

Таблица 2. Характеристика петрографического состава исследованных образцов углей

Образец угля	Петрографические параметры, %				Показатель отражения витринита R_o , %	Марка и группа угля согласно ГОСТ 25543-88
	V_t	S_v	I	ΣOK		
Пласт 6	44,5	15,5	36,8	48,7	1,74	ТС
Пласт 9	51,2	16,2	29,1	41,3	1,66	ТС

Таблица 3. Химический состав золы углей (мас. %)

Образец угля	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Пласт 6	50,3	42,9	3,3	0,4	0,7	0,8	0,4	0,6	0,2
Пласт 9	49,5	41,7	4,2	0,8	1,0	0,4	1,2	0,3	0,3

Таблица 4. Коэффициенты пересчета химического состава золы углей

Образец угля	A	B	M	N
Пласт 6	1,2	0,8	21,2	- 0,5
Пласт 9	1,2	0,8	15,2	- 0,4

между сканами 2 с, частота вращения образца 5 кГц. Для получения количественных данных проводилось моделирование спектров при помощи программы *Dmfit*. На спектрах выделялись диапазоны, соответствующие резонансному поглощению следующих групп углеродных атомов, ppm: 165-140 – ароматические атомы углерода, связанные с атомами кислорода (C_{ар}O); 140-95 - C- и Н-замещенные ароматические атомы углерода (C_{ар} + CH_{ар}); 65-58 – атомы углерода метоксильных групп (OCH₃); 58-0 – атомы углерода алкильных фрагментов (C_{алк}); 165-95 – степень ароматичности $f_a = (C_{ар}O + C_{ар} + CH_{ар})/100$ [3].

Характеристика исследованных проб приведена в табл. 1. Анализ полученных данных показывает, что угли обоих пластов являются низкосернистыми ($S_{т\text{общ}}^d < 0,5\%$), высокоуглеродистыми ($C^{daf} > 90,0\%$). Уголь пласта 6 является малозольным ($A^d < 10\%$), однако образец угля пласта 9 можно отнести к зольному виду топлива.

Для определения степени углефикации и вещественного состава органической массы угольных проб был проведен петрографический анализ (табл. 1). Совокупность технологических параметров (показатель отражения витринита R_o , сумма отошающих компонентов ΣOK , выход летучих веществ V^{daf} , характер тигельного остатка) позволяет определить марочную принадлежность углей. Согласно ГОСТ 25543-88 исследованные угли можно отнести к технологической марке ТС, к подгруппе ТСФ (тощий спекающийся фюзинитовый).

Как известно, исследование минеральных компонентов углей имеет важное значение при их промышленном использовании. Химический состав золы исследованных проб углей приведен в табл. 3. Для минералогической интерпретации результатов анализа зольных остатков углей были применены следующие соотношения: $A = SiO_2/Al_2O_3$, $B = Al_2O_3/SiO_2$, $M = Al_2O_3 + SiO_2/CaO +$

$MgO + Fe_2O_3$, $N = CaO + MgO - Fe_2O_3/CaO + MgO + Fe_2O_3$ [3,4] Численные значения названных соотношений приведены в табл. 4.

Коэффициент A в углях обоих пластов сравнительно низкий и указывает, на то, что в их минеральной части присутствует глинистый материал, который представлен главным образом каолинитом. Коэффициент B для обоих углей также одинаков и имеет величину равную 0,8. Это довольно высокий показатель, который указывает на постоянное соотношение между каолинитом и кварцем в составе минеральных компонентов углей и о наличие каолинита в довольно значительных количествах. Коэффициент N имеет отрицательные значения, что характерно для углей, в составе которых сульфидная минерализация преобладает над карбонатной её частью. Достаточно значимая величина коэффициент M отражает то, что в обоих пластах «кислая» составляющая золы углей превышает «основную» её часть, а угли можно отнести к маловосстановленному типу.

Методом ИК-спектрального анализа установлены особенности молекулярного состава углей, для которых характерны следующие частотные области поглощения: кислородные – OH (полоса 3400 см⁻¹) и C-O (полосы в области 1260 – 1050 см⁻¹); ароматические – C=C (полосы 1600, 900-700 см⁻¹); алифатические – CH₂ и CH₃ (полосы 2920, 2860, 1460, 1380 см⁻¹). Однако следует отметить, что при сохранении набора полос наблюдается небольшие изменения их интенсивностей (табл. 5). Так, например, для угля пласта 9 характерно большее содержание алифатических групп CH и CH₂ (более высокая относительная интенсивность полос 2920 и 2860 см⁻¹). Наибольшее количество ароматических структур содержится в образце угля пласта 6 (полоса 1600 см⁻¹, показатель ароматичности f_a).

Для изучения особенностей термического разложения исследованных углей был проведен тер-

Таблица 5. Оптические плотности полос поглощения углей (ν , см^{-1}), нормированные по полосе 1460 см^{-1}

Образец угля	3400	3040	2920	2860	1600	1380	1260	1030	870	810	750	f_a
Пласт 6	2,05	0,13	0,54	0,27	1,40	0,68	0,42	1,55	0,11	0,13	0,24	0,24
Пласт 9	1,49	0,13	0,56	0,33	1,22	0,75	0,58	0,90	0,18	0,20	0,29	0,22

$f_a = D_{3040}/D_{2920}$ – степень ароматичности

Таблица 6. Результаты термогравиметрического анализа образцов углей

Образец угля	T_{max} , °C	V_{max} , %/min	Δm , % масс. при температурах, °C					
			20-140	350 – T_{max}	T_{max} - 650	650-820	820-1000	20-1000
Пласт 6	524	0,47	0,9	2,8	4,1	3,6	1,7	13,2
Пласт 9	524	0,49	0,9	2,8	4,1	3,6	1,9	13,4

могравиметрический анализ. Согласно представленным результатам (табл. 6), термическая деструкция образцов углей характеризуется как минимум тремя стадиями разложения угольного вещества. На начальном этапе нагрева образцов отмечается убыль их массы до температуры 140°C , связанная с испарением гигроскопической влаги. Данные о количестве влаги, вычисленные по результатам термогравиметрического анализа, в основном согласуются со значениями, определенными по стандартной методике (табл. 1).

Во второй стадии в интервале температур $350-650^\circ\text{C}$ происходят наиболее значительные изменения органической массы углей, связанные с деструкцией углерод-углеродных связей с выделением летучих продуктов и формированием полукокса. Максимум скорости разложения отмечается при 524°C у обоих углей. Однако, скорость разложения органической массы угля пласта 6 немного ниже, чем для угля пласта 9, что может быть связано с большей ароматичностью данного образца угля (табл. 5).

Третий интервал разложения, находящийся в зоне более высоких температур ($650 - 850^\circ\text{C}$ и выше) связан с процессами структурирования углеродного остатка из полукокса в кокс, протекающими с выделением низкомолекулярных газов (CO , H_2 , CH_4 и др.). Большая потеря веса в данном температурном интервале отмечается для угля пласта 9, что, вероятно, связано с разложением его минеральной составляющей.

Для выявления возможности более эффективного использования природного потенциала углей Калтанского разреза был применен метод фракционного анализа, сущность которого заключается в расслоении исследуемого топлива на фракции в жидкостях различной плотности. Разделение производили в смеси четыреххлористого углерода и бензола при убывающей плотности растворов $1,50$, $1,40$ и $1,30 \text{ г/см}^3$. Результаты приведены в табл. 7. Анализ полученных данных показывает,

что в угольных образцах преобладает фракция плотностью $1,30-1,40 \text{ г/см}^3$ (табл. 7).

Таблица 7. Результаты фракционного разделения образцов углей в тяжелых жидкостях

Плотность фракции, г/см^3	Выход фракций, мас. %
Уголь пласта 6	
<1,30	20,2
1,30-1,40	58,5
1,40-1,50	12,6
> 1,50	8,7
Уголь пласта 9	
<1,30	33,0
1,30-1,40	42,5
1,40-1,50	7,7
> 1,50	16,8

Результаты технического и элементного анализов фракций углей пласта 6 и пласта 9 (табл. 1) показывают, что наиболее легкие фракции (плотностью $<1,30 \text{ г/см}^3$) характеризуются минимальной зольностью ($1,6\%$ и $1,7\%$ соответственно), повышенным выходом летучих веществ ($15,5\%$ и $16,4\%$), а также спекшимся углеродным остатком тигельной пробы, что указывает на присутствие в их составе повышенного содержания витринитовых компонентов.

По мере повышения плотности жидкости наблюдаются увеличение зольности и сернистости фракций. Промежуточные фракции обоих углей ($1,30 - 1,50 \text{ г/см}^3$) характеризуются более высоким содержанием углерода и меньшим количеством водорода и кислорода (табл. 1). Наиболее тяжелая фракция (плотностью $> 1,50 \text{ г/см}^3$) у обоих углей отличается самой высокой зольностью и выходом летучих веществ.

Количественный анализ спектров ЯМР ^{13}C фракций угля пласта 6 и пласта 9 свидетельствует, что в их составе преобладают ароматические фрагменты, доля которых, характеризуемая пока-

Таблица 8. Параметры фрагментного состава образцов углей из спектров ЯМР ^{13}C

Фракция угля плотностью	Распределение атомов углерода по структурным группам, отн. %				
	$\text{C}_{\text{ар}}\text{OH}$	$\text{C}_{\text{ар}}+\text{CH}_{\text{ар}}$	CH_3O	$\text{C}_{\text{алк}}$	f_a
	165-140 <i>ppm</i>	140-95 <i>ppm</i>	65-58 <i>ppm</i>	58-0 <i>ppm</i>	
Пласт 6	0,01	92,22	0,18	7,59	0,92
<1.30	0	91,43	0,36	8,20	0,91
1.30-1.40	0	92,27	0,18	7,54	0,92
1.40-1.50	0	92,42	0,20	7,38	0,92
Пласт 9	0,03	90,41	0,55	9,02	0,90
<1.30	0	89,44	0,57	10,00	0,89
1.30-1.40	0,02	90,68	0,15	9,16	0,91
1.40-1.50	0	91,13	0,18	8,70	0,91

Таблица 9. Показатели спекаемости образцов углей

Наименование параметра	Значение параметра			
	Фракция плотностью угля пласта 6		Фракция плотностью угля пласта 9	
	<1.30	1.30-1.40	<1.30	1.30-1.40
Индекс свободного вспучивания SI	1	$1/2$	$2 1/2$	1
Индекс Рога RI	5	-	9	-
Расчетная величина толщины пластического слоя y	5	5	9	6

затем степени ароматичности (f_a), изменяется в зависимости от роста плотности фракций углей для пласта 6 от 0,91 до 0,92, а для пласта 9 от 0,89 до 0,91 (табл. 8). При этом доля алифатических структур закономерно уменьшается. Наименьшей ароматичностью и максимальной долей алифатических структур обладает наиболее легкая фракция (плотностью <1,30 г/см³) угля пласта 9.

На основании полученных данных можно полагать, что фракции углей обоих пластов, характеризующиеся наибольшей ароматичностью обогащены фюзенизированными компонентами, в то время как компоненты с повышенным содержанием алифатической составляющей содержат в большей мере гелифицированные витринитовые вещества и, следовательно, различаться по технологическим свойствам.

Для наиболее легких фракций углей обоих пластов в табл. 9 приведены показатели спекаемости (индекс свободного вспучивания SI , а также индекс Рога RI). Видно, что при увеличении плотности фракций углей снижаются значения приведенных показателей. Наилучшими технологическими свойствами обладает самая легкая фракция (плотностью <1,30 г/см³) угля пласта 9.

Известно, что в углях Кузбасса индекс свободного вспучивания SI изменяется во всем возможном диапазоне – от 0 до 9 единиц. Наибольшая степень связи выявлена между ним и толщиной пластического слоя. В области толщины пластического слоя (y) от 6 до 20 мм связь последнего

с индексом свободного вспучивания практически линейная и может быть выражена в виде уравнения, которое имеет следующий вид [6]:

$$SI = 0.45y - 1,6$$

Используя приведенное уравнение, расчетная величина толщины пластического слоя (y) для фракции угля пласта 9 плотностью <1,30 г/см³ равна 9 мм. Данная величина соответствует величине пластического слоя, например, угля технологической марки ОС (отощенный спекающийся), который используется при составлении угольных шихт на коксохимических предприятиях.

Таким образом, с практической точки зрения, в результате направленного обогащения углей малоценных марок за счет перераспределения мацеральных компонентов возможно получение концентратов повышенной технологической ценности для использования, например, в коксохимическом производстве.

При выполнении физико-химических методов анализа использовалось оборудование Центра коллективного пользования КемНЦ СО РАН. Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦКП КемНЦ СО РАН и ИУХМ СО РАН за помощь в выполнении и интерпретации результатов анализов: Л.М. Хицовой (термогравиметрический анализ), М.Ю. Климович (анализ золообразующих элементов), Т.Г. Вычиковой (элементный состав), Мальшиевой В.Ю. (ИК-спектроскопия), Люрицковой С.Ю. (ЯМР ^{13}C -спектроскопия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шакс, И.А. Инфракрасные спектры ископаемого органического вещества / И.А. Шакс, Е.М. Файзуллина. - Л.: Недра, 1974. - 131 с.
2. Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. - Л.: Недра, 1971. - 140 с.
3. Федорова, Н.И. Вещественный состав фракций различной плотности, выделенных из каменноугольного шлама / Н.И. Федорова, С.А. Семенова, З.Р. Исмагилов // Химия твердого топлива, 2013. - №4. - С. 51-56.
4. Шпирт, М.Я. Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых. - М.: Недра, 1986. - 255 с.
5. Шпирт, М.Я. Неорганические компоненты твердых топлив / М.Я. Шпирт, В.Р. Клер, И.З. Перциков. - М.: Химия, 1990. - 240 с.
6. Ерёмин, И.В. Петрология и химико-технологические параметры углей Кузбасса / И.В. Ерёмин, А.С. Арцер, Т.М. Броневец. - Кемерово: Притомское, 2001. - 399 с.

Авторы статьи:

Федорова
Наталья Ивановна
канд. хим. наук, с.н.с.,
Института углехимии и химического
материаловедения СО РАН,
e-mail: fedorovani@iccms.sbras.ru

Трясунов
Борис Григорьевич
докт. хим. наук, проф. каф. углехи-
мии, пластмасс и инженерной защи-
ты окружающей среды КузГТУ.
Тел.: 8-903-047-00-16

УДК 620.179.18

В. П. Кузнецов, М. И. Баумгартэн

АДГЕЗИЯ В КЛЕЕВОМ СОЕДИНЕНИИ: АДГЕЗИЯ С ПОЗИЦИИ ТЕОРИИ ПРОЧНОСТИ

Для выяснения прочностных свойств адгезии (граничного состояния) необходимо и достаточно контролировать неразрушающими методами напряженное состояние границы и прилегающих к ней слоев. Несомненно, конечным решением задачи о контроле адгезии (граничных состояний) является её количественная оценка, т.е. получение по плоскости склейки топографии её характеристики (прочности). Тогда непроклеи - это адгезия с нулевой прочностью. В свою очередь, адгезия в многочисленных работах [3-14] определяется как поверхностное явление при возникновении притягивающего физического или химического взаимодействий поверхностей конденсированных фаз при их молекулярном контакте, приводящее к соединению этих поверхностей и образованию новой конденсированной фазы. Такое понимание адгезии позволяет считать прочность и долговечность клеевого соединения частной задачей прочности твердого тела [10,15].

В настоящее время ведущей концепцией по проблемам прочности твердого тела является кинетическая теория прочности твердого тела, изложенная в работах Н. С. Журкова [16-18]. Эта теория находится в хорошем согласии с экспериментальными результатами [15] и не противоречит теориям, излагаемым в работах [16-32]. Согласно этой теории фундаментальная зависимость, связывающая долговечность твердого тела t с темпе-

ратурой T , при которой проводятся испытания под действием приложенного постоянного напряжения σ , имеет вид

$$\tau = \tau_0 \exp\left\{\frac{U - \gamma\sigma}{kT}\right\}, \quad (1)$$

где τ_0 - временная константа материала, совпадающая с периодом колебаний его структурных единиц, U - кажущаяся энергия активации разрушения, γ - структурно-чувствительный параметр, отражающий изменение структуры, k - постоянная Больцмана. Эта эмпирическая зависимость многократно проверена в различных условиях на различных материалах, в том числе и на адгезионных соединениях [28-30]. Так, например, в работах [2,28] получены зависимости в координатах $\lg t - \sigma$ (долговечность - действующие напряжения) для полиэтиленовых покрытий в виде прямых (рис.1), которые аналогичны зависимостям [18].

Структура (1) и физический смысл U и τ_0 позволяют утверждать, что кинетическая природа прочности отражает проявление сил межмолекулярного и химического взаимодействия, что согласуется с определением адгезии, приведенным в [37] и с утверждениями в многочисленных работах о природе адгезионных сил [8,14].

С другой стороны, многочисленные исследования клеевых соединений выявляют влияние внутренних - остаточных напряжений на адгези-