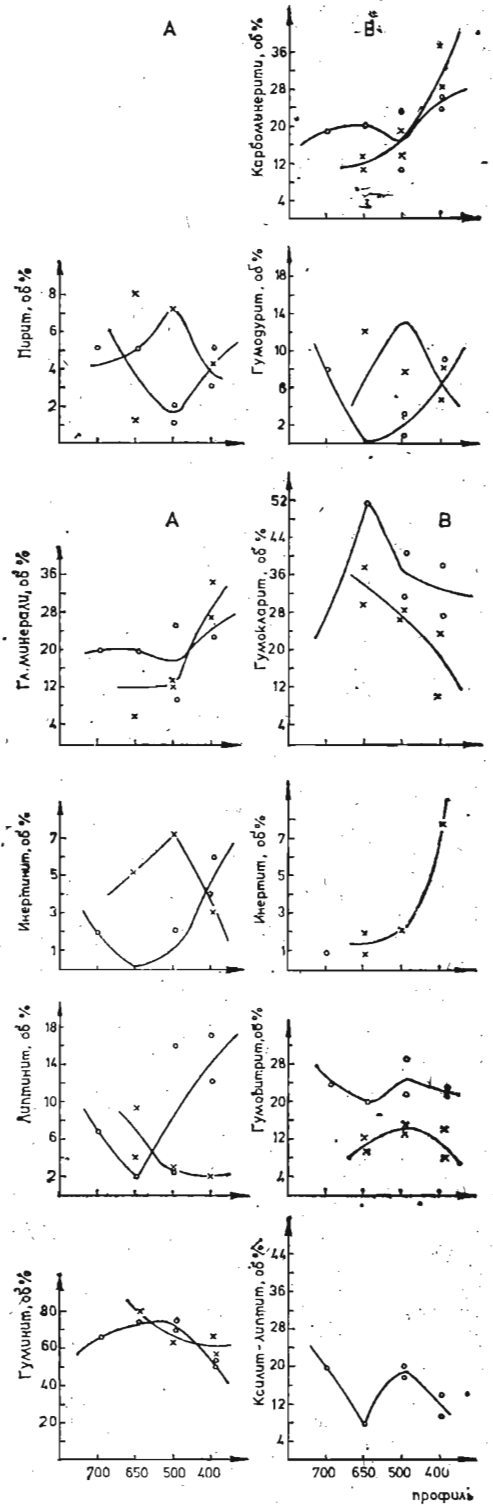


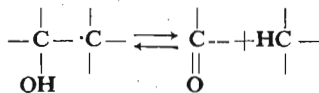
Рис. 3. Результаты петрографических исследований подобранных проб углей: *A* — мацеральный анализ; *B* — микролитотипный анализ; *o* — первая заходка; *x* — вторая заходка

кие проценты рудничной и аналитической влажности и золы отвечают минимальному выходу летучих веществ. Эта зависимость действительна и для максимальных количеств кислородсодержащих функциональных групп гидроксильных-фенольных, карбонильных и карбоксильных (рис. 2).

Данные количественного мацерального анализа показывают, что до тех пор, пока для проб из первого захода процент гуминита уменьшается с профиля ОС+700 к ОС+400, т. е. от 65 до 51%, для лигнитита, инертинита и глинистых минералов он будет увеличиваться, соответственно от 2 до 17%, от 0 до 6% и от 20 до 27%. Изменение пирита неравномерно (рис. 3_А). Установленные тенденции к изменениям в первом заходе наблюдаются и во втором, за исключением изменения содержания лигнитита и инертинита. Максимальные проценты лигнитита — 12% и инертинита — 7% устанавливаются на профиле ОС+500 (рис. 3_А). Итак, в первом заходе количество лигнитита и минеральных примесей больше, а количество гуминита и инертинита меньше, чем в аналогичных количествах во второй заходке.

Результаты микролитотипного анализа показывают, что в первом заходе количество ксилита и лигнита максимально по профилю ОС+700 и ОС+500 и достигает 20%, гумовитрита — 29%, а гумокларита — 41%. Гумодурит и карбоминериты профиля ОС+400 имеют более высокий процент — 9—26%. Для того же захода инертит представлен минимальным количеством — до 1% (рис. 3_А). Для второго захода максимальный процент лигнита-ксилита содержится в профиле ОС+400 — 45%. Количество гумовитрита и гумодурита наибольшее для профиля ОС+500 (17 и 18%), а количество гумокларита для ОС+650 — 38%. С профиля ОС+700 к ОС+400 карбоминериты повышаются до 37% (рис. 3_В). Следовательно, пробы из первого захода в отличие от аналогичных проб из второго обладают меньшим количеством ксилит-лигнитита, гумодурита и инертинита. В них больше гумовитрита, гумокларита и карбоминерита.

Полученные результаты показывают, что угли из двух заходов четырех профилей южной части рудника „Трояново 1“ различны по своему составу, что, вероятно, является результатом гипергенных процессов. Действие воздушного молекулярного кислорода и растворенного в пластовых водах, процент которого в данном случае довольно высокий, ведет к повышению содержания кислородсодержащих функциональных групп и гигроскопической воды, а также и к уменьшению добычи летучих веществ. Следовательно, существует окислительно-гидролитическая деструкция угольной массы, причем функциональные группы кислорода активируют расщепление -С-С- и при подходящих условиях способствуют ее разрыву (Шемякин и др., 1957):



При действии этих последовательно параллельных процессов, вероятно, получают нестабильные водоростворимые структуры, которые выделяются от угольной макромолекулы. По всей вероятности повышенное содержание золы содействует ускорению автоокислительных процессов (Камнева и др., 1971; Кухаренко, 1981; Веигер, 1970; Гуней, 1968).

Допускаем, что существенное влияние на окисление оказывает и петрографический состав углей (Вълчева и др., в печати). Наличие большого количества гуминита, соответственно гумовитринита и гумокларита, способствует ускорению автоокислительных процессов. Количество инертных компонентов — инертинита, соответственно инертита и гумодурита, ведет к замедлению, что в соответствии с прежде высказанными предположениями (Вълчева и др., в печати). Полученные результаты подтверждают предположение Стадникова (1956) и других авторов (Еремин, 1956; Покровская, 1961), что глинистые минералы, в данном случае аргиллиты, активизируют автоокисление. Независимо от повышенного содержания лигнитита брикетизирующая способность части углей является ухудшенной, что мы связываем с процессом автоокисления в этих участках.

В общем, интензитет автоокисления усиливается с повышением процента гуминита, соответственно гумовитрита, гумокларита, в некоторой степени ксилита и липтита и с уменьшением инертинита и гумодурита. Макро- и микролитотипные анализы некоторых сильно измененных образцов подтверждают установленный химическим путем гипергенез.

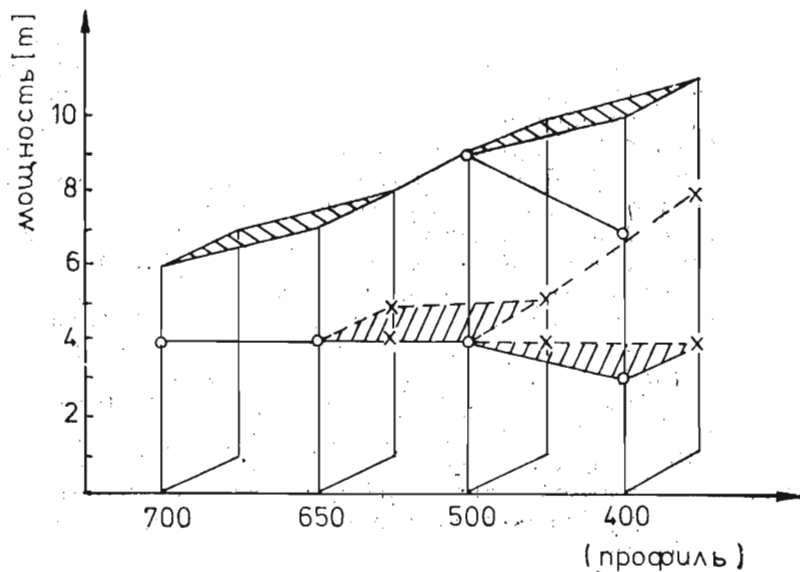


Рис. 4. Пространственное расположение максимально автоокисленных угольных зон в южной части рудника „Трояново 1“

Известно, что интензитет окислительных процессов не является одинаковым для различных участков рудничного поля. Степень окисления коррелируется со структурными изменениями в угольных пластах, наступившими под воздействием неотектонических движений, обусловленными тектоническими процессами (Недьялков, 1985). Условия для интенсивного протекания автоокисления создались преимущественно в позитивных неотектонических формах. Угольные пласты волнообразно складчаты в результате дифференцированных по знаку и величине вертикальных неотектонических движений и неодинакового оседания из-за различной мощности залегающих третичных осадков. Чередуются позитивные с негативными формами при денивеляции 18—23 м. Так как неотектонические движения произошли после определенной степени литификации осадков, наступившие в них структурные изменения выразились в основном трещиноватостью, формированием небольших сбросов и незначительной флексурной складчатостью. Наиболее интенсивны трещины в переходах из негативных к позитивным частям, как и в самых вершинных частях поднятий. Часто наблюдается современный инверсный рельеф по отношению изгибов угольных пластов.

В исследованном участке рудника „Трояново 1“ наблюдается хорошо выраженное поднятие „Касапско дере“ с инверсным расположением. Дно — на расстоянии 23 м от кондиционной верхней части второго угольного пласта, при нормальной мощности покрывающих глин и песков Гледачевской свиты — 100—105 м. В процессе позитивных вертикальных движений в своде поднятия формировалось множество трещин. Через некоторые из них проникли воды, содержащие молекулярный кислород. Несомненно, на том же месте, в залегающих над углями глинах и песках, дезинтеграция новообразующихся трещин была наиболее интенсивной. Она благоприятствовала формиро-

ванию речного русла „Касапско дере“. Поэтому гипергенные изменения углей в исследованном участке имеют наиболее сильный интензитет.

Протекающие автоокислительные процессы повышают свой интензитет от глубины к окраинам рудника как с профиля ОС+700 к ОС+400 и в обоих заходах, так и с первого ко второму заходу. Наиболее интенсивным является автоокисление 3—4 метров от горизонта 116, которое к окраинам участков перемещается и к верхней части брикетной пачки (рис. 4).

Из полученных результатов следует, что установление охваченной гипергенезом зоны должно предшествовать будущей эксплуатации и качественной оценке углей, предназначенных для брикетирования.

Л и т е р а т у р а

- Вълчева, С., К. Маркова, Тр. Трифонов. Петролого-технологична характеристика на въглища за брикетирание от „Марица Изток“ (под печат).
- Еремич, Е. А. 1956. *Изменение петрографических особенностей углей при окислении их в естественных условиях*. М., Изд. АН СССР.
- Камнева, А., А. Жемжур, Е. Бакирова. 1971. К вопросу о самовозгорании бурого угля Ирша-Бородинского бассейна. — *Химия твердого топлива*, 2.
- Кухаренко, Т. А. 1972. *Окисление в пластах бурых и каменных углей*. М., Недра, 214 с.
- Кухаренко, Т. А. 1981. Химические преобразования органического вещества гумитов при литогенезе и гипергенезе. — *Химия твердого топлива*, 1, 121.
- Недялков, Н. 1985. *Геоложкият строеж на източномаришкия бассейн и солационият феномен*. Автореферат канд. дис. 30 с.
- Покровская, Ф. И. 1961. Исследование изменений золы бурого и газового углей при хранении в штабелях. — *Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР*, 12, 24—29.
- Шемякин, М., Л. Шукина. 1957. Окислительно-гидролитические превращения органических соединений. — *Успехи химии*, 26, 4, 416.
- Стадников, Г. 1956. *Самовозгорающиеся угли и породы, их геохимическая характеристика и методы опознавания*. М., Углетехиздат. 250 с.
- Angelova, G. 1961. Die Funktionellen Sauerstoffgruppen in den bulgarischen Kohlen. — *Mitteilungen der Institute für Allgemeine und Anorganische Chemie und Organische Chemie*, Band VIII, 181—191.
- Angelova, G. 1963. Über die Bestimmung der Carbonyl- und Hydroxylgruppen in der Steinkohle. — *C.R.Ac. bulg. Sc.*, 16, 6, 641-644.
- Beier, E. 1970. Katalysierung der Kohlenoxydation durch Eisenverbindungen. — *Bergbau*, 21, 4, 81-88.
- Güney, M. 1968. Oxidation and Spontaneous Combustion of Coal (Review of Individual Factors). — *Geology Guardian*, 216, 5571, 105-110.
- Juengar, M., R. Chosh. 1960. Influence of aerial oxidation on the binderless briquetting of coals. — *Fuel*, 39, 2, 113-117.
- Nadziakiewicz, J., H. Zielinski, J. Rychty. 1965. Wyw. uilmianians wytrzymałosc koksowaných brykietów. — *Koks, smoła, gaz*, 3, 1.
- Šiškov, G., S. Valčeva. 1983. Petrological nomenclature of lignites and brown coals. — *Докл. БАН*, 36, 6, 799—801.

(Поступила 8. III. 1988 г.)