

УДК 622.232

В.Н. Королева, А.А. Захарова

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСОНОВ
ДЛЯ РАСТВОРЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ
УГЛЯ ШАХТЫ «КОТИНСКАЯ»**

Рассмотрен сравнительный анализ фосфорорганических и карбоксилсодержащих комплексонов для использования их в качестве растворителей минеральной составляющей угля. Представлены результаты исследования по оценке возможности использования комплексонов для растворения минеральных составляющих углей для условий шахты «Котинская».

Ключевые слова: комплексоны, минеральные составляющие угля, угольные пласты.

Современное состояние подземной разработки угольных месторождений характеризуется увеличением глубины разработки и ухудшением горно-геологических и горнотехнических условий горных работ, в частности, увеличением газообильности горных выработок вследствие роста природной газонасыщенности пластов и вмещающих пород.

Метан, выделяющийся в горные выработки, снижает безопасность и ухудшает комфортность труда шахтеров, сдерживает добычу угля, повышает его себестоимость, а вынос метана на поверхность приводит к негативным экологическим последствиям. Этот метан при разработке угольных месторождений извлекается на поверхность, как с вентиляционной струей, так и различными способами дегазации.

В зависимости от применяемых способов дегазации концентрация метана в извлекаемой метановоздушной смеси изменяется в широком диапазоне – от единиц до десятков процентов.

Существует серьезная проблема по извлечению метана из неразгруженно-

го массива. Для этого необходимо изменить его свойства и состояние путем активных (силовых) воздействий.

Поскольку угольные пласты отличаются низкой проницаемостью, необходимым условием извлечения метана из неразгруженных угольных пластов является искусственное ее увеличение. Основой для таких воздействий является способ гидрорасчленения угольных пластов через скважины, пробуренные с поверхности.

Обобщенной характеристикой газодинамического состояния угольных пластов служит их проницаемость.

Проницаемость угленосной толщи можно повысить путем нагнетания в нее под давлением воды, которая раскрывает естественные трещины пласта. Дополнительно повысить проницаемость угленосного массива можно путем растворения минеральной составляющей угля. Для этого в угольный пласт помимо воды необходимо закачивать и водные растворы химически- и поверхностно-активных веществ. Но эти вещества по своему химическому воздействию имеют избирательный характер. Так, например,

Таблица 1

Сравнительный анализ комплексонов фосфорорганических и карбоксилсодержащих групп

Фосфорорганические комплексоны	Карбоксилсодержащие комплексоны
Образуют устойчивые комплексы в широком диапазоне рН.	Для каждого элемента существует коридор рН, обеспечивающий существование устойчивого комплекса. В щелочной среде он нестабилен.
Устойчивы по отношению к действию микроорганизмов почвы. При разложении образуются фосфаты, которые усваиваются растением.	Подвержены кислотному и ферментатическому гидролизу. Разложение в природных средах приводит к образованию более токсичных продуктов, чем исходное вещество.
Обладают антимикробными и противовирусными свойствами Для полного растворения минеральных составляющих применяются в количествах, значительно меньших стехиометрических. Малые добавки способны увеличивать сроки схватывания тампонажных растворов Использование нитрилотриметиленфосфоната железа как ценного продукта для сельского хозяйства в качестве антихлорозного средства и стимулятора роста растений	Обладают противовирусными свойствами

Таблица 2

Изменение химического состава золы угля, обработанного различными растворами химически- и поверхностно-активных веществ

Состав	Концентрация состава, % (масс.)	Зольность угля, %	Химический состав золы, %			
			Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
Исходный уголь	-	8,4	10,9	26,4	9,6	4,92
Соляная кислота	2 — 4	7,9	10,9	27,7	6,8	4,9
Сульфосалициловая кислота	5 — 10	5,25	7,6	29,6	10,3	4,9
ИСБ –М	1 — 7	4,2	6,1	22,1	5,3	3,5

Таблица 3

Изменение зольности углей при обработке их растворами комплексонов

Вид добавки, концентрация состава, %	Химический состав золы, %			Зольность угля, %
	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	
Исходный уголь	10,95	9,45	4,87	8,4
НТФ				
1	2,1	9,7	4,1	5,6
5	1,1	6,1	5,5	4,0
10	5,2	8,0	4,1	6,0
15	6,4	6,2	4,9	7,6
ИСБ –М				
1	5,2	8,6	3,5	8,2
5	4,0	8,7	3,4	7,3
10	2,7	13,9	2,9	4,9
15	3,5	12,8	3,1	5,6

для растворения карбонатов используется соляная кислота, а сульфосалициловая кислота воздействует на угли с большим содержанием железа в его минеральной составляющей, а использование ПАВ способствует интенсивному и глубокому проникновению рабочих растворов в мелкие поры, а также возрастанию скорости десорбции метана.

В качестве рабочих жидкостей, которые бы обеспечивали увеличение скорости пропитки (смачиваемость) и степень влагонасыщения, способность раскрытия и расширения трещин, а также растворяли целый комплекс минеральных составляющих углей были выбраны комплексоны [1].

Комплексоны – это органические вещества (полиаминополикарбоновые кислоты), которые образуют комплексные соединения (комплексы) с ионами металлов. Эти вещества способны адсорбироваться в микро- и мезопорах минеральных отложений и постепенно разрушаются переходя в коллоидный раствор или взвесь, которая легко удаляется циркулирующей водой.

Анализ и способы применения комплексонов были изучены в работе [2].

Комплексоны подразделяются на фосфорорганические и карбоксилосодержащие.

Сравнительный анализ комплексонов фосфорорганических и карбоксилосодержащих групп для использования их в качестве растворителей минеральных составляющих углей приведен в табл. 1.

Таким образом, для исследований были выбраны фосфорорганические комплексоны, так как они позволяют:

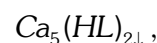
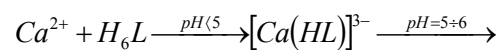
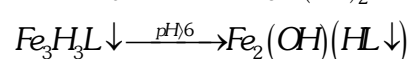
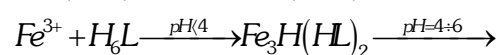
- предпочтительное комплексообразование с катионами малого радиуса (Fe, Ge, Be и др.);

- пониженное комплексообразование со щелочноземельными металлами;
- способность к образованию устойчивых комплексов в кислой области pH;

- способность образовывать нетоксичные соединения.

Для исследований были выбраны: комплексоны — нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ) и отход ее производства.

Реакции нитрилотриметилфосфоновой кислоты с трехвалентным железом (Fe^{3+}) и кальцием (Ca^{2+}):



где H_6L — НТФ.

Исследования по оценке возможности использования комплексонов для растворения минеральных составляющих углей проверяются на угле пласта 52 шахты «Котинская» ОАО «СУЭК – Кузбасс».

Мошность пласта 52 изменяется от 3,93 до 5,19 м (средняя – 4,54 м). Площадь пласта в границах подсчета запасов 5834 тыс. м², пласт является одним из наиболее мощных пластов шахты и предназначен к отработке в первую очередь. Пласт опасен по внезапным выбросам с глубины 350 м, опасен по взрывам угольной пыли, опасен по горным ударам с глубины 180 м, склонен к самовозгоранию.

Характеристика угольного пласта 52.

Содержание микрокомпонентов изменяется в следующих пределах:

- Витринит от 71 до 85,5 %, при средней величине 80,3 %;

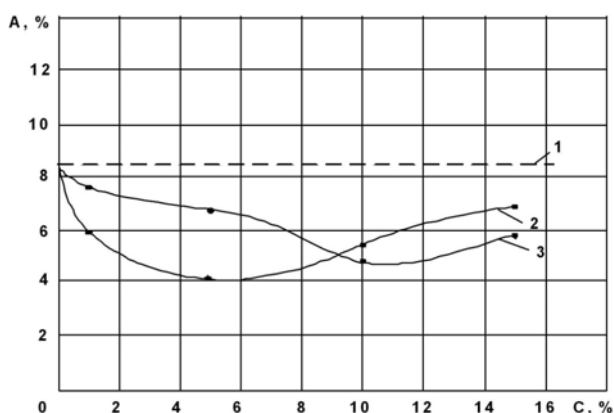


Рис. 1. Изменение зольности угля от концентрации растворов комплексонатов: 1 — исходная зольность; 2 — при обработке НТФ; 3 — при обработке ИСБ-М

- Семивитринит от 0,5 до 3,8 %, при средней величине 1,4 %;
- Фюзинит от 7 до 15,5 %, при средней величине 10,6 %;
- Лейптинит от 2 до 8 %, при средней величине 4,2 %

Отражательная способность 0,67 %.

Влага аналитическая угля пласта 52 изменяется от 2,4 до 5,4 % при среднем значении 3,9 %. Выход летучих — 40,85 % (38,2—43,5 %). Содержание серы — 0,22 % (0,21—0,23 %). Плотность угля — $1,3 \cdot 10^3$ кг/м³. Зольность колеблется от 3,2 % до 13,6 %, при средней — 8,4 %. Коэффициент пористости угля 6,25 % (от 1,0 до 11,5 %).

Химический состав золы угля пласта 52 весьма изменчив, по средним значениям изменяется (в процентах):

- Кремнезем (SiO₂) от 31,4 до 34,3 (средн. 32,85);
- Глинозем (Al₂O₃) от 25,6 до 27,6 (средн. 26,60);

Оксиды:

- Железа от 9,7 до 12,2 (средн. 10,95);
- Кальция от 7,7 до 11,2 (средн. 9,45);

- Калия от 0,6 до 1,0 (средн. 0,80);
- Магния от 4,27 до 5,47 (средн. 4,87);
- Серы от 6,1 до 8,4 (средн. 7,25);
- Фосфора от 2,0 до 2,1 (средн. 2,05);
- Натрия от 1,0 до 1,3 (средн. 1,15);
- Титана от 1,1 до 1,4 (средн. 1,25);

В границах шахты мощность зоны газового выветривания изменяется от 100 до 140 м, а поверхность метановой зоны прослеживается на отметках от +175 до +200 м. Метаноносность угольных пластов на горизонте +200 изменяется от 1-2 до 5,5 м³/тс.б.м., на горизонте +100 — от 7 до 8,5 м³/т с.б.м., на горизонте ± 0 — от 12 до 12,5 м³/тс.б.м. На рассматриваемых участках прогнозная газоносность — 14-16 м³/тс.б.м., что требует дегазации разрабатываемого пласта для обеспечения высоких нагрузок.

Газоносность углевмещающих пород характеризуется низкими значениями от 0,1 до 0,2 см³/г. Коллекторские свойства углевмещающих пород: общая пористость — до 10,08 %, открытая пористость — до 9,24 %, газопроницаемость — до 0,01 мД.

Первоначально были проведены исследования по обработке угля водными растворами соляной и сульфосалициловой кислот, а также комплексонатов, чтобы сравнить эффективность их воздействия.

Результаты исследований приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что только комплексон воздействует на все компо-

ненты минеральных составляющих углей.

Для дальнейших исследований используется НТФ и маточный раствор ИСБ – М с содержанием в нём 38 % НТФ, 15 % HCl, 9 % $H_3PO_4 + H_2PO_3$. Исследовались 1; 5; 10 и 15 % растворы НТФ и ИСБ – М.

Исследование проходили по следующей методике:

Образцы угля весом по 100-150 г заливали растворами НТФ и ма-

точника различной концентрации 1; 5; 10; 15 %, а при установлении в растворе равновесия реакция считалась завершённой (примерно 5-7 суток из работы [1]), далее образцы анализировались на зольность и химический состав золы. Результаты представлены в табл. 3 и на рис. 1.

Наибольшее растворение минеральной составляющей угля получено при его обработке растворами 5 % — НТФ и 10 % — ИСБ-М.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королева В.Н. Извлечение и утилизация шахтного метана. М.: Изд-во МГГУ, 2004, 284 с.

2. Королева В.Н., Захарова А.А. Предпосылки использования комплекс-

нов, как рабочих агентов гидрорасчленения угольных пластов. — М.: Издательство МГГУ, ГИАБ. — Отд. вып. 8. — Экология, метанобезопасность, 2011. — С. 129—137. **ГИАБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Королева Валентина Николаевна — доктор технических наук,
Захарова Александра Анатольевна — старший преподаватель,
Московский государственный горный университет, ud@msmu.ru.



РУКОПИСИ, ДЕПониРОВАННЫЕ В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «ГОРНАЯ КНИГА»

ОСОБЕННОСТИ ВЕДЕНИЯ ВЗРЫВНЫХ РАБОТ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОНВЕРСИОННЫХ ВВ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КОМБИНИРОВАННЫХ ГЕОТЕХНОЛОГИЯХ

(№ 928/12-12 от 08.10.12, 10 с.)

Франтов Александр Евгеньевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник,
Институт Проблем Комплексного Освоения Недр РАН.

FEATURES OF A BLASTING USING DEMILITARIZATION EXPLOSIVE MATERIALS IN THE PHYSICAL, CHEMICAL AND COMBINED GEOTECHNOLOGIES

Frantov Alexander Evgenievich