

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ НЕДР ИМ. АКАДЕМИКА
Н.В. МЕЛЬНИКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи

Докучаева Анастасия Игоревна

**УСТАНОВЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ТЕРМИЧЕСКОГО
РАЗЛОЖЕНИЯ УГЛЕЙ И КРИТЕРИЕВ СКЛОННОСТИ
К САМОВОЗГОРАНИЮ**

**Специальность 2.8.6 – «Геомеханика, разрушение горных пород,
рудничная аэрогазодинамика и горная теплофизика»**

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н. О.Н. Малинникова

Москва, 2024 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ИЗУЧЕННОСТИ ПРОБЛЕМЫ САМОВОЗГОРАНИЯ УГЛЯ	11
1.1 Современное понятие о склонности угля к самовозгоранию	11
1.2 Основные факторы, влияющие на склонность угля к самовозгоранию	16
1.3 Экспериментальные методы оценки склонности углей к самовозгоранию	22
Выводы по главе 1	32
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СКЛОННОСТИ УГЛЯ К САМОВОЗГОРАНИЮ.....	34
2.1 Объекты исследования	34
2.2 Методы определения склонности угля к самовозгоранию	35
2.2.1 Расчет химической активности углей по величине константы сорбции кислорода.....	35
2.2.2 Определение влияния вещественного состава углей на показатели химической активности углей	38
2.2.3 Изучение термического разложения углей для установления различий в углях, склонных и не склонных к самовозгоранию	42
2.2.4 Влияние структуры на различие в поведении углей, склонных и не склонных к самовозгоранию	44
2.3 Обоснование применения метода ТГА при определении склонности углей к самовозгоранию.....	48
Выводы по главе 2	57
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ЛАБОРАТОРНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СКЛОННОСТИ УГЛЕЙ К САМОВОЗГОРАНИЮ МЕТОДОМ ТГА.....	59
3.1 Выбор начальных термогравиметрических параметров для определения склонности углей к самовозгоранию методом ТГА	59
3.1.1 Исследование нагревания углей при постоянной температуре.....	59

3.1.2 Влияние скорости нагрева на результаты эксперимента по определению склонности углей к самовозгоранию методом ТГА.....	73
3.1.3 Выбор и обоснование конечной температуры нагрева для разделения углей по склонности к самовозгоранию.....	81
3.2 Влияние фракции исследуемого угля на результаты ТГА.....	87
3.3 Методика лабораторного исследования углей методом ТГА для определения склонности к самовозгоранию.....	88
Выводы по главе 3	89
ГЛАВА 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ УГЛЕЙ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКЛОННОСТИ УГЛЕЙ К САМОВОЗГОРАНИЮ МЕТОДОМ ТГА	90
4.1 Закономерности термического разложения углей в низкотемпературной области и термогравиметрические показатели самовозгорания	90
4.2 Обоснование и установление критериев разделения углей по склонности к самовозгоранию методом ТГА	97
4.3. Апробация на углях Кузнецкого каменноугольного бассейна	101
Выводы по главе 4	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	107
Список использованной литературы.....	109
Приложение А. Методика исследования углей методом термогравиметрического анализа для определения их склонности к самовозгоранию.....	124

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Ископаемый уголь является самым распространенным в мире ресурсом для производства электроэнергии. Эндогенные пожары, спровоцированные самовозгоранием угля, наносят ущерб здоровью человека и окружающей среде из-за выбросов в атмосферу парниковых и токсичных газов, некоторых микроэлементов, образующихся в результате сгорания угольного вещества, и являются причинами аварий, травматизма рабочих и снижения качества добываемого полезного ископаемого. Известно, что эндогенные пожары возникают без внешнего источника воспламенения, в результате окисления угольного вещества, сопровождающегося нагреванием, иными словами склонностью добываемого угля к самовозгоранию. Выявление склонных к самовозгоранию углей позволяет заранее принимать меры, предупреждающие возникновение возгорания.

Самовозгорание определяется тремя физическими причинами: химической активностью окисляющихся материалов, притоком воздуха и повышением температуры из-за генерации тепла, выделяющимся при окислении. Других физических причин не существует. Факторов, например, горнотехнических и геологических, влияющих на подземные пожары, может быть множество. Влияние многочисленных факторов на самовозгорание углей и сложность точного их определения существенно затрудняют прогноз пожарной опасности при добыче и хранении угля. Значимость этих факторов оценивают при помощи теплового баланса угольного скопления.

Окисление углей при низких температурах служит причиной самонагревания и дальнейшего самовозгорания углей. Окисление углей происходит при взаимодействии с воздухом и зависит от способности исследуемого угля вступать в реакцию с кислородом. Показателем склонности угля к окислению и дальнейшему самонагреванию служит его химическая активность по кислороду.

Несмотря на богатый опыт отечественных и зарубежных специалистов в разработке методов для оценки склонности углей к самопроизвольному нагреванию и последующему возгоранию на сегодняшний день не существует достаточно надежного метода по определению склонности углей к самопроизвольному возгоранию. Это объясняется тем, что сам механизм окисления и развитие термического разложения углей является довольно сложными процессами.

Существующие методы определения склонности углей к самовозгоранию весьма разнообразны, однако наиболее распространенный способ – вычисление химической активности угля по отношению к кислороду по константе скорости сорбции кислорода. Нормативный метод весьма трудоемкий и имеет ряд недостатков, выраженных в длительности проведения эксперимента и в точности получаемых величин.

В разных странах применяют различные методы определения склонности углей к самовозгоранию, которые зачастую обоснованы статистически и дают приемлемые результаты для конкретных месторождений. Главными недостатками применяемых методов являются: трудоемкость, длительность по времени проведения и невысокая точность получаемых результатов. В настоящее время существуют приборы, которые позволяют свести к минимуму вышеперечисленные недостатки при определении склонности углей к самовозгоранию. Для изучения склонности угля к самовозгоранию широкую популярность приобретает высокоточный и быстрый метод термогравиметрического анализа (ТГА), который позволяет установить особенности взаимодействия угля с кислородом воздуха в заданных условиях по термогравиметрическим кривым (ТГ-кривым) изменения массы образца угля и подходит для изучения кинетики процессов термического разложения угля. По изменению массы образцов можно проследить динамику процесса поглощения кислорода воздухом углем, а также судить о явлениях, происходящих в процессе трансформации угольного вещества с ростом температуры. Но для определения

самовозгорания углей методом ТГА до настоящего времени не разработаны режимы исследования углей и критерии их разделения по склонности к самовозгоранию. Поэтому установление закономерностей процессов термического разложения углей для определения склонности к самовозгоранию является актуальной научно-практической задачей.

Цель работы. Выявление закономерностей термического разложения углей для установления критериев их склонности к самовозгоранию.

Идея работы заключается в применении метода ТГА для установления закономерностей термического разложения углей в низкотемпературной области при поглощении кислорода углем.

Задачи исследования:

- анализ и систематизация существующих методов определения склонности углей к самовозгоранию;
- обоснование возможности применения метода ТГА для определения химической активности угля по поглощению кислорода при нагревании;
- разработка методики лабораторных исследований углей методом ТГА для их разделения по склонности к самовозгоранию;
- выявление закономерностей, наиболее информативных показателей и установление критериев склонности к самовозгоранию углей при их исследовании методом ТГА.

Методы исследования:

- нормативный метод определения склонности углей к самовозгоранию, основанный на окислении угля молекулярным кислородом в статических изометрических условиях;
- метод ТГА для изучения термической устойчивости углей;
- элементный анализ для определения элементного состава углей;
- метод сканирующей электронной микроскопии для определения пространственной текстуры углей по цифровым изображениям поверхности;
- рентгенографические исследования углей, дающие представление о составе минеральной части углей и размерах кристаллитов в угле;

- метод математического моделирования распределения температуры в исследуемых углях при разных режимах нагрева.

Объект исследования – процессы термического разложения углей.

Предмет исследования – закономерности термического разложения углей на стадии окисления и сорбции кислорода.

Научные положения, защищаемые в диссертации:

1. Характерный вид термогравиметрических кривых, обусловленный приростом массы в низкотемпературной области, различается для углей, склонных и не склонных к самовозгоранию, по: величине прироста массы, температурам начала прироста и наклону ТГ-кривых, отвечающему за скорость прироста массы, что позволяет использовать метод ТГА для разделения углей по склонности к самовозгоранию.

2. Разработанная методика лабораторных исследований углей в зоне низкотемпературного разогрева до 500 °С с учетом обоснованного режима нагрева углей со скоростью 3 °С/мин позволяет обнаружить закономерности термического разложения, установить термогравиметрические показатели самовозгораемости и определить критерии склонности углей к самовозгоранию методом ТГА.

3. Методом ТГА установлены следующие закономерности термического разложения углей в диапазоне температур 120–350 °С:

- термогравиметрические кривые склонных к самовозгоранию углей изменяются с выраженными экстремумами за счет большего прироста массы и большей скорости прироста, термогравиметрические кривые не склонных к самовозгоранию углей с ростом температуры изменяются более плавно;

- в пределах одной степени метаморфизма прирост массы и скорость прироста массы находятся в прямой зависимости от склонности углей к самовозгоранию и выше в склонных к самовозгоранию углях, а температура начала реакции сорбции кислорода тем ниже, чем более склонные к самовозгоранию угли;

- среднее значение прироста массы в склонных к самовозгоранию углях более чем на 0,4 % выше, чем в углях, не склонных к самовозгоранию.

4. Критерии склонности углей к самовозгоранию устанавливаются по совокупности показателей прироста массы M угля при поглощении кислорода и температуры начала реакции сорбции кислорода $T_{\text{нач}}$ в низкотемпературной области термического разложения углей: при нагреве со скоростью 3 °С/мин в среде с кислородом угли, склонны к самовозгоранию, при $M \geq 0,80 \%$ и $T_{\text{нач}} < 175 \text{ °С}$, не склонны к самовозгоранию – при $M \leq 0,65 \%$ и $T_{\text{нач}} \geq 175 \text{ °С}$.

Научная новизна заключается в:

1. Применение метода ТГА для разделения углей по склонности к самовозгоранию на основании прироста массы угля при поглощении кислорода.

2. Разработка методики лабораторного исследования углей методом ТГА и установление оптимального режима термогравиметрического анализа для получения закономерностей, показателей и критериев склонности углей к самовозгоранию.

3. Установление величины температуры начала прироста массы $T_{\text{нач}}$, как начальной температуры процесса сорбции кислорода, в качестве температурной характеристики, позволяющей разделить угли по склонности к самовозгоранию.

4. Установление закономерностей термического разложения углей для определения склонности к самовозгоранию по термогравиметрическим параметрам: приросту массы M и температуре начала реакции сорбции кислорода $T_{\text{нач}}$.

Научное значение работы заключается в возможности применения установленных закономерностей термического разложения углей в низкотемпературной области для определения склонности к самовозгоранию углей различных месторождений и разработке на основе полученных данных методологических аспектов оценки склонности угля к самовозгоранию.

Отличие от ранее выполненных работ заключается в том, что доказано применение метода ТГА для разделения углей по склонности к самовозгоранию по величине прироста массы и температуре начала прироста массы на стадии низкотемпературного окисления в отличие от применения этого метода для определения температуры возгорания угля, вычисляемой на стадии горения.

Практическая значимость и реализация полученных результатов.

Установленные закономерности термического разложения углей дают представление о величине и скорости термического эффекта окисления углей при их саморазогреве и позволяют разделить угли, склонные и не склонные к самовозгоранию. Разработанная методика лабораторных исследований методом ТГА позволила сократить время проведения лабораторных исследований и повысить точность получаемых величин при определении склонности углей к самовозгоранию. Полученные закономерности и установленные критерии склонности углей к самовозгоранию применяются при проведении лабораторных исследований углей в ИПКОН РАН.

Личный вклад соискателя: участие в постановке и формулировании цели и задач исследований; сбор, изучение и анализ существующих материалов по теме диссертации; непосредственное участие в организации и проведении лабораторных исследований; анализ, систематизация и обобщение результатов исследований; определение критериев склонности углей к самовозгоранию. Научные положения сформулированы соискателем.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались на конференциях: 15, 16 Международная научная школа молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» (Москва, ИПКОН РАН, 2021, 2023); 4-я, 5-я конференция Международной научной школы академика К.Н.Трубецкого (Москва, ИПКОН РАН, 2020, 2022); X, XI, XII Международный Российско-Казахстанский Симпозиум «Углекислота и экология Кузбасса» (Кемерово, ФИЦ УУХ СО РАН, 2021, 2022, 2023); IX, X, XI Семинар «Добыча метана из

угольных отложений» (Москва, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2021, 2022, 2023); VI-ая Международная конференция «Триггерные эффекты в геосистемах» (Москва, ИДГ РАН, 2022); 76-ая Международной молодежной научной конференции «НЕФТЬ И ГАЗ – 2022» (Москва, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2022); Международный научный симпозиум «Неделя горняка» (Москва, НИТУ «МИСиС», 2023), Всероссийская научная конференция с международным участием «Геодинамика и напряженное состояние недр Земли» (Новосибирск, ИГД СО РАН, 2023), Российская научная конференция «Геохимия и петрография угля, горючих сланцев и битуминозных пород» (Сыктывкар, ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 2023) и др.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе 5 - в журналах, рекомендуемых ВАК Минобрнауки России.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 133 источников, одного приложения, изложена на 129 страницах, содержит 54 рисунка и 20 таблиц.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ИЗУЧЕННОСТИ ПРОБЛЕМЫ САМОВОЗГОРАНИЯ УГЛЯ

1.1 Современное понятие о склонности угля к самовозгоранию

При разработке угленосных месторождений и при хранении угля всегда существует риск самовозгорания. Трудностей при прогнозе пожарной опасности угля можно избежать, если знать научные принципы оценки склонности к самовозгоранию угольного вещества. Согласно В.С. Веселовскому эти принципы строятся на теории, рассматривающей самовозгорание как физико-химический процесс, происходящий в промышленной обстановке [1]. Известно, что самовозгорание определяется тремя группами причин: химической активностью окисляющихся материалов, притоком воздуха и повышением температуры из-за генерации тепла, выделяющимся при окислении [2].

В развитие теорий и концепций самовозгорания угля легли исследования ученых: А.Н. Баха, Ю. Либиха, Г.М. Михеева, Н.Н. Семенова, Б.В. Тронова, Ф. Фишера, Г.В. Харитонова, К. Энглера и др. Механизм окисления углей кислородом воздуха на молекулярном уровне объясняется теорией цепных реакций Н.Н. Семенова и перекисной теорией Баха-Энглера. Определением причин и факторов самовозгорания угля занимались: Н.И. Ленденау, В.М. Маевская, Г.Л. Стадников, В.И. Касаточкин, Н.М. Караваев, Э.С. Крым, А.А. Скочинский, В.С. Веселовский, Г.Л. Орлеанская, В.Ф. Орешко, Т.А. Кухаренко, С.Г. Аронов, Л.Л. Нестеренко, М.П. Зборщик, В.В. Осокин, Л.Я. Кизильштейн, В.А. Косинский, О.Е. Шелепин и др.

Из существующих теорий самопроизвольного возгорания угля наиболее распространена теория комплекса уголь-кислород, основанная на том, что при реакции с кислородом образуются новые неустойчивые соединения типа перекисей, сопровождающиеся выделением тепла, а в условиях плохого выноса тепла в окружающую среду процесс адсорбции кислорода переходит в хемосорбцию. Механизм окисления углей

кислородом воздуха на молекулярном уровне объясняется теорией цепных реакций Н.Н. Семенова и перекисной теорией Баха-Энглера [3,4]. Основные положения перекисной теории были применены В.Ф. Орешко в схеме сути процессов самовозгорания и автоокисления [5], в соответствии с которой уголь-кислородные комплексы представлены двумя типами пероксидов. Первый тип образуется при относительно низких температурах и разрушается со значительным выделением тепла при температурах выше 80°C. Второй тип образуется при более высоких температурах в результате распада пероксидов первого типа и вызывает самопроизвольное возгорание углей.

Ведущая роль минеральной составляющей угля при взаимодействии с атмосферным кислородом в процессе окисления отражена в пиритной гипотезе самовозгорания ископаемых углей. Пиритная теория была предложена Ю. Либихом в середине XIX века и долгое время оставалась широко распространенной [6]. Она объясняла быстрое окисление и самопроизвольное возгорание углей наличием в них тонкодисперсного железа (пирита и марказита). В настоящее время теория пользуется популярностью в Англии и Америке. Однако исходя из того, что пирит при температурах ниже 100 °C устойчив к кислороду, пиритная теория была признана недостоверной [7].

Ф. Фишером была отмечена ведущая роль непредельных соединений в процессе самовозгорания угля. Предполагалось, что процесс активного поглощения кислорода ненасыщенными соединениями, присутствующими в угле, сопровождается экзотермическими реакциями. Такие предположения легли в основу фенольной теории самовозгорания угля [8]. Фенольную гипотезу окисления углей предложил и развил Б.В. Тронов. Позже гипотеза была поддержана Г.В. Харитоновым, Г.М. Михеевым и др. Согласно фенольной теории кислород взаимодействует, в первую очередь, с боковыми цепями органической массы угля там, где находятся фенольные гидроксилы. Далее происходит образование карбонильных групп и, при продолжающемся

окислении, происходит разрыв связей карбонильных групп с выделением CO, а при избытке кислорода – CO₂.

На основании общих закономерностей взаимодействия углей с атмосферным кислородом в естественных условиях В.С. Веселовским была схематически составлена последовательность явлений, протекающих при угольном окислении [5]. Такая схема включала в себя стадию так называемой «скрытой подготовки» на температурном диапазоне 20-25°C; стадию самонагревания, которая при накоплении тепла может спровоцировать самовозгорание угля, а при тепловом рассеивании – его охлаждение. Причем реакция окисления угля кислородом воздуха продолжается и при его охлаждении, однако уже в стадии выветривания.

Проведенные в адиабатических условиях исследования по наблюдению за процессом самовозгорания угля позволило выделить 4 основные стадии. Первые две из них – нагревание и выпаривание влаги – представляют инкубационный период. Далее идет интенсивное окисление и, непосредственно, возгорание [9]. Наибольший интерес представляет инкубационный период для своевременного обнаружения эндогенного пожара, а также его ликвидации. Тем не менее, на сегодняшний день, накопленные знания не позволяют достоверно определить то место, где протекает начальная стадия самовозгорания угля.

Практически все существующие концепции о причинах и механизмах самопроизвольного нагревания угля и его дальнейшего самовозгорания [1-13] отталкиваются от представления о том, что в процессе взаимодействия угля с атмосферным кислородом происходит окисление угольного вещества с одновременным образованием и последующим распадом нестабильных кислородсодержащих групп. Эти процессы сопровождаются выделением небольшого количества тепла и газообразных продуктов из угольного вещества. Различие концепций заключается в описании процесса окисления и вызываемых сопутствующих явлений, а также в акцентировании внимания на различных факторах, влияющих на активность этих процессов.

В решение вопросов самовозгорания угля и разработке методов определения склонности угля к самовозгоранию и установления их показателей внесли значительный вклад российские и зарубежные ученые: В.С. Веселовский, А.С. Ворошилов, В.А. Портола, В.Г. Игишев, В.Н. Захаров, О.Н. Малинникова, Е.В. Ульянова, В.С. Забурдяев, И.В. Зверев, М.О. Долгова, А.Б. Палкин, В.А. Бобин, С.А. Эпштейн, Н.Н. Добрякова, Ф.А. Голынская, З.Р. Исмагилов, А.С. Малолетнев, Е. Эрдманн, Д. Крейлен, В.Н. Маринов, Н.К. Мохалик, Е. Лестер, С. Авила, М. Онифад, Б. Генг и др.

В России вопросами самовозгорания углей занимаются такие институты, как ВостНИИ, КузГТУ, НИТУ МИСИС, ИПКОН РАН.

В ИПКОН РАН под руководством д.т.н., главного научного сотрудника О.Н. Малинниковой командой специалистов И.В. Зверевым, Е.В. Ульяновой, М.О. Долговой, А.Б. Палкиным был проведен ряд исследований по изучению закономерностей склонности углей к самовозгоранию от химической активности углей по отношению к кислороду и от влияния минеральных включений в составе угольного вещества на склонность угля к самовозгоранию.

В НИТУ «МИСиС» вопросами окисления угля и эндогенной пожароопасности углей при добыче и хранении занимаются специалисты под руководством д.т.н., профессора С.А. Эпштейн. Для решения вопросов вышеперечисленных вопросов был предложен усовершенствованный метод оценки степени окисления углей по определению удельной трещиноватости образцов углей [14], разработана методика для определения склонности углей к окислению при взаимодействии с озоном [15]. Изучением влияния различных факторов на процесс самовозгорание углей занимается Ф.А. Голынской (НИТУ «МИСиС»). В работе [16] были выявлены наиболее важные геологические факторы, а также их параметры, которые влияют на самовозгорание углей в естественной и промышленной средах.

В.А. Портола (ВостНИИ) совместно с коллегами установили важную роль увлажнения угля в процессе возгорания угольных пластов,

обосновали возможность управления инкубационным периодом самовозгорания путем подбора нужной концентрации водного раствора и вида антипирогена [17-27].

Угольные отвалы являются наиболее подверженными процессам самовозгорания в сравнении с исходным углем, так как раздробленные угольные частицы увеличивают доступную площадь для окисления. С.Б. Алиевым, В.Н. Захаровым, Б.М. Кенжиным и др. [28] была сформулирована гипотеза инициирования самовозгорания углепородных отвалов при их формировании и длительном хранении, а также разработаны физическая и математическая модели процессов при формировании отвалов.

П.С. Брагиной (МГУ им. М.В. Ломоносова) [29] было установлено, что одним из ключевых факторов самовозгорания отвалов Донецкого, Подмосковского и Кизеловского бассейнов являлось высокое содержание пирита в породах этих бассейнов.

Известно, что на самовозгорание угля влияют многочисленные факторы и значимость этих факторов различна для разных участков [30-51]. Сложность точного определения конкретных факторов затрудняет оценку пожарной опасности угольного пласта. В связи с этим В.С. Веселовским были определены основные факторы, имеющие более общее значение, и выделены три физические причины (или условия) самовозгорания угля: способность угля окисляться кислородом воздуха, то есть химическая активность угля, приток воздуха и повышение температуры из-за генерации тепла, выделяемого при окислении. Других физических причин/условий не существует. Существуют разнообразные факторы, которые влияют на возникновение пожаров в горных выработках. Таким образом в работе была внесена ясность в понятие склонности углей к самовозгоранию.

Склонность угля к самовозгоранию является свойством угля, которое обусловлено исходным угольным веществом и характеризует его способность взаимодействовать с кислородом, то есть окисляться.

Определяется химической активностью угля по показателям, характеризующим развитие реакции окисления угля.

Потенциальная опасность возникновения эндогенных пожаров в конкретных горно-геологических условиях определяется **склонностью шахтопласта к самовозгоранию**, которая характеризуется вероятностью возникновения эндогенных пожаров в шахтах и зависит от ряда природных и горнотехнических факторов. Диссертационная работа направлена на определение склонности угля к самовозгоранию, то есть на способность исследуемого угля самовозгораться.

1.2 Основные факторы, влияющие на склонность угля к самовозгоранию

Влияние многочисленных факторов на самовозгорание углей и сложность точного их определения существенно затрудняют прогноз пожарной опасности при добыче и хранении горючих материалов. Факторов, например, горнотехнических и геологических, влияющих на угольные эндогенные пожары, может быть множество. Значимость этих факторов согласно концепции В.С. Веселовского оценивают при помощи теплового баланса угольного скопления [30-33].

Факторы самовозгорания угля разделяют на природные (геологические и химическая активность) и горнотехнические [52]. Природное залегание пластов углей обуславливают потенциальность опасность самовозгорания [33]. Химическая активность углей является основной физической причиной самовозгорания угля при окислении кислородом воздуха. Высокоактивными считаются бурые угли, умеренно активными – каменные и малоактивными признаны антрациты.

Для составления карт угленосных месторождений СССР по степени склонности их к самовозгоранию [3] были изучены и обобщены такие характеристики, как: стратиграфия, тектоника, угленосность, качество и склонность углей к самовозгоранию, а также условия формирования

материнского вещества углей. На основании вышеперечисленных характеристик специалистами выясняются факторы, активизирующие процесс самовозгорания углей.

Физико-химические свойства углей обуславливает факторы образования, иными словами факторы генезиса, к которым относится состав растительного материала, условия накопления и распада угольного вещества и метаморфизм. Склонность к самовозгоранию как одно из свойств угля также зависит от факторов образования угля.

С повышением степени метаморфизма происходит снижение выхода летучих и содержание кислорода в угле, увеличение содержания углерода и повышение теплоты сгорания. По таким характеристикам свойство углей самовозгораться уменьшается от бурых углей до полуантрацита, антрациты считаются не склонными к самовозгоранию. Однако установлено [3], что метаморфизм не является главным фактором, определяющим степень самовозгораемости углей. С увеличением метаморфизма сорбционная способность угля по отношению к кислороду воздуха уменьшается независимо от склонности к самовозгоранию. Температурные интервалы с уменьшением степени метаморфизма смещаются в сторону более низких температур, количество поглощенного углями кислорода и выделенного углекислого газа увеличивается. Это объясняется уплотнением макромолекул угля под действием метаморфизма.

В пределах одной степени метаморфизма между склонностью угля к самовозгоранию и сорбционной способностью существует зависимость: интенсивность поглощения кислорода углем увеличивается с увеличением температуры угля [32]; интенсивность протекания реакции в склонных к самовозгоранию углях выше при одной и той же температуре.

Благоприятными условиями для самовозгорания угля являются зоны геологических нарушений вследствие неустойчивости и значительной трещиноватости угля, повышения его химической активности. В выработанном пространстве действующих очистных забоев сложность

предотвращения самовозгорания угля затруднено в связи со сложностью изоляции угля. Самовозгорание угля в отработанных участках обусловлено их неудовлетворительной и несвоевременной изоляцией. Самовозгорается уголь целиков на границе с выработанным пространством; уголь, оставленный в выработанном пространстве в зонах геологических нарушений; в штреках, при извлечении из них крепи. Эндогенные пожары возникают в проводимых подготовительных выработках в зонах геологических нарушений, в пустотах за крепью, а также после внезапных выбросов. В действующих подготовительных выработках самовозгорание угля имеет место в пустотах, образовавшихся при проведении выработок в раздавленных под действием горного давления целиках угля [53-59].

В литературе имеются взаимоисключающие исследования о влиянии влаги на процесс самовозгорания. Однако ученые пришли к единому выводу, что она оказывает как химическое, так и физическое воздействие на уголь.

Утверждается [9, 60-64], что именно вода является катализатором окислительных процессов в углепородном массиве. Так, в эксперименте [60] на предварительно увлажненных пробах угля, А.А. Скочинский пришел к выводу, что в присутствии воды окислительная способность угля увеличивается. На основании полученных результатов, для предотвращения рецидивов эндогенных пожаров рекомендовалось применение водных растворов антипирогенов. В работе К.С. Лебедева и др. отмечается важная роль увлажненности воздуха в управлении процессом поглощения углем кислорода. Так в исследовании [64] обнаружено, что в увлажненных пробах происходит увеличение константы скорости сорбции в 2,5 раза, в 1,6 раз – после сушки до критической влажности воздуха в 45%.

В работах [53-54, 57] специалисты считают, что вода обеспечивает раскрытие имеющихся микро – и макротрещин и пор в угле и появление новых микротрещин после набухания угля и последующем высушивании после контакта с кислородом воздуха. Что и вызывает начало окислительных процессов в угольном массиве. Одной из причин самовозгорания угля шахт

Донецкого угольного бассейна [16] отмечается роль не столько увлажненности углей, а именно их обводненности. Установлено [65-66], что наличие стадий увлажнения и высыхания углей активизирует процесс самовоспламенения за счет усушки угля и последующего увеличения его порозности.

Однако существуют и взаимно противоположные взгляды на роль влаги в процессах произвольного возгорания. К примеру, в работе А.В. Суркова наличие водоносного горизонта над выработанным участком, а также повышенное влагосодержание в самом угле являются одними из основных факторов, препятствующих возникновению эндогенного пожара [67]. О том, что избыток влаги тормозит процесс самовозгорания угля в шахтах, отмечено и в работах [17-18]. Авторами [18] было установлено, что после обработки углей водными растворами длительность инкубационного периода увеличивается за счет снижения скорости сорбции, что в свою очередь обусловлено повышением влажности угля. Методы предупреждения эндогенных пожаров, разработанные на основе того, что избыточная влага существенно замедляет окислительные процессы в угольном веществе, в некоторых случаях помогают избежать перехода окисления в стадию самовоспламенения [17-18, 67].

К наиболее важным геологическим факторам, а также их параметрам, влияющим на самовозгорание углей в естественной и промышленной средах относят: мощность разрабатываемого пласта, степень метаморфизма, глубина залегания и нарушенность пласта, метаноносность, петрографический состав органического вещества угля, вмещающие породы, сернистость, влажность и зольность [16]. Было установлено, что важнейшими факторами, отвечающими за лидирующее место в России Кузнецкого каменноугольного бассейна по самопроизвольному возгоранию угля, являются: сложные условия залегания, тектоническая нарушенность пластов, а также высокие объемы добычных работ на месторождении. Утверждается, что повышенное содержание метана в пласте тормозит процесс окисления угля, препятствуя

активной сорбции его поверхностью кислорода [30]. Не опасные по самовозгоранию угли становятся опасными в условиях тектонических нарушений, причем очаги возгорания наблюдаются в районах с малыми секущими нарушениями. На эндогенную пожароопасность углепластов Донецкого каменноугольного месторождения помимо прочего оказывают влияние вмещающие породы, представленные преимущественно крепкими трещиноватыми, крутое падение угольного пласта, степень метаморфизма. По некоторым лабораторным исследованиям было выяснено, что инициатором очагов самовозгорания донецких углей является пирит [16, 68-72].

При выявлении условий, влияющих на формирование разных по петрографическому составу углей, основой являются генетические типы угольных месторождений [15]. При этом необходимо учитывать такие особенности, как: элементный состав углей, петрографические отличия, структурные признаки, физико-механические, физико-химические и химико-технологические свойства. Установлено [73], что повышенное содержание водорода, азота, углерода, влаги и летучих веществ, а также пониженное содержание зольного остатка (зола) характерно для углей, склонных к самонагреванию. Также было отмечено, что пирит в зависимости от концентрации в угольных пластах отвечает за ускоренное самонагревание [74]. На самовоспламенение может влиять и теплопроводность угля. Согласно исследованиям [29] более высокая теплопроводность отмечается в тех углях, где концентрация минеральных примесей выше, потому как они быстрее рассеивают тепло.

Окисление угольного вещества в естественных условиях может быть связано с изменением метеорологических параметров [75-76]. Существенные перепады барометрического давления способствуют развитию очагов эндогенных пожаров в угольных шахтах за счет увеличения концентрации кислорода в выработанном пространстве [77]. Поэтому влажность и метеорологические показатели воздуха тесно связаны при возникновении

окислительных процессов в углях. При этом одними исследователями доказано, что на частоту эндогенных пожаров влияет холодный климат. Как отечественные, так и зарубежные специалисты отмечают увеличение числа эндогенных пожаров в зимнее время года. В то же время установлено [66], что при охлаждении угольных скоплений снижается рост температуры и резко замедляется самопроизвольный процесс нагревания угля. Поэтому подача замороженной жидкости в шахты может являться эффективным средством для предотвращения возникновения эндогенного пожара.

В исследовании [78] основная часть выявленных пожароопасных зон приурочена к полувлажным и влажным зонам Северного Китая. А в исследовании [73] метеорологическим параметрам воздуха вовсе отводится второстепенная роль. Авторами проводилась работа по установлению склонности к самовозгоранию как углей, так и угольных пластов. В результате испытания было обнаружено, что увеличение содержания влаги в угле и сланцах делает их более склонными к самовозгоранию. Однако утверждать, что именно повышение влажности угля играет ключевую роль в реакции окисления и дальнейшего перехода в стадию возгорания невозможно.

Угольные отвалы являются наиболее подверженными процессам самовозгорания в сравнении с исходным углем, так как раздробленные угольные частицы увеличивают доступную площадь для окисления. Согласно исследованию [29] факторами, обуславливающими самовозгорание отвалов, являются доступ кислорода непосредственно в отвалы и протекание в последних окислительных процессов. В результате окисления угольного вещества выделяется тепло, которое в дальнейшем идет на разогрев. И при условии недостаточной скорости рассеивания выделившегося тепла возникает возгорание. Также отмечается, что ключевым фактором в развитие процесса самовозгорания может являться окисление неорганической составляющей угля – пирита. Это прослеживается на примере Донецкого,

Подмосковного и Кизеловского бассейнов, для пород которых характерно высокое содержание пирита.

Еще одним фактором, стимулирующим переход окисления углей в стадию самовозгорания, является температура [79]. Отмечается, что попадания несклонного к самовозгоранию угля в отвалы с теплым климатом может спровоцировать его возгорание. Влияние климата на процесс самовозгорания отмечается не только при исследовании эндогенных пожаров в отвалах, но и при ведении добычных работ в шахтах и карьерах.

При исследовании эволюции микроструктуры угля [80] установили, что изменения в расположении молекулярной структуры угольного вещества и, следовательно, ускорение окисления угля, происходят в присутствии кислорода и при повышении температуры. Температура служит источником химических изменений органического вещества углей, однако она не является достаточно показательной при определении склонности углей к самовозгоранию.

1.3 Экспериментальные методы оценки склонности углей к самовозгоранию

Уголь – сложное вещество с большой неоднородностью свойств и состава. Исходя из существующих представлений о причинах и механизмах самопроизвольного нагревания угля и его дальнейшего самовозгорания [1-4], разработано множество методов для оценки склонности угля к самовозгоранию. На основе этих представлений разработан ряд методов оценки склонности угля к самовозгоранию [81-103]. Тем не менее, не существует единого метода, с помощью которого удалось бы однозначно и достоверно отнести исследуемый уголь к какой-либо категории опасности по самовозгоранию. Различные методы обеспечивают относительно надежные результаты, но для конкретных месторождений и конкретных типов угля. Методы оценки склонности углей к самовозгоранию можно условно разделить на три группы [74]: определение химического состава,

определение активности угля по отношению к окислителям и термические методы.

При оценке склонности углей к самовозгоранию широко применяются тепловые и температурные методы исследования. Среди них наиболее популярные методы определения температуры начала быстрого разогрева либо воспламенения исследуемого угля под действием воздуха/кислорода, а также модифицированные методы на их основе [81]. Классический и самый распространенный метод измерения критической температуры это СРТ (Crossing Point Temperature), который предполагает нагрев образца в присутствии окислителя (кислорода) при постоянной температуре либо при повышении температуры с фиксированной скоростью нагрева до температуры самовоспламенения угля [85]. Также в мире широко применяются калориметрические методы, основанные на адиабатической калориметрии [86] (например, метод R_{70} [87]), и термические методы: дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), дифференциальный термический анализ (ДТА), термогравиметрический анализ (ТГА).

Как известно большинство методов оценки склонности углей к окислению и самовозгоранию основаны на определении температуры начала быстрого разогрева (так называемая «инициальная температура») либо воспламенения исследуемого угля в токе воздуха/кислорода или под действием твердых окислителей [5].

Прототипом многих современных способов определения «инициальной температуры» для твердых ископаемых углей является метод Е. Эрдманна. Метод заключался в нахождении температуры самовозгорания по точке пересечения температурных кривых подъема температуры в исследуемом угле и в среде (парафиновой бане), где производился его нагрев.

Методом СРТ [88-97] определяют категорию опасности углей по самовозгоранию в Индии, Китае, Польше, ЮАР и Турции. Калориметрические методы применяют в Австралии, США и Великобритании. ДТА наибольшей популярностью пользуется в ЮАР и

Индии [74]. В России склонность шахтопластов угля к самовозгоранию оценивают по показателю химической активности угля по отношению к кислороду, а также по продолжительности инкубационного периода самовозгорания угля [104].

Химическую активность угля вычисляют методом, разработанным в Институте горного дела им. А. А. Скочинского (Люберцы) по константе скорости сорбции кислорода U (мл/г·ч). Утверждается, что это универсальная характеристика материала, показывающая его склонность к окислению и самовозгоранию. Этот метод применяется как в России, так и в странах СНГ для оценки склонности угля к самовозгоранию, а также для изучения влияния разнообразных факторов на кинетику окисления материалов, определения скоростей окислительных процессов при расчете теплового баланса и для прогноза перехода состояния самонагревания угля в самовозгорание [30-32].

Показателем химической активности угля является кинетическая константа скорости сорбции U , не зависящая от концентрации кислорода в газовой среде [1]. Скорость сорбции кислорода углем определяется по уменьшению концентрации кислорода в сорбционном сосуде. Угли считаются малоопасными по самовозгоранию при $U \leq 0,025$ см³/г·ч; опасными – при $0,025 \leq U \leq 0,050$; весьма опасными при $U \geq 0,050$ см³/г·ч. По определенной константе скорости сорбции с учетом свойств угля рассчитывается значение показателя инкубационного периода t . При $t < 50$ сут., уголь относят к весьма склонным к самовозгоранию; интервал $50 \leq t \leq 80$ характерен для углей, склонных к самовозгоранию; уголь с $t > 80$ сут. относят к не склонным по самовозгоранию.

Метод весьма трудоемкий и имеет ряд недостатков. Расчет величины константы скорости сорбции угля производится по среднему значению всех фиксируемых величин U каждые 50, 100, 150, 200 и 250 ч, что искажает искомые величины. Непрерывность эксперимента в течение более 250 ч и затрудненное воспроизведение результатов константы скорости сорбции в

первые двое суток и в конце эксперимента влияют на точность и достоверность проводимых измерений, даже исходя из расчета приближенного значения константы скорости сорбции. После начала эксперимента отбор проб газа производится каждые 24 часа первые 2 суток и далее каждые 48 часов.

Показатель СРТ является температурой пересечения двух зависимостей: температурной кривой испытуемого образца и температурной кривой бани/камеры, в которой проводится анализ. Для конкретного угля характерна своя температура пересечения температурных кривых [105]. По кривым СРТ обычно сложно дать точную оценку образцам с низким содержанием влаги, к тому же на результат влияют внешние условия и чувствительность датчиков термопары [106].

При расчете показателя СРТ по температурным зависимостям наклон кривой (наклон стадии II), обозначающий участок кривой в пределах между максимально отрицательной дифференциальной точкой и точкой перехода на следующую стадию (стадию III), также характеризует склонные к самовозгоранию угли. При этом чем круче наклон температурной кривой, тем более склонный уголь к самопроизвольному нагреванию. Однако по сей день не разработана точная классификация опасности углей по самовозгоранию в зависимости от наклона температурной кривой.

Классификация угольных пластов по пожарной опасности в Индии проводится в соответствии с утвержденным и закреплённым в документе «Положениях об угольных шахтах CMR 1957» методом определения СРТ и влаги (М) угля. Угольные пласты разделяют по категории опасности следующим образом: малоопасные по самовозгоранию при $\text{СРТ} > 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\text{М} < 2\%$, умеренно опасные по склонности к самовозгоранию при $140\text{ }^{\circ}\text{C} < \text{СРТ} < 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $2\% < \text{М} < 5\%$, весьма опасные по самовозгоранию при $120\text{ }^{\circ}\text{C} < \text{СРТ} < 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\text{М} > 5\%$ [74].

Дифференциальный термический анализ (ДТА) позволяет выявлять физико-химические превращения, которые сопровождаются выделением или

поглощением тепла. Сущность метода заключается в фиксировании разницы температур исследуемого и эталонного образцов при одинаковых и одновременных условиях нагревания (охлаждения). С помощью ДТА возможно определять такие характеристики, как температура, теплоемкость и ее изменения, энергия активация фазовых превращений (E_a), теплота фазовых превращений, энтальпия фазовых переходов (Δh).

Установка ДТА (рис. 1) представлена печью 1 с тиглями исследуемого 2 и эталонного 3 образцов, термопарами 4, устройствами, регулирующими скорость нагрева печи 5, приборами для измерения температуры испытуемого образца 6 и разности температур между исследуемым и эталонным образцами 7.

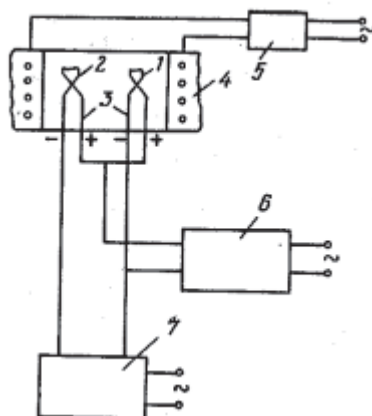


Рисунок 1 – установка для проведения дифференциального термического анализа

В исследовании потенциала самопроизвольного нагревания угля ТГА – относительно новый количественный метод, который базируется на прочной теоретической основе [108-120]. Термогравиметрический анализ (ТГА) также называют кинетический методом. В отличие от ДТА и калориметрии, дающих представление лишь о тепловых свойствах, ТГА позволяет учитывать изменение массы образца угля, в том числе, за счет сорбции кислорода [9, 74, 121-123]. По изменению массы образцов можно проследить динамику процесса поглощения кислорода воздуха углем, а также судить о

явлениях, происходящих в процессе трансформации угольного вещества с ростом температуры. Увеличение массы угля в диапазоне температур, превышающих температуру испарения влаги, но ниже активного разложения угля, можно интерпретировать как сорбцию кислорода его поверхностью с образованием угольно-кислородных комплексов, что может быть применено при оценке склонности угля к самовозгоранию [9].

Преимущества ТГА при оценке склонности углей к самовозгоранию заключаются в том, что метод: позволяет учитывать изменение массы образца угля, в том числе, за счет сорбции кислорода; отражает кинетику процессов, происходящих при нагревании образцов угля; подходит для измерений при низких температурах и вычисления кинетических параметров процесса окисления и сорбции кислорода [9, 74, 121-123].

К существенному недостатку ТГА при определении склонности углей к самовозгоранию следует отнести различие в результатах в зависимости от таких вводных параметров, как: фракция исследуемого угля, начальная масса, скорость нагрева камеры, конечная температура нагрева и др., что отражается на отсутствии методики проведения лабораторного исследования. Также в настоящее время не установлен термогравиметрический показатель самовозгораемости углей, по которому окажется возможным разделять угли по склонности к самовозгоранию.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) отличается от ДТА регистрируемой величиной:

ДТА	ДСК
Количество температуры во времени	Количество теплоты во времени
$\frac{dm}{dT} = f(\tau)$	$\frac{dH}{dT} = f(\tau)$

Поскольку структура и состав углей влияет на сорбционную активность, необходимыми методами анализа при оценке склонности углей к самовозгоранию являются: элементный анализ, петрографический анализ и

технический анализ состава углей. При оценке склонности углей к самовозгоранию обязательно учитывают степень метаморфизма углей, поскольку метаморфизм влияет на полученные результаты. Так, например, бурые угли проявляют большую активность при более низких температурах, чем каменные угли, склонные к самовозгоранию [5]. Исходя из различий характеристик самовозгорания углей, их классификация строится на основе определения содержания углерода в угольном веществе и изменения температуры в результате сорбции кислорода углем.

Определяемыми параметрами химического анализа угля являются: влажность, летучие, зола, углерод, кислород, сера и минеральные вещества в составе угля и золы [108]. При изучении микроструктуры угля применяют методы сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием и др. [34, 103]. Согласно [74] увеличение содержания влаги, летучих, углерода, азота и водорода и уменьшение содержания золы в углях ускоряют самонагревание, однако этих исследований недостаточно для однозначного определения их склонности к самовозгоранию.

Для изучения микроструктуры угля применяют методы сканирующей электронной микроскопии (SEM), рентгеновской дифракции (XRD) и инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR) [80-83]. Р. Пан и др. в работе [80] методами XRD и FTIR установили, что при повышении температуры в присутствии кислорода происходит повышение упорядоченности структуры угля и уголь способен самовосстанавливаться. При этом происходит разрушение и полимеризация молекулярных структур угля. С помощью методов SEM и XRD обнаружили [83], что реакциям окисления и самовозгорания могут способствовать высокая температура и большое количество пор, трещин и иерархических структур в образцах угля. Помимо этого за самовозгорание угля может отвечать наличие большого числа ароматических структур в составе угольного вещества.

В Австралии распространен метод R_{70} , который заключается в определении скорости подъема температуры угля от 40 до 70 °С в условиях постоянной концентрации кислорода в адиабатической печи [87]. Если скорость изменения температуры исследуемого образца R_{70} менее 0,58 °С/ч, угли обладают низкой склонностью к самовозгоранию, в пределах от 0,58-0,88 °С/ч – средней, при значении R_{70} больше 0,88 °С/ч – высокой склонностью к самовозгоранию. Недостатком метода является то, что некоторые угли не достигают температуры 70 °С, вероятно, из-за пониженной склонности к самовозгоранию или длительности хранения проб углей.

Применение одного метода при оценке склонности углей к самовозгоранию часто бывает недостаточным. Обычно применяют несколько методов по определению склонности углей к самовозгоранию, либо комбинируют их. Так в Южной Африке с 1980 года используют метод Wits-Ehas, который основан на комбинации двух методов: пересечения температурных кривых (СРТ) и дифференциальном термическом анализе (ДТА). Метод заключается в определении температуры воспламенения угольной навески в заранее созданных условиях.

Эксперимент предполагает определение ХРТ и ДТА углей при периодическом измерении температур. Для этого свежеприготовленные навески угля размером <212 мкм и весом 20-25 г высушивают и загружают в прибор. Масляную баню нагревают до температуры 200 °С в течение 4 часов. При помощи компьютера производят регистрацию температур каждые 30 с. Расчет стадий и формирование ТГ-кривых происходит в MS Excel [105-106].

Результаты представлены в виде параметра Wits-Ehas, который называется индекс горючести угля или индекс склонности угля к самовозгоранию. По его численному значению можно отнести испытываемый образец к какой-либо из категорий опасности по самовозгоранию. Согласно [85] угли с показателем Wits-Ehas > 5 относятся к категории высокой опасности по самовозгоранию, в пределах от 3-5 – к

средней, а при значении 0-3 угли считаются не склонными к самовозгоранию. Однако процессы, происходящие в шахтных условиях (изменение влаги и температуры, концентрация кислорода) невозможно воспроизвести на установке Wits-Ehas. Кроме того, методом Wits-Ehas невозможно определить характеристики некоторых образцов угля с низкой активностью по кислороду.

Большой вклад при поиске показателей, ответственных за склонность углей к самовозгоранию, был внесен южноафриканскими исследователями M. Onifade и B. Genc. Для изучения склонности к самовозгоранию углей и угольных сланцев ими был разработан метод Wits-CT, позволяющий приблизить условия анализа угля к шахтным. Усовершенствованный метод Wits-CT основан на сорбции кислорода воздуха угольным веществом в замкнутой системе. В отличие от других адиабатических методов, предполагающих нагрев образца до высоких температур (например, Wits-Ehas, R_{70}), при анализе углей методом Wits-CT использовалась медленная подача кислорода со скоростью 20 мл/мин в течение 24 ч, а изменение массы образцов и температуры фиксировались прибором для расчета показателя склонности к самовозгоранию Wits-CT [106]. Было установлено, что образцы с более высоким показателем Wits-CT в большей степени поглощают кислород, чем образцы с меньшим индексом Wits-CT. Более высокий показатель Wits-CT соответствовал образцам с высоким содержанием углерода. Методами Wits-Ehas и Wits-CT изучалось влияние внутренних свойств углей и угольных сланцев на их склонность к самовозгоранию [52, 73, 81] и было установлено, что внутренние свойства, минеральный состав а также показатели, отвечающие за склонность образцов к самовозгоранию, отличаются в зависимости от угольных пластов, и полученные характеристики могут быть применены при сравнении углей из разных шахт.

Методом газовой хроматографии [124-126] ведется контроль индикаторных газов для раннего обнаружения самовозгорания угля, а также лабораторные исследования газовых продуктов, выделяющихся из углей при

разных температурах. Было установлено [128], что непрерывный контроль за изменением соотношения газов C_3H_8/C_2H_6 и концентрацией C_2H_4 и C_3H_6 позволяет прогнозировать самовозгорание угля в выработанном пространстве и судить о стадии развития самовозгорания. Методом газовой хроматографии была доказана взаимосвязь индикаторных газов, выделяющихся из угля, с температурой самовозгорания, а также обнаружена зависимость выделяющихся газов от типа угля [128-132]. Газовая хроматография для изучения склонности углей к самовозгоранию широко применяется в Китае. В стандарте по раннему обнаружению самовозгорания угля в Китае рекомендуется в качестве показателей самовозгорания контролировать газы CO , C_2H_6 , C_2H_4 , соотношения C_2H_4/C_2H_6 , C_2-C_4/CH_4 , а также соотношение C_3H_8/C_2H_6 , C_4H_{10}/C_2H_6 . В работе [131] изучили поведение индикаторных газов в углях с разной влажностью на разных стадиях окисления угля и получили, что на стадии поглощения кислорода и аккумуляирования тепла ($30-100\text{ }^{\circ}C$) не происходит выделение газов C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 и C_4H_{10} . Исследуемые газы были обнаружены лишь при температуре выше $100\text{ }^{\circ}C$. На стадии автоокисления угля в диапазоне температур $100-130\text{ }^{\circ}C$ и на стадии ускоренного окисления ($130-200\text{ }^{\circ}C$) концентрации исследуемых газов были различными. Поскольку температуру $100\text{ }^{\circ}C$ нельзя считать низкой, то такие газы не могут быть индикаторными для прогнозирования самовозгорания угля.

Каждый из перечисленных методов имеет свои достоинства, однако определенные методы могут быть применимы для углей конкретного месторождения, поскольку ни один из методов не является универсальным для всех углей и не позволяет достоверно оценить их категорию склонности к самовозгоранию. Это объясняется тем, что сам механизм окисления является довольно сложным процессом.

Для своевременного обнаружения очагов самовозгорания в шахтах применяются такие методы, как: метод бурения, метод дистанционного зондирования, поверхностная термометрия, магнитное обнаружение. В Китае

для неглубоких угольных шахт пользуется популярностью метод обнаружение радона на земной поверхности. Известно, что с повышением температуры увеличивается коэффициент выброса радона в угольном пласте и близлежащих породах. На основании этого в работах [78, 132] по миграции радона в вышележащих слоях удалось достоверно определить очаг возгорания. Метод обнаружения радона является достаточно точным и недорогим для обнаружения очагов возгорания в выработанном пространстве неглубоких угольных шахт. Однако хорошая растворимость этого газа в воде и высокая зависимость его концентрации на земной поверхности от геологических условий района являются серьезными недостатками. При отработке пластов угля, склонного к самовозгоранию, применяют такие методы, как измерение температуры воздуха и воды в шахте, анализ газов рудничной атмосферы на содержание CO, CO₂, H₂ и O₂ [51, 79].

Выводы по главе 1

1. В условиях улучшения существующих лабораторных методов оценки склонности угля к самовозгоранию существующая методика определения склонности углей к самовозгоранию нуждается в совершенствовании.

2. Самовозгорание угля зависит от трех основных причин: способности угля окисляться кислородом, притока воздуха, приводящего к окислению угольного вещества, и от экзотермической реакции, сопровождающейся выделением тепла, при этом скорость накопления тепла должна превышать скорость его рассеивания.

3. Влияние многочисленных факторов на самовозгорание углей и сложность точного их определения существенно затрудняют определение склонности углей к самовозгоранию, поэтому в качестве параметра склонности к самовозгоранию следует использовать величину химической активности углей по отношению к кислороду.

4. К существенным недостаткам применяемого метода определения химической активности углей по отношению к кислороду относятся: длительность эксперимента, затрудненное воспроизведение результатов константы скорости сорбции в первые двое суток и в конце эксперимента, точность и достоверность проводимых измерений.

5. ТГА позволяет учитывать изменение массы образца угля, в том числе, за счет сорбции кислорода. Поскольку по изменению массы проб углей можно проследить динамику процесса поглощения кислорода воздуха углем, ТГА дает представления о явлениях, происходящих в процессе трансформации угольного вещества с ростом температуры.

6. ТГА является подходящим методом для изучения склонности углей к самовозгоранию на низкотемпературной стадии термического разложения. Отсутствие методики при проведении исследований углей методом ТГА, вызванное влиянием начальных параметров анализа на результаты, и термогравиметрического параметра самовозгораемости углей является главной проблемой при применении метода для оценки склонности углей к самовозгоранию.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СКЛОННОСТИ УГЛЯ К САМОВОЗГОРАНИЮ

2.1 Объекты исследования

Исследования проводились на каменных углях Печорского бассейна. Изначально угли были дифференцированы по степени метаморфизма, чтобы исключить влияние метаморфизма на показатели, характеризующие развитие реакции окисления. Был проведен технический анализ исследуемых проб углей шахты Комсомольская, пл. Четвертый (№ 1-3) и шахты Воргашорская, пл. Мощный (№ 4-7), результаты которого представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Результаты технического анализа каменных углей

№ пробы	Влага, %	Выход летучих, %	Зола, %
1	1,34	28,65	7,11
2	1,17	28,56	7,45
3	2,02	30,06	17,07
4	2,03	30,36	5,70
5	2,05	32,18	5,03
6	2,13	31,46	6,11
7	2,26	30,12	5,38

Технический анализ показал содержание влаги в пробах №№ 1-3 от 1,2 до 2,0 % (наибольшее значение в пробе № 3), летучих веществ – от 28,6 до 30,1 %. № 3 содержит наибольшее количество золы (17,1 %) при среднем содержании 7,2 %. №№ 4-7 показали содержание влаги от 2,0 до 2,3 %, летучих веществ – от 30,1 до 32,2 %, золы – от 5,0 до 6,1 %.

Строение пласта Мощный шахты Воргашорская в основном простое, на отдельных участках в его верхней части встречается породный прослой углисто-глинистого состава мощностью 2-8 см. Мощность пласта 2.60-3,0 м. Залегание пласта пологоволнистое с преимущественными углами падения 4-9°. Для шахтного поля характерно наличие разрывных нарушений,

представленных в основном сбросами с амплитудами от долей до десятков метров.

Шахтой «Комсомольская» разрабатывается угольный пласт «Четвертый». Пласт выдержан по площади и по мощности, характеризуется спокойной гипсометрией, слабой волнистостью почвы. Углы падения колеблются от 0° до 11° , по простиранию – от 1° до 8° . Вмещающие породы представлены аргиллитами, алевролитами, песчаниками.

Пласт «Четвертый» опасен по горным ударам с отметки -270 м, взрывам угольной пыли. Его природная метанообильность $26,8-27,6$ м³/т, выход летучих 30-36%. Угольный пласт «Четвертый» простого строения, его мощность колеблется в пределах $1,23-1,53$ м, при средней – $1,45$ м, зольность $8,0-19,9\%$, средняя $12,8\%$. В гидрогеологическом отношении уголь и вмещающие породы сухие. Однако с выработанного пространства возможен дренаж воды по почке до 8 м³/час. Возможен дополнительный водоприток до 3 м³/час по дегазационным скважинам. Общий водоприток может достигать $8-10$ м³/час.

2.2 Методы определения склонности угля к самовозгоранию

2.2.1 Расчет химической активности углей по величине константы сорбции кислорода

Окисление углей при низких температурах служит причиной самонагревания и дальнейшего самовозгорания горючих ископаемых [32].

Испытания по определению химической активности образцов углей проводились согласно “Методике оценки склонности шахтопластов угля к самовозгоранию”, вошедшей в “Правила безопасности в угольных шахтах” от 2013 г. [104]. Методика предполагает окисление образцов угля кислородом в статических изометрических условиях. Константа скорости сорбции кислорода углем определяется по уменьшению концентрации кислорода в сорбционном сосуде и рассчитывается по формуле (1):

$$U = -\frac{V \cdot (B - 23.8)}{H \cdot \tau \cdot 760} \cdot \ln \frac{(1 - C_0) \cdot C}{(1 - C) \cdot C_0}, \quad (1)$$

где V – объем воздуха в сорбционном сосуде, см³,

B – барометрическое давление на момент измерений, мм.рт.ст.,

H – вес пробы угля, г,

τ – время, прошедшее с предыдущего измерения, часы,

C_0 – концентрация кислорода в воздухе, %, $C_0 = 20,95\%$,

C – исправленная концентрация кислорода, %,

Исправленная (истинная) концентрация кислорода в сорбционном сосуде вычисляется ввиду того, что поглощение кислорода происходит при постоянном объеме газа с образованием вакуума в сорбционном сосуде. При отборе же пробы воздуха она сжимается, что приводит к увеличению концентрации в ней кислорода. Поэтому газовый анализ дает концентрацию кислорода большую, чем в сорбционном сосуде. А для вычисления истинной концентрации кислорода на основе газового анализа отобранной из сорбционного сосуда пробы воздуха, применяется следующая формула:

$$C = \frac{1 - C_0}{1 - C_a} \cdot C_a \quad (2)$$

где C_a – измеренная концентрация кислорода, %,

23,8 – упругость паров воды при 25 °С, мм.рт.ст.

760 – нормальное давление, мм.рт.ст.

В пробах газа, отбираемых из сорбционного сосуда, определяются концентрации кислорода, метана и углекислого газа, согласно методике, которые затем учитываются при уточнении концентрации кислорода.

Значение констант, вычисленных по формуле (1), характеризуют скорость сорбции кислорода в некоторый средний момент времени между двумя отборами проб. Эти значения наносятся на график и по ним строится кривая изменения константы скорости сорбции кислорода во времени. Далее на графике определяют значения для 50, 100, 150, 200 и 250 ч и вычисляют их среднее арифметическое значение (U) – показатель химической активности угля). Результаты представлены в табл.2.

Таблица 2 – Результаты расчета константы скорости сорбции кислорода

№ пробы	Шахта, пласт	Химическая активность угля, $U, \text{см}^3/(\text{г} \cdot \text{ч})$
1	Комсомольская, Четвертый	0,019
2	Комсомольская, Четвертый	0,020
3	Комсомольская, Четвертый	0,024
4	Воргашорская, Мощный	0,042
5	Воргашорская, Мощный	0,037
6	Воргашорская, Мощный	0,024
7	Воргашорская, Мощный	0,031

Согласно методике [104], угли считают малоопасными по самовозгоранию, если величина константы скорости сорбции $U < 0,025 \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{ч})$, опасными – в интервале значений $0,025\text{--}0,050 \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{ч})$, весьма опасными – при $U > 0,050 \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{ч})$. По величине константы скорости сорбции (см. табл. 2) пробы угля 1 и 2 следует отнести к малоопасным по самовозгоранию, пробы 4, 5 и 7 – к склонным к самовозгоранию. Однако пробы 3 и 6 показали одинаковую величину химической активности $0,024 \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{ч})$, что характеризует их как не склонные к самовозгоранию.

Определение константы скорости сорбции весьма длительный и трудоемкий анализ. Воспроизведение показаний скорости сорбции в первые двое суток и в конце анализа затруднено, что влияет на точность и достоверность результата эксперимента. Для разделения исследуемых углей

по склонности к самовозгоранию продолжили исследование с помощью дополнительных методов.

2.2.2 Определение влияния вещественного состава углей на показатели химической активности углей

Элементы С, Н, О, N, S угольного вещества активно участвуют в окислительных реакциях и влияют на интенсивность их протекания. В связи с этим при изучении различий в поведении склонных и не склонных к самовозгоранию углей элементный анализ является необходимым. Образование уголь-кислородных комплексов при сорбции углем кислорода и их последующее термическое разложение играют важную роль в окислении угля при низких температурах и запуске реакции самонагревания угольного вещества [5]. Определение содержания элементов в образцах углей проводилось на CHNS-анализаторе Eurovector EA-3100 при температуре реактора сжигания 950 °С и температуре колонки и детектора 95 °С. Результаты приведены в табл.3.

Таблица 3 – Элементный анализ исследуемых углей

№	С, %	Н, %	N, %	S, %
1	73,6	4,3	2,1	1,0
2	74,7	4,2	2,1	1,0
3	66,7	3,7	1,8	1,2
4	77,0	4,5	2,4	0,9
5	77,3	4,7	2,4	0,9
6	68,2	4,0	1,9	1,0
7	75,5	4,4	2,4	1,0

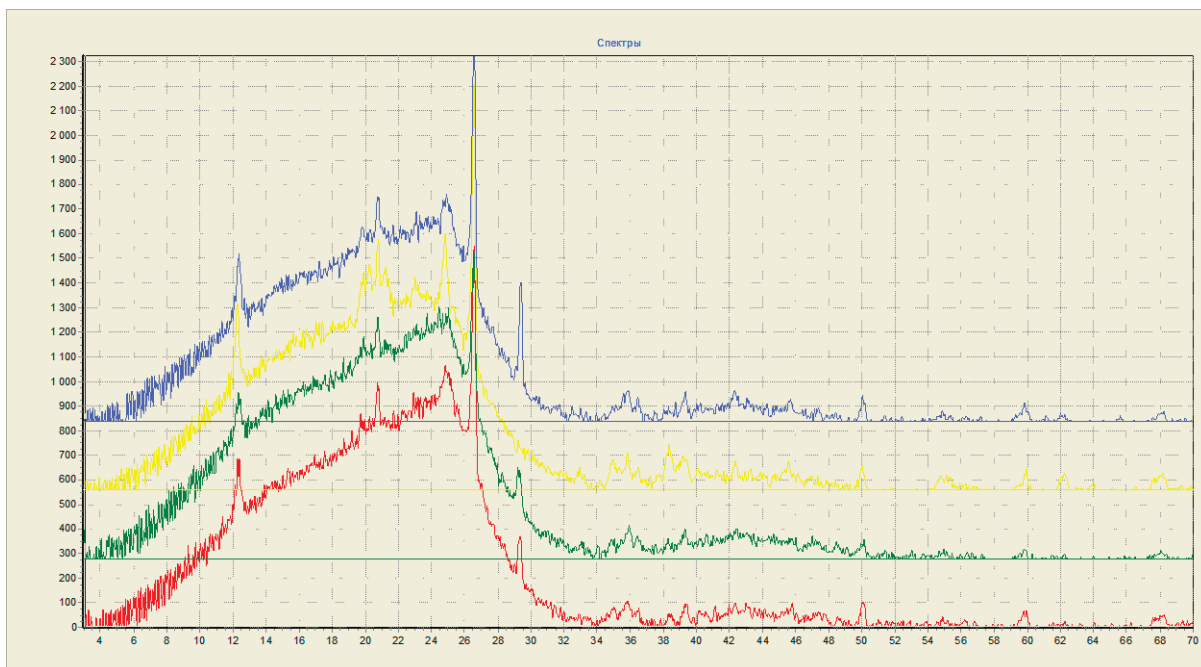
По данным табл. 3 в выборке углей, не склонных к самовозгоранию, содержание углерода составило 66,7-74,7 %, а для углей, склонных к самовозгоранию, С варьирует от 68,2 до 77,3 %. Величина S не склонных к самовозгоранию углей находится в диапазоне 1,0-1,2 % и в интервале 0,9-

1,0 % – для склонных. Содержание N в образцах углей №1-3 составило 1,8-2,1 %; в образцах №4-7: 1,9-2,4 %. Содержание H близкое у всех образцов.

Элементный анализ не показал характерных отличий в углях, склонных и не склонных к самовозгоранию.

На развитие процесса окисления углей влияют различные минеральные примеси угольного вещества. В [3] отмечено, что окислы железа, кальция и натрия ускоряют реакцию окисления, а окислы алюминия, кальция и магния замедляют окисление угольного вещества. Важное значение имеет то, в каких соединениях эти примеси находятся в угольном веществе.

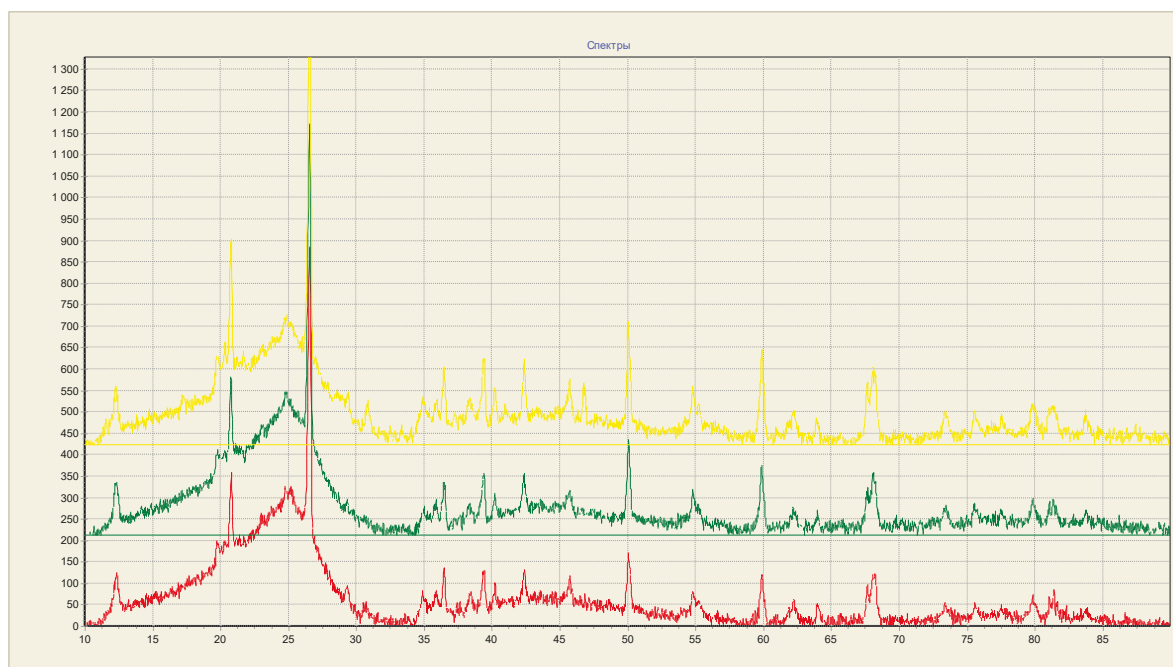
Для оценки влияния минеральной составляющей угля на склонность к самовозгоранию были проведены рентгеноспектральные исследования проб углей. На рентгеновском дифрактометре XRD 7000 «SHIMADZU» исследовался состав минеральных включений проб углей №№ 1-7. По рентгенограммам исходных угольных проб, по результатам фазового анализа диагностирован состав минеральной части образцов углей (рис. 2-4).



Нижняя линия – образец 4, выше – 5, далее – 6, верхняя – 7

Рисунок 2 – Рентгенограммы проб углей №4-7

На рис. 2 приведены рентгенограммы углей из пластов, склонных к самовозгоранию. Содержание минеральных компонентов, и соответственно линии их на рентгенограмме значительно интенсивнее, чем не склонных к самовозгоранию (рис. 3).



Нижняя линия – №1, выше – №2, верхняя – №3

Рисунок 3 – Рентгенограммы проб углей №1-3

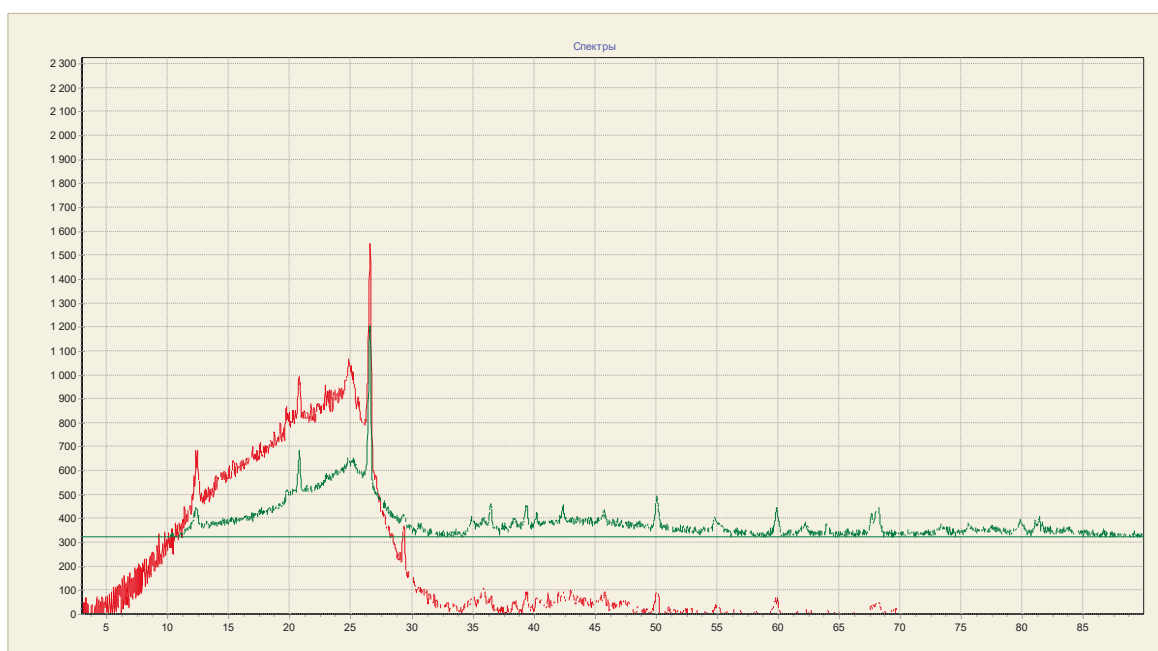


Рисунок 4 – Сравнение рентгенограмм проб №4 (нижняя линия) и №1

По результатам полуколичественного фазового анализа в составе минеральной части углей №№ 4-7 основным компонентом является кварц в количестве от 40 до 55%, каолинит от 30 до 45%, кальцит от 10 до 25%. Минеральная часть углей №№ 1-3 по составу практически не отличается от них, меняется в основном соотношение минеральных фаз (табл. 4).

Таблица 4 – Количественный состав минералов исследуемых проб углей

№	Состав минеральной части образцов по данным полуколичественного рентгенографического анализа
1	Кварц SiO_2 – 45%, каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – 30%, кальцит CaCO_3 – 20%, прочие – 5%.
2	Кварц SiO_2 – 50%, каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – 25%, кальцит CaCO_3 – 20%, прочие – 5%.
3	Кварц SiO_2 – 55%, каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – 30%, кальцит CaCO_3 – 10%, прочие – 5%.
4	Кварц SiO_2 – 50%, каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – 30%, кальцит CaCO_3 – 15%, прочие – 5%.
5	Кварц SiO_2 – 45%, каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – 40%, кальцит CaCO_3 – 10%, прочие – 5%.
6	Кварц SiO_2 – 55%, каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – 45%, прочие – 5%.
7	Кварц SiO_2 – 40%, каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – 30%, кальцит CaCO_3 – 25%, прочие – 5%.

Предполагалось, что на пожароопасность углей влияет наличие и количество в них пирита. Как показали проведенные рентгенографические исследования, содержание пирита в углях №№ 1-7 не превышает 1-2% и практически не отличается для пожароопасных и не пожароопасных углей.

Элементный анализ, проведенный на рентгенофлуоресцентном спектрометре Olympus XRF серии X-5000 показал, что минеральные

компоненты ископаемых углей состоят из разнообразного количества элементов, включая основные: алюминий, кремний, железо и серу и некоторые редкие. Полученные результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5 – Элементный анализ исследуемых углей

№	Элементы, %								
	Al	Si	Fe	S	Ca	K	Cl	Ti	P
1	2,72	2,69	0,98	1,45	0,87	0,08	-	0,07	0,15
2	2,42	2,54	0,83	1,46	1,72	0,08	0,12	0,09	0,12
3	2,81	4,13	2,03	2,19	2,41	0,19	-	0,16	-
4	4,15	2,75	2,13	2,02	1,34	0,09	-	-	-
5	3,07	1,86	1,29	1,51	0,74	0,08	-	-	0,19
6	2,46	2,40	0,55	3,30	0,33	0,06	-	0,08	0,26
7	2,56	1,97	1,55	1,23	0,49	0,06	-	0,08	0,18

При исследовании влияния элементов на результаты определения склонности углей к самовозгоранию каких-либо зависимостей обнаружено не было.

2.2.3 Изучение термического разложения углей для установления различий в углях, склонных и не склонных к самовозгоранию

Изучение термического разложения углей проводилось методом ТГА. Анализ проводился в медленном потоке кислорода воздуха при нагревании до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин. Зависимость изменения массы от температуры (рис. 5) позволяет обнаружить внезапный прирост массы после 100 °С, который отражается в изменении траектории ТГ-кривой. Производная от ТГ-сигнала (скорость изменения массы), представляемая ДТГ-кривой, позволяет установить температуру, при которой изменение веса происходит наиболее быстро (рис. 6). Разогрев угля в камере термогравиметра происходит с выделением тепла при окислении. При этом

тепловой эффект от химической реакции окисления при нормальных условиях составляет $12,57 \cdot 10^6$ Дж на 1 м³ кислорода.

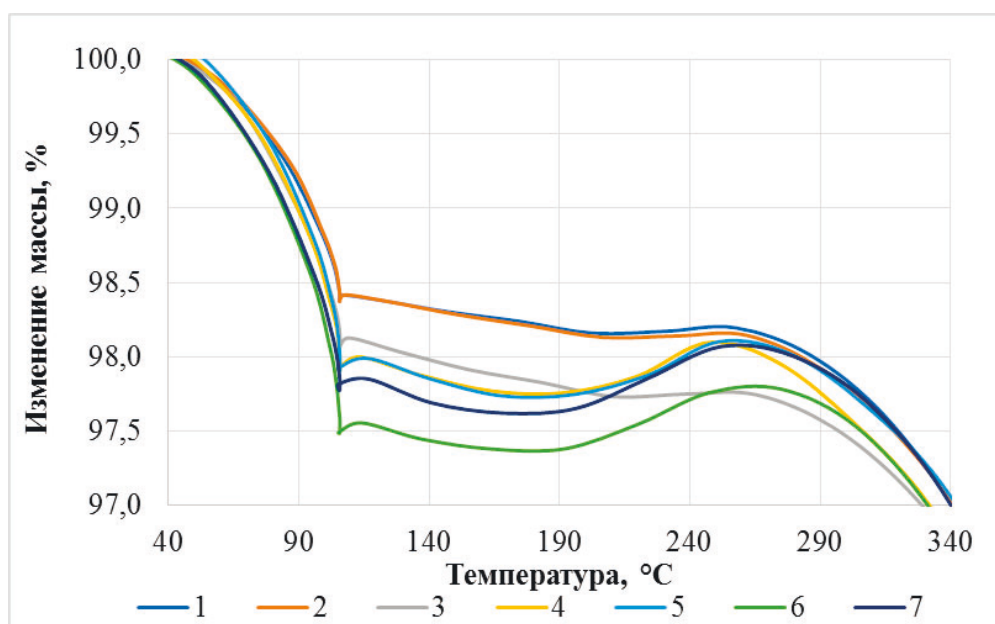


Рисунок 5 – ТГ-кривые изменения массы углей с ростом температуры

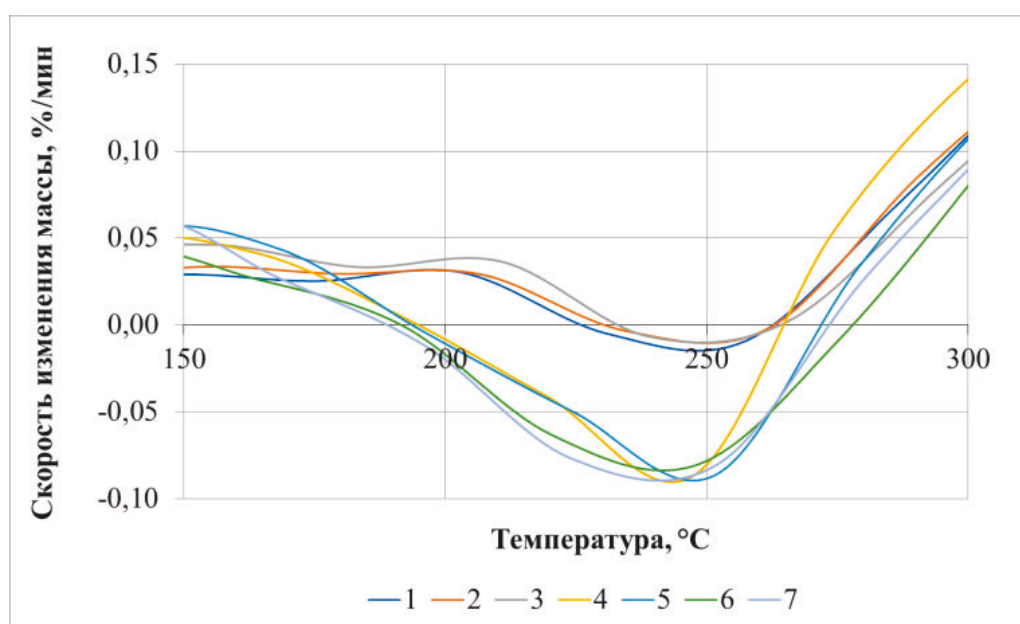


Рисунок 6 – ДТГ-кривые скорости изменения массы углей

Отличие в поведении склонных и не склонных к самовозгоранию углей заметно на термограммах (рис. 5) по величине прироста массы и наклону ТГ-кривых. По скоростям изменения массы, представленных на ДТГ-кривых

(рис. 6), происходит четкое разделение исследуемых образцов на две группы углей: склонные (№№ 4-7) и не склонные (№№ 1-3) к самовозгоранию. При температуре 190 °С начинается активный прирост массы углями 4-7, который заканчивается при 270 °С, пробы 1-3 демонстрируют незначительный прирост вблизи 250 °С. Методом ТГА установлено, что угли, склонные к самовозгоранию, демонстрируют более активный прирост массы и более низкую температуру начала прироста массы в отличие от не склонных.

2.2.4 Влияние структуры на различие в поведении углей, склонных и не склонных к самовозгоранию

Утверждается, что склонность угля к самовозгоранию зависит от величины и активности его адсорбирующей поверхности, которая обусловлена первичными факторами образования. Была рассмотрена корреляция удельной сорбционной поверхности угля S с показателем его химической активности по сорбции кислорода U (рис. 7).

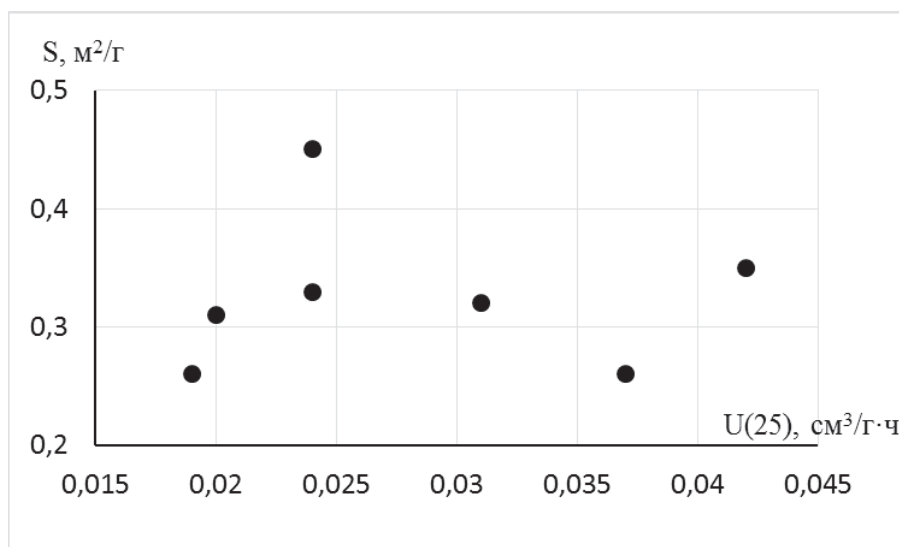


Рисунок 7 – Зависимость удельной сорбционной поверхности угля S от показателя его химической активности по константе сорбции кислорода U

Анализ сорбционной емкости углей проводился на приборе Autosorb-1 фирмы Quantachrome Instruments (США) по прилагаемому математическому обеспечению. Определение общей поверхности углей проводилось по

сорбции азота на частицах фракции $-2 +1$ мм, выделяемой после квартования ~ 50 гр угля, измельченного до фракции $- 3$ мм. Для каждого образца проводится не менее 3 измерений. Результаты измерений усредняются.

По рис. 7 корреляция между химической активностью угля и его удельной сорбционной поверхностью не обнаружена.

Для уточнения причин различного поведения образцов № 3 и 7, показавших одинаковые значения химической активности, определенных в соответствии с Инструкцией, но разные ТГ-кривые при нагревании, были проведены дополнительные исследования неупорядоченности микроструктуры всех углей методом построения диаграмм «энтропия – сложность» [133], адаптированным для количественного описания степени нарушенности углей по их цифровым снимкам, полученным с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Статистическая энтропия (энтропия Шеннона) определяется по распределению квадратов шиарлет–коэффициентов, определяющих вероятность плотности распределения структур различного масштаба и ориентации на исследуемой поверхности, а статистическая сложность определяется как произведение нормализованной энтропии на отклонение наблюдаемого распределения коэффициентов шиарлет-преобразования обрабатываемого изображения от равновероятного. Определенная таким образом статистическая сложность стремится к нулю как для полностью упорядоченной (энтропия обращается в ноль), так и для абсолютно хаотичной структуры (отклонение от равновесного распределения стремится к нулю). При этом нулевая энтропия и сложность соответствуют полностью регулярной структуре, а высокая энтропия и нулевая сложность соответствуют полностью случайному пространственно независимому хаосу.

Неупорядоченность микроструктуры изучалась по цифровым изображениям поверхности образцов углей, полученных сканирующим электронным микроскопом Jeol JSM-6610LV при тысячекратном увеличении (рис. 8). Предполагается, что естественные изломы поверхности

соответствуют неоднородности микроструктуры угля. Из каждой пробы угля отбирались не менее 3 – 4 кусочков, на которых в нескольких разных точках регистрировали серию цифровых изображений (около 40 снимков).

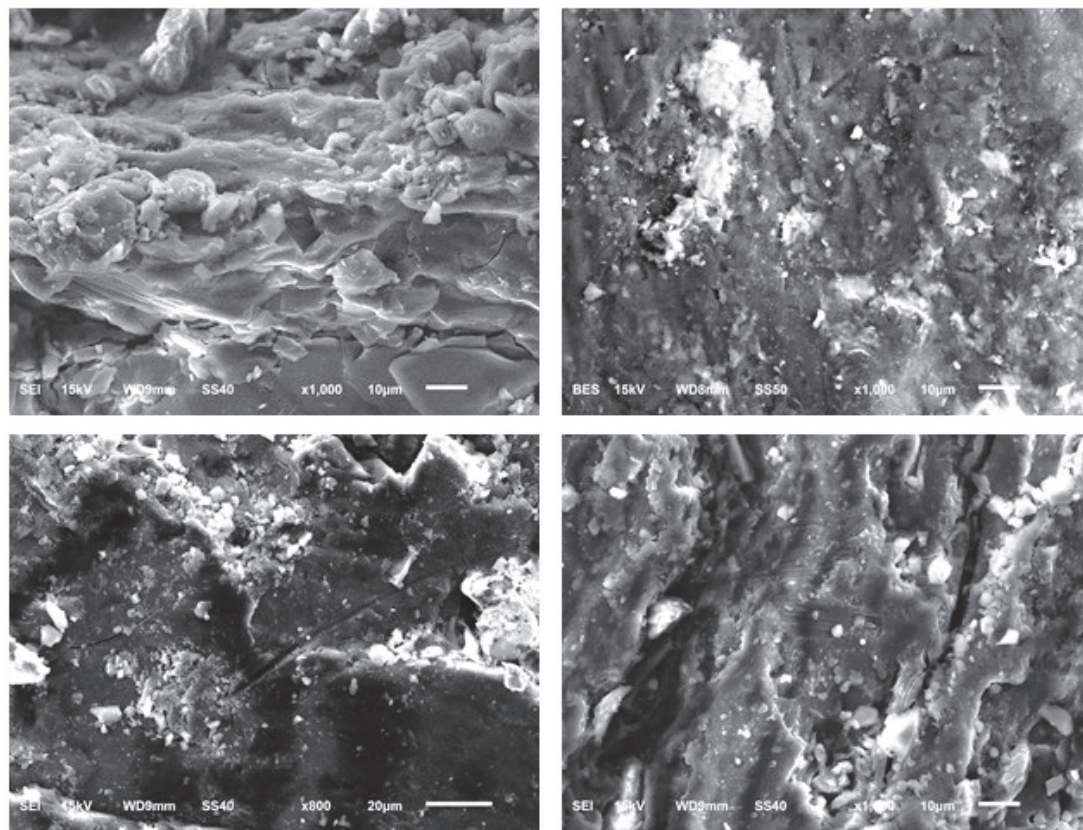
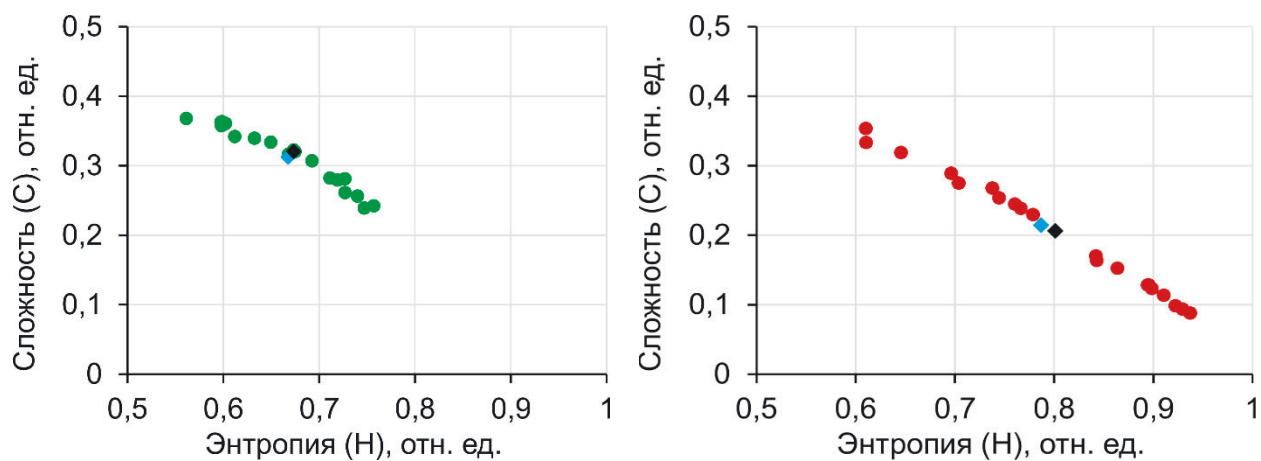


Рисунок 8 – Пример изображений поверхности углей Печорского бассейна, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа

Полученные снимки поверхности углей были обработаны в программе определения статистической сложности на основе расхождения Йенсена-Шеннона между наблюдаемым и равновероятным распределением коэффициентов разложения. Диаграммы «энтропия–сложность» для проб углей № 3 (а), и № 7 (б) приведены на рис. 9.

Полученные цифровые изображения поверхности углей, как показано выше, позволяют оценить степень упорядоченности их микроструктуры, используя метод расчёта и построения диаграмм «энтропия – сложность», основанный на шварц-преобразовании данных цифровых изображений.



◆ – Среднее значение ряда; ◆ – Медиана ряда

Рисунок 9 – Диаграммы «энтропия – сложность» для пробы № 3, (а), и № 7, (б); при U равному $0,024 \text{ см}^3/\text{г} \cdot \text{ч}$ для обоих образцов

Из диаграмм видно, что разброс значений энтропии H и сложности C для угля № 7 намного больше, чем для угля № 3, что говорит о большой неоднородности структуры угля № 7. Диаграммы по рассчитанным значениям энтропии и сложности для всех проб углей представлены на рис. 10.

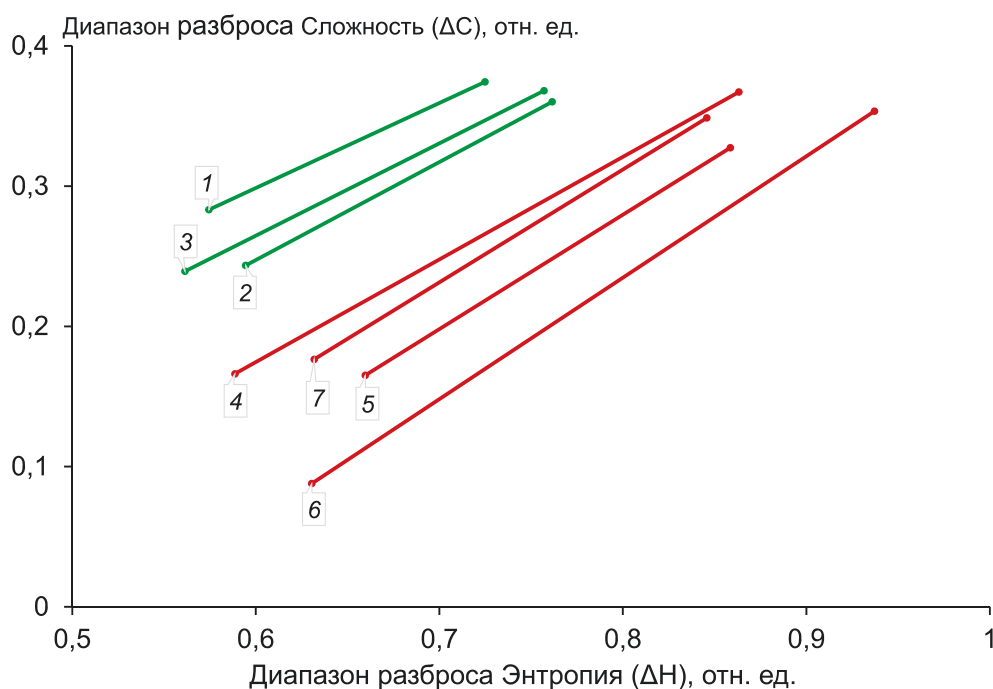


Рисунок 10 – Диапазон разброса значений энтропии и сложности для исследуемых углей склонных к самовозгоранию (красные линии) и не склонных (зеленые)

Получено что для углей не склонных к самовозгоранию диапазон значений энтропий H небольшой примерно 0,2 отн. ед., тогда как для углей склонных к самовозгоранию, диапазон значений составляет примерно 0,4 отн. ед. Из рис. 10 видно, что структура углей склонных к самовозгоранию представляет собой сочетание участков как со сравнительно упорядоченными элементами структуры (диапазон значений H от 0,5 до 0,6 отн. ед.), так и значительно более хаотично организованными структурными элементами (изменение значений H от 0,6 до 0,9 отн. ед.). Видимо, именно неоднородность микроструктуры пробы угля № 7 явилась причиной такого же активного окисления этого угля при повышении температуры, как и углей №№ 4 – 6, 8, что позволило отнести его также к склонным к самовозгорание углям.

При хаотичной организации микроструктуры угля, повышается его удельная поверхность и контакт угля с кислородом происходит на большей площади, также возможна и лучшая доступность к разупорядоченным элементам угля вблизи поверхности. Эти факторы могут способствовать самовозгоранию. Угли не склонные к самовозгоранию обладают заметно более однородной микроструктурой.

2.3 Обоснование применения метода ТГА при определении склонности углей к самовозгоранию

При изучении механизма самопроизвольного нагревания, при оценке склонности углей к возгоранию, широкую популярность приобретает термогравиметрический метод анализа. Метод ТГА уже применяется при оценке склонности углей к самовозгоранию [9], однако его результаты подвергаются проверке на более известных методах. Применение ТГА в качестве самостоятельного метода при определении склонности углей к самовозгоранию осложняется отсутствием экспериментального установленных критериев для исследуемых процессов, поскольку основные параметры этих процессов существенно зависят от вводных условий

проведения эксперимента: скорости нагрева камеры, фракции и начальной массы исследуемого угля, вида и скорости подачи газа в камеру анализатора.

Суть метода заключается в определении температуры воспламенения образца и предполагает нагрев в окислительной и инертной среде до высоких температур (~ 1000 °C). В качестве термогравиметрических показателей оценки склонности углей к самовозгоранию используют температуры самонагрева ($T_{\text{нгр}}$) и воспламенения ($T_{\text{кр}}$) исследуемых образцов. Однако главным недостатком является то, что искомые температуры зависят от изначально заданной скорости нагрева и смещаются в сторону больших значений температур вместе с увеличением скорости нагрева и, наоборот, в сторону меньших – с увеличением концентрации кислорода [123].

Подбором параметров ТГА занимались N. K. Mohalik, E. Lester, C. Avila и др. [9, 74, 121-123]. Проведенные в их работе исследования характеристик угля при помощи ТГ метода показало, что ТГА вполне подходит для определения склонности углей к самовозгоранию и их отнесению к категории опасности. Были рекомендованы следующие входные (начальные) параметры: масса образца – 10 мг, размер – 212 мкм, скорость потока газа 40 мл/мин, балансовый расход газа 60 мл/мин.

На термогравиметрической кривой увеличение массы образца интерпретируют как поглощение образцами угля кислорода при разных температурах в зависимости от типа угля [74]. Учеными также обосновано увеличение массы образца в зоне низкотемпературного окисления (200-350 °C). Такое увеличение объясняется сорбцией кислорода поверхностью угля. Установлено, что параметры ТГА-метода зависят от петрографического состава углей. Термогравиметрический метод анализа отражает кинетику процессов, происходящих при нагревании образцов угля, и подходит для изучения низкотемпературного окисления, а также вычисления кинетических параметров на стадии окисления.

Однако на сегодняшний день нет единого мнения относительно экспериментального термогравиметрического параметра (ТГ), который смог

бы достоверно охарактеризовать склонность угля к самопроизвольному нагреву. Необходимо разработать стандартный экспериментальный метод для определения склонности углей к самопроизвольному нагреву с применением термогравиметрического анализа.

Поскольку метод ТГА пригоден для точных и контролируемых измерений, а также позволяет судить о механизме окисления и самовозгорания угля, нами был проведен эксперимент для изучения газообменных процессов между углем и атмосферным кислородом на стадии низкотемпературного окисления угля. Работа проводилась на стандартном термогравиметрическом анализаторе TGA-701 фирмы Лесо.

Исследовались образцы каменных углей, склонных и не склонных к самовозгоранию, а также более пористые образцы древесного угля в сухом состоянии и древесный уголь, пропитанный льняным маслом (табл. 6).

Таблица 6 – Исследуемые образцы каменных и древесных углей

№	Обозначение	Описание образца и место отбора пробы (для каменных углей)
1	Уголь каменный, склонный к самовозгоранию	ш. «Воргашорская» пласт «Мощный» АО «Воркутауголь», гор. -140 м, забой т. 220+83 м. г. Воркута
2	Уголь каменный, не склонный к самовозгоранию	ш. Кирова, пласт Поленовский-25, лава 25-97, секция 58/174, г. Ленинск-Кузнецкий
3	древесный уголь	Древесная еловая щепа в виде брусков длиной 4-6 см и сечением $\sim 1 \text{ см}^2$. Пиролиз при температуре 400°C в течение 40 минут в муфельной печи
4	древесный уголь, пропитанный льняным маслом	Древесная еловая щепа в виде брусков длиной 4-6 см и сечением $\sim 1 \text{ см}^2$. Пиролиз при температуре 400°C в течение 40 минут в муфельной печи. После измельчения древесного угля добавлено льняное масло в отношении 1 капля на 1 г навески древесного угля

Пропитка льняным маслом органических пористых материалов существенно повышает их склонность к самовозгоранию, а также на ТГ-кривых должен проявиться в явном виде интервал температур, на которых происходит насыщение жирных кислот кислородом и/или процессы полимеризации. Далее из сравнения характера и параметров кинетики для самовозгораемых и несамовозгораемых материалов предполагалось выявить возможные признаки, отвечающие за склонность к самовозгоранию.

Для каменных углей был проведен технический анализ (табл. 7) и вычислен элементный состав углей (табл. 8).

Эксперимент предусматривал медленный нагрев образцов угля в диапазоне температур 80-130 °С. Характер изменения массы исследуемых образцов позволяет судить о некоторых явлениях, связанных со структурно-химическими изменениями, и с газообменными процессами между образцами угля и окружающим воздухом.

Таблица 7 – Технические характеристики исследуемых образцов каменных углей

№	Технический анализ образцов		
	Влага, %	Выход летучих, %	Зола, %
1	2.05	32.18	5.03
2	2.11	36.01	1.98

Таблица 8 – Элементный анализ образцов каменных углей

№	Элементы, %									Вся сера в пирите, %	Все железо в пирите, %
	Al	Si	Fe	S	Ca	K	Cl	Ti	P	Лишнее Fe	Лишняя S
1	3.07	1.86	1.29	1.51	0.74	0.08	-	-	0.19	-	0.03
2	2.85	2.45	1.22	1.34	0.34	0.12	0.24	-	0.15	0.05	-

Технический анализ углей №1 и №2 показал содержание влаги 2,05% и 2,11%, соответственно. Выход летучих для угля №1 склонного к самовозгоранию составил 32,18%, а для образца №2 не склонного к самовозгоранию 36,01%. Содержание золы в образце №2 оказалось значительно ниже, чем в образце №1. Согласно исследованию M Onifade, B.Genc увеличение содержания влаги, выхода летучих и уменьшение содержания золы в углях ускоряют самонагревание, то есть проба №2 нагревается активнее по сравнению с пробой №1. Однако технические характеристики не являются достаточными для отнесения углей к какой-либо категории опасности по самовозгоранию.

На развитие процесса окисления углей влияют различные минеральные примеси угольного вещества. В [3] отмечено, что окислы железа, кальция и натрия ускоряют реакцию окисления, а окислы алюминия, кальция и магния замедляют окисление угольного вещества. В угле №1 содержится железа 1,29%, кальция – 0,74%, натрия и магния не обнаружено, алюминия – 3,071%. №2 содержит железа 1,22%, кальция 0,34%, алюминия – 2,85%, натрия и магния не обнаружено. Важное значение имеет то, в каких соединениях эти примеси находятся в угольном веществе. При пересчете всего железа в пирите в №1 оказалось 0,03% лишней серы, а пересчет всей серы в пирите показал лишнее железо в №2 в количестве 0,05%. Это также могло повлиять на скорость окисления №2. Однако для более достоверных выводов необходимо большее количество образцов.

Основными процессами, влияющими на характер ТГ-кривых в выбранном температурном интервале, оказались: испарение влаги и сорбция углями кислорода, а также термическое разложение угольного вещества (с окислением и сгоранием растительных остатков). Диапазон температур от 80 до 130 °С выбран потому, что при таких значениях температуры химическая активность угольных проб существенно повышается, но термическое разложение органических материалов, в том числе каменного угля, еще не происходит или несущественно [59, 95]. Предполагалось, что с помощью ТГ-

кривых окажется возможным оценить химическую активность углей по отношению к кислороду воздуха при нагреве до 130 °С, и выявить различия в поведении углей склонных к самовозгоранию и не склонных.

В нашей работе нагрев до 80 °С производился с фиксированной скоростью 10 °С/мин. На участке температур 80-130 °С была выбрана минимальная скорость нагрева в 1 °С/мин с целью максимального приближения условий термического разложения углей в термогравиметрическом анализаторе к естественным условиям.

В результате эксперимента получены ТГ-кривые проб углей (рис. 11), представляющие собой зависимости изменения массы от температуры и времени, а также дифференциальные термогравиметрические кривые (ДТГ), являющиеся производными первого порядка кривых ТГ (рис. 12).

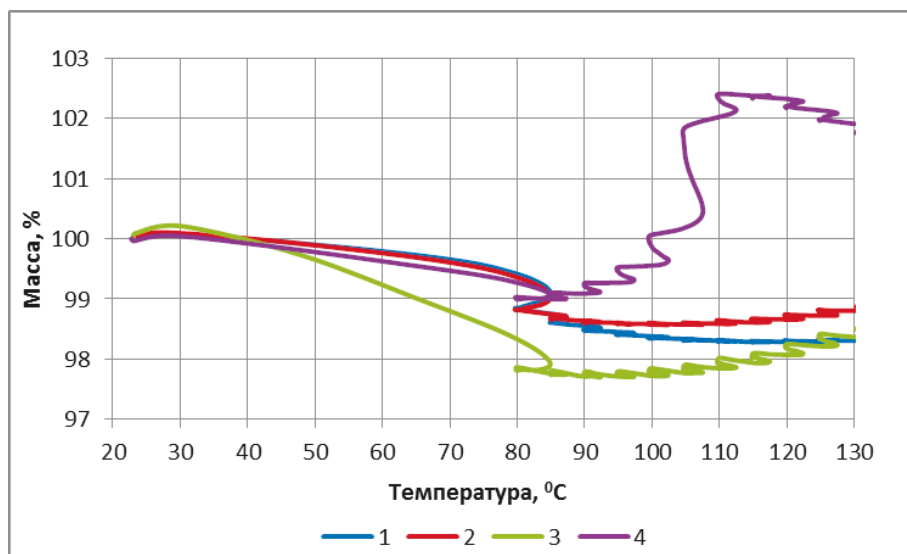


Рисунок 11 – ТГ-кривые проб углей склонных (1) и не склонных (2) к самовозгоранию и древесных углей (3, 4) при медленном нагреве до 130 °С с доступом кислорода

По результатам термогравиметрического анализа на ТГ-кривых потери массы (рис. 11) образец № 4, обработанный льняным маслом, демонстрирует активный прирост массы после 80 °С, что указывает на активное поглощение кислорода образцом. Образец № 3 сухого древесного угля начинает незначительно набирать массу при более высоких температурах от 100 °С.

Прирост массы образца каменного угля № 2 также начинается со 100 °С и не заканчивается на 130 °С. Образец каменного угля № 1 на выбранном участке температур продолжает терять массу, что свидетельствует о выходе газообразного продукта из образца, в том числе и по причине окисления со сгоранием вещества.

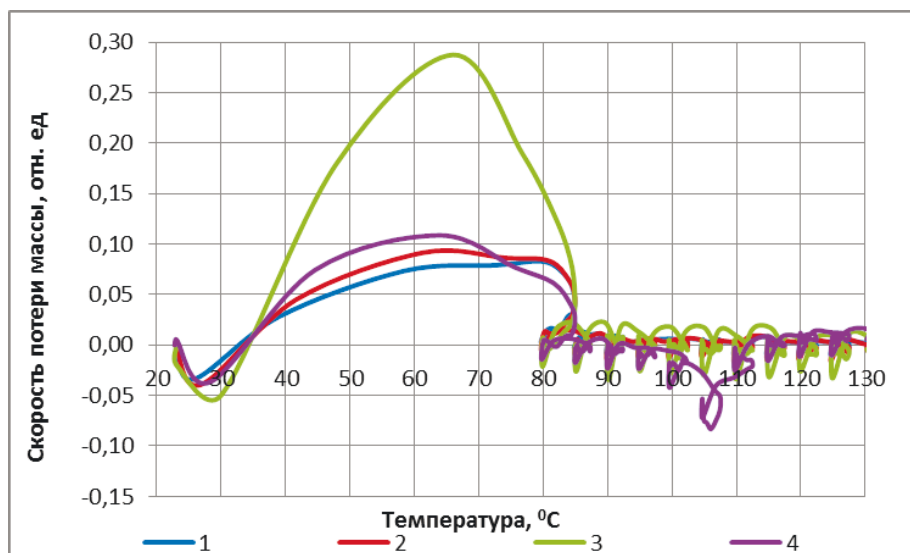


Рисунок 12 – ДТГ-кривые проб углей склонных (1) и не склонных (2) к самовозгоранию и древесных углей (3, 4) при медленном нагреве до 130 °С с доступом кислорода

На рис. 12 для проб древесного угля № 3, № 4 отчетливо представлены экстремумы, отвечающие за процессы выхода влаги, окисления, распада неустойчивых комплексов, образованных на стадии сорбции кислорода углем. Провалы, представленные на ДТГ-кривых всех исследуемых проб, в первый час испытания характеризуют процесс выхода влаги. При этом № 3 демонстрирует наибольшую скорость потери массы на стадии выхода влаги. Выраженный провал на ДТГ-кривой № 4, обработанного льняным маслом, при температурах 100-120 °С отвечает за насыщение жирных кислот. Схожие реакции планировалось обнаружить и для каменных углей, склонных к самовозгоранию. Предполагалось, что склонность к самопроизвольному возгоранию углей может быть вызвана процессами подобными тем, что наблюдались на ДТГ-зависимостях № 3 и № 4. Однако на отсутствие провала

в выбранном температурном диапазоне № 1 могло повлиять продолжительное хранение пробы.

Наличие «петель» на графиках связано с техническими особенностями метода стабилизации температуры в приборе ТГА. Стабилизация в приборе обеспечивается включением и выключением нагревательного элемента в камере прибора по показаниям датчика температуры. Поэтому происходит циклическое изменение температуры в пределах одного градуса, вблизи заданной температуры (точность стабилизации температуры, установленная в приборе). Такие «петли» не позволяют достоверно интерпретировать ТГ-кривые образцов и, соответственно, определять термогравиметрические параметры. Поэтому при оценке склонности углей к самовозгоранию методом ТГА минимальная скорость нагрева не позволит получить набор необходимых ТГ-параметров, по которым можно делать выводы о склонности исследуемых углей к самовозгоранию.

По результатам термогравиметрического анализа № 2 демонстрирует более крутой характер перехода от стадии выхода влаги к стадии нарастания массы за счет сорбции кислорода. Более того, на ТГ-кривой образца № 2 переход к увеличению массы, отраженный в перегибе ДТГ-кривой вблизи температур 20 °С, происходит несколько быстрее, чем для образца № 1. Это может свидетельствовать о большей химической активности по отношению к кислороду пробы угля № 2 по сравнению с № 1. Однако эксперимент необходимо продолжить для уточнения результатов с помощью других методов оценки склонности углей к самовозгоранию.

Согласно исследованиям [9] для изучения протекания реакции окисления и сорбции кислорода углями, их самопроизвольного нагревания методом ТГА рекомендуется применять режим медленного нагрева со скоростью 1 °С/мин. Но при таких низких скоростях нагрева камеры эксперимент требует длительного времени, а при более высоких скоростях нагрева (15, 30 °С/мин) сложно проследить кинетику процесса сорбции кислорода углями. Таким образом, выбранная нами в эксперименте скорость

нагрева 1 °С/мин приближает процесс нагрева образцов в термогравиметрическом анализаторе к естественным, однако «помехи», которые представлены ступенчатым изменением термогравиметрических кривых, усложняют интерпретацию ТГ-кривой, и, как следствие, оказывают влияние на достоверность выводов. Поэтому при изучении механизма нагрева образцов угля с помощью ТГА предлагается выбрать режим нагрева с постоянной скоростью на всем интервале температур.

Введение в эксперимент образцов древесных углей, обработанных льняным маслом, показало, что метод ТГА позволяет идентифицировать реакции, которые могут отвечать за склонность к самовозгоранию образцов и обнаружить участок температур, на котором эти реакции активно протекают.

Таким образом, проделанный эксперимент подтверждает, что наклон термогравиметрической кривой между пиком «испарение влаги» и минимумом графика, отвечающего за максимальную сорбцию кислорода без сгорания образца, могут служить одним из оснований оценки химической активности образцов. Для количественных оценок также могут использоваться и экстремумы 1-ой производной потери массы по времени. Разумеется, в данном случае речь идет о химической активности при температурах, превышающих 100 °С, поскольку именно в этом интервале температур происходят самые выразительные процессы в органических материалах, склонных к самовозгоранию (насыщение жирных кислот, сорбция кислорода, полимеризация и т.п.). Именно химическая активность углей по отношению к кислороду и «емкость» образцов по отношению к возможному количеству поглощенного кислорода из воздуха определяют скорость и величину термического эффекта окисления углей и пористых материалов при его саморазогреве.

В отличие от стандартной методики [104], в которой затруднительно получать корректные значения химической активности на последних этапах тестирования образцов, метод ТГА может позволить делать более точную оценку. Однако на процесс испарения влаги накладывается процесс сорбции

кислорода углем, что затрудняет количественную оценку химической активности по кислороду образцами угля. Для расчета химической активности потребуется проводить моделирование полученных ТГ-кривых.

Выводы по главе 2

1. При определении химической активности углей по кислороду по константе скорости сорбции кислорода была получена близкая к критическому значению величина $0.024 \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{ч})$ для углей из опасных и не опасных пластов. Величины скорости сорбции кислорода оказалось недостаточным для достоверного разделения углей на категории опасности по самовозгоранию.

2. Элементный состав углей не оказал значимого влияния на полученные показатели химической активности углей, рассчитанные по величине константы скорости сорбции.

3. Термогравиметрические зависимости изменения массы при повышении температуры позволяют разделить исследуемые угли две группы по величине прироста массы, температурам начала прироста и наклону ТГ-кривых, отвечающему за скорость прироста массы.

4. Метод построения диаграмм «энтропия – сложность» позволяет разделить угли по склонности к самовозгоранию исходя из значительно более хаотично организованных структурных элементов для склонных к самовозгоранию углей (изменение значений H от 0,6 до 0,9 отн. ед.).

5. Медленный нагрев $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ позволяет более детально оценить процессы и возможные реакции трансформации в образцах, происходящие в интервале температур $80\text{-}130 \text{ }^\circ\text{C}$. Однако минимальная скорость нагрева ухудшает читаемость ТГ-кривых, что влияет на достоверность интерпретации результатов, к тому же при меньших скоростях нагрева увеличивается время проведения эксперимента.

6. Наблюдать какие-либо выраженные реакции на $130 \text{ }^\circ\text{C}$ можно только на весьма активных по кислороду образцах, для большинства углей диапазон

20-130 °C не позволил оценить химическую активность. Следует продлить интервал температуры до 300 °C, который характеризует низкотемпературную зону окисления углей.

7. По завершении эксперимента выдерживания образцов каменных углей при температуре 120 °C с доступом кислорода, образцы каменного угля, склонного к самовозгоранию, не показали существенного набора массы, способного отвечать за стремительный процесс окисления кислородом, а также не произошло возгорания образца при соблюдении основных причин самовозгорания угля.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ЛАБОРАТОРНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СКЛОННОСТИ УГЛЕЙ К САМОВОЗГОРАНИЮ МЕТОДОМ ТГА

3.1 Выбор начальных термогравиметрических параметров для определения склонности углей к самовозгоранию методом ТГА

Для корректности результатов, полученных методом ТГА, было изучено влияние основных вводных термогравиметрических параметров на результаты термического разложения образцов углей Печорского угольного бассейна, склонных и не склонных к самовозгоранию пластов. Основными параметрами, оказывающими существенное влияние, являются: скорость нагрева и температурный интервал, до которого необходимо проводить нагрев.

3.1.1 Исследование нагревания углей при постоянной температуре

Для проверки концепции нами был проведен эксперимент по длительному выдерживанию пробы угля (№ 5), склонного к самовозгоранию, в нагревательной камере при выставленной температуре 120 °С с доступом кислорода. Также планировалось проводить регистрацию очагов возгорания (тления), если таковые будут обнаружены.

Г. Л. Стадников в своих работах отмечал ведущую роль жирных кислот и окислительных процессов при образовании топлив сапропелитового типа, в том числе горючих сланцев. Поскольку исследования молекулярной структуры горючих сланцев полностью подтвердили основные положения работ Г. Л. Стадникова [32], в эксперименте решили применить льняное масло в комбинациях с разными пористыми материалами (бумага, уголь).

Эксперимент заключался в нагреве угля при фиксированной температуре 120 С° длительное время до начала внезапного набора массы, указывающего на начавшийся процесс сорбции воздуха образцом угля.

Помимо пробы каменного угля №5, склонного к самовозгоранию, в опыт были введены такие материалы, как: лист обычной бумаги, ткань, которые также отправлялись в печь и находились там в течение всего эксперимента. Для формирования представления о влиянии жирных кислот на скорость саморазогрева и самовозгорания в опыте добавляли к образцам льняное масло в разных вариациях для ускорения окисления.

Для минимизации воздействия различных факторов на результаты анализа перед проведением эксперимента рассчитывались такие параметры, как: количество масла, добавленного к образцу угля для смачивания; масса бумаги либо емкости для образца угля (первоначально использовались тигли, однако на следующей стадии они были заменены на посуду с более плоским дном, поскольку предусматривалось равномерное распределение угля тонким слоем по поверхности для обеспечения доступа кислорода к разрыхленной массе). Емкость для угля также необходима для возможности быстрого извлечения исследуемого образца из печи для замера массы; Во время эксперимента фиксировали время задержки, с; Под временем задержки подразумевается время, которое образец пробыл на воздухе вне печи при взвешивании на весах и до момента закрытия крышки печи по возвращении для анализа.

Первоначально в камеру погружали образец измельченного до фракции 0,2 мм каменного угля, склонного к самовозгоранию, в мешочке. Насыпанный образец имитировал разрыхленную массу угля при ведении добычных работ в натурных условиях. Тем самым обеспечивалась полость, в которой ожидаемо было возникновение очага самонагревания. Замеры массы проводили каждые 10 минут. Время полного эксперимента: 6 ч 16 мин. Восстановление температуры в сушильном шкафу после взвешивания образца занимает время от 30 с до 1 мин.

Дополнительно загружали образец пористого материала (ткань), который находился в камере печи в течение всего эксперимента, а также бумагу, обработанную льняным маслом (рис. 12, а) для проверки

предположения о возникновении самовозгорания в пористых материалах, обработанных жирами, при более низких температурах.

На весах CAS-SW 10 предварительно взвешивали образцы I и II из одной пробы склонного к самовозгоранию угля, а также материал, в котором отправляли образец угля в сушильный шкаф. Первоначальная масса образцов I и II составляла соответственно 53,52 г и 53,15 г. Образец II находился в камере печи на протяжении всего анализа. Килограммовые весы имеют погрешность измерения до второго знака, поэтому в расчетах также будет присутствовать ошибка после второго знака запятой ~ 2.

В камеру печи наряду с образцами каменного угля отправляли отдельно ткань, чтобы исключить возможность ошибки в результатах на образцах I и II, погруженных в мешочки из той же ткани. Масса ткани фиксировалась лишь перед началом испытания и образец ткани находился в печи в течение всего эксперимента.

Журнал взвешивания образца I представлен в таблице 9. Зависимость массы угля I от времени в процессе нагрева представлена на рисунке 13.

Таблица 9 – Изменение массы образца I каменного угля, склонного к самовозгоранию

Масса, г	Время	
	I	Потери из-за взвешивания, с
53,52	Измеренное время, чч:мм	
	00:30	-
53,21	01:46	33,0
53,07	01:56	29,5
52,84	02:06	35,0
52,73	02:16	25,0
52,65	02:26	25,0
52,55	02:36	23,0
52,50	02:46	25,0
52,45	02:56	24,0
52,43	03:06	24,5
52,42	03:16	23,0
52,40	03:26	24,0

<i>Продолжение табл. 9</i>		
52,40	03:36	21,0
52,38	03:46	25,0
52,32	03:56	21,0
52,35	04:06	25,0
52,32	04:16	26,0
52,33	04:26	19,0
52,29	04:36	27,0
52,35	04:46	47,0
52,31	04:56	30,0
52,31	05:06	30,0
52,32	05:19	25,0
52,29	05:35	28,0
52,30	05:45	25,0
52,30	05:55	26,0
52,30	06:06	29,0
52,29	06:15	27,0
52,30	06:25	25,0
52,31	06:35	24,0
52,30	06:45	26,0
52,28	06:55	24,0
52,27	07:06	25,0
52,30	07:17	28,0
52,28	07:26	29,0
52,28	07:36	29,0
52,27	07:46	-

Из таблицы 9 видно, что по всему эксперименту среднее значение задержки по времени составляет 26,6 с. В ходе эксперимента в момент времени 14 ч 56 мин появился резкий запах подгоревшего масла, соответственно, образец бумаги, обработанной льняным маслом, начал тлеть. Запустился процесс окисления без открытого пламени.

Образец промасленной бумаги был изъят из сушильного шкафа (рис. 13,б) и зафиксирован очаг активного саморазогрева (рис. 14).

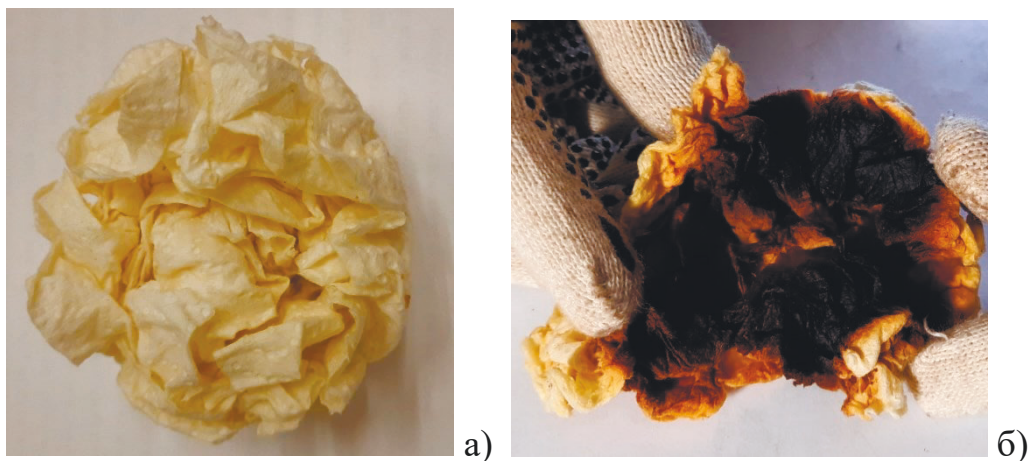


Рисунок 13 – Образец бумаги, пропитанной льняным маслом
а) до эксперимента; б) после активного тления



Рисунок 14 – Очаг тления образца промасленной бумаги

После извлечения образца промасленной бумаги было произведено взвешивание. Масса образца после эксперимента составила 21,6 г при начальной – 23,28 г. Соответственно, масса промасленной бумаги уменьшилась на 7 %. На рисунке 14 видно, что активнее всего процесс тления происходил внутри образца скомканной бумаги. Предполагалось, что образец каменного угля сможет показать схожие результаты. Добавление льняного масла ускоряет окисление образца [8]. Эксперимент показал, что зафиксировать увеличение химической активности исследуемого материала по отношению к кислороду возможно при помощи термических методов анализа.

После завершения эксперимента извлекли все образцы из печи и произвели взвешивание. Масса образца I = 52,27 г, II = 52,09 г, ткань = 3,33 г. После остывания образцов суммарная масса I + II = 104,4 г. График распределения массы образца I во времени представлен на рис. 15.

Для контроля измерений на следующем этапе эксперимента необходимо оценить способность к самонагреву и тлению в аналогичных условиях отдельно скомканного листа бумаги и отдельно льняного масла, распределенного по поверхности тигля.

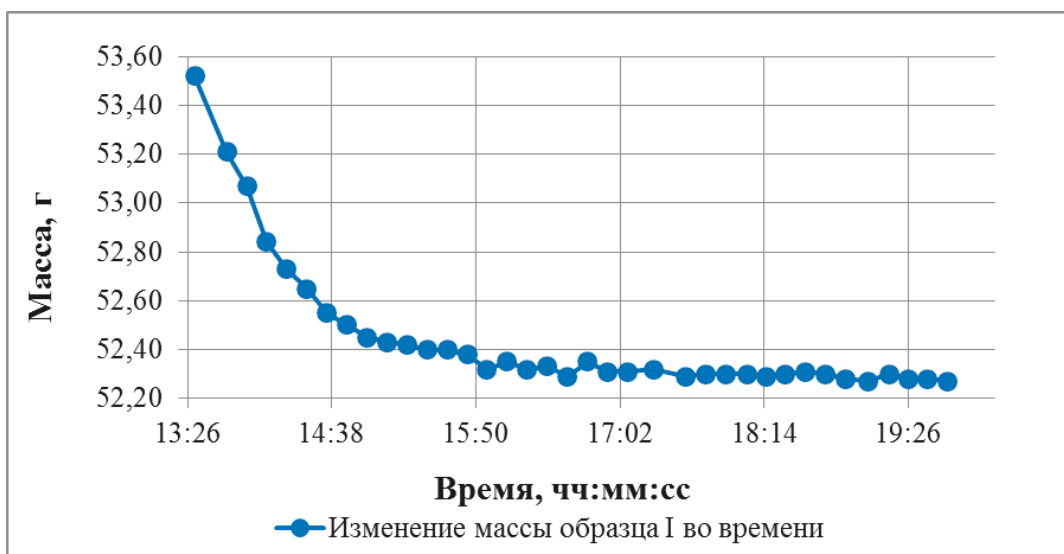


Рисунок 15 – Поведение угля I при постоянной температуре нагрева 120 °C

По завершении первого этапа эксперимента нам не удалось зафиксировать ожидаемого набора массы образцом после стадии выхода влаги. Образец угля, находился в мешочке в виде некоторого скопления угля фракции 0,2 мм, однако саморазогрева так и не последовало. На отсутствие процесса самонагрева образца угля в условиях повышенной температуры могло повлиять длительность хранения самого образца, поскольку проба склонного к самовозгоранию угля хранилась больше года в лаборатории. В процессе хранения могло произойти выветривание угля, в связи с чем он попросту стал не активным к окислению кислородом. В нашем опыте образцу сразу подается определенного количество тепла из камеры, нагретой до 120 °C. В камеру свободно поступает кислород при взвешивании образца

угля, при этом температура в камере немного понижается и достигает прежних значений в 120 °С за 30-60 с.

С другой стороны, возможно, форма образца в виде скопления могла повлиять на доступ кислорода внутрь такого скопления. Поэтому на следующем этапе эксперимента было принято решение распределить образец на более плоской поверхности. Предположительно, при увеличении площади контакта образца угля с кислородом воздуха процесс окисления образца ускорится.

Далее производилась оценка поведения бумаги, отдельно налитого льняного масла, изменение массы образца I и угля, обработанного маслом (III). На этом этапе эксперимента льняное масло было распределено тонким слоем по чаше и отправлено в камеру печи для исключения возможного возгорания самого материала при длительном нагреве при температуре 120 °С. Частоту взвешивания образцов в процессе эксперимента уменьшили в виду возможного влияния частого извлечения образца из камеры на стабильность температуры (табл. 10), а также выноса тепла из системы, что, в свою очередь, препятствовало запуску процесса самонагрева в образце угля.

Таблица 10 – Второй этап эксперимента

Масса г	Время		Масса г	Время	
I	Измеренное время, чч:мм	Потери из-за взвешивания, с	III	Измеренное время, чч:мм	Потери из-за взвешивания, с
52,42	12:31	38	58,63	12:32	22
52,36	12:40	35	58,60	12:41	25
52,32	13:00	35	58,56	13:01	25
52,28	13:30	23	58,59	13:31	35
52,26	14:00	25	58,57	14:02	25
52,26	14:31	21	58,57	14:32	27
52,27	15:00	24	58,56	15:01	25

По завершении эксперимента все образцы были взвешены и получено: масса I = 52,12 г, I+II = 104,41 г, ткань = 3,34 г. За все время эксперимента масло без бумаги не задымилось. Зависимость изменения массы образцов углей I и III во времени представлены на рис. 16-17 соответственно.

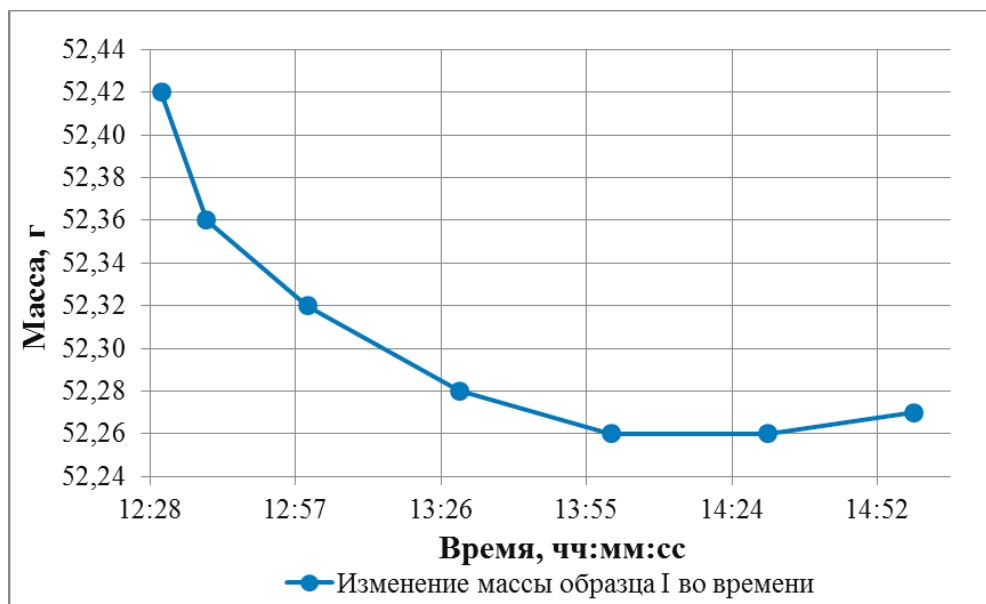


Рисунок 16 – Поведение угля I при постоянной температуре нагрева 120 °С

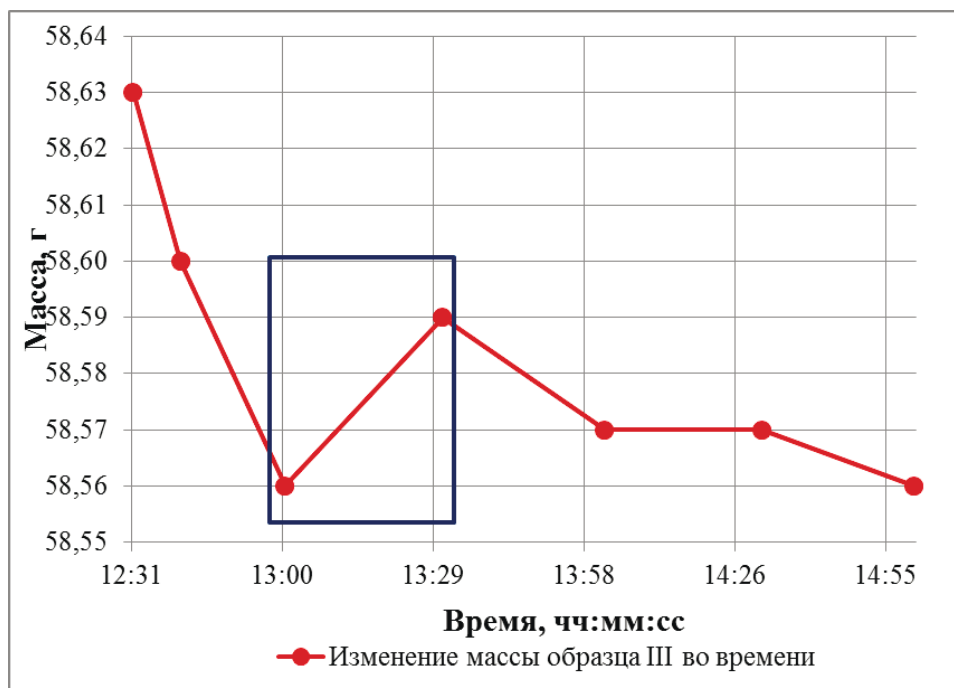


Рисунок 17 – Поведение угля III при постоянной температуре нагрева 120 °С

По окончании эксперимента ожидаемого набора массы в образце I не наблюдалось. Однако образец угля III, обработанный льняным маслом, показал увеличение массы с 58,56 г до 58,59 г после получаса нагрева. Вероятно, этот прирост массы связан с полимеризацией льняного масла или с началом процесса поглощения кислорода образцом, поскольку в дальнейшем график зависимости не демонстрирует скачков массы (рис. 17).

На рис. 18 представлено изменение массы, происходящее в пределах 1 г на протяжении всего этапа эксперимента.

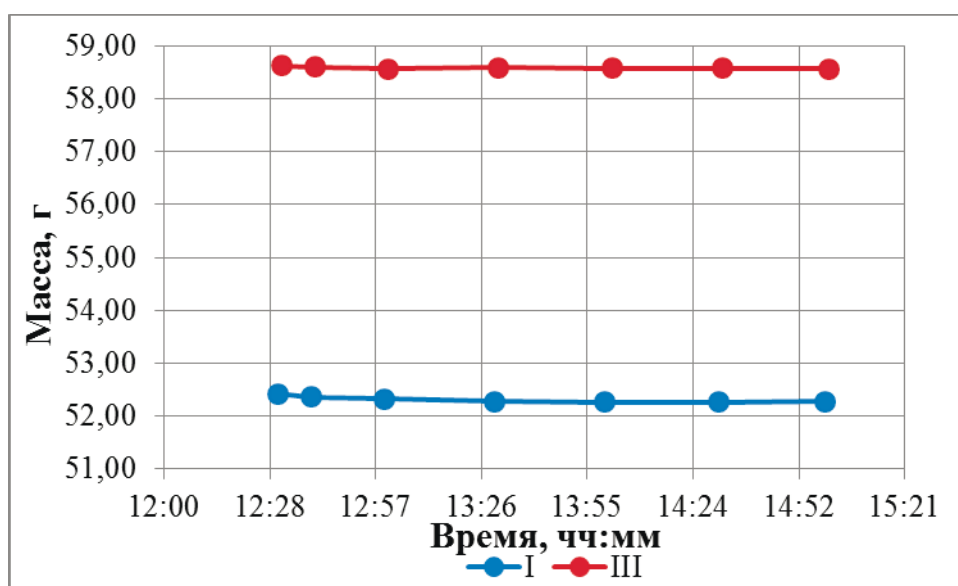


Рисунок 18 – Массы углей I и III во времени

На третьем этапе длительного выдерживания образца при температуре 120 °С с целью создания условий для запуска процесса самонагрева угля и подбора условий активации такового процесса в камеру добавили образец поролонa, лист бумаги, не обработанные маслом для проверки их поведения. Также в аналитическую печь была помещена бумага в емкости (масса емкости равнялась 5,69 г, емкости с бумагой – 12,77 г, следовательно, масса бумаги составила 7,08 г), затем в емкость добавили воды (масса емкости с содержимым стала 14,30 г). Такая емкость находила в печи в течение всего опыта. Перед началом испытания провели взвешивание хранящихся

образцов. В образце III удалили лишнее масло для обнажения поверхности навески угля. Масса III стала 52,09 г. масса образца I (в мешке) равна 52,45 г до начала анализа на третьем этапе. Было решено извлечь образец из мешочка и распределить его по пиале. Масса образца I (+ пиала) составила 67,95 г, при массе пиалы 18,87 г. Журнал измерения представлен в табл. 11.

Таблица 11 – Журнал лабораторных замеров

Масса г	Время		Масса г	Время		Масса г	Время	
I	Измеренное время, чч:мм	Потери из-за взвешивания, с	III	Измеренное время чч:мм	Потери из-за взвешивания, с	бумага	Измеренное время чч:мм	Потери из-за взвешивания, с
67,79	12:39	25	52,07	12:37	70	12,76	12:37	общ
67,74	13:00	21	52,05	13:01	20	12,37	13:02	39
67,73	13:30	20	52,06	13:30	25	12,35	13:30	19
67,74	14:01	25	52,05	14:01	23	12,34	14:02	16
67,73	14:30	20	52,04	14:30	16	12,35	14:30	25
67,72	15:00	18	52,04	15:00	25	12,36	15:00	21
67,75	15:32	22	52,03	15:32	23	12,35	15:33	24
67,76	16:00	26	52,04	16:00	18	12,35	16:00	21
67,75	16:30	23	52,05	16:31	22	12,25	16:31	18
67,78	17:02	22	52,03	17:02	26	12,34	17:03	20
67,77	17:37	20	52,03	17:37	30	12,35	17:35	19
67,77	18:02	23	52,03	18:01	17	12,34	18:02	27
67,78	18:35	25	52,03	18:35	25	12,34	18:36	20
67,79	19:00	31	52,01	19:00	29	12,35	19:00	23

Распределение зависимости изменения массы бумаги и образцов угля во времени представлено на рисунках 19-21.



Рисунок 19 – Поведение угля I при постоянной температуре нагрева 120 °С



Рисунок 20 – Поведение угля III при постоянной температуре нагрева 120 °С



Рисунок 21 – Изменение массы бумаги без пропитки при постоянной температуре нагрева 120 °С

По завершении анализа извлекли образец II, что находился в печи в течение всего эксперимента и взвесили. Масса II равна 52,18 г. После остывания масса II стала равной 52,27 г, I – 67,97 г, III – 52,06 г, бумаги – 12,44 г. На поролоне никаких внешних признаков изменения не обнаружено. Образцы угля демонстрируют скачки массы на графиках зависимости (рис. 19-21), однако по данным табл. 11 изменения массы составляют примерно 0,01 г, в связи с чем можно предположить, что на данном этапе массы образцов угля остается практически фиксированной при выбранной температуре выдерживания. Образец бумаги в первые полчаса резко теряет массу, далее масса практически не меняется до внезапного изгиба с резкой потерей массы (рис. 21) спустя 3 ч 20 мин от начала опыта и последующим набором с 12,25 г до 12,34 г за 32 минуты.

Дальнейший этап заключался в фиксации изменения массы только образцов угля и наблюдении за явлениями, сопровождающими процесс нагрева при температуре 120 °С. Результаты представлены в табл. 12.

Таблица 12 – Журнал лабораторного испытания

Масса, г	Время		Масса, г	Время	Масса, г
I	Измеренное время, чч:мм	Потери из-за взвешивания, с	III	Потери из-за взвешивания, с	II
68,11	11:01	-	52,07	-	52,37
67,89	11:11	23	52,03	34	Образец не извлекался до конца эксперимента
67,82	11:42	31	52,04	32	
67,85	12:15	47	52,01	19	
67,82	12:46	21	52,01	33	
67,84	13:15	30	52,03	29	
67,82	13:45	39	52,01	25	
67,85	14:25	29	52,02	53	
67,81	15:25	37	52,01	28	
67,85	16:30	38	52,01	35	
67,89	17:32	37	52,00	25	

После завершения эксперимента и извлечение всех исследуемых образцов из печи, было произведено взвешивание. Получены следующие значения : I = 67,99 г, II = 52,27 г, III = 52,03 г. Графически изменение температур образцов I и III представлены на рис. 22-23.

Масса исследуемого образца I (рис. 22) изменяется скачкообразно. Причем образец I, не обработанный льняным маслом, демонстрирует рост массы, начиная с 15:25. Возможно, удалось достичь время, при котором образец начал активно окисляться. Образец III, обработанный маслом, при завершении эксперимента теряет массу (рис. 23).

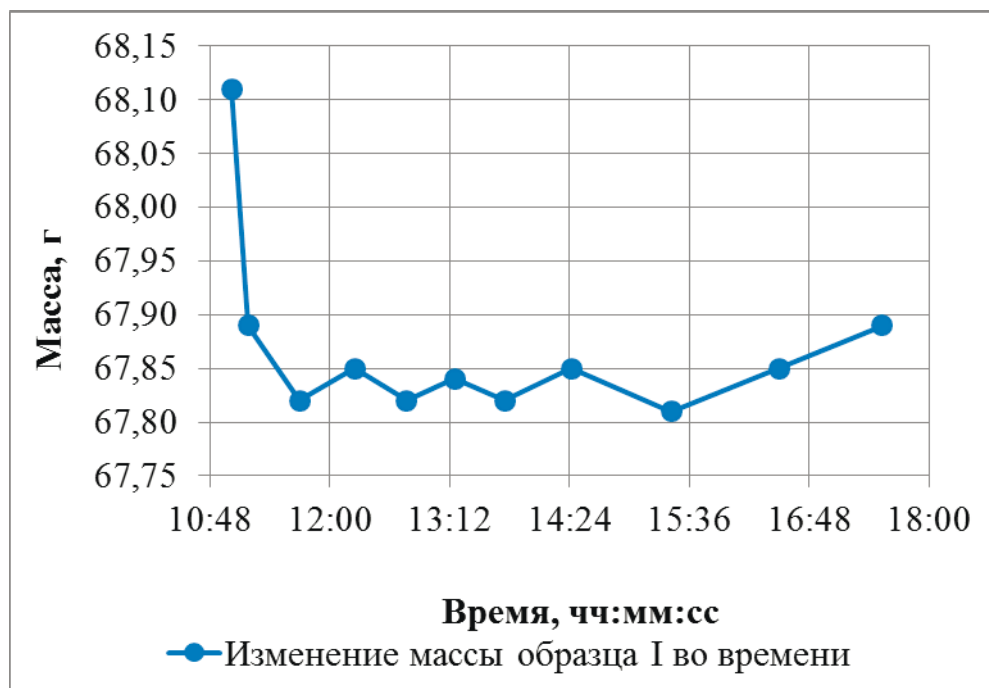


Рисунок 22 – Поведение образца бумаги без пропитки маслом при постоянной температуре нагрева 120 °С

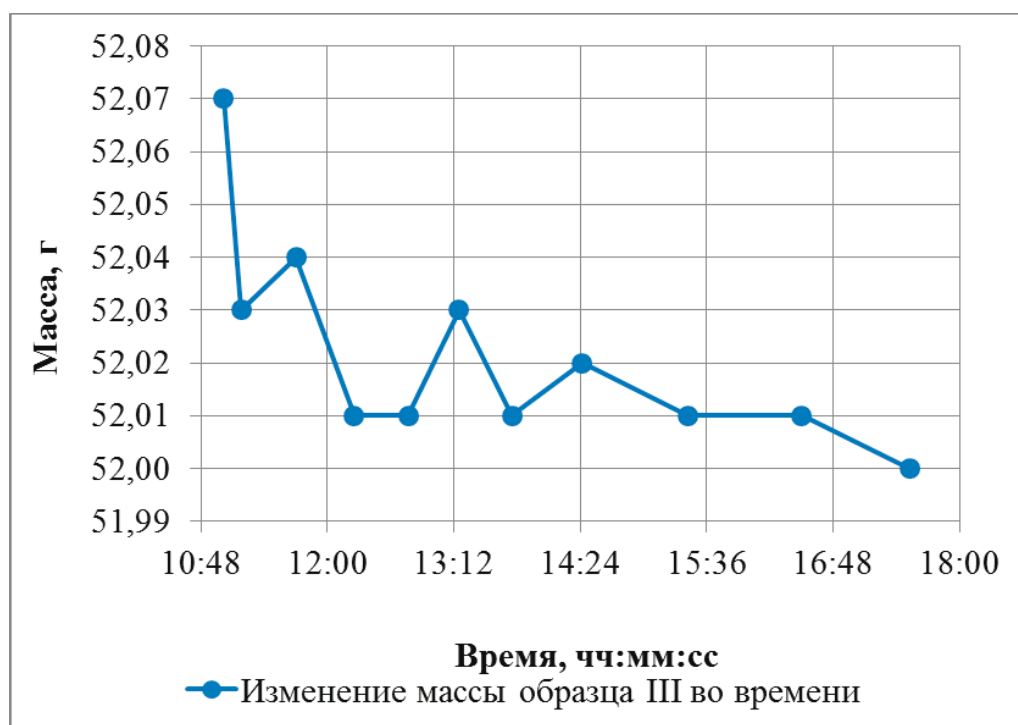


Рисунок 23 – Поведение образца бумаги без пропитки маслом при постоянной температуре нагрева 120 °С

По проведенным исследованиям можно сделать вывод, что при создании условий, удовлетворяющих практически всем трем причинам

возникновения самовозгорания угля, активного окисления углями не наблюдается спустя в общей сложности несколько суток эксперимента, также не наблюдается следов тления, как с в случае с промасленной бумагой.

Следовательно, самовозгорание не возникает сразу после создания условий для реакции автоокисления и последующих стремительных химических реакций с образованием значительного количества тепла. Нагрев при постоянной температуре 120 °С длительный и не позволяет обнаружить ожидаемую реакцию.

Присутствие жирных кислот ускорил процесс тления в образце бумаги, обработанной льняным маслом. Однако обработка льняным маслом угля не ускорило реакцию окислению и не привела к началу тления и возгорания углей.

Процесс выхода влаги из угля идет более 3-х часов, поэтому стоит использовать навеску угля меньшего размера и фракции, чтобы сократить время испарения влаги до 1 часа.

3.1.2 Влияние скорости нагрева на результаты эксперимента по определению склонности углей к самовозгоранию методом ТГА

В литературе нет единого мнения относительно экспериментального термогравиметрического параметра (ТГ), который смог бы достоверно охарактеризовать склонность угля к самопроизвольному нагреву.

Термогравиметрическими параметрами, по которым можно судить о склонности углей к самовозгоранию, являются: максимальный прирост массы (M), который определяется из дифференциальной массы температуры образца, при которой масса увеличивается, температура самонагрева образца ($T_{нгр}$) и температура воспламенения ($T_{кр}$) [71]. Максимальный прирост массы рассчитывается из определения температуры начальной реакции ($T_{нач}$) до максимальной температуры прироста массы (T_M), при которой начальная реакция заканчивается. Искомые температуры определяются графически по ТГ- и ДТГ-кривым (рис. 24-25).

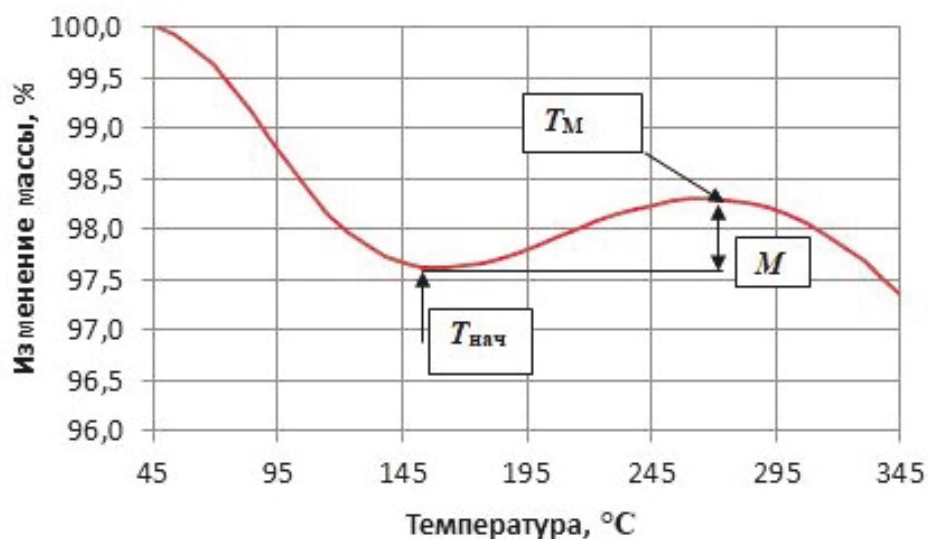


Рисунок 24 – Определение максимального прироста массы для оценки химической активности образца по ТГ-кривой

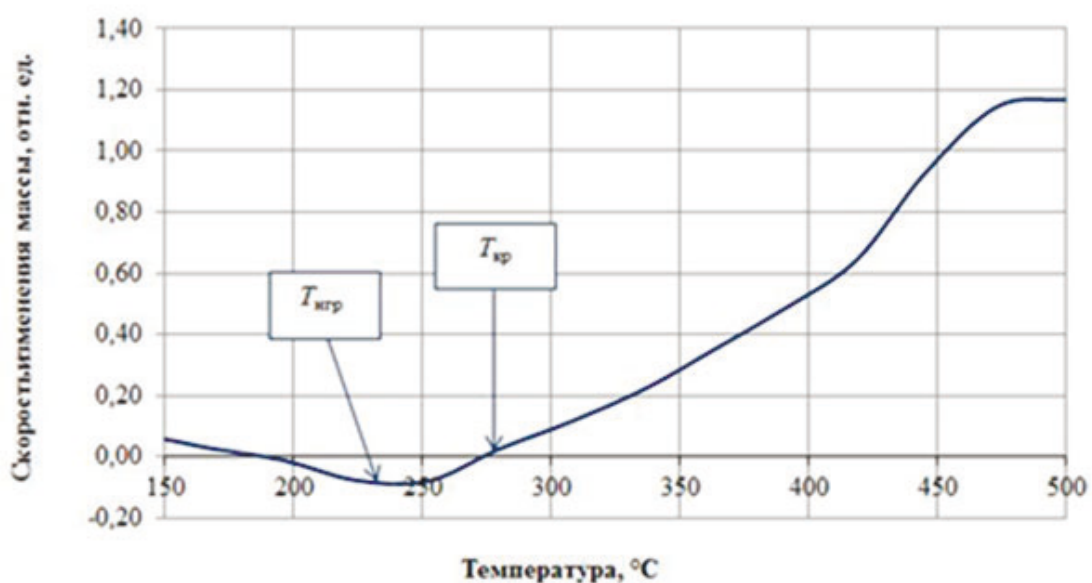


Рисунок 25 – Определение температуры $T_{нгр}$ и $T_{кр}$ по ДТГ-кривой

Были проведены исследования по выбору режима и скорости нагрева проб углей № 1-7. Предполагался нагрев анализируемых углей, склонных и не склонных к самовозгоранию, до 1000 °C в среде с кислородом при скоростях нагрева 3, 5 и 10 °C/мин. Исходя из технических характеристик прибора ТГА Лесо 701 и представлений о зарождении очага самовозгорания в некотором скоплении угля, начальная масса исследуемых проб для навески

тигля составила 1 г. За счет движения карусели, на которой расположены тигли, обеспечивается равномерность распределения температур в тигле, образце и камере ТГА Лесо 701. Также происходит перемешивание подаваемого воздуха за счет заданного потока кислорода воздуха в камеру термобалансировки.

Полученные ТГ-зависимости при разных скоростях нагрева камеры анализатора представлены на рис. 26-28.

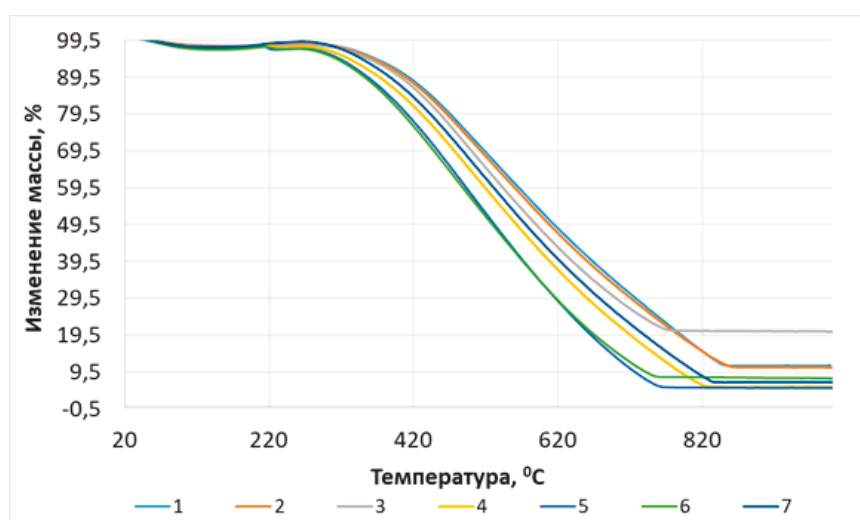


Рисунок 26 – ТГ-кривые угля при нагреве 3 °C/мин в воздухе

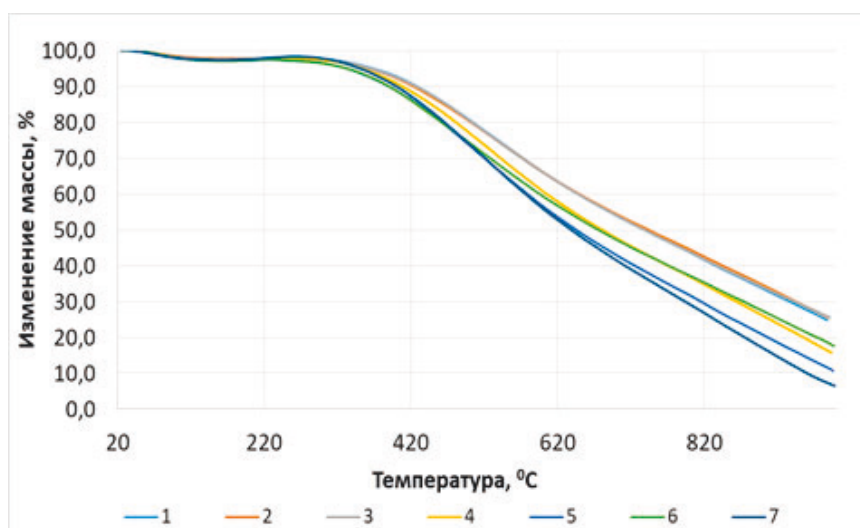


Рисунок 27 – ТГ-кривые угля при нагреве 5 °C/мин в воздухе

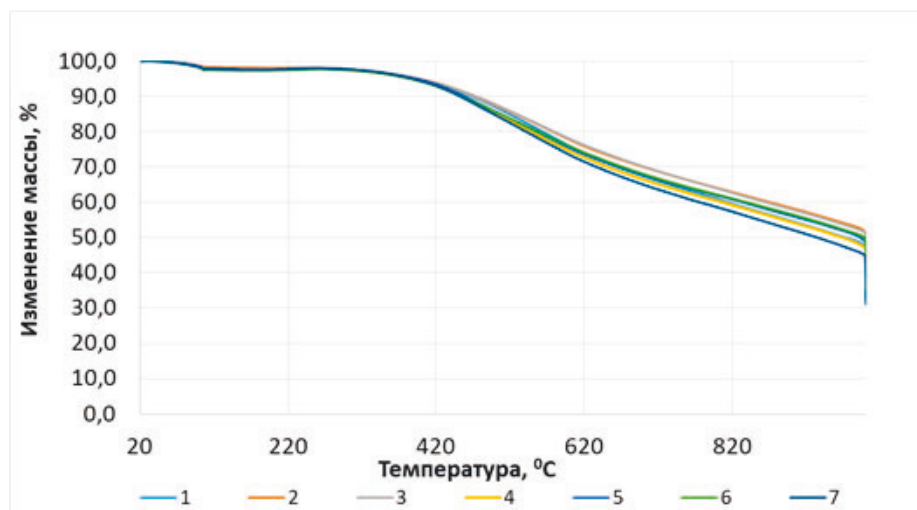


Рисунок 28 – ТГ-кривые углей при нагреве 10 °С/мин в воздухе

Температура начальной реакции $T_{\text{нач}}$ на стадии низкотемпературного окисления угля на ТГ-кривых соответствует минимуму на участке температур 100-300 °С. Температура максимального прироста массы $T_{\text{М}}$, отвечающая за сорбцию кислорода исследуемыми образцами угля, соответствует максимуму на выбранном участке температур. Максимальный прирост массы M , позволяющий оценить количество сорбированного кислорода (в %) рассчитывают по формуле:

$$M = m(T_{\text{М}}) - m(T_{\text{нач}}), \quad (4)$$

где $m(T_{\text{М}})$ – масса образца при температуре $T_{\text{М}}$, %; $m(T_{\text{нач}})$ – масса образца при температуре $T_{\text{нач}}$, %.

Известно, что скорость нагрева камеры термогравиметра оказывает значимое влияние на все показатели термического разложения углей и на критерии разделения углей по склонности угля к самовозгоранию [1, 2].

Для определения ТГ-параметра, способного характеризовать склонность к самовозгоранию исследуемых углей, необходимо обеспечить более равномерное распределение температуры во всем объеме исследуемого

образца угля. Результаты представлены на рис. 29 по скоростям 3,5 и 10 °C/мин соответственно.

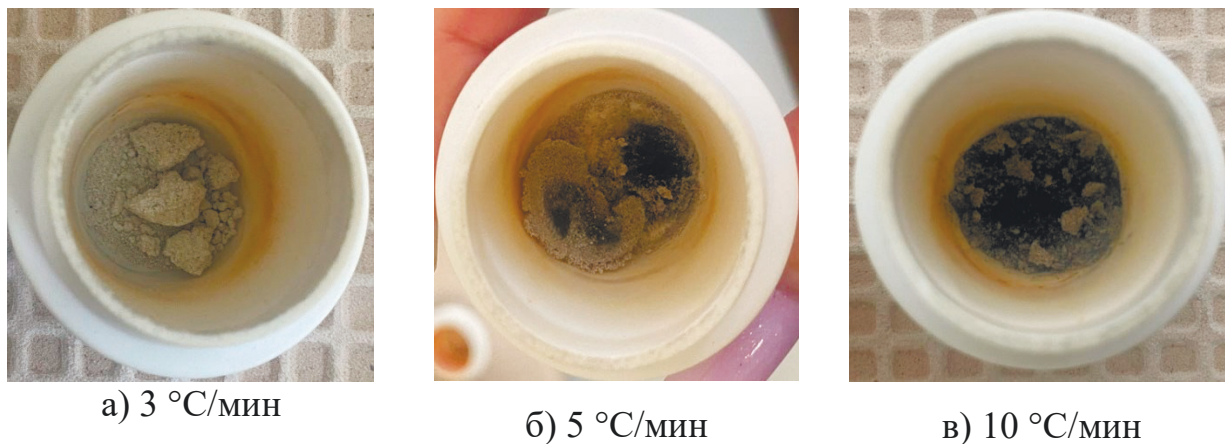


Рисунок 29 – Сгорание навески угля при разных скоростях нагрева

При нагреве угля со скоростью 3 °C/мин весь объем образца представлен золой одного цвета (рис. 29, а), это говорит о равномерном нагреве образца и его полном сгорании. При скорости нагрева 5 °C/мин (рис. 29 ,б) на поверхности образца образовалась корочка из сгоревшего угля, а более глубокий слой находился еще на стадии тления. На это указывает различие цвета в угольной массе после сгорания. В угле, прогретом со скоростью 10 °C/мин, при нарушении верхнего слоя и перемешивании образца в тигле заметны существенные отличия в цвете верхнего и нижнего слоев (рис. 29, в). Это указывает на то, что процессы термической деструкции идут по-разному в разных слоях образца из-за неравномерного распределения температуры в тигле с образцом.

Далее было проведено математическое моделирование распределения температуры внутри образца угля при нагреве со скоростями 3 и 10 °C/мин. Цифровая 3D модель получена методом конечных элементов, реализованным в программном комплексе ANSYS в модуле Transient Thermal. На рис. 30 показана модель тигля с углем в камере термогравиметра.

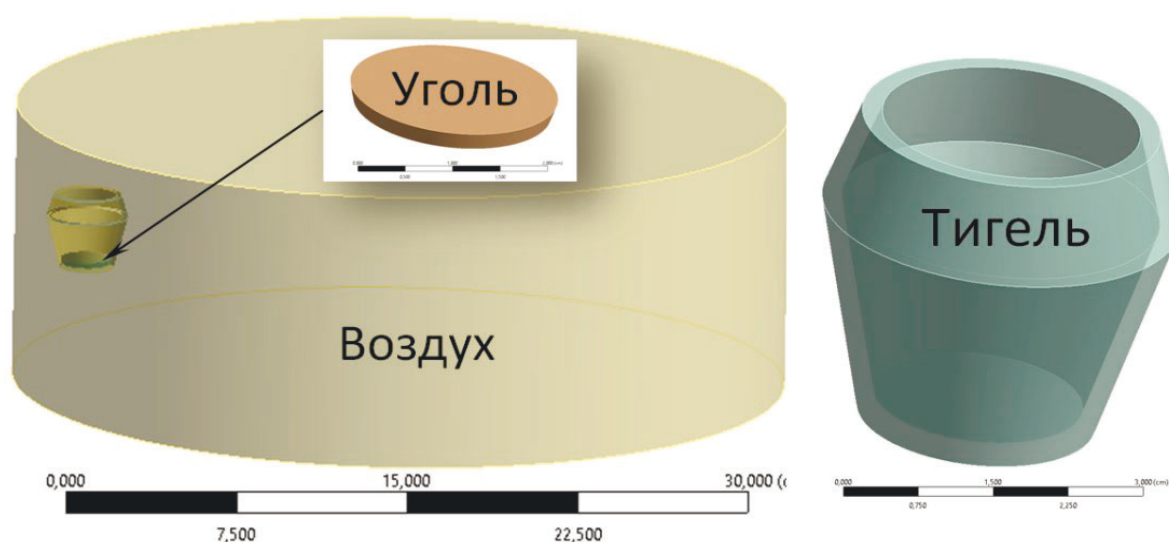


Рисунок 30 – Трехмерная модель нагрева угля в тигле со скоростью 3 °С/мин

При нагревании угля температура задавалась на стенках камеры термогравиметра и через воздух передавалась тиглю с углем. На рис. 31 показан вертикальный разрез модели образца угля, помещенного в тигель. Модель разбита на конечные элементы в форме тетраэдров. Нагревание происходило со всех сторон при достижении стенками тигля температуры 300 °С. Задавались свойства угля и свойства тигля (керамика).

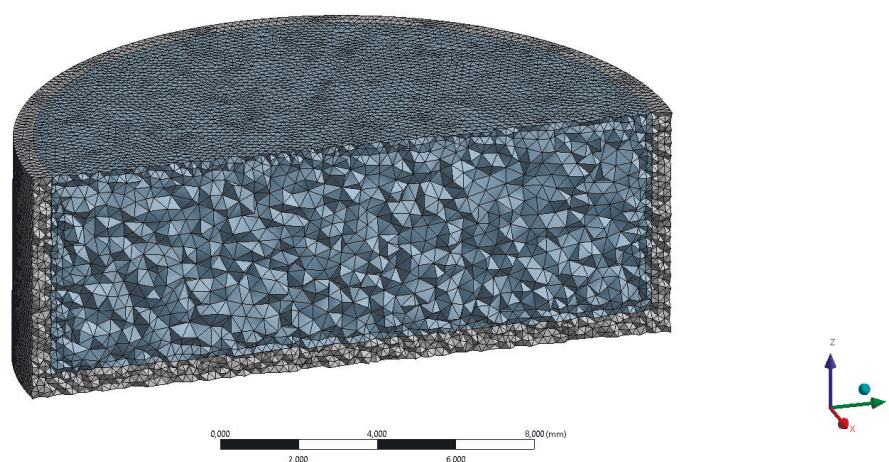


Рисунок 31 - Уголь, фракция < 0,2 мм, разрез модели

Распределение температуры модели при нагревании со скоростью 3 °С/мин в течение 100 мин до 300 °С, показана на рис. 32 в виде цветовой

дифференциации по температуре и в виде графика распределения температуры в центре образца и вблизи стенок тигля на рис. 33.

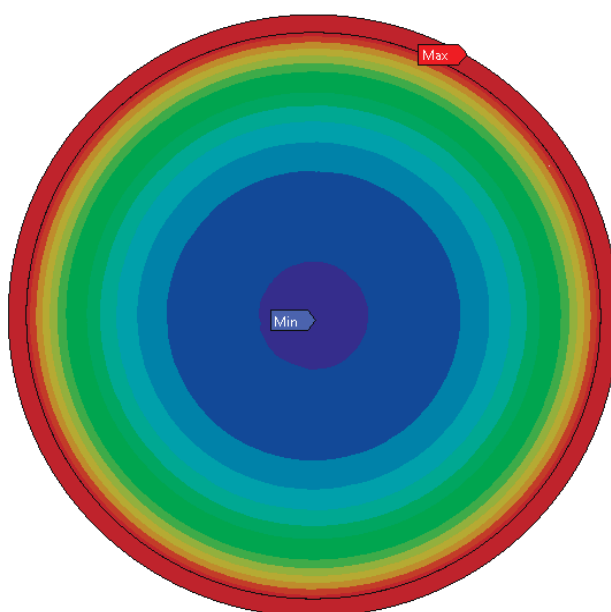


Рисунок 32 – Распределение температуры в модели при нагревании со скоростью 3 °C/мин

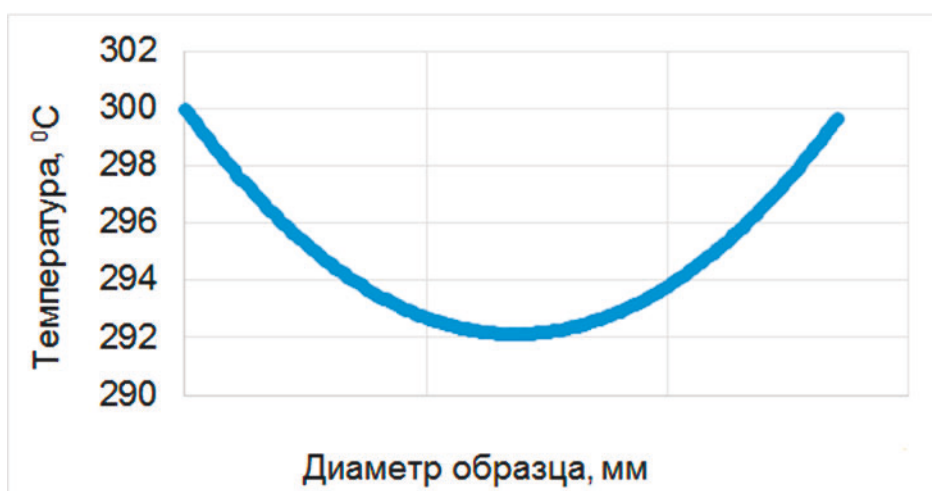


Рисунок 33 – Зависимость распределения температуры в модели при нагревании до 300 °C со скоростью 3 °C/мин

Распределение температуры в модели при нагревании со скоростью 10 °C/мин до 300 °C показано на рис. 34-35.

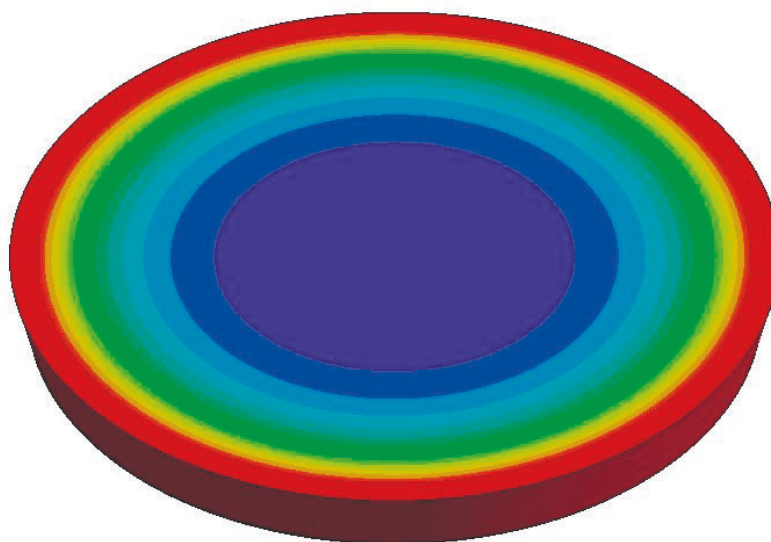


Рисунок 34 – Распределение температуры в модели при нагревании со скоростью 10 °C/мин

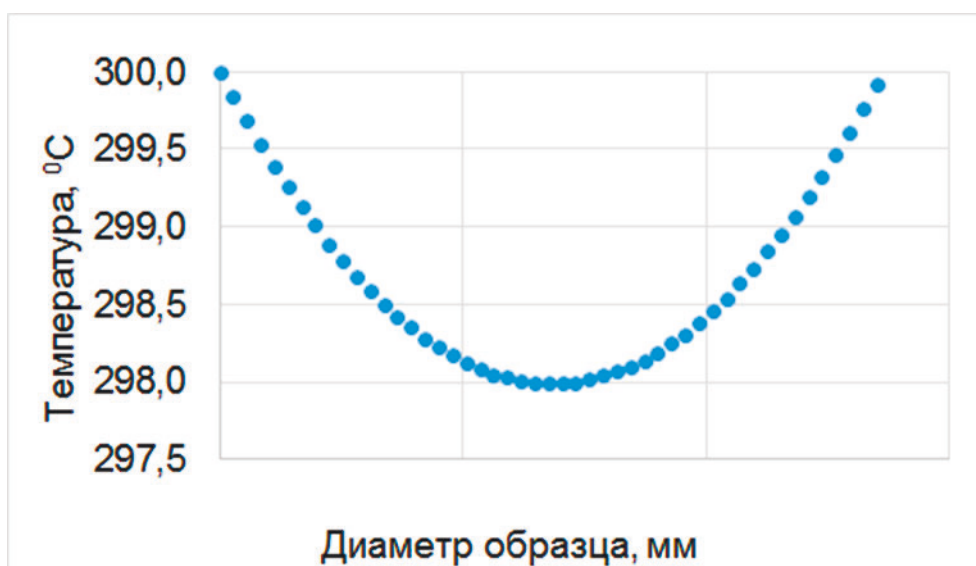


Рисунок 35 – Зависимость распределения температуры в модели при нагревании со скоростью 10 °C/мин

Моделирование показало, что при более низкой скорости нагрева камеры (3 °C/мин) термогравиметра разница температур на стенках тигля и в центре образца составляет 2 °C. При более высокой скорости нагрева 10 °C/мин, разница составляет около 8 °C. Градиент нагревания угля в горизонтальном направлении составляет около $3 \cdot 10^3$ °C/м, а в вертикальном

– около $7 \cdot 10^3$ °С/м. Уголь находится в существенно неравновесном состоянии и, когда на участках вблизи краев образца начинают происходить какие-либо процессы, например, набор массы при окислении, в центре образца еще возможно продолжение испарения. Поэтому при более высокой скорости нагрева камеры температура внутри образца не успевает прийти в равновесие и реакция взаимодействия кислорода с образцом не происходит во всем объеме образца, процессы растягиваются и сглаживаются. Это объясняет растянутость ТГ-кривых при нагревании со скоростью 10 °С/мин, и сложность определения по ним экстремумов ТГ-кривых, соответствующим началу и окончанию процесса сорбции кислорода. При нагревании со скоростью 3 °С/мин, начало и окончание сорбции кислорода углем легко определяется по экстремумам термогравиметрических кривых.

В результате проведенных исследований распределение температуры в образце угля в тигле для изучения термических процессов в углях в низкотемпературной области рекомендована скорость нагрева 3 °С/мин.

3.1.3 Выбор и обоснование конечной температуры нагрева для разделения углей по склонности к самовозгоранию

При разработке усовершенствованной методики оценки склонности углей к самовозгоранию необходимо выбрать температурный интервал, в котором окажется возможно обнаружить и оценить различие в поведении углей, склонных и не склонных к самовозгоранию, а также получить критерии оценки склонности углей к самовозгоранию методом ТГА.

Отличия в поведении углей, склонных и не склонных к самовозгоранию, фиксировали при скоростях нагрева 3, 5 и 10 °С/мин в каждом из температурных интервалов: 20-100°С, 100-300 °С и 300-1000 °С, соответствующих процессам испарения влаги, окисления и сгорания. Величину и скорость изменения массы определяли для выборки проб углей, не склонных (№1), склонных (№2) к самовозгоранию и пробы (№3) угля, склонного к самовозгоранию, показавшего наибольшую величину прироста

массы при ТГ-анализе. На рис. 36-41 приведены кривые проб № 1-3, где представлен характер видоизменения ТГ-кривой при разных скоростях нагрева. Обнаружено, что значительные изменения происходят после 400 °С.

В табл. 13-14 приведены результаты потери массы и скорости изменения массы. Характерные температуры в пиках ($T_{\text{макс}}$) термограмм пробы №1 в каждой температурной зоне при скорости нагрева 10, 5 и 3 °С/мин составили 587, 537 и 527 °С; №2: 549, 543 и 525 °С; для пробы №3: 579, 533 и 498 °С.

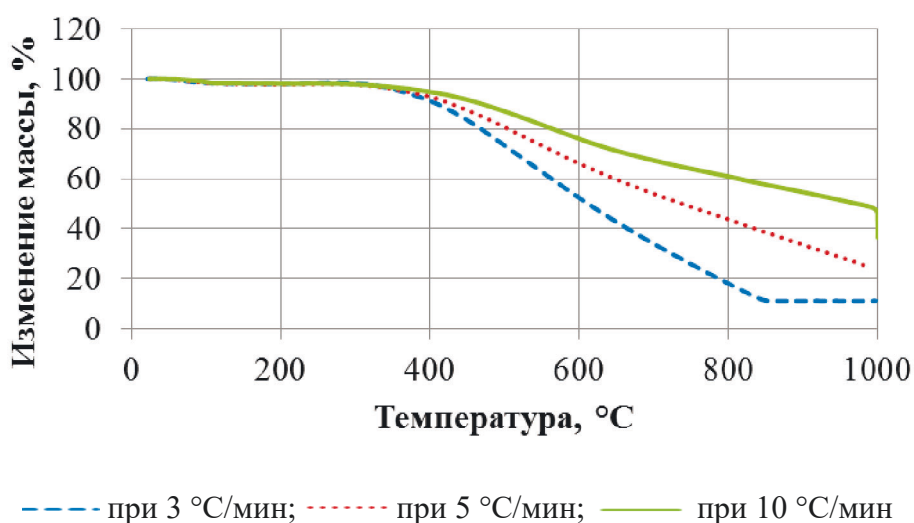


Рисунок 36 – ТГ-кривые пробы №1 угля, не склонного к самовозгоранию, в разных температурных зонах

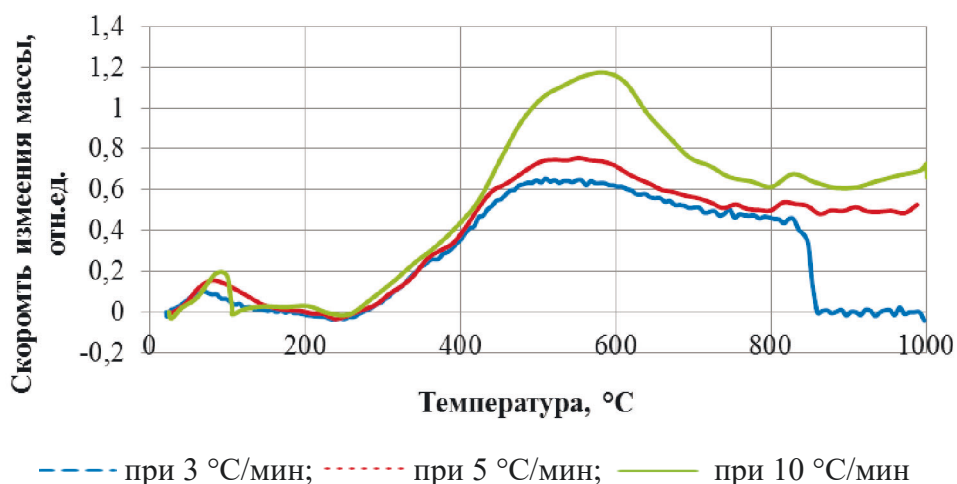


Рисунок 37 – ДТГ-кривые пробы №1 угля, не склонного к самовозгоранию, в разных температурных зонах

Согласно рис. 36-37 кривые пробы №1 при разных скоростях нагрева имеют схожую траекторию изменения массы до температуры 342,9 °С при значении массы 96,95 %. Отклонения незначительны в пределах погрешности. При этом скорость изменения массы в первом температурном интервале (20-100 °С) составляет 0,11; 0,15 и 0,19 отн.ед. соответственно при скоростях нагрева 3,5 и 10 °С/мин (табл.14). Траектории кривой скорости изменения массы пробы №1 при всех скоростях нагрева близки и начинают отличаться после 300 °С. Особенно выделяется кривая нагревания угля №1 со скоростью 10 °С/мин в пике при температурах 586,5 °С и соответствующей ей скорости изменения массы 1,17 отн.ед. в высокотемпературной области (500-1000 °С). Характерные температуры в пиках кривых в каждой температурной зоне ($T_{\text{макс}}$) при скорости нагрева 5 и 3 °С/мин составили 536,8 °С и 526,9 °С, а соответствующие им скорости изменения массы равны 0,74 отн.ед и 0,63 отн.ед. Примечательно, что с увеличением скорости нагрева камеры термогравиметра растет и величина скорости изменения массы, при этом изменение массы на ТГ-кривых демонстрирует обратную зависимость от скорости нагрева.

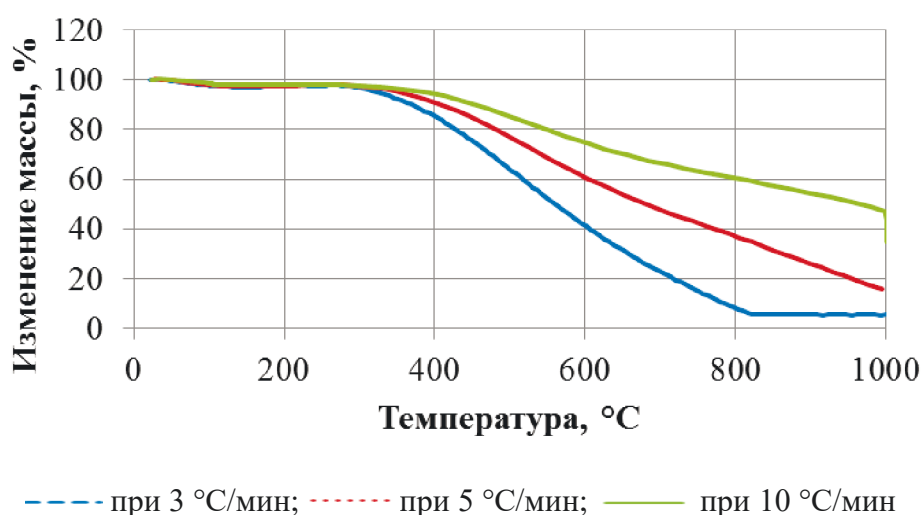


Рисунок 38 – ТГ-кривые пробы №2 угля, склонного к самовозгоранию, в разных температурных зонах

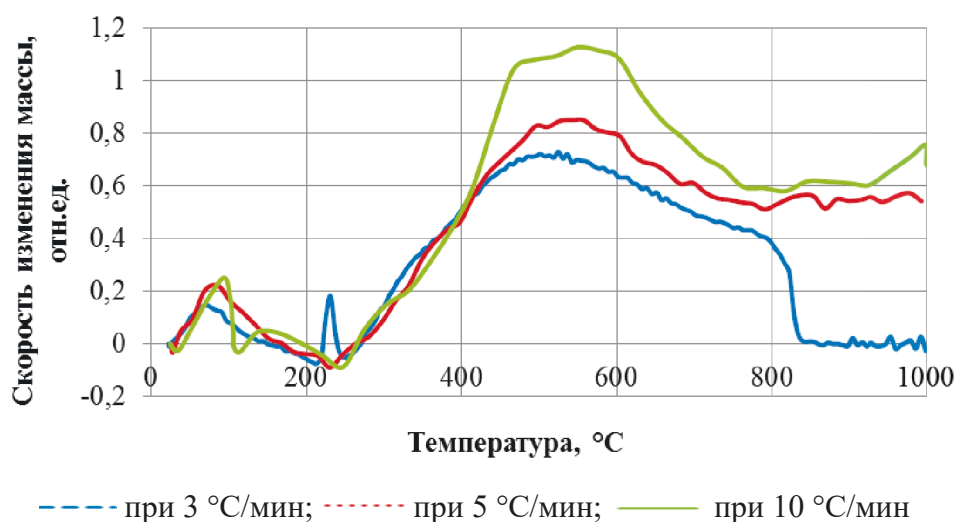
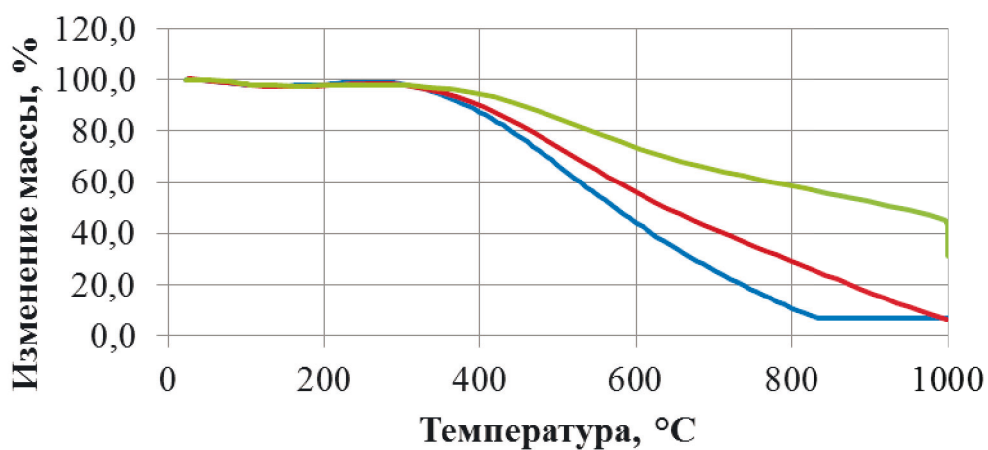


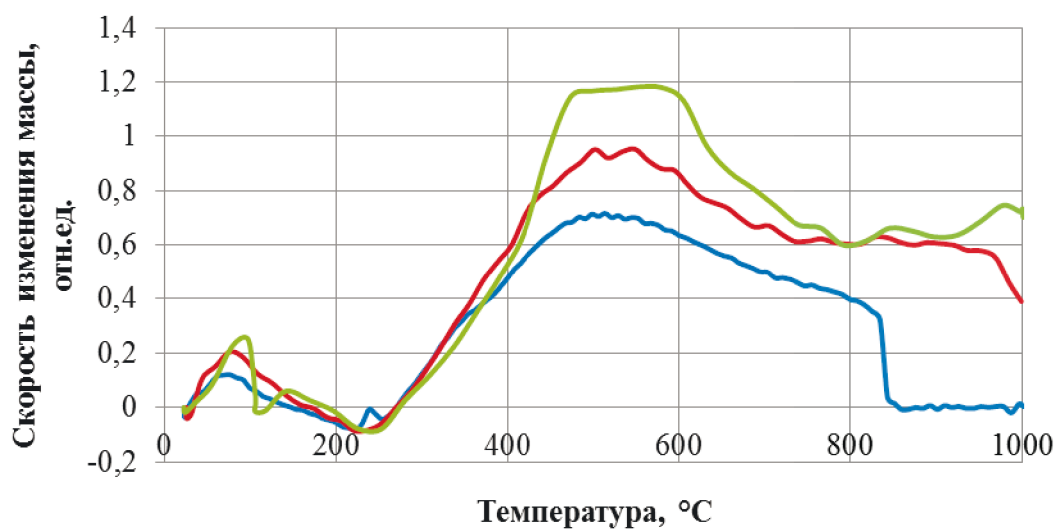
Рисунок 39 – Скорость изменения массы в пробе №2 угля, склонного к самовозгоранию в разных температурных зонах

Из рис. 38-39 кривые пробы №2 при разных скоростях нагрева имеют схожую траекторию изменения массы до температуры 275 °C и при значении массы 98 %. Скорость изменения массы в области температур (20-100 °C) составляет 0,13; 0,22 и 0,25 отн.ед. соответственно при скоростях нагрева 3,5 и 10 °C/мин (табл.14). Значениям скоростей изменения массы пробы №2 в области испарения влаги соответствуют температуры: 61,5; 85,8; 94,2 °C. ТГ-кривые пробы №2 начинают отличаться после 386,7 °C. В области температур (300-1000 °C) скорости изменения массы составляют 0,73; 0,85 и 1,13 отн.ед. при скоростях нагрева 3,5 и 10 °C/мин. Характерные температуры в пиках кривых ($T_{\text{макс}}$) составили 524,5, 542,7 и 549,3 °C. После 200 °C при скорости нагрева 3 °C/мин на ТГ-кривой изменения массы пробы №2 присутствует пик, которого нет на не склонном к самовозгоранию угле пробы №1 (рис. 36).



— при 3 °C/мин; --- при 5 °C/мин; — при 10 °C/мин

Рисунок 40 – ТГ-кривые пробы №3 угля, склонного к самовозгоранию, в разных температурных зонах



— при 3 °C/мин; --- при 5 °C/мин; — при 10 °C/мин

Рисунок 41 – Скорость изменения массы в пробе №3 угля, склонного к самовозгоранию, в разных температурных зонах

Кривые пробы №3 (рис. 40-41) после 308 °C существенно отличаются в поведении и траектории. Скорость изменения массы в области температур (20-100 °C) составляет 0,15; 0,21 и 0,26 отн.ед. (табл.14) при соответствующих температурах 59; 75,8; 96,2 °C и скоростях нагрева 3,5 и 10 °C/мин. В области температур (300-1000 °C) скорости изменения массы

составляют 0,71; 0,94 и 1,18 отн.ед., характерные $T_{\text{макс}} - 498,3; 533,3; 579,1$ °C при скоростях нагрева 3, 5 и 10 °C/мин.

Таблица 13 – Величина потери массы в высоких температурных зонах

Образец №	300-1000 °C		
	$\Delta m(3)$, %	$\Delta m(5)$, %	$\Delta m(10)$, %
№1	85	72	61
№2	92	82	63
№3	91	91	67

Таблица 14 – Скорость изменения массы углей в температурных зонах, характерных для процессов выхода влаги и горения

Образец №	20-100 °C			300-1000 °C		
	$\Delta m/\Delta t(3)$, отн.ед.	$\Delta m/\Delta t(5)$, отн.ед.	$\Delta m/\Delta t(10)$, отн.ед.	$\Delta m/\Delta t(3)$, отн.ед.	$\Delta m/\Delta t(5)$, отн.ед.	$\Delta m/\Delta t(10)$, отн.ед.
183	0,11	0,15	0,19	0,63	0,74	1,17
195	0,13	0,22	0,25	0,73	0,85	1,13
198	0,15	0,21	0,26	0,71	0,94	1,18

Диапазон температур 100-300 °C не указан в табл. 14, поскольку на этом участке происходит прирост массы.

Сравнивая поведения образцов углей при разных скоростях нагрева выбираем тот участок температур, где различия в поведении термограмм (отклонение в траекториях, максимумы в каждой из температурных областей) минимальны, а также, где наблюдаются закономерности и особенности в углях, склонных и не склонных к самовозгоранию.

Интервал температур 20-100 °C не представляет ценности для вычисления количества сорбированного кислорода, так как происходит на этом интервале температур происходит испарение влаги. По величине потери массы в высокотемпературной области образцы нельзя разделить образцы углей, склонные и не склонные к самовозгоранию.

С увеличением скорости нагрева растет и величина скорости изменения массы проб (табл. 14), и уменьшается величина потери массы (табл. 13).

Наиболее благоприятный участок на ТГ-кривых потери массы и кривых скорости потери массы это температурная зона 100-300 °С. При любых скоростях нагрева траектории ТГ-кривых схожи. Следовательно, для разделения углей по склонности к самовозгоранию методом ТГА достаточно производить нагрев до 300 -500 °С в зависимости от типа углей.

3.2 Влияние фракции исследуемого угля на результаты ТГА

Очаг самовозгорания угля возникает локально (точечно), а не по всему пласту, и обычно внутри скопления угля. При разработке усовершенствованной методики оценки склонности углей к самовозгоранию были проведены серии испытаний по влиянию фракции исследуемых углей на результаты ТГА.

Склонный к самовозгоранию уголь №5 был просеян через сито 0.1, 0.2 и 0.3 мм. Для каждой фракции было подготовлено по три образца угля № 5 для проверки повторяемости результатов. При выбранной скорости нагрева камеры 3 °С/мин образцы угля нагревали до 1000 °С в среде с кислородом. Снятые графики скорости изменения массы и ТГ-зависимостей по фракциям 0.1, 0.2 и 0.3 мм представлены на рис. 42.

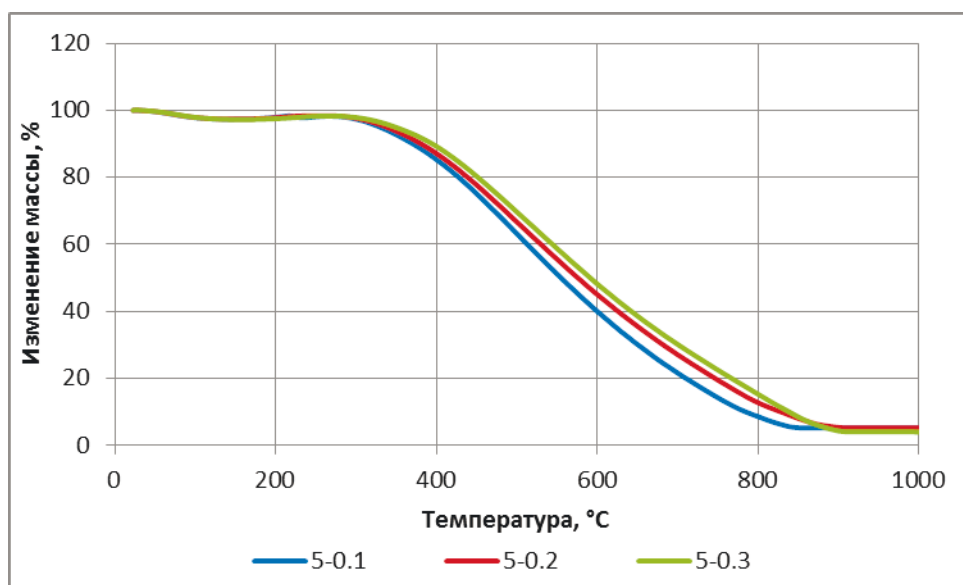


Рисунок 42 – Изменение массы пробы № 5 при нагреве до 1000 °С со скоростью 3 °С/мин

Траектории графиков зависимости изменения массы образцов угля от температуры (рис. 42) при всех фракциях одинаковы приблизительно до температуры 250 °С. При температуре ~ 285 °С визуально заметно отклонение от траектории №5 фракции 0.1 мм. При высоких температурах на стадии горения №5 фракции 0.1 мм быстрее достиг минимального значения массы при ~850 °С в отличие пробы №5 фракции 0.2 и 0.3 мм (ими достигнут минимум при ~ 900 °С).

Выбранная фракция образца угля на общую картину поведения ТГ-кривой влияет не значительно, поэтому для проведения лабораторных исследований термического разложения углей в целях разделения их по склонности к самовозгоранию методом ТГА подходит предложенная ранее фракция 0.2 мм. Однако для достоверности результатов необходимо проводить не менее трех испытаний для одного образца и за искомую величину брать их среднее значение.

3.3 Методика лабораторного исследования углей методом ТГА для определения склонности к самовозгоранию

1. Подготовка угольной пробы массой 10 г фракции +0,1-0,2 мм.
2. В программном обеспечении ТГА Лесо задается режим нагревания: (скорость нагрева камеры термогравиметра 3 °С/мин, начальную (20 ± 5 °С) и конечную (500 °С) температуры.
3. В тигли помещают по 3 образца массой ~ 1 г из каждой подготовленной пробы углей.
4. Запуск анализа.
5. Обработка полученных экспериментальных результатов.
6. Рассчитывается прирост массы (M) по формуле (4) и температура $T_{\text{нач}}$ для каждого образца, определяемая по кривым изменения массы.
7. Полученные значения прироста массы M и $T_{\text{нач}}$ сравниваются с критериями: угли склонны к самовозгоранию при $M \geq 0,80 \%$ и $T_{\text{нач}} < 175$ °С, не склонны к самовозгоранию при $M \leq 0,65 \%$ и $T_{\text{нач}} \geq 175$ °С.

Выводы по главе 3

1. По завершении эксперимента выдерживания образцов каменных углей при температуре 120 °С с доступом кислорода, образцы каменного угля, склонного к самовозгоранию, не показали существенного набора массы, способного отвечать за стремительный процесс окисления кислородом, а также не произошло возгорания образца при соблюдении основных причин самовозгорания угля.

2. Скорость нагрева 10 °С/мин не позволяет достоверно определить характерные температуры для количественного расчета химической активности по отношению к кислороду углей, не склонных к самовозгоранию.

3. Скорость нагревания 3 °С/мин позволяет добиться более равномерного распределения температуры внутри образцов и свести к минимуму влияние тепловых эффектов на критерии склонности к самовозгоранию углей.

4. Для разделения углей по склонности к самовозгоранию методом ТГА достаточно производить нагрев до 300 -500 °С в зависимости от типа углей.

5. Разработанная методика лабораторного исследования углей методом ТГА для определения склонности углей к самовозгоранию по характеристикам химической активности углей в низкотемпературной области термического разложения углей.

6. Полученные данные по изменению массы и температурной зоне могут быть использованы для классификации угля как склонного к самовозгоранию.

ГЛАВА 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ УГЛЕЙ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКЛОННОСТИ УГЛЕЙ К САМОВОЗГОРАНИЮ МЕТОДОМ ТГА

4.1 Закономерности термического разложения углей в низкотемпературной области и термогравиметрические показатели самовозгорания

При определении ТГ-параметров на стадии низкотемпературного окисления был увеличен масштаб кривых изменения массы. Показатель прироста массы M для проб углей №№ 1-7 определялся при скоростях нагрева 3, 5 и 10 °С/мин на участке температур 40-340 °С (рис. 43-45). Рассчитанные величины представлены в табл. 15.

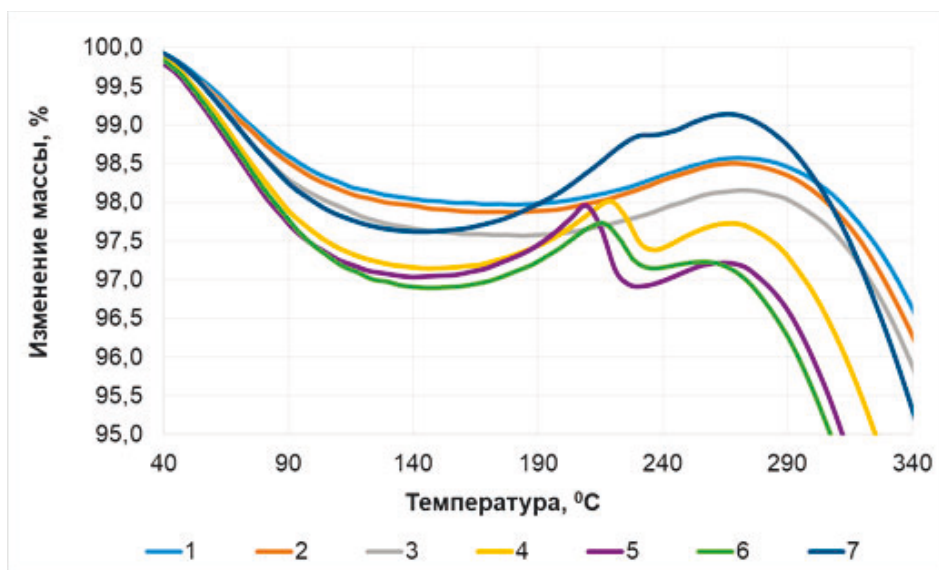


Рисунок 43 – ТГ-кривые при нагреве 3 °С/мин в воздухе на участке температур от 40 до 340 °С

При скорости нагрева 3 °С/мин на ТГ-кривых изменения массы с ростом температуры видно, что пробы №№ 1-3 не склонных к самовозгоранию углей меняются с температурой более плавно (равномерно) и траектории их схожи. ТГ-кривые проб №№ 4-7 углей, склонных к самовозгоранию, изменяются с выраженными пиками. При этом траектории

проб №№ 4-6 схожи, а проба № 8 имеет смещенную в сторону больших температур траекторию. Пики исследуемых углей, склонных к самовозгоранию, расположены в диапазоне температур 190-240 °С.

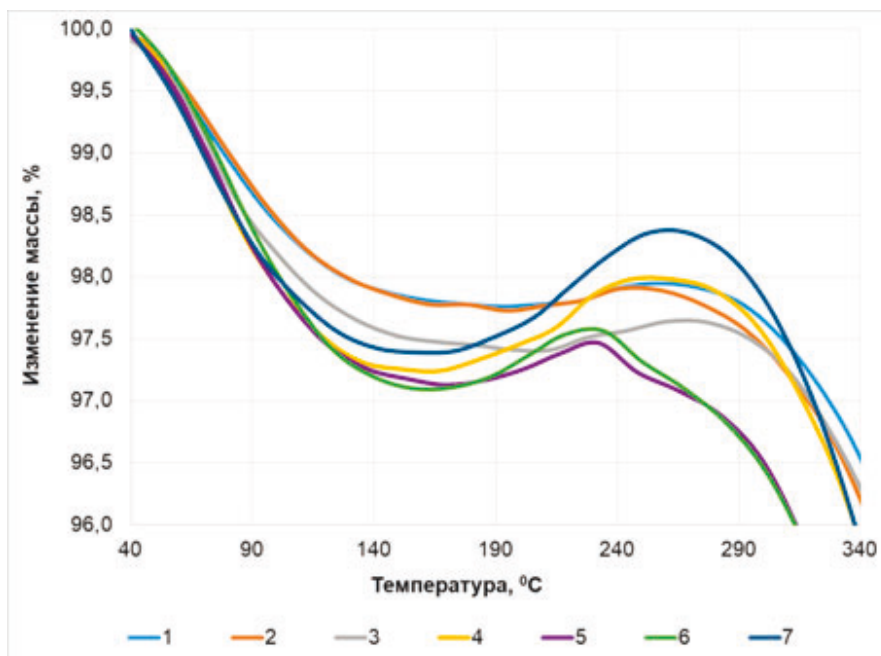


Рисунок 44 – ТГ-кривые при нагреве 5 °С/мин в воздухе на участке температур от 40 до 340 °С

При скорости нагрева 5 °С/мин пробы №№ 1-3 не склонных к самовозгоранию углей имеют схожие траектории с плавным переходом. Для проб углей, склонных к самовозгоранию (№№ 5-6), ТГ-кривые более изогнуты и максимальных значений перегиба ТГ-кривые достигают в интервале температур 190-240 °С, а для проб 4 и 7 эти значения находятся на участке температур 240-290 °С. Проба № 7 проявляет себя более активно, как и при скорости нагрева 3 °С/мин.

При скорости нагрева камеры, равной 10 °С/мин (рис. 45), поведение углей, не склонных к самовозгоранию, не позволяет выявить четких «экстремумов», характерных для определения температур $T_{нач}$ и $T_{М}$. Минимальную точку, характеризующую $T_{нач}$ очень сложно обнаружить графически, а вот максимальную точку, характеризующую завершение

реакции T_M можно слабо обнаружить в интервале температур 240-290 °С. ТГ-кривая практически на всем исследуемом интервале температур соответствует только потери массы пробами №№ 1-3. Однако на ТГ-кривых углей, отнесенных к категории склонных к самовозгоранию, $T_{нач}$ лучше прослеживается. Все образцы вблизи точки 100 °С демонстрируют резкий провал, что связано с завершением процесса выхода влаги. Заканчивается эта реакция в зависимости от скорости нагрева при 120 °С.

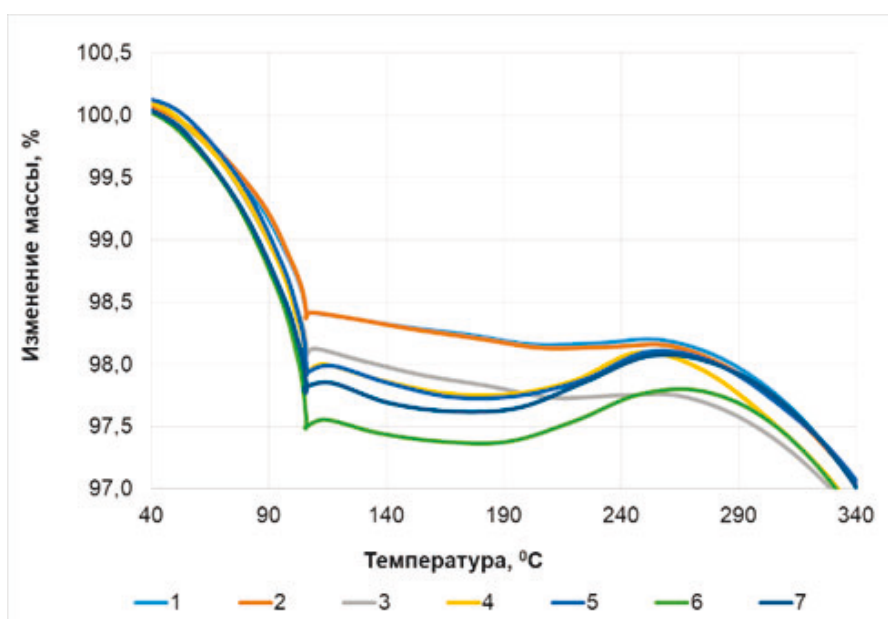


Рисунок 45 – ТГ-кривые при нагреве 10 °С/мин в воздухе на участке температур от 40 до 340 °С

Из кривых (рис. 43-45) получено, что в интервале температур 190-240 °С угли, склонные к самовозгоранию, демонстрируют более крутой наклон ТГ-кривых, а наклон ТГ-кривых образцов углей, не склонных к самовозгоранию, практически параллелен оси температур. При этом угли, склонные к самовозгоранию, демонстрируют больший прирост массы при более низких температурах начала реакции окисления, чем угли, не склонные к самовозгоранию.

По ДТГ-кривым исследуемых углей (рис. 46-48) оценили характер и скорость изменения массы.

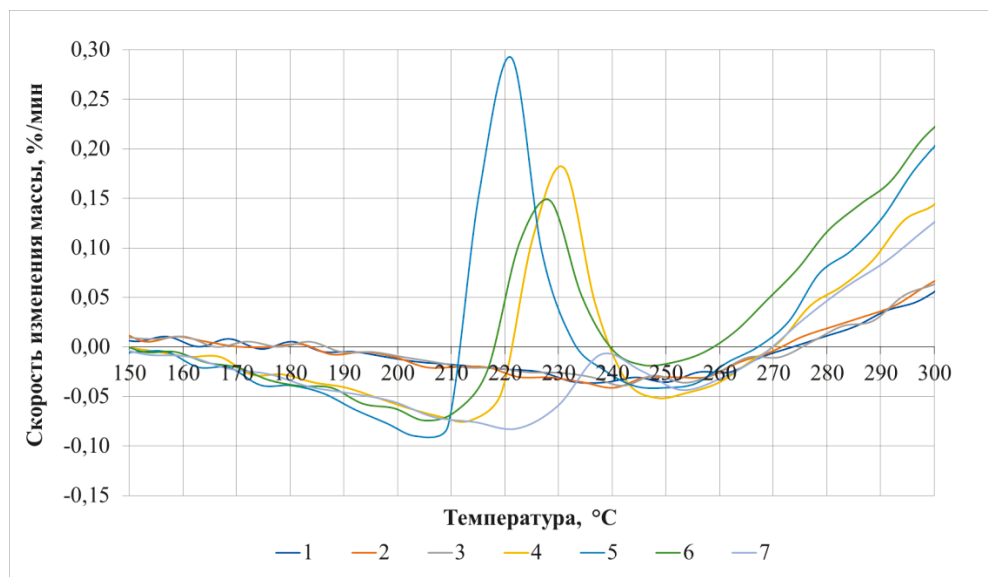


Рисунок 46 – ДТГ кривые при нагреве со скоростью 3 °C/мин в воздухе на участке температур 150-300 °C

По характеру видоизменения ДТГ-кривых проба № 5 проявляет большую активность по отношению к кислороду на интервале температур 190-240 °C (рис. 46). Это коррелирует с высоким значением константы скорости сорбции кислорода пробой № 5 (табл. 2). Пробы не склонных к самовозгоранию углей №1-3 более плавно набирают массу на участке температур 150-300 °C. В этом же диапазоне температур для склонных к самовозгоранию углей №№ 4-7 наблюдаются высокие скорости потери массы с более резким наклон термогравиметрической кривой по сравнению с ДТГ-кривыми для №№ 1-3.

При скорости нагрева 5 °C/мин №5 по сравнению с №4, №№ 6-7 проявляет меньшую активность, однако более активный, чем угли, не склонные к самовозгоранию, которые показывают более плавный переход при наборе массы в диапазоне температур 150-300 °C (рис. 47). При выбранной скорости нагрева процесс термического разложения образцов по достижении 1000 °C еще не завершен.

Скорость нагрева 10 °C/мин (рис. 48) позволяет получить более плавные и читаемые кривые, что снижает вероятность влияния ошибки прибора на результаты испытания. На участке температур 200-300 °C

пробами №4-7 происходит стремительный набор массы, что связано с процессом окисления. Для проб №№ 1-3 не склонных к самовозгоранию углей это увеличение незначительное, выраженное на ДТГ-кривой плавным переходом (рис. 48).

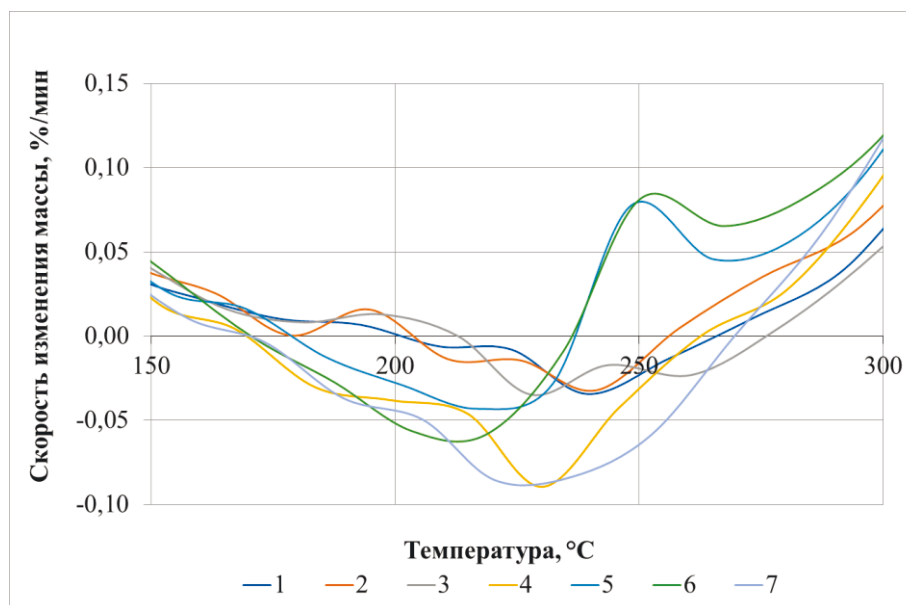


Рисунок 47 – ДТГ кривые при нагреве со скоростью 5 °С/мин в коздухе на участке температур 150-300 °С

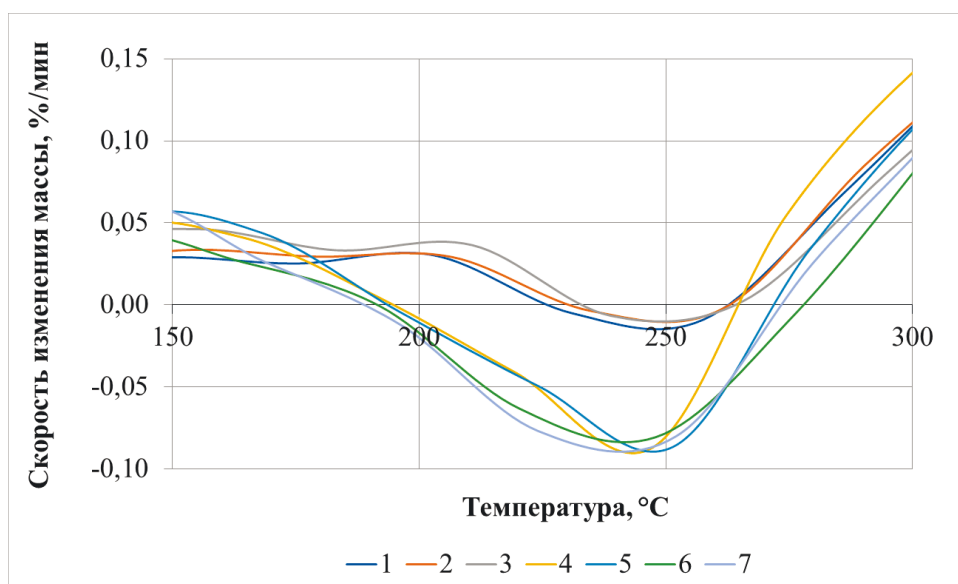


Рисунок 48 – ДТГ кривые при нагреве со скоростью 10 °С/мин в воздухе на участке температур 150-300 °С

Распределение максимального прироста массы M для каждой пробы угля при скоростях нагрева 3, 5 и 10 °С/мин позволяет определить отличия в поведении склонных и не склонных к самовозгоранию углей. Наглядное распределение прироста массы для выборки углей при разных скоростях нагрева представлено на рис. 49.

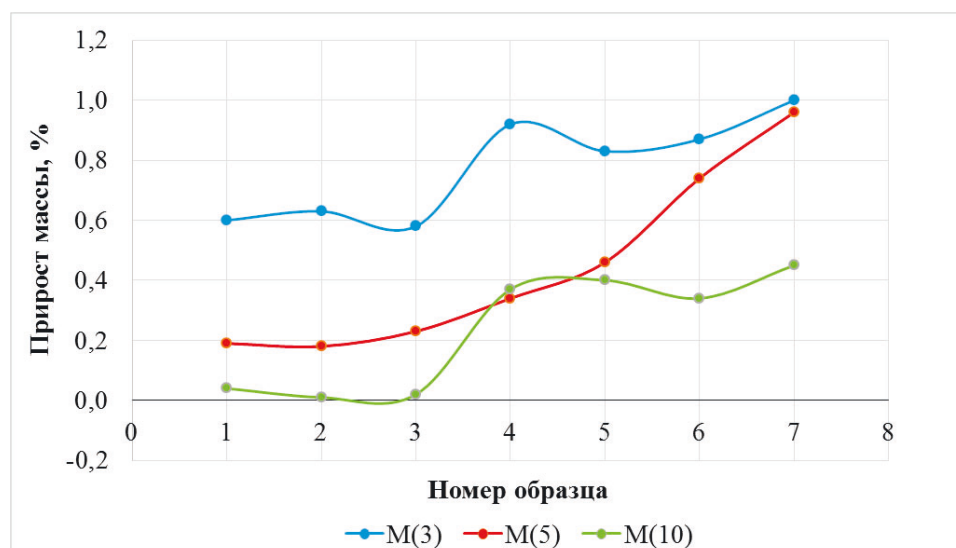


Рисунок 49 – Распределение прироста массы проб углей при разных скоростях нагрева

При рассматриваемых скоростях нагрева 3, 5, 10 °С/мин пробы склонного к самовозгоранию угля демонстрируют большие значения сорбированного кислорода, чем пробы не склонного к самовозгоранию угля. Наилучшее распределение показано при скорости нагрева 3 °С/мин. Пробы №№ 1-3, не склонного к самовозгоранию угля, на стадии низкотемпературного окисления поглощают кислорода около 0,6 %, №№ 4-6 до 1 %, а проба №7 около 1,5 %. При скорости нагрева 5 °С/мин также видны различия в поведении склонных и не склонных к самовозгоранию углей. По-прежнему, прирост массы №№1-3 колеблется в районе одной точки, и не превышает 0,3 %. Пробы склонного к самовозгоранию угля демонстрируют разброс в приросте массы до 1 %. При скорости нагрева 10 °С/мин значения прироста массы №№1-3 близки к нулю, а №№ 4-7 колеблются около 0,4-0,5

%. Но, учитывая, что скорость нагрева 10 °С/мин не позволила на ТГ-кривых точно вычислить искомые температуры ($T_{\text{нач}}$ и $T_{\text{М}}$), результаты нельзя считать достоверными. №7 четко демонстрирует наибольший прирост массы при скоростях нагрева 3 и 5 °С/мин.

Наибольшие значения прироста массы показали угли при скорости нагрева 3 °С/мин. Скорости нагрева 3 °С/мин и 10 °С/мин позволяют отчетливо разделить угли на склонные не склонные к самовозгоранию. Распределение максимального прироста массы проб углей при скорости нагрева 5 °С/мин оказалось не достаточно информативным для разделения углей по категории склонности к самовозгоранию, однако для склонных к самовозгоранию углей прирост массы выше. Величина M является важным параметром, позволяющим разделить угли по категориям склонности к самовозгоранию, и, следовательно, подходит для определения склонности углей к самовозгоранию методом ТГА.

Далее были рассчитаны средние значения величин прироста массы M при разных скоростях нагрева для групп углей, склонных и не склонных к самовозгоранию (рис. 50).

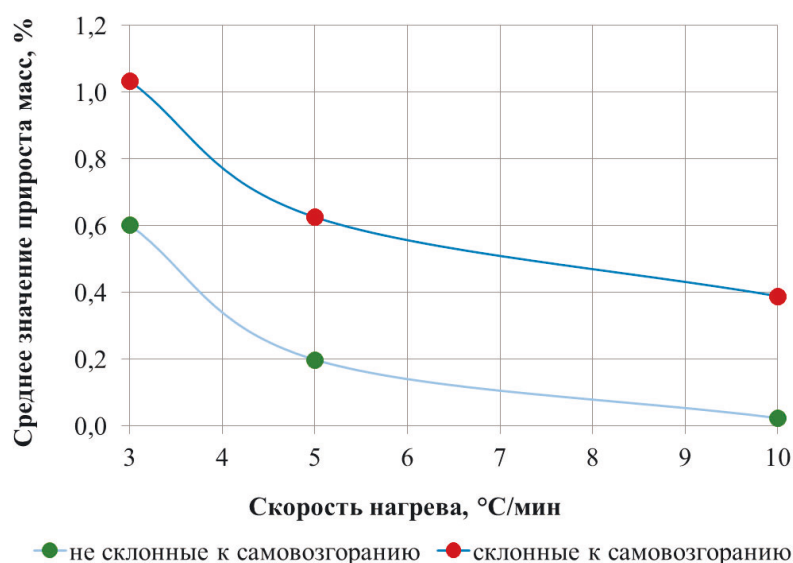


Рисунок 50 – Распределение средних масс в группах склонных и не склонных к самовозгоранию углей

Получено, что разница прироста масс для склонных и не склонных к самовозгоранию образцов не зависит от скорости нагрева и одинакова при любых скоростях нагрева камеры термогравиметра. Также установлено, что разница температур $T_{\text{нач}}$ для склонных и не склонных к самовозгоранию углей составляет 33 °С, 37 °С и 35 °С соответственно при скоростях нагрева 3 °С/мин, 5 °С/мин и 10 °С/мин. Разница средних величин прироста массы проб на стадии сорбции в углях, склонных и не склонных к самовозгоранию, является величиной постоянной и составляет 0,4 %, причем она и не зависит от скорости нагрева. Величина прироста массы M является значимым критерием для определения склонности углей к самовозгоранию методом ТГА.

Установлены следующие закономерности термического разложения углей в диапазоне температур 120–350 °С:

- термогравиметрические кривые склонных к самовозгоранию углей изменяются с выраженными экстремумами за счет большего прироста массы и большей скорости прироста, ТГ-кривые не склонных к самовозгоранию углей с ростом температуры изменяются более плавно;

- в пределах одной степени метаморфизма прирост массы и скорость прироста массы находятся в прямой зависимости от склонности углей к самовозгоранию и выше в склонных к самовозгоранию углях, а температура начала реакции сорбции кислорода тем ниже, чем более склонные к самовозгоранию угли;

- среднее значение прироста массы в склонных к самовозгоранию углях более чем на 0,4 % выше, чем в углях, не склонных к самовозгоранию.

4.2 Обоснование и установление критериев разделения углей по склонности к самовозгоранию методом ТГА

Расчет количественного значения прироста массы исследуемых углей при скоростях нагрева 3, 5 и 10 °С/мин представлен в табл. 15. В табл. 16 отражены характерные температуры $T_{\text{нач}}$ и $T_{\text{М}}$.

Таблица 15 – Прирост массы исследуемых углей в низкотемпературной области термического разложения

Проба №	$M(3), \%$	$M(5), \%$	$M(10), \%$
1	0,60	0,19	0,04
2	0,63	0,18	0,01
3	0,58	0,23	0,02
4	0,87	0,74	0,34
5	0,92	0,34	0,37
6	0,83	0,46	0,40
7	1,52	0,96	0,45

Примечание: в скобках указаны скорости нагрева, при которых проводились исследования.

По данным табл. 15 для проб углей, не склонных к самовозгоранию, величина M не превышает значения 0,6 % при скорости нагрева 3 °С/мин, 0,2 % при 5 °С/мин и при скорости нагрева 10 °С/мин составляет сотые доли процента. Для углей, склонных к самовозгоранию, величина M при скоростях нагрева 3, 5 и 10 °С/мин соответственно равна или больше 1, 0,6 и 0,4 % от исходной массы исследуемого угля.

Таблица 16 – Температуры начала и завершения реакции сорбции кислорода

Проба №	$T_{\text{нач}}(3),$ °С	$T_{\text{М}}(3),$ °С	$T_{\text{нач}}(5),$ °С	$T_{\text{М}}(5),$ °С	$T_{\text{нач}}(10),$ °С	$T_{\text{М}}(10),$ °С
1	180	267	192	256	202	257
2	176	269	194	241	206	261
3	183	277	212	260	210	238
4	149	219	167	245	191	247
5	139	209	169	232	168	251
6	147	216	155	234	164	275
7	145	267	157	269	168	252

Примечание: в скобках указаны скорости нагрева, при которых проводились исследования.

Получено (табл. 16), что при скорости нагрева 3 °С/мин, температуры начала реакции для склонных к самовозгоранию углей ниже температур углей, не склонных к самовозгоранию, и находятся в интервале до 150 °С, для не склонных к самовозгоранию – выше 170 °С. Температуры максимального прироста массы для проб №№4-5 и №7 ниже, чем для проб

№№1-3. Что удовлетворяет ТГ-методу определения склонности углей к самовозгоранию [79]. Однако проба №7 демонстрирует более высокую температуру T_M , на что влияет протяженность траектории пика образца на ТГ-кривой. При скорости нагрева 5 °С/мин T_M с высоким значением вновь характерна для пробы №7 с протяженным пиком ТГ-кривой, а также низкое значение температуры T_M , равное 241 °С для пробы №3, не склонного к самовозгоранию. Скорость нагрева 10 °С/мин демонстрирует неоднозначные результаты, которые сложно применять в оценке склонности исследуемых углей к самовозгоранию, поэтому скорость нагрева 10 °С/мин не позволяет сформулировать критерии для разделения проб углей по категориям склонности к самовозгоранию. При любых скоростях нагрева камеры термогравиметра температура, соответствующая точке максимального прироста массы на термогравиметрической кривой, T_M не показательна при разделении углей по склонности к самовозгоранию.

Критерий температуры в качестве показателя самовозгораемости угля основан на установленном утверждении о том, что склонным к самовозгоранию углям соответствуют более низкие температуры $T_{нгр}$ и $T_{кр}$, чем углям, имеющим низкую способность окисляться [9]. Значения характерных температур в табл. 17. Графики распределения искомых температур по скоростям нагрева представлены на рис. 51-52.

Таблица 17 – Значения температур $T_{нгр}$ и $T_{кр}$ проб углей

Проба №	$T_{нгр}$ (3), °С	$T_{кр}$ (3), °С	$T_{нгр}$ (5), °С	$T_{кр}$ (5), °С	$T_{нгр}$ (10), °С	$T_{кр}$ (10), °С
1	238	273	239	273	257	285
2	240	275	241	258	234	290
3	242	277	227	277	238	265
4	213	225	230	262	247	274
5	203	215	216	248	251	279
6	205	222	218	250	247	304
7	222	275	220	287	252	279

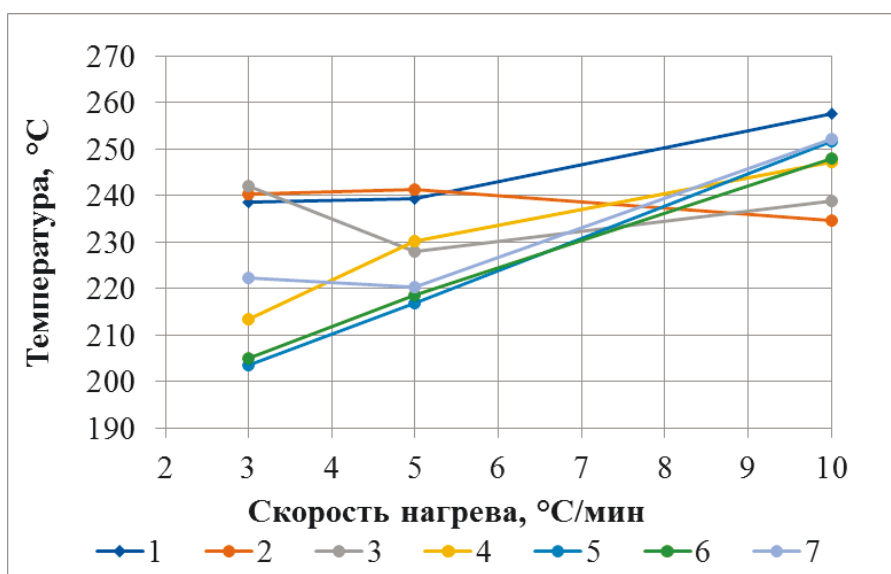


Рисунок 51 – Зависимость температуры самонагрева от скорости нагрева камеры

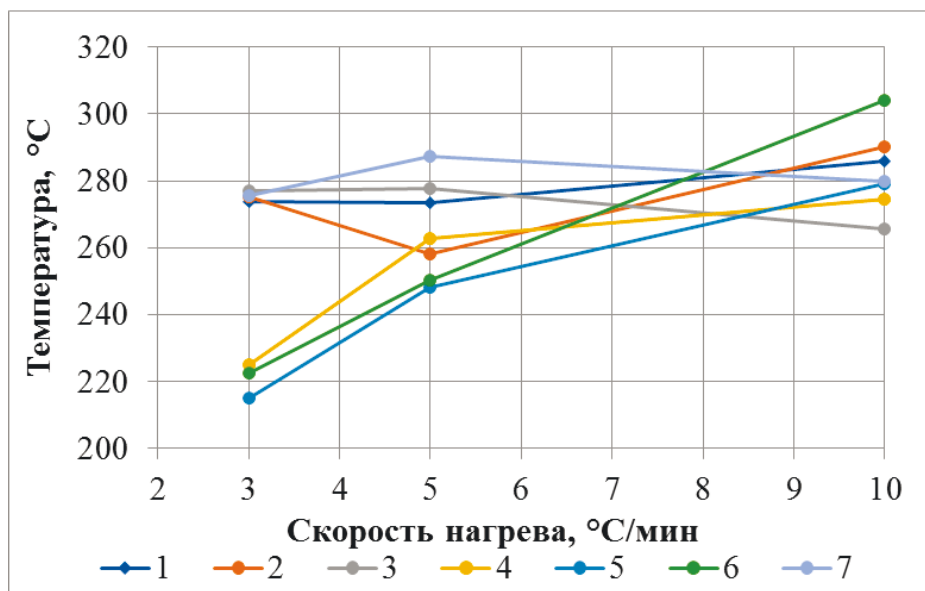


Рисунок 52 – Зависимость температуры воспламенения от скорости нагрева камеры

Из табл. 17-18 и рис. 51-52 получили, что при всех скоростях нагрева не образуется четкого разделения по температурам $T_{\text{нгр}}$ и $T_{\text{кр}}$ для проб углей, склонных и не склонных к самовозгоранию, поэтому отнести их к какой-либо категории опасности по самовозгоранию трудно. Следовательно, температуры $T_{\text{нгр}}$ и $T_{\text{кр}}$ не могут быть термогравиметрическими показателями

склонности углей к самовозгоранию, так как при любых скоростях нагрева встречаются противоречивые значения для исследуемых углей.

Таким образом установлены критерии разделения углей по склонности к самовозгоранию: в режиме нагрева углей до 500 °С со скоростью 3 °С/мин угли склонны к самовозгоранию при $M \geq 0,80 \%$ и $T_{\text{нач}} < 175 \text{ }^{\circ}\text{C}$, не склонны к самовозгоранию – при $M \leq 0,65 \%$ и $T_{\text{нач}} \geq 175 \text{ }^{\circ}\text{C}$. При скорости нагрева 5 °С/мин $M \geq 0,25 \%$ и $T_{\text{нач}} < 190 \text{ }^{\circ}\text{C}$ для склонных к самовозгоранию углей и $M < 0,25 \%$ и $T_{\text{нач}} > 190 \text{ }^{\circ}\text{C}$ для не склонных к самовозгоранию. При нагреве образцов со скоростью 10 °С/мин: $M \geq 0,30 \%$ и $T_{\text{нач}} < 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ для углей, склонных к самовозгоранию, M вблизи нуля и $T_{\text{нач}} \geq 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ для не склонных к самовозгоранию углей.

4.3. Апробация на углях Кузнецкого каменноугольного бассейна

Установленные закономерности термического разложения углей в диапазоне температур 120–350 °С и критерии склонности углей к самовозгоранию были опробованы на углях Кузнецкого каменноугольного бассейна. Графические и численные результаты представлены на рис. 53 и в табл. 18. Критерии склонности к самовозгоранию проб К1-К3 рассчитаны с помощью методики лабораторного исследования углей методом ТГА.

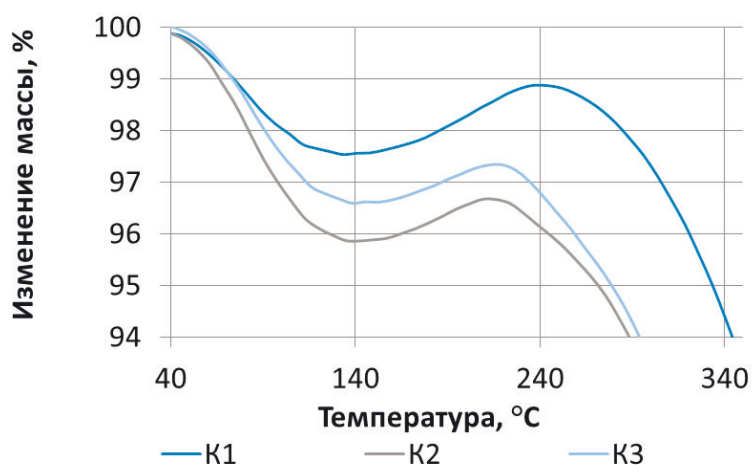


Рисунок 53 – ТГ-кривые проб кузнецких углей при скорости нагрева 3 °С/мин

Таблица 18 – Значения термогравиметрических показателей для углей К1-К3

№	Шахта, пласт	$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$M, \%$
К1	ш. Талдинская-Западная. Пласт 69, лава 69-07	133,31	1,34
К2	ш. А.Д. Рубана, Пласт Полысаевский-II	142,23	0,81
К3	ш. А.Д. Рубана, Пласт Полысаевский-II	138,09	0,74

Сравнив с критериями разделения углей по склонности к самовозгоранию в режиме нагрева углей до $500\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ угли склонны к самовозгоранию при $M \geq 0.80\%$ и $T_{\text{нач}} < 175\text{ }^\circ\text{C}$, не склонны к самовозгоранию – при $M \leq 0.65\%$ и $T_{\text{нач}} \geq 175\text{ }^\circ\text{C}$, получили, что №№ К1-К3 склонны к самовозгоранию по величине прироста массы и температуре начала прироста.

Наличие или отсутствие отличия в поведении углей, склонных и не склонных к самовозгоранию, в низко- и высокотемпературных зонах были также проверены на выборке углей с Кузнецкого каменноугольного месторождения (табл. 19).

Таблица 19 – Характеристика выборки проб печорских и кузнецких углей

Проба №	Наименование шахты, пласта	Результаты технического анализа			
		$V^{\text{daf}}, \%$	$A^{\text{daf}}, \%$	$W, \%$	$S, \%$
1	Комсомольская, пл. Четвертый	28.65	7.11	1.34	62.92
2	Комсомольская, пл. Четвертый	30.06	17.07	2.02	52.82
3	Воргашорская, пл. Мощный	30.36	5.70	2.03	61.92
4	Воргашорская, пл. Мощный	30.12	5.38	2.26	62.23
5	Талдинская-Западная, пл. 69	33.25	8.36	2.60	55.78
6	А.Д. Рубана, пл. Полысаевский-II	38.59	2.32	3.52	55.58

В соответствии с полученными ранее результатами (Гл. 2), №№1-2 являются не склонным к самовозгоранию, №№3-4 – склонные к самовозгоранию. Пробы №№5-6 отобраны из пластов, склонных к самовозгоранию.

Методом термогравиметрического анализа рассчитаны скорости потери массы пробами углей (рис. 54). Величины скоростей потери массы углями ($\Delta m/\Delta t$) вычислялись по производным ТГ-кривых, описывающих зависимости изменения массы проб углей от температуры (табл. 20). Нагрев проб проводился со скоростью 10 °С/мин в среде с доступом кислорода до 900 °С. На ДТГ-кривых прослеживаются три температурных области, соответствующие следующим процессам в углях при повышении температуры: выхода влаги (25 – 120 °С), изменения массы из-за сорбции кислорода и окисления (120 – 300 °С) и деструкции и сгорания угля (300 – 900 °С). Наибольший интерес представляли два последних температурных интервала. Величина $\Delta m/\Delta t$ фиксировалась в максимуме пиков в каждом температурном интервале.

Таблица 20 – Результаты термогравиметрического анализа

Образец №	100-300 °С		300-900 °С		Склонность к самовозгоранию
	$\Delta m/\Delta t$, отн.ед.	T _{макс} , °С	$\Delta m/\Delta t$, отн.ед.	T _{макс} , °С	
1	-0,009	258	1,17	587	не скл.
2	-0,006	239	1,02	594	не скл.
3	-0,087	247	1,13	549	скл.
4	-0,080	252	1,18	579	скл.
5	-0,081	217	1,30	455	скл.
6	-0,040	197	1,34	434	скл.

Величины $\Delta m/\Delta t$ на стадиях окисления и сгорания представлены в отн.ед. По данным табл.20 величина скорости термического разложения углей в интервале 300-900 °С не зависит от склонности образцов углей к самовозгоранию, однако прослеживается некая закономерность в отличии

значений этой величины для образцов углей Печорского (пробы №№1-4) и Кузнецкого (пробы №№5-6) каменноугольных бассейнов. Также существенная разница в температурах в максимуме пика, для печорских углей средняя $T_{\text{макс}}$ равна 577 °С, а для кузбасских углей – 444 °С.

В низкотемпературной зоне 100-300 °С пик термограммы находится в отрицательной области, что характеризуют прирост массы за счет сорбции кислорода углем. Значение скорости изменения массы ($\Delta m/\Delta t$) составляет - 0,006 ÷ -0,009 отн.ед. в №№1-2, и -0,040 ÷ -0,087 отн.ед. в №№3-6, то есть в склонных к самовозгоранию углях $\Delta m/\Delta t$ на порядок больше. К тому же значения средней $T_{\text{макс}}$ составляет 249 и 207 °С соответственно для проб печорских и кузнецких углей.

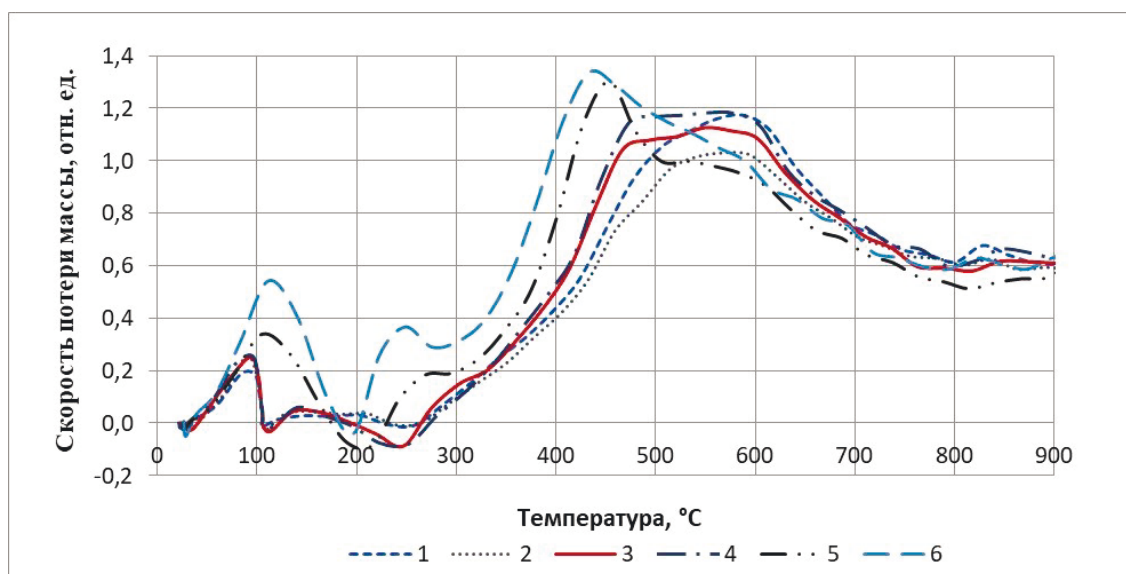


Рисунок 54 – ДТГ-кривые изменения массы проб углей

В интервале температур 100-300 °С (рис. 54) склонные к самовозгоранию угли независимо от принадлежности к угольному бассейну показывают скорость прироста массы на порядок больше, чем угли, не склонные к самовозгоранию. В высокотемпературной зоне такой закономерности не наблюдается. Это еще раз доказывает то, что интервал

температур до 500 °С достаточный для расчета критериев различия в поведении углей, склонных и не склонных к самовозгоранию методом ТГА.

Скорость изменения массы в интервале температур 100-300 °С отрицательна (происходит набор массы) и по модулю на порядок больше в склонных к самовозгоранию пробах углей по сравнению с несклонными. В зоне высоких температур 300-900 °С такого различия не обнаружено. Характерные температуры разложения при нагревании проб печорских и кузнецких углей различны, за исключением отмеченной выше скорости набора массы при сорбции кислорода.

Выводы по главе 4

1. Для расчета показателя химической активности угля по отношению к кислороду при определении склонности угля к самовозгоранию подходит метод термогравиметрического анализа, который позволяет изучать газообменные процессы между углем и атмосферным кислородом на стадии низкотемпературного окисления угля, а также позволяет обнаружить участок температур, на котором реакция окисления (сорбция кислорода углем) активно протекает. Это позволяет выявить различия в поведении образцов углей, склонных и не склонных к самовозгоранию и установить критерии склонности углей к самовозгоранию методом ТГА.

2. Глубина минимума, отвечающего за максимальное количество сорбированного кислорода (без сгорания) M отвечает за емкость образцов по отношению к сорбированному кислороду, что также характеризует возможный термический эффект при саморазогреве угольного вещества.

3. Наклон ТГ-кривой в диапазоне температур 120–350 °С позволяет судить об активности углей по поглощению (сорбции) кислорода. Для склонных к самовозгоранию образцов угля характерен более крутой наклон ТГ-кривой, а не склонным к самовозгоранию – свойственен незначительный наклон.

4. Температуры T_M , $T_{нгр}$ и $T_{кр}$ не являются показательными в качестве критерия оценки склонности угля к самовозгоранию методом ТГА, однако температура $T_{нач}$ дает представление о том, насколько быстро начинается прирост массы за счет сорбции кислородом, а также позволяет разделить угли по склонности к самовозгоранию.

5. При определении склонности углей к самовозгоранию усовершенствованным методом достаточной температурой нагрева является 300-500 °С в зависимости от типа углей, поскольку эти температуры достаточны для обнаружения процесса сорбции кислорода углем. Величину прироста массы, характеризующую активность угля по кислороду, определяем в области температур 120–350 °С.

6. Расшифровка термогравиметрических кривых при нагреве образцов углей до 1000 °С усложняет интерпретацию результатов и вносит неоднозначность при разделении углей, склонных и не склонных к самовозгоранию, методом ТГА. К тому же нагрев до 1000 °С не позволяет провести ускоренный анализ.

7. Средний прирост массы в группах склонных и не склонных к самовозгоранию углей при нагреве методом ТГА является величиной постоянной и не зависит от скорости нагрева. Полученное выражение позволяет сделать вывод о том, что величина прироста массы при нагреве методом ТГА является значимым критерием для определения склонности углей к самовозгоранию.

8. Прирост массы M является показательным критерием при разделении углей, склонных и не склонных к самовозгоранию. Установлено, что в режиме нагрева углей до 500 °С со скоростью 3 °С/мин угли склонны к самовозгоранию при $M \geq 0,80 \%$ и $T_{нач} < 175$ °С, не склонны к самовозгоранию – при $M \leq 0,65 \%$ и $T_{нач} \geq 175$ °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации, представляющей собой научно-квалификационную работу, решена актуальная научно-практическая задача обоснования критериев разделения углей по склонности к самовозгоранию, определенных методом термогравиметрического анализа на основе установленных закономерностей термического разложения углей в низкотемпературной области.

Основные научные результаты, выводы и рекомендации, полученные лично автором:

1. Существующие методы определения склонности углей к самовозгоранию можно разделить на основные группы: определение химической активности по отношению к окислителям, тепловые методы, изучение микроструктурных особенностей углей, газохроматографические и комбинированные методы. Каждый из методов не лишен недостатков, главным образом, связанных с трудоемкостью анализа и точностью получаемых результатов.

2. Выявлены основные закономерности термического разложения углей в термогравиметре. Показано, что метод ТГА позволяет изучать процессы, происходящие в углях при взаимодействии с кислородом на стадии низкотемпературного окисления, и установить диапазон температур, на котором активно протекает сорбция кислорода углем, а также выявить различия в поведении углей, склонных и не склонных к самовозгоранию.

3. Уточнены вводные термогравиметрические параметры (скорость нагревания камеры ТГ-анализатора, конечная температура нагрева), при исследовании углей. Установлено, что наиболее информативной для получения количественных результатов оказалась скорость нагрева 3 °С/мин. Для анализа взаимодействия угля с кислородом обосновано исследование в температурных пределах набора массы до 300-500 °С в зависимости от типов

углей, вместо нагрева до 1000 °С, что позволяет существенно сократить время анализа.

4. Из характерных температур, определяемых по термограммам в процессе разложения угля при нагревании, только температура начала реакции сорбции кислорода на стадии окисления $T_{\text{нач}}$ позволяет разделить угли по категориям склонности к самовозгоранию, а температуры самонагрева $T_{\text{нгр}}$ и воспламенения $T_{\text{кр}}$ не являются показательными.

5. Выявлены параметры и критерии для определения склонности углей к самовозгоранию методом ТГА. Величина прироста массы является значимым параметром, при этом угли склонны к самовозгоранию при нагреве со скоростью 3 °С/мин, если $M \geq 0,80 \%$ и $T_{\text{нач}} < 175 \text{ °С}$ и не склонны к самовозгоранию – при $M \leq 0,65 \%$ и $T_{\text{нач}} \geq 175 \text{ °С}$; при скорости нагрева 5 °С/мин угли склонны к самовозгоранию, если $M \geq 0,25 \%$ и $T_{\text{нач}} < 190 \text{ °С}$, при $M < 0,25 \%$ и $T_{\text{нач}} > 190 \text{ °С}$ – не склонны к самовозгоранию; при нагреве со скоростью 10 °С/мин угли склонны к самовозгоранию, если $M \geq 0,30 \%$ и $T_{\text{нач}} < 200 \text{ °С}$ и не склонны к самовозгоранию, если M вблизи нуля и $T_{\text{нач}} \geq 200 \text{ °С}$.

6. Установленные закономерности термического разложения углей дают представление о величине и скорости термического эффекта окисления углей при их саморазогреве и позволяют разделить угли, склонные и не склонные к самовозгоранию, по совокупности показателей прироста массы M угля при поглощении кислорода и температуры начала реакции сорбции кислорода $T_{\text{нач}}$.

Список использованной литературы

1. Веселовский, В.С., Орлеанская Г.Л., Терпогосова Е.А., Виноградова Л.П., Алексеева Н.Д. Научные основы борьбы с самовозгоранием углей – М.: Наука, 1964. – 52 с.
2. Веселовский В.С. Начальная стадия окисления каменных и бурых углей. М.: Институт горного дела им. А.А. Скочинского, 1970. – 12 с.
3. Линденау Н.И., Маевская В.М., Вахрушева Е.С. и др. Каталог углей СССР, склонных к самовозгоранию. М.: Недра, 1981. – 416 с.
4. Семенов Н.Н. Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. М.: Знание, 1969. – 96 с.
5. Аронов С.Г., Нестеренко Л.Л. Химия твердых горючих ископаемых. Харьков: Из-во Харьк. ун-та, 1960. – с. 372.
6. Стадников Г.Л. Самовозгорающиеся угли и породы, их геохимическая характеристика и методы опознавания. М.: Углетехиздат, 1956. – 80 с.
7. Зборщик М.П., Осокин В.В. Предотвращение самовозгорания горных пород. Киев: Техника, 1990. – 176 с.
8. Тронов Б.В. О механизме окисления каменного угля кислородом воздуха / Б.В. Тронов// Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 1940. – №3. – С. 11-36.
9. Mohalik N.K., Lester E. & Lowndes I.S. Application of TG technique to determine spontaneous heating propensity of coals / N.K., Mohalik, Lester E., Lowndes I.S. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2020. – № 143. – P. 185–201.
10. Сполдинг Д.Б. Основы теории горения. М.: Государственное энергетическое издательство, 1959. – 320 с.
11. Линденау Н.И., Маевская В.М., Крылов В.Ф. Физические основы самовозгорания угля и руд. М.: Недра, 1977. – 320 с.

12. Саранчук В.И., Баев Х.А. Теоретические основы самовозгорания угля. М.: Недра, 1976. – 151 с.
13. Кучер Р.В., Компанец В.А., Бутузова Л.Ф. Структура ископаемых углей и их способность к окислению. К.: Наук. думка, 1980. – 168 с.
14. Эпштейн С.А. Методы прогноза склонности углей к окислению и самовозгоранию / С.А. Эпштейн, М.А. Монгуш, В.Г. Нестерова// Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2008. – №2. – С. 211-216.
15. Эпштейн С.А. Физико-механические свойства витренитов углей разных генотипов / С.А. Эпштейн// Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2009. – с. 58-69.
16. Голынская Ф.А. Оценка геологических факторов самовозгорания углей ведущих угольных бассейнов / Ф.А. Голынская// Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2010. – с. 193-204.
17. Портола В.А. Перспектива применения антипирогенов для предотвращения самовозгорания складов угля / В.А. Портола, А.Н Жданов, А.А. Бобровникова // Уголь. – 2019. – №4. – С. 14-19.
18. Портола В.А. Влияние применяемых в шахтах составов на склонность угля к самовозгоранию / В.А. Портола, В.И. Храмцов, А.С. Ярош // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2016. – №1. – С. 63-66.
19. Портола В.А., Овчинников А.Е. Син С.А., Игишев В.Г. Анализ аварийности и пожароопасности угольных шахт / В.А. Портола, А.Е. Овчинников, С.А. Син, В.Г. Игишев// Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2108. – №4. – С. 36-42.
20. Портола В.А., Храмцов В.И. Влияние применяемых в шахтах составов на склонность угля к самовозгоранию / В.А. Портола, В.И. Храмцов // Безопасность Труда в Промышленности. – 2017. – № 2. – С. 56-59.

21. Портола В.А., Храмцов В.И., Щербакова В.А., Бобровникова А.А. Влияние химической активности угля на выделение газов при низкотемпературном окислении / В.А. Портола, В.И. Храмцов, В.А. Щербакова, А.А. Бобровникова // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2017. – № 5. – С. 63-67.

22. Нарский В.А., Портола В.А. Применение тепловизоров для обнаружения и локации очагов самовозгорания, возникших в шахтах / В.А. Нарский, В.А. Портола // Промышленная безопасность и геомеханика. – 2021. – № 2. – С. 13- 18.

23. Портола В.А. О расчете инкубационного периода самовозгорания угля / В.А. Портола // Безопасность Труда в Промышленности. – 2016. – № 1. – С. 46-49.

24. Портола В.А., Скударнов Д.Е., Протасов С.И., Подображин С.Н. Оценка параметров очагов самовозгорания породных отвалов угольных карьеров и способов их тушения / В.А. Портола, Д.Е. Скударнов, С.И. Протасов, С.Н. Подображин // Безопасность Труда в Промышленности. – 2017. – № 11. – С. 42-47.

25. Ютяев Е.П., Портола В.А., Мешков А.А., Харитонов И.Л., Жданов А.Н. Развитие процесса самонагревания в скоплениях угля под действием молекулярной диффузии кислорода/ Е.П. Ютяев, В.А. Портола, А.А. Мешков, И.Л. Харитонов, А.Н. Жданов // Уголь. – 2018. – № 10. – С. 42-46.

26. Портола В.А., Бобровникова А.А., Палеев Д.Ю., Еременко А.А., Шапошников Ю.Н. Исследование скорости сорбции кислорода самовозгорающимися сульфидными рудами / В.А. Портола, А.А. Бобровникова, Д.Ю. Палеев, А.А. Еременко, Ю.Н. Шапошников // Безопасность труда в промышленности. – 2020. – № 1. – С. 57-62.

27. Портола В.А., Бобровникова А.А., Щербакова В.А., Старикова Т.Н., Бобровников И.А. Оценка опасности развития очагов самовозгорания на породном отвале / Портола В.А., Бобровникова А.А., Щербакова В.А.,

Старикова Т.Н., Бобровников И.А. // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2023. – № 1. – С. 48-53.

28. Алиев С.Б., Захаров В.Н., Кенжин Б.М., Смирнов Ю.М. Энергетическая модель самовозгорания углепородных отвалов/ С.Б. Алиев, В.Н. Захаров, Б.М. Кенжин, Ю.М. Смирнов// Уголь. – 2018. – № 12. – С.86-91.

29. Брагина П.С. Самовозгорание угольных отвалов в Кемеровской области / П.С. Брагина // Вестник Кузбасской государственной педагогической академии, 2013. – №4(29). – С.57-64.

30. Веселовский В.С., Виноградова Л.П., Терпогосова Е.А., Одинокова Л.В., Сухова Л.Ф. Методическое руководство по прогнозу самовозгораемости пластов с учетом их газоносности. М.: Институт горного дела им. А.А. Скочинского, 1974. – 52 с.

31. Веселовский В.С., Виноградова Л.П., Орлеанская Г.Л., Терпогосова Е.А. Методическое руководство по прогнозу и профилактике самовозгорания угля М.: Институт горного дела им. А.А. Скочинского, 1971. 60 с.

32. Кизильштейн Л.Я. Геохимия и термохимия углей. Ростов н/Д: Из-во Рост. ун-та, 2006. – 288 с.

33. Ерастов А.Ю. Влияние горного давления на возникновение очагов самовозгорания угля в выработанных пространствах выемочных участков/ А.Ю. Ерастов// Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2103. – №1.1. – С. 5-8.

34. Кухаренко Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. М.: Недра, 1972. – 216 с.

35. Голынская Ф.А., Смирнова О.С., Никонов Р.А. Прогноз самовозгорания углей угольного пласта 19 поля шахты «Распадская» кузнецкого бассейна / Ф.А. Голынская, О.С. Смирнова, Р.А. Никонов // ГИАБ. – 2016. – С. 281-287.

36. Сурков А.В., Белавенцев Л.П. Оценка эндогенной пожароопасности выемочного участка / А.В. Сурков, Л.П. Белавенцев // Безопасность труда в промышленности. – 1997. – №4. – С. 33-35.

37. Игишев В.Г. Борьба с самовозгоранием угля в шахтах. М.: Недра, 1987. – 177 с.

38. Завиркина Т.В. Анализ статистики эндогенных пожаров на угольных шахтах России / Т.В. Завиркина // Научный вестник Московского государственного горного университета. – 2014. – №1. – С. 30-36.

39. Пашковский П.С. Разработка способов прогноза и предотвращения эндогенных пожаров в глубоких шахтах: Автореф. дис. д-ра техн. наук: 05.26.01 /Донецк: Донецк. политех. ин-т, 1992. – 40 с.

40. Веселовский В.С., Терпогосова Е.А., Алексеева Н.Д. Изучение скорости окисления углей и сульфидных руд. // В кн.: Проблемы рудничной аэрологии. – Изд. АН СССР. – 1963. – С. 261–271.

41. Добрякова Н.Н. Научно-методическое обоснование оценки склонности углей к окислению для управления их качеством при добыче и хранении. Диссертация дис. канд. техн. наук: 25.00.16 / Москва, 2016 – 149 с.

42. Тарасов В.Ю., Антощенко Н.И., Руднев Е.С., Левадный О.А. К вопросу определения групп пожарной опасности угольных шахтопластов / В.Ю. Тарасов, Н.И. Антощенко, Е.С. Руднев, О.А. Левадный // Norwegian Journal of development of the International Science. – 2020. – N o47. – С. 15-26.

43. Виноградова Л.П., Сурначев Б.А., Терпогосова Е.А. Влияние газоносности угольных пластов на их самовозгораемость // Уголь. 1977. № 9. С. 24–26.

44. Влияние свойств ископаемых углей на их склонность к самовозгоранию / П.Н. Кузнецов, А.С. Малолетнев, З.Р. Исмагилов //Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – № 24. – С. 335-346.

45. Смирнова О.С., Голынская Ф.А. Статистические методы в прогнозировании самовозгорания углей / О.С. Смирнова, Ф.А. Голынская // Горный бюллетень. – 2016. – № 3. – С. 127–133.

46. Лебедев В.В., Хренкова Т.М., Голденко Н.Л. Образование парамагнитных центров при измельчении угля / В.В. Лебедев, Т.М. Хренкова, Н.Л. Голденко // Химия твердого топлива. – 1978. – № 5. – С.15-18.

47. Голынская Ф.А., Смирнова О.С., Никонов Р.А. Применение метода многомерной классификации по эталонным точкам для определения степени самовозгораемости углей на примере шахты «Распадская» Кузнецкого бассейна / Ф.А. Голынская, О.С. Смирнова, Р.А. Никонов // Известия вузов. Серия «Геология и разведка». – 2015. – № 4. – С. 15–21.

48. Бобин В.А. Газодинамические явления в угольных шахтах в фокусе теории трансформации угольного вещества. – М.: Первое экономическое издательство, 2021. – 196 с.

49. Глузберг Е.И., Гращенков Н.Ф., Шалаев В.С. Комплексная профилактика газовой и пожарной опасности в угольных шахтах. М.: Недра, 1988. – 181 с.

50. Греков С.П., Пашковский П.С., Зинченко И.М., Головченко Е.А. Определение группы пожарной опасности шахтопластов / С.П. Греков, П.С. Пашковский, И.М. Зинченко, Е.А. Головченко // Уголь Украины. – 2008. – № 8. – С. 25-26.

51. Харев А.А. Рудничная вентиляция и борьба с подземными пожарами. Изд. 2, перераб и доп. М.: Недра, 1978. – 253 с.

52. Onifade M., Genc B. A review of research on spontaneous combustion of coal / M. Onifade, B. Genc // International Journal of Mining Science and Technology. – 2020. – Vol. 30. – No. 3. – P. 303-311.

53. Линденау Н.И. Происхождение, профилактика и тушение эндогенных пожаров в угольных шахтах / Н.И. Линденау, В.М. Маевская, В.Ф. Крылов// - М.: Недра. – 1977. – 387 с.

54. Маевская В.М. Антипирогены для профилактики и тушения эндогенных подземных пожаров / В.М. Маевская // Горный журнал. – 1961. – № 8. – С. 120-125.

55. Сергеев И.В. Оценка технологических схем разработки пласта по самовозгоранию угля и рекомендации по его предупреждению / И.В. Сергеев // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2001. – №5. – С. 21-26.

56. Абдрахманов Б.А., Бирюкова Ю.М. Современные проблемы рудничной аэрогазодинамики и безопасности при подземной разработке угольных месторождений. Кн. 2, Эндогенные пожары и пылеметановзрывозащита. Калининград: ФГОУ ВПО «КГТУ», 2007. – 131 с.

57. Печук И.М., Маевская В.М. Эндогенные пожары в Донецком бассейне. М.: Углетехиздат, 1954. – 240 с.

58. Пашковский П.С., Греков С.П., Всякий А.А., Глущенко К.В. Метод определения группы эндогенной пожароопасности шахтопластов / П.С. Пашковский, С.П. Греков, А.А. Всякий, К.В. Глущенко // Уголь Украины. -2016. -№4-5. – С. 51-55.

59. Фельдман Э.П., Старикова И.Г. Самовозгорание угольного пласта в условиях затрудненного доступа кислорода / Э.П. Фельдман, И.Г. Старикова // Химия твердого топлива. – 2013. – № 1. – С. 16-23.

60. Скоринский А.А., Макаров С.З. Исследования о применении антипирогенов при борьбе с рудничными пожарами. М.-Л.: АН СССР, 1947. – 230 с.

61. Кошовский Б.И., Орликова В.П. Влияние влаги на процесс низкотемпературного окисления угля // Уголь Украины. -2015. -№3-4 –с.39-43.

62. Ворошилов С.П., Ворошилов Я.С., Ворошилов А.С., Уварова В.А. Влияние влаги на окисление каменных углей / С.П. Ворошилов, Я.С. Ворошилов, А.С. Ворошилов, В.А. Уварова // Вестник Научного центра. – 2008. – №2. – С.68- 82.

63. Голынская Ф.А. Исследование влияния генетической влаги на процесс самовозгорания углей / Ф.А. Голынская // ГИАБ. – 2013. – № 9. – С 183-186.

64. Лебедев К.С. Некоторые особенности процесса окисления каменных углей в зависимости от влажности воздуха / К.С. Лебедев, С.П. Ворошилов, А.С. Ворошилов, М.С. Сазонов // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2010. – С.94-98.

65. Эпштейн С.А. Влияние циклического замораживания-размораживания углей на их способность к окислению / С.А. Эпштейн, И.М. Никитина, К.В. Агарков, В.Г. Нестерова, В.И. Минаев// Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2019. – № 6. – С. 5-18.

66. Луговцова Н.Ю. Влияние предварительно охлажденного угля на развитие процесса самовозгорания / Н.Ю. Луговцова, В.А. Портола // Современные проблемы науки и образования. – 2013. –№ 6. – С. 61-68.

67. Сурков А.В., Белавенцев Л.П. Оценка эндогенной пожароопасности выемочного участка / А.В. Сурков, Л.П. Белавенцев // Безопасность труда в промышленности. – 1997. – №4. – С. 33-35.

68. Подгаецкий А.В., Эпштейн С.А., Минаев В.И. О роли железосодержащих минеральных компонентов в формировании свойств углей Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал) 2012 № 7 С. 306-318.

69. Ульянова Е.В., Малинникова О.Н., Пашичев Б.Н., Долгова М.О. Связь включений железа и серы в ископаемых углях с их склонностью к газодинамическим явлениям / Е.В. Ульянова, О.Н. Малинникова, Б.Н. Пашичев, М.О. Долгова // Химия твердого топлива. – 2020. – № 2. – С. 50-54.

70. W.J. Robertson, P.H.-M. Kinnunen, J.J. Plumb et. al. Moderately thermophilic iron oxidising bacteria isolated from a pyritic coal deposit showing spontaneous combustion // Minerals Engineering. – 2002. – No. 15. –P. 815–822.

71. Панов Б.С., Проскурня Ю.А. Модель самовозгорания породных отвалов угольных шахт Донбасса / Межвузовский научный тематический

сборник: Геология угольных месторождений. Екатеринбург. – 2002. – С. 274-281.

72. Фролков Г.Д., Малова Г.В., Шерстюкова Н.Д. и др. Взаимосвязь газовыделения со структурно-химическими преобразованиями углей при разрушении пластов в процессе горных работ // Химия твердого топлива 2011 № 1 С. 9-11.

73. Onifade M, Genc B Spontaneous combustion of coals and coal-shales / M Onifade, B Genc // International Journal of Mining Science and Technology. – 2018. – No. 6.– P. 1-7.

74. Mohalik N.K., Lester E., Lowndes I.S. Review of experimental methods to determine spontaneous combustion susceptibility of coal – Indian context / N.K. Mohalik, E. Lester, I.S. Lowndes // International Journal of Mining, Reclamation and Environment. – 2015. – No. 5. – P. 301-332.

75. Портола В.А., Жданов А.Н., Бобровникова А.А. Анализ условий, способствующих развитию процесса самовозгорания в штабелях угля Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал) 2022 № (6—1) С. 187—197

76. Ларина Н.К., Касаточкин В.И. Исследование кинетики и механизма окисления ископаемых углей // В кн. Труды ИГД АН СССР. Т. XIV. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – С. 98-107.

77. Исмагилов З.Р., Барнаков Ч.Н., Вершинин С.Н. Химические основы безопасности в угольных шахтах. Самовозгорание и взрываемость угля // В сб. материалов II Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы производства кокса и переработки продуктов коксования». – КузГТУ., 2014. – С.33.

78. Zhou B., Wu J., Wang J., Wu Yu. Surface-based radon detection to identify spontaneous combustion areas in small abandoned coal mine gobs: Case study of a small coal mine in China / B. Zhou, J. Wu, J. Wang, Yu. Wu // Process Safety and Environmental Protection. – 2018. – No. 119.– P. 223-232.

79. Song Z., Kuenzer C. Coal fires in China over the last decade: A comprehensive review / Z. Song, C. Kuenzer // International Journal of Coal Geology. – 2014 – No. 133. – P. 72–99.

80. Pan R Evolution patterns of coal micro-structure in environments with different temperatures and oxygen conditions / R Pan, C Li, M Yu, Z Xiao, D Fu // Fuel. – 2020. – No. 261. – 116425.

81. Onifade M, Genc B A review of spontaneous combustion studies – South African context / M Onifade, B Genc // International Journal of Mining, Reclamation and Environment. – 2019. – Vol. 33. – No. 8. – doi.org/10.1080/17480930.2018.1466402.

82. Zhang Y., Wu J., Chang L., Wang J., Xue Sh., Li Z. Kinetic and thermodynamic studies on the mechanism of low-temperature oxidation of coal: A case study of Shendong coal (China) / Y. Zhang, J. Wu, L. Chang, J. Wang, Sh. Xue, Z. Li // International Journal of Coal Geology. – 2013. – No. 120. – P. 41-49.

83. Zhang Y., Chen L, Zhao J., Deng J., Yang H. Evaluation of the spontaneous combustion characteristics of coal of different metamorphic degrees based on a temperature-programmed oil bath experimental system/ Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2019. –Vol. 60. – P. 17-27.

84. Суксова С.А., Тимофеева Ю.В., Долкан А.А., Попов Е.В. Обзор методов идентификации процессов самовозгорания углей [Электронный ресурс] / С.А. Суксова, Ю.В. Тимофеева, А.А. Долкан, Е.В. Попов // Вестник Евразийской науки. – 2021. №1. – Т. 13. – URL статьи: <https://esj.today/PDF/19NZVN121.pdf>.

85. Gbadamosi A.R., Onifade M., Genc B., Rupprecht S. Spontaneous Combustion Liability Indices of Coal / A.R. Gbadamosi, M. Onifade, B. Genc, S. Rupprecht // Combustion Science and Technology. – 2020. – Vol. 193. – No. 15. – P. 2659-2671.

86. Arisoy A., Beamish B., Yoruk B. Moisture moderation during coal self-heating / A. Arisoy, B. Beamish, B. Yoruk // Fuel. – 2017. – Vol. 210. P. 352–358.

87. Wang X. Laboratory Experiment for Evaluating Characteristics of Spontaneous Combustion // In: Spontaneous Combustion of Coal, 2019. Springer, Cham. – P. 73-128.

88. Chen X.D., Chong L.V. Several important issues related to the Crossing-Point Temperature (CPT) Method for Measuring Self-Ignition Kinetics of Combustible Solids / X.D. Chen, L.V. Chong // Process Safety and Environmental Protection. – 1997. Vol. 76. – No. 2. – 90–93.

89. Shen L., Zeng Q. Investigation of the kinetics of spontaneous combustion of the major coal seam in Dahuangshan mining area of the Southern Junggar coalfield, Xinjiang, China / L. Shen, Q. Zeng // Scientific reports 11. – 2021. – No.876. – doi.org/10.1038/s41598-020-79223-z.

90. Bagchi S. An investigation on some factors affecting the determination of Crossing Point of Coals / S. Bagchi // Journal of Mines, Metals and Fuels. – 1965. – No. 13 (8). – P. 243–247.

91. Feng K.K., Chakravorty R.N., Cochrane T.S. Spontaneous combustion - a coal mining hazard / Can. Min. Metall. Bull. – 1973. – No 66 (738). – P.75–84.

92. Baris K., Kizgut S., Didari V. Low-temperature oxidation of some Turkish coals / K. Baris, S. Kizgut, V. Didari // Fuel. – 2012. – No. 93. – P. 423–432.

93. Wang X. Spontaneous Combustion of Coal. Characteristics, Evaluation and Risk Assessment. CH: Springer, 2020. – 240 p.

94. Chen X., Li H., Wang Q., Zhang Y. Experimental investigation on the macroscopic characteristic parameters of coal spontaneous combustion under adiabatic oxidation conditions with a mini combustion furnace / Combust. Sci. Technol. – 2018. – No 190 (6). – P. 1075–1095.

95. Banerjee S.C., Banerjee B.D., Chakravorty R.N. Rate studies of aerial oxidation of coal at low temperatures (30–170 °C). Fuel. – 1970. – Vol. 49 (3). – P. 324–331.

96. Gouws M., Wade L. a. The self-heating liability of coal: predictions based on composite indices // Min. Sci. Technol. – 1989. – No 9. – P. 81–85.

97. Gouws M., Wade L., b. The self-heating liability of coal: predictions based on simple indices // *Min. Sci. Technol.* – 1989. – No 9. – P. 75–80.
98. Liu W., Qin Y. A quantitative approach to evaluate risks of spontaneous combustion in longwall gobs based on CO emissions at upper corner // *Fuel.* – 2017. – Vol. 210. – P. 359–370.
99. Khare P., Baruah B.P., Rao P.G. Application of chemometrics to study the kinetics of coal pyrolysis: a novel approach / P. Khare, B.P. Baruah, P.G. Rao // *Fuel.* – 2011. – No. 90 (11). – P. 3299–3305.
100. Fetisova O.Yu., Kuznetsov P.N., Purevsuren B. and Avid B. A Kinetic Study of the Stepwise Thermal Decomposition of Various Coals from Mongolia // *Solid Fuel Chemistry.* – 2021. – Vol. 55. – No. 1. – P. 1–7.
101. Gao Yu., Lin S., Hu W. and Yi Sh. Improved Calculation Model for the Shortest Spontaneous Combustion Period / Yu. Gao, S. Lin, W. Hu and Sh. Yi // *ACS Omega.* – 2020. – No. 5 (37). – P. 23559-23567.
102. Tarasov V., Antoshchenko M., Rudniev Ye., Levadnyi O. On Subject to Determine Fire Hazard Groups Of Coal Seams / V. Tarasov, M. Antoshchenko, Ye. Rudniev, O. Levadnyi // *Norwegian Journal of development of the International Science.* – 2020. – No 47. – P. 15-26.
103. Кларк Э.Р., Эберхардт К.Н. Микроскопические методы исследования материалов. М.: Техносфера, 2007. – 376 с.
104. Методика оценки склонности шахтопластов угля к самовозгоранию. Введена приказом № 151 от 29 апреля 1998 г. Минтопэнерго РФ «О введении в действие нормативных документов по обеспечению безопасных условий на шахтах, отрабатывающих склонные к самовозгоранию пласты угля».
105. Onifade M., Genc B. Prediction of the spontaneous combustion liability of coals and coal shales using statistical analysis/ M. Onifade, B. Genc // *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy.* – Vol. 118 – No. 8 – 2018. – P 799-808.

106. Onifade M., Genc B., Carpede A. A new apparatus to establish the spontaneous combustion propensity of coals and coal-shales / M Onifade, B Genc, A Carpede // International Journal of Mining Science and Technology. – 2018. – Vol. 28. – No. 4. – P. 649-655.
107. Rambha R.V., Ren T.X. Study of the susceptibility of coal for spontaneous combustion using adiabatic oxidation method / R.V. Rambha, T.X. Ren // Chemical Engineering Transactions. – 2018. – No. 65. – P. 271-276.
108. Менковский М.А., Флодин А.А. Аналитическая химия и технический анализ углей. – М.: Недра, 1973. – 368 с.
109. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. 328 с.
110. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
111. Феоктистов А.В., Якушевич Н.Ф., Страхов В.М., Селянин И.Ф., Модзелевская О.Г. Термогравиметрический анализ изменения параметров литейного кокса и антрацита // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2015. – Т. 58, № 11. – С. 837–845.
112. Šimon P. Isoconversional methods: fundamentals, meaning and application. / Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2004. – No 76. – P. 123–132.
113. Šimon P. Single-step kinetics approximation employing non-Arrhenius temperature functions / Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2005. – No79. – P. 703–708.
114. Šimon P. The single-step approximation: Attributes, strong and weak sides / Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2007. – No 88. – P. 709–715.
115. Šimon P. Considerations on the single-step kinetics approximation. / Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2005. – No 82. – P. 651–657.
116. Каминский В.А. Определение параметров кинетики разложения сложных веществ по данным термогравиметрии / В.А. Каминский,

С.А. Эпштейн, Д.Л. Широчин, С.Ф. Тимашев // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85. – № 4. – С. 637–643.

117. Vykydalová A., Dubaj T., Cibulková Z., Mizerová G., Zavadil M. A predictive model for polyethylene cable insulation degradation in combined thermal and radiation environments // Polym. Degrad. Stab. – 2018. – No 158. – P. 119–123.

118. Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado JM., Pérez-Maqueda L.A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // Thermochim. Acta. – 2011. – No 520. – P. 1–19.

119. Жуйков А.В., Матюшенко А.И., Кузнецов П.Н., Стебелева О.П., Самойло А.С. Термогравиметрический анализ горения каменных углей Республики Хакасия, сосновых опилок и их смесей // Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies. – 2021. – № 14(6). – С. 611–622.

120. Юрченко В.М. О возможности пожара на ленточном конвейере из-за воспламенения штыба угля / В.М. Юрченко // Пожарная и промышленная безопасность. – 2016. – №3. – С. 47–51.

121. Marinov V.N. a. Self-ignition and mechanisms of interaction of coal with oxygen at low temperatures. 1. Changes in the composition of coal heated at constant rate to 250 °C in air / Fuel. – 1977. – No 56 (2). – P.153–157.

122. E. Sima-Ella, G. Yuan, T. Mays A simple kinetic analysis to determine the intrinsic reactivity of coal chars // Fuel. – 2005. – No. 84. – P. 1920–1925.

123. Avila C., Wu T., Lester E. Estimating the Spontaneous Combustion Potential of coals using thermogravimetric analysis / C. Avila, T. Wu, E. Lester // Energy and fuels. – 2014. – No. 28. – P. 1766–1773.

124. Вигдергауз М.С., Измайлов Р.И. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. – М.: Наука, 1970. – с. 159.

125. Хайвер К. Высокоэффективная газовая хроматография. – М.: Мир, 1993. – с. 288.
126. Березкин В.Г. Химические методы в газовой хроматографии. – М.: Химия. – с. 256.
127. Wojtacha-Rychter K., Smoliński A. The interaction between coal and multi-component gas mixtures in the process of coal heating at various temperatures: An experimental study // *Fuel*. – 2018. – Vol. 213. P. 150–157.
128. Feng X., Adamus A. Overview of research and use of indicator gases of coal spontaneous combustion in China / X. Feng, A. Adamus // *GeoScience Engineering*. – 2014. – Vol. LX. – №1. – P. 55-65.
129. Wojtacha-Rychter K., Smoliński A. A study of dynamic adsorption of propylene and ethylene emitted from the process of coal self-heating / K. Wojtacha-Rychter, A. Smoliński // *Scientific Reports*. – 2019. – No. 9. doi.org/10.1038/s41598-019-54831-6.
130. Zeng J., Fang L., Li Q., Feng Z. Assessment of coal spontaneous combustion prediction index gases for coal with different moisture contents // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. – 2021. – DOI: 10.1080/15567036.2021.1900459.
131. Li, Z., Ren, T., Black, D. et al. In-situ gas contents of a multi-section coal seam in Sydney basin for coal and gas outburst management. *Int J Coal Sci Technol* 10, 62 (2023). <https://doi.org/10.1007/s40789-023-00614-4>
132. Lu P., Liao G. X., Sun J. H., Li P.D. / P. Lu, G. X. Liao, J. H. Sun, P.D. Li // Experimental research on index gas of the coal spontaneous at low-temperature stage. – *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. – 2004. – № 17. – P. 243–247.
133. Ульянова Е.В., Малинникова О.Н., Пашичев Б.Н. Влияние неоднородности структуры угля на особенности его термического разложения // *ГИАБ*. 2020. № 2. С. 71.

Приложение А. Методика исследования углей методом термогравиметрического анализа для определения их склонности к самовозгоранию

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ НЕДР
ИМ. АКАДЕМИКА Н.В. МЕЛЬНИКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИПКОН РАН)



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИПКОН РАН

В.Н. Захаров

В.Н. Захаров

«15» января

2024 г.

МЕТОДИКА
исследования углей методом термогравиметрического анализа
для определения их склонности к самовозгоранию

Москва 2024

Аннотация

Настоящая методика разработана на основе выполненных в ИПКОН РАН исследований особенностей термического разложения склонных и несклонных к самовозгоранию углей в термогравиметре при нагревании и предназначена для экспресс-оценки склонности углей к самовозгоранию. Методика позволяет по изменению массы образца угля при нагревании в низкотемпературной области выявить диапазон температур, соответствующих увеличению массы при поглощении углем кислорода, и провести предварительный анализ склонности угля к самовозгоранию.

Автором методики является: А.И. Докучаева (ИПКОН РАН).

Условные обозначения и сокращения, принятые в тексте

ТГА	Термогравиметрический анализ
ТГ-кривая	Зависимость изменения массы угля от температуры или от времени
ДТГ-кривая	Производная первого порядка от ТГ-кривой, характеризующая скорость изменения массы угля
M	Максимальный прирост массы, %
$T_{\text{нач}}$	Температура начала реакции сорбции кислорода на ТГ-кривой, °C
T_M	Максимальная температура, при которой реакция сорбции завершается, °C

Введение

Склонность угля к самовозгоранию является свойством угля, которое обусловлено исходным угольным веществом и характеризует его способность взаимодействовать с кислородом, то есть окисляться. Определяется химической активностью угля по показателям, характеризующим развитие реакции окисления угля.

Среди большого разнообразия методов определения склонности углей к самовозгоранию, интерес представляет термогравиметрический анализ (ТГА), который позволяет по изменению массы образца в зависимости от температуры (или от времени) судить о процессах, механизмах, а также кинетике процессов, протекающих в угле с ростом температуры.

В литературе нет единого мнения относительно экспериментального термогравиметрического параметра, который смог бы достоверно охарактеризовать склонность угля к самовозгоранию. Термогравиметрическими параметрами, по которым можно судить о склонности углей к самовозгоранию, могут быть показатели,

характеризующие развитие реакции окисления, такие как: максимальный прирост массы (M) и температура начала реакции окисления или сорбции ($T_{\text{нач}}$), при которой начинается увеличение массы. M определяется из разности массы образца в точках, соответствующих температурам завершения (T_M) и начала ($T_{\text{нач}}$) увеличения массы на стадии окисления. Искомые температуры определяются графически по ТГ- и ДТГ-кривым.

Температура начала реакции $T_{\text{нач}}$ на стадии низкотемпературного окисления каменного угля на ТГ-кривых соответствует минимуму на участке температур 100-300 °С. Температура максимального прироста массы T_M , отвечающая за сорбцию кислорода угля, соответствует максимуму на выбранном участке температур.

Разработанная методика лабораторного определения склонности углей к самовозгоранию при оценке химической активности по отношению к кислороду методом термогравиметрического анализа дает представления о скорости и величине термического эффекта окисления угля при его саморазогреве. Поскольку методика не предполагает длительных исследований и расчетов, она может быть применена для оперативного исследования проб углей в ходе ведения горных работ.

1 Общие положения

1.1 Методика лабораторного исследования углей методом ТГА для определения склонности к самовозгоранию устанавливает последовательность действий при экспериментальном вычислении склонности углей к самовозгоранию по термогравиметрическим показателям.

1.2 Лабораторным испытаниям подлежат не окисленные образцы каменного угля, отобранного со свежееобнаженной поверхности угольного пласта (либо свежееотбитый уголь).

1.3 Склонность угля к самовозгоранию определяется химической активностью угля по показателям, характеризующим развитие реакции окисления угля, методом ТГА на приборе TGA Leco 701.

1.4 Цель испытаний заключается в экспериментальном определении склонности углей к самовозгоранию методом ТГА в зоне низкотемпературного нагрева до 500 °С по величине прироста массы образца угля при окислении (M) и значению температуры начала окисления ($T_{\text{нач}}$).

1.5 Результатом исследования является сравнение полученных значений M и $T_{\text{нач}}$ с их критериальными значениями и заключение о склонности исследуемого угля к самовозгоранию.

2. Требования к проведению испытаний

2.1 Требования к условиям проведения испытаний.

Испытания должны проводиться в нормальных климатических условиях:

- | | |
|---------------------------------------|---------------|
| - температура окружающего воздуха, °С | 20±10 |
| - относительная влажность воздуха, % | от 45 до 80 |
| - атмосферное давление, мм.рт.ст. | от 630 до 800 |

2.2 Требования к исследуемым образцам углей

2.2.1 Исследования проводятся на не окисленных каменных углях.

2.2.2 Отбор проб углей.

Уточнение необходимого числа проб углей проводят согласно ГОСТ 10742-71.

На угольных пластах отбираются пробы со свежееобнаженной поверхности в разных местах на расстоянии 30-50 м друг от друга по падению или простиранию пласта. Масса одной пробы не менее 1 кг, размер кусков в пробе 30-50 мм.

Место отбора проб должно быть удалено от зон, где проводилось нагнетание воды в пласт, дегазационных и разведочных скважин, тектонических нарушений не менее чем на 20 м. Если это условие невозможно выполнить, то в акте отбора проб указывают расстояние от скважин и их назначение.

Отобранную пробу угля (или керн) помещают в герметичный двухслойный полиэтиленовый пакет, удалив из него воздух, или оборачивают пищевой пленкой и вкладывают в полиэтиленовый пакет. Внутри верхнего мешка вкладывается информация о пробе угля с указанием даты, времени отбора пробы, места отбора, угольной пачке (прослайке или пропластке), из которой была отобрана проба.

2.2.3 Поскольку уголь – сложное вещество, то приготовление навески для испытаний проводят исходя из опыта сохранения представительности, которая оценивается статистически по нескольким параллельным испытаниям (ГОСТ Р 53293-2009).

Масса навески угля выбирается в зависимости от характеристик ТГ прибора, применяемого в исследовании.

2.3 Требования к приборам, применяемым для проведения ТГА углей согласно ГОСТ Р 53293-2009.

2.3.1 Прибор для лабораторного исследования склонности углей к самовозгоранию методом ТГА должен быть внесен в Госреестр средств измерений и иметь Сертификат об утверждении типа средств измерений, а также действующее Свидетельство о поверке.

2.3.2 Применяют автоматизированные приборы термического анализа, имеющие соответствующее программное обеспечение для обработки результатов.

2.3.3 Программное обеспечение должно позволять получать автоматическое представление измеряемого ТГ сигнала в виде зависимости «сигнал — температура» или «сигнал — время».

2.3.4 Требования к термовесовым устройствам:

- взвешивание образца должно проводиться с точностью $\pm 0,1$ мг или выше;
- температурный диапазон нагрева — не менее 1000 °С;
- погрешность измерения температуры — не более 2 °С.

3 Методы испытания

3.1 Для проведения лабораторного исследования склонности углей применяют метод ТГА, который позволяет регистрировать изменение массы образца в зависимости от температуры или времени при нагревании в заданной среде с регулируемой скоростью.

3.2 Подготовка образцов углей.

3.2.1 Для лабораторного определения склонности углей к самовозгоранию методом ТГА пробы угля измельчают до фракции +0,1-0,2 мм массой 10 г.

При необходимости проводится сушка образцов углей при температуре 105-110 °С до постоянной массы (ГОСТ 33503-2015).

3.3 Проведение испытания образца угля.

3.3.1 В программном обеспечении ТГА Лесо задаем режим нагрева: (скорость нагрева камеры термогравиметра 3 °С/мин, начальную (20 ± 5 °С) и конечную (500 °С) температуры.

Возможно применение других скоростей нагрева, к примеру, 5 или 10 °С/мин, однако критерии в результате анализа будут отличаться (см. п. 3.4.6).

3.3.2 В тигли помещают по 3 образца массой ~ 1 г из каждой подготовленной пробы углей.

3.3.3. Запуск анализа.

3.4 Обработка результатов.

3.4.1 Построение ТГ- и ДТГ-кривых зависимостей изменения массы от температуры по полученным точкам.

3.4.2 Вычисление прироста массы M (%), позволяющего оценить количество сорбированного кислорода на стадии окисления, по формуле:

$$M = m(T_M) - m(T_{\text{нач}}),$$

где $m(T_M)$ – масса образца при температуре T_M , %; $m(T_{\text{нач}})$ – масса образца при температуре $T_{\text{нач}}$, %.

3.4.3 Определение температуры $T_{\text{нач}}$ для каждого образца проводится по кривым изменения массы.

3.4.4 За окончательные результаты исследования принимают среднее арифметическое 3-х образцов исследуемой пробы угля.

3.4.5 Сравнение полученных значений прироста массы M и $T_{\text{нач}}$ с критериями:

- угли склонны к самовозгоранию при $M \geq 0,80 \%$ и $T_{\text{нач}} < 175 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- угли не склонны к самовозгоранию при $M \leq 0,65 \%$ и $T_{\text{нач}} \geq 175 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

При выборе режима нагрева со скоростями 5 или 10 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$:

- угли склонны к самовозгоранию при $M \geq 0,25 \%$ и $T_{\text{нач}} < 190 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и $M \geq 0,30 \%$ и $T_{\text{нач}} < 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно при скоростях нагрева 5 и 10 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.
- угли не склонны к самовозгоранию при $M < 0,25 \%$ и $T_{\text{нач}} > 190 \text{ }^{\circ}\text{C}$, M вблизи нуля и $T_{\text{нач}} \geq 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно при скоростях нагрева 5 и 10 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Перечень ссылочных документов

1. ГОСТ 10742-71. Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и обработки проб для лабораторных исследований.
2. ГОСТ Р 53293-2009. Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа.
3. ГОСТ 33503-2015. Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе.