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»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН)

Научный руководитель	**Малинникова Ольга Николаевна**, доктор технических наук, главный научный сотрудник ИПКОН РАН
Официальные оппоненты	**Семин Михаил Александрович**, доктор технических наук, ученый секретарь ГИ УрО РАН, г. Пермь
	Старикова Ирина Геннадиевна, кандидат технических наук, ученый секретарь НИИ «Респиратор» МЧС России, г. Донецк
Ведущая организация	Акционерное общество «Научный центр ВостНИИ по промышленной и экологической безопасности в горной отрасли», г. Кемерово

Защита состоится «15» мая 2024 г. в 14 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.1.096.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН) по адресу: 111020, Москва, Крюковский тупик, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПКОН РАН и на сайте https://ипконран.рф/?page_id=843

Автореферат разослан «___» _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук В.С. Федотенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. Выявление склонных к самовозгоранию углей позволяет заранее принимать меры, предупреждающие возникновение возгорания. Известно, что причинами самовозгорания угля являются: окисление угольного вещества кислородом воздуха, накопление и повышение тепла в результате процессов окисления угля.

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. 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 термограммам изменения массы угля и подходит для изучения кинетики процессов термического разложения угля. 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 нагревания.

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 $T_{нач}$ 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 $T_{нач} < 175$ °С, не склонны к самовозгоранию – при $M \leq 0{,}65$ % и $T_{нач} \geq 175$ °С.

Научная новизна.

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 $T_{нач}$, 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 $T_{нач}$.

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 склонных 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 исследованиях 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 «Углехимия 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** представлен анализ изученности проблемы самовозгорания угля. Рассматривается современное представление о процессе самовозгорания угля, которое базируется на теориях и концепциях самовозгорания угля. Отмечено, что наиболее распространена теория комплекса уголь-кислород, которая объясняет самовозгорание угля способностью угля вступать в реакцию с кислородом воздуха. Показано, что самовозгорание следует рассматривать, как физико-химический процесс, происходящий в промышленной обстановке.

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.

Известно, что на самовозгорание угля влияют многочисленные факторы и значимость этих факторов различна для разных участков. Сложность точного определения конкретных факторов затрудняет оценку пожарной опасности угольного пласта. В связи с этим В.С. Веселовским были определены основные факторы, имеющие более общение 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.

В решение вопросов самовозгорания угля и разработку 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.

Из литературного обзора применяемых в России и мире методов определения склонности углей к самовозгоранию установлены наиболее популярные группы методов. В России склонность угля к самовозгоранию вычисляют по химической активности угля по отношению к кислороду нормативным методом по константе скорости сорбции кислорода и инкубационному периоду самовозгорания. В других странах используются термические и калориметрические методы, а также комбинации методов, предполагающие нагрев образца. Отмечено, что каждый из методов не лишен недостатков, главным образом, связанных с трудоемкостью анализа и точностью получаемых результатов. Для точных и контролируемых измерений пригоден метод термогравиметрического анализа (ТГА), который позволяет оценить механизм самовозгорания угля по изменению массы образца угля при взаимодействии с кислородом, в том числе в процессе реакции окисления.

Анализ литературных и нормативных источников концепций развития процесса самовозгорания угля, механизма окисления и дальнейшего возгорания угля и методов определения склонности угля к самовозгоранию позволил сформулировать цель диссертационного исследования и определить задачи для достижения поставленной цели.

Вторая глава посвящена определению склонности к самовозгоранию углей из Печорского каменноугольного бассейна нормативным методом, установленным ранее в нормативных документах РФ, и дополнительными методами, в том числе ТГА. Определены существенные недостатки применяемой ранее нормативной методики. Также в этой главе изучена возможность применимости ТГА для оценки химической активности углей по отношению к кислороду воздуха при нагреве до 130 °С.

Исследования проводились на каменных углях Печорского бассейна. Технический анализ проб углей и результаты определения их химической активности по кислороду представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты технического анализа каменных углей и определение константы скорости сорбции кислорода

№ пробы	шахта, пласт	W^a, %	$V^Г$, %	A^a, %	U, см^3/(г · ч)
1	Комсомольская, Четвертый	1,34	28,65	7,11	0,019
2	Комсомольская, Четвертый	1,17	28,56	7,45	0,020
3	Комсомольская, Четвертый	2,02	30,06	17,07	0,024
4	Воргашорская, Мощный	2,03	30,36	5,70	0,042
5	Воргашорская, Мощный	2,05	32,18	5,03	0,037
6	Воргашорская, Мощный	2,13	31,46	6,11	0,024
7	Воргашорская, Мощный	2,26	30,12	5,38	0,031

Примечание: W^a – влага, $V^Г$ – выход летучих, A^a – зола. Окончательный результат значений W^a $V^Г$ A^a для проб углей рассчитывался исходя из средних значение 3-х образцов каждой пробы.

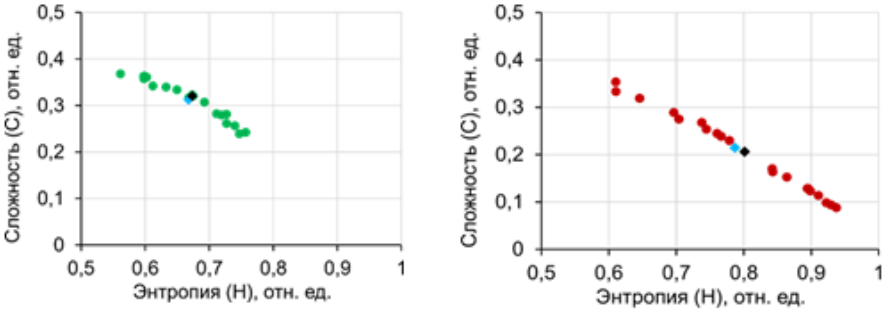
Определение химической активности углей проводилось согласно «Методике оценки склонности шахтопластов угля к самовозгоранию» по величине константы скорости сорбции кислорода углем U, см^3/(г · ч). Согласно принятой классификации угли считаются малоопасными по самовозгоранию при $U \leq 0{,}025$ см^3/г·ч; опасными – при $0{,}025 \leq U \leq 0{,}050$ см^3/г·ч; весьма опасными при $U \geq 0{,}050$ см^3/г·ч.

Определение химической активности угля по показателю константы скорости сорбции весьма длительный и трудоемкий метод. Воспроизведение показаний скорости сорбции затруднено в первые двое суток и в конце анализа. Расчет константы скорости сорбции угля производится по среднему значению

всех фиксируемых величин *U* каждые 50, 100, 150, 200 и 250 ч, что вносит погрешность в результаты, влияет на точность и достоверность получаемых значений.

По результатам табл. 1 уголь пл. Четвертый, ш. Комсомольская следует отнести к не склонным к самовозгоранию, уголь пласта Мощный, ш. Воргашорская – к склонным к самовозгоранию, кроме пробы № 6. Пробы № 3 и № 6 показали значения *U* вблизи порогового, что вызывает сомнение при разделении углей по склонности к самовозгоранию. Для разделения исследуемых углей по склонности к самовозгоранию продолжили исследование с помощью дополнительных методов.

Изучение микроструктуры углей по цифровым снимкам их поверхности, полученным сканирующим микроскопом, позволяет определить распределение статистических энтропии и сложности и оценить неоднородность микроструктуры углей методом расчёта и построения диаграмм «энтропия – сложность». Диаграммы «энтропия–сложность» для проб углей № 3 и № 6 с *U,* равной 0,024 см^3/г·ч, приведены на рис. 1.



◆ – Среднее значение ряда; ◆ – Медиана ряда

Рисунок 1. Диаграммы «энтропия – сложность» для углей № 3 (слева) и № 6 (справа)

Из рис. 1 видно, что разброс значений энтропии *H* и сложности *C* для угля № 6 намного больше, чем для угля № 3, что говорит о большей неоднородности структуры угля № 6, характерной для склонных к самовозгоранию углей.

Изучение термического разложения углей проводилось методом ТГА. Анализ проводился в медленном потоке кислорода воздуха при нагревании до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин. Производная от ТГ-сигнала (скорость изменения массы), представляемая ДТГ-кривой, позволяет установить температуру, при которой изменение массы происходит наиболее быстро (рис.2).

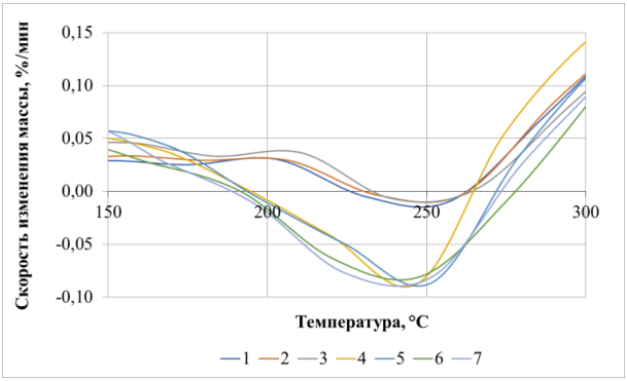


Рисунок 2. ДТГ-кривые скорости изменения массы углей

На рис. 2 происходит четкое разделение исследуемых проб углей 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. Из этого следует ***первое научное положение.***

ТГА и ранее применялся при оценке склонности углей к самовозгоранию, однако проблема его использования заключается в отсутствии критериев разделения углей по склонности к самовозгоранию, поскольку основные показатели процессов термического разложения углей зависят от режима проведения эксперимента, в большей степени от скорости нагревания камеры термогравиметра.

Поскольку современные технологические решения и методы анализа данных позволяют применять ТГА для точных и контролируемых измерений, был проведен эксперимент, направленный на определение применимости термогравиметрического анализатора TGA-701 фирмы Leco для изучения трансформации угля в среде с кислородом при нагреве. Исследовались пробы каменных углей, склонные (1) и не склонные (2) к самовозгоранию, а также более пористые материалы – древесный уголь в сухом состоянии (3) и древесный уголь, пропитанный льняным маслом (4). Эксперимент предусматривал нагрев до 80 °С со скоростью 10 °С/мин для ускорения процесса выхода влаги, а в диапазоне температур 80-130 °С – со скоростью 1 °С/мин с целью изучения механизма трансформации углей после начала реакции окисления. Показано (рис.3), что нагрев 1 °С/мин на стадии сорбции кислорода не позволяет интерпретировать термограммы из-за технических особенностей прибора; нагрев до 130 °С не достаточен для оценки химической активности по величине прироста массы, необходимо увеличить конечную температуру.

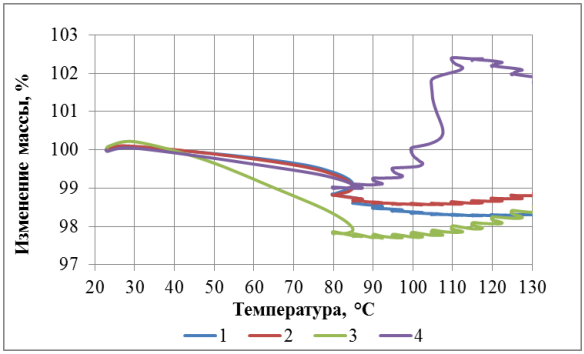


Рисунок 3. ТГ-кривые проб углей при скорости нагрева 1 °С/мин до 130 °С: 1 - каменный уголь, склонный к самовозгоранию, 2 - каменный уголь, не склонный к самовозгоранию, 3 - древесный уголь, 4 - древесный уголь, пропитанный льняным маслом

Во второй главе диссертации получено, что в отличие от стандартной методики, в которой затруднительно получать корректные значения химической активности на последних этапах тестирования углей, метод ТГА позволит проводить более точную оценку. Однако необходимо подобрать корректный режим анализа и определить показатель, отвечающий за склонность угля к самовозгоранию.

В **третьей главе** разработана методика лабораторных исследований углей методом ТГА. Установлены вводные параметры ТГА для выявления различий в протекании процессов термического разложения в углях, склонных и не склонных к самовозгоранию.

Проблема применения термогравиметрического анализа для оценки склонности углей к самовозгоранию заключается в отсутствие экспериментального термогравиметрического показателя (ТГ-показателя), который смог бы достоверно разделить угли, склонные и не склонные к самовозгоранию. Подбором ТГ-показателей занимались С. Авила, Е. Лестер, В.Н. Маринов, Н.К. Мохалик и др. Получили, что склонность к самовозгоранию могут характеризовать такие параметры, как: максимальный прирост массы (M), температуры начала реакции ($T_{нач}$), температура самонагревания образца ($T_{нгр}$) и температура воспламенения ($T_{кр}$). Максимальный прирост массы определяется в диапазоне низкотемпературного окисления от температуры начала реакции ($T_{нач}$) до максимальной температуры прироста массы ($T_М$), при которой начальная реакция заканчивается. Графически температуры $T_{нач}$ и $T_М$ определяются по ТГ-кривым (рис. 4). По ДТГ-кривой (скорости изменения массы образцов угля) определяются температуры $T_{нгр}$ в минимуме отрицательной области и $T_{кр}$ по изгибу кривой после нарастания скорости экзотермической реакции, соответствующей превышению порогового значения температуры самонагревания и переходу угля в состояние возгорания (рис.5). Большинство

исследователей в качестве термогравиметрических показателей самовозгорания пытаются применять температуры самонагревания ($T_{нгр}$) и воспламенения ($T_{кр}$).

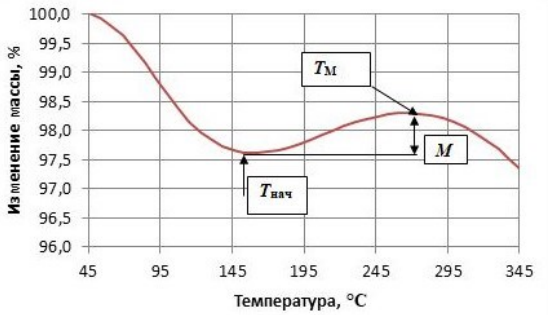


Рисунок 4. Графическое определение прироста массы по термограмме

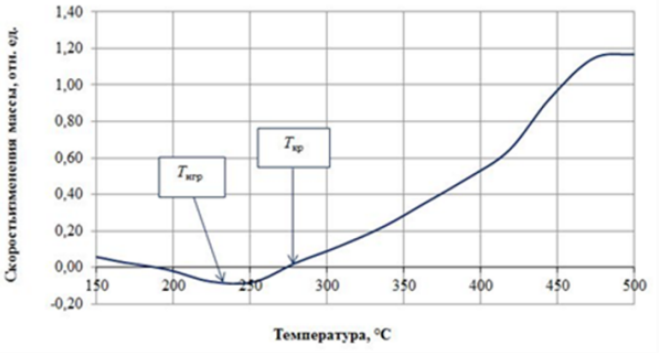


Рисунок 5. Скорость изменения массы и характерные температуры $T_{нгр}$ и $T_{кр}$

На сегодняшний день нет единой методики лабораторного исследования углей методом ТГА для определения склонности к самовозгоранию. Скорость нагрева камеры термогравиметра оказывает существенное влияние на все показатели склонности угля к самовозгораемости и на критерии разделения углей на категории склонных и не склонных к самовозгоранию. Угли Печорского бассейна (№ 1-7) исследовали при нагреве до 1000 °С со скоростью 3, 5 и 10 °С/мин в медленном потоке кислорода воздуха.

Для определения ТГ-параметра, способного характеризовать склонность к самовозгоранию исследуемых углей, необходимо обеспечить более равномерное распределение температуры во всем объеме исследуемого образца угля. Для этого проведено моделирование распределения температуры в угле, помещенном в тигель, при нагреве до 300 °С со скоростями 3 и 10 °С/мин. Цифровая 3D модель получена методом конечных элементов, реализованным в программном комплексе ANSYS. Распределение температуры в модели угля при скорости нагревания 3 и 10 °С/мин представлено на рис. 6.

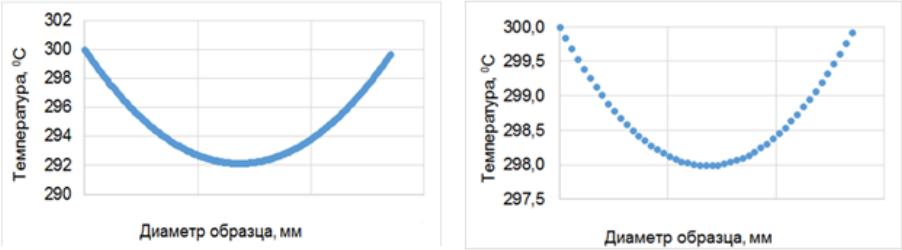


Рисунок 6. Распределение температуры угля вдоль диаметра тигля при нагревании со скоростью: 3 °С/мин (слева), 10 °С/мин (справа)

Моделирование показало, что при достижении температуры угля 300 °С вблизи стенок тигля, температуры угля в центре составляет – 298 и 292,3 °С. То есть, при скорости нагрева камеры термогравиметра 3 °С/мин температура в центре образца ниже на 2°С, а при скорости нагрева 10 °С/мин – почти на 8 °С. При более низкой скорости нагрева камеры термогравиметра разница температур в центре образца угля и вблизи стенок тигля меньше, чем при более высокой. 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 термограмм.

Известно, что на термограмме потеря массы образцов каменных углей ~ до100 °С характерна для процесса выход влаги, прирост массы в диапазоне 100-300 °С объясняется окислительными реакциями в угольном веществе и сорбцией кислорода, а при высоких температурах на изменение массы влияют дополнительные реакции в угольном веществе, протекающие параллельно. Поскольку для стадии окисления характерен прирост массы, на термограммах интерес представляют участки внезапного изгиба ТГ-кривой после завершения испарения влаги, позволяющие оценить количество сорбированного кислорода по максимальному приросту массы M, рассчитываемой по формуле:

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

где $m(T_{\text{М}})$ – прирост массы образца (%) при температуре $T_{\text{М}}$, соответствующей максимальному набору массы;

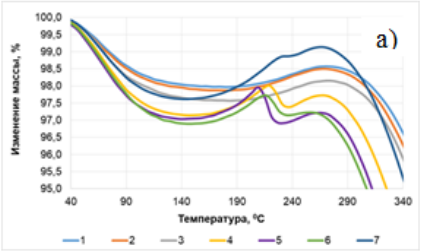
$m(T_{\text{нач}})$ – изменение массы образца (%) при температуре $T_{\text{нач}}$ начала набора массы.

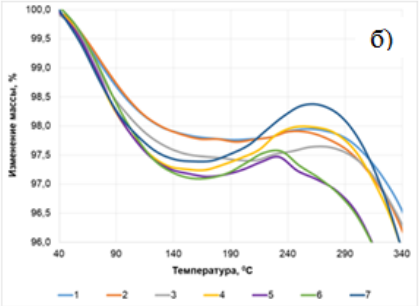
В третьей главе диссертации получено, что в качестве вводных параметров ТГА корректно использовать скорость нагрева 3 °С/мин до 500 °С, что позволит добиться более равномерного распределения температуры внутри угля, свести к минимуму влияние тепловых эффектов на критерии склонности углей к самовозгоранию и сократить время анализа вдвое.

Была разработана методика лабораторных исследований углей методом ТГА для установления критериев склонности к самовозгоранию. Первым этапом была подготовка угольной пробы массой каждого образца пробы 1 г, +0,1-0,2 мм каждая. Далее задавался режим нагрева в программе прибора с вводными параметрами: скорость нагрева камеры 3 °С/мин, начальная (~22 °С) и конечная температуры (500 °С). Подготовленные пробы углей загружали в тигли по 3 образца из каждой пробы и запускали анализ. Изменение массы фиксировали в процентах от первоначального значения величины навески по термограммам. Погрешность измерения массы на стандартном термогравиметрическом анализаторе TGA-701 фирмы Leco составила 0,02 %, что было учтено при сравнении полученных результатов. Полученные экспериментальные результаты обрабатывали в Excel. Из этого следует ***второе научное положение***.

В четвертой главе описаны закономерности процессов термического разложения угля при нагреве до 500 °С. Выполнено определение и обоснование ТГ-показателя склонности углей к самовозгоранию и рассчитаны критерии для склонных и не склонных к самовозгоранию углей.

Для определения ТГ-параметров на стадии низкотемпературного окисления был увеличен масштаб ТГ-кривых (рис. 7). Результаты расчета *М* для каждой пробы угля при разных скоростях нагрева представлены в табл 2.





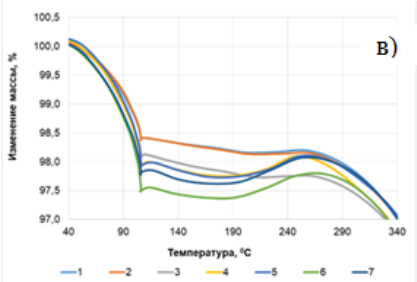


Рисунок 7. ТГ-кривые углей на стадии окисления при скорости нагревания: а) 3 °С/мин; б) 5 °С/мин; в) 10 °С/мин

Из рис. 7 очевидно, что 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. В результате исследований были получены следующие значения (табл. 2).

Таблица 2. Количественная оценка поглощенного кислорода воздуха углями методом ТГА

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.

При нагреве камеры ТГА со скоростью 3 °С/мин угли, склонные к самовозгоранию, показали увеличение массы в диапазоне $0.80 \leq M \leq 1.52$ %. У не склонных к самовозгоранию углей прирост массы $M \leq 0.65$ %. При скорости 5 °С/мин не четкое разделение склонных и не склонных углей: угли, склонные к самовозгоранию при $M \geq 0{,}30$ % и не склонны при $M \leq 0{,}25$ %. При нагревании камеры с образцами со скоростью 10 °С/мин увеличение массы углей, склонных к самовозгоранию, было в диапазоне $0.30 \leq M \leq 0.45$ %, несклонные к самовозгоранию угли показали значения *M* вблизи нуля.

Далее проводился расчет средних величин прироста массы в группах склонных и не склонных к самовозгоранию углей (рис. 8).

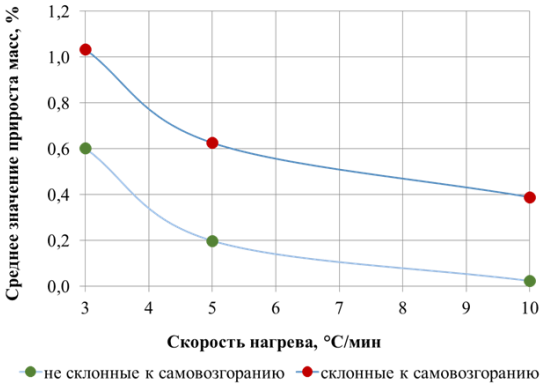


Рисунок 8. Распределение средних масс в группах склонных и не склонных к самовозгоранию углей

Согласно рис. 8 разница прироста массы на стадии сорбции в углях склонных и не склонных к самовозгоранию составила 0,4 %, эта величина является постоянной и не зависит от скорости нагрева.

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.

Таким образом доказано ***третье научное положение.***

Как отмечалось выше, в настоящее время пытаются применять в качестве термогравиметрических показателей самовозгорания температуры самонагревания $T_{нгр}$ и воспламенения $T_{кр}$. Определение склонности угля к самовозгоранию по температурам $T_{нгр}$ и $T_{кр}$ основано на представлении о том, что склонным к самовозгоранию углям соответствуют более низкие температуры $T_{нгр}$ и $T_{кр}$, а углям, не склонным к самовозгоранию – высокие. Искомые температуры определяют по графикам скоростей изменения массы с ростом температуры. Результаты определения $T_{нгр}$ и $T_{кр}$ представлены в табл.3.

Таблица 3. Значения температур $T_{нгр}$ и $T_{кр}$

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

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

При всех скоростях нагрева (табл. 3) не образуется четкого разделения по температурам $T_{нгр}$ и $T_{кр}$ для проб углей, склонных и не склонных к самовозгоранию, поэтому отнести их к какой-либо категории опасности по самовозгоранию по $T_{нгр}$ и $T_{кр}$ трудно. Таким образом $T_{нгр}$ и $T_{кр}$ не являются показательными в качестве критерия оценки склонности угля к самовозгоранию методом ТГА.

Далее оценивали возможность разделения углей по склонности к самовозгоранию по температурам начала ($T_{нач}$) и завершения ($T_{М}$) реакции окисления (табл. 4).

Таблица 4. Значения температур $T_{нач}$ и $T_М$ на термограммах

Проба №	$T_{нач}$(3), °С	$T_М$(3), °С	$T_{нач}$(5), °С	$T_М$(5), °С	$T_{нач}$(10), °С	$T_М$(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.

Из табл. 4 получаем, что при скорости нагрева 3 °С/мин для углей, склонных к самовозгоранию (№ 4-7), 139<$T_{нач}$ <149 °С, 209< $T_М$ <267 °С, для проб углей 1-3, не склонных к самовозгоранию, 176<$T_{нач}$ <183 °С, 267< $T_М$ <277 °С. Пробы №1 (не скл. к самовозгоранию) и №7 (скл. к самовозгоранию) показали одинаковую величину $T_М$, равную 267 °С. При нагреве со скоростью 5 °С/мин для склонных к самовозгоранию углей 155<$T_{нач}$ <169 °С, 232< $T_М$ <269 °С. Для не склонных – 192<$T_{нач}$ <212 °С, 241< $T_М$ <260 °С. При нагреве со скоростью 10 °С/мин для углей № 4-7 164<$T_{нач}$ <191 °С, 247< $T_М$ <275 °С, для углей № 1-3: 202<$T_{нач}$ <210 °С, 238< $T_М$ <261 °С. Получено, что при любых скоростях нагрева температура, соответствующая точке максимального прироста массы на термогравиметрической кривой ($T_М$), не является показательным критерием разделения углей по категориям склонности к самовозгоранию. Показательным параметром является температура начала реакции окисления $T_{нач}$. Таким образом установлены критерии разделения углей по склонности к самовозгоранию: в режиме нагрева углей до 500 °С со скоростью 3 °С/мин в среде с кислородом: 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. Из этого следует ***четвертое научное положение.***

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 $Т_{нач}$ позволяет разделить угли по категориям склонности к самовозгоранию, а температуры самонагревания $Т_{нгр}$ и воспламенения $Т_{кр}$ 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 $T_{нач} < 175$ °С и не склонны к самовозгоранию – при $M \leq 0.65$ % и $T_{нач} \geq 175$ °С; при скорости нагрева 5 °С/мин угли склонны к самовозгоранию, если $M \geq 0.25$ % и $T_{нач} < 190$ °С, при $M < 0.25$ % и $T_{нач} > 190$ °С – не склонны к самовозгоранию; при нагреве со скоростью 10 °С/мин угли склонны к самовозгоранию, если $M \geq 0.30$ % и $T_{нач} < 200$ °С и не склонны к самовозгоранию, если M вблизи нуля и $T_{нач} \geq 200$ °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 склонных к самовозгоранию, по совокупности показателей прироста массы M угля при поглощении кислорода и температуры начала реакции сорбции кислорода $T_{нач}$.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах: в научных журналах, рецензируемых ВАК России

1. Докучаева А.И. Особенности газообменных процессов при нагреве в углях, склонных к самовозгоранию // Маркшейдерия и недропользование. – 2023. – № 2 (124). – С. 56-61.

2. Захаров В.Н., Докучаева А.И., Малинникова О.Н. Адекватность применимости критериев оценки склонности к самовозгораемости углей Печорского и Кузнецкого бассейнов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2023. – № 6. – С. 5-15.

3. Ульянова Е.В., Малинникова О.Н., Докучаева А.И., Пашичев Б.Н. Влияние неоднородности структуры угольного вещества на склонность угля к самовозгоранию // Химия твердого топлива. – 2022. – № 6. – С. 18–24.

4. Докучаева А.И., Малинникова О.Н., Палкин А.Б. Усовершенствованный метод оценки химической активности углей при определении их склонности к самовозгоранию // Химия в интересах устойчивого развития. – 2022. – Т. 30. – № 5. – С. 464–468.

5. Харченко А.В., Докучаева А.И. Анализ свойств углей и выделившегося газа при определении их газоносности и склонности к самовозгоранию // Маркшейдерия и недропользование. – 2023. – № 6 (128). – С. 38-77.

В прочих изданиях

6. Докучаева А.И., Пашичев Б.Н., Долгова М.О. Особенности углей, склонных к самовозгоранию // Труды Международного совещания «Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения – 2020)». Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2020. – С. 260–262.

7. Пашичев Б.Н., Докучаева А.И., Ульянова Е.В. Выявление особенностей микроструктуры ископаемых углей с использованием метода «энтропия-сложность» // Труды Международного совещания «Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения – 2020)». Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2020. – С. 97-100.

8. Докучаева А.И., Малинникова О.Н., Палкин А.Б. Термогравиметрический анализ углей для определения их склонности к самовозгоранию // Материалы X Международного Российско-Казахстанского Симпозиума «Углехимия и экология Кузбасса». Кемерово: ФИЦ УУХ СО РАН, 2021. – С. 57.

9. Докучаева А.И. Использование метода термогравиметрического анализа для оценки склонности углей к самовозгоранию // Сб. тез. докл. 76-ой Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2022». – М.: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2022. – С. 454-455.

10. Докучаева А.И., Малинникова О.Н., Палкин А.Б. Усовершенствованный способ расчета химической активности углей при определении их склонности к самовозгоранию // Материалы XI Международного Российско-Казахстанского Симпозиума «Углехимия и экология Кузбасса». – Кемерово: ФИЦ УУХ СО РАН, 2022. – С. 29.

11. Ульянова Е.В, Малинникова О.Н., Пашичев Б.Н., Докучаева А.И. Связь неоднородности микроструктуры угольного вещества с опасными проявлениями в шахтопластах // Материалы 5 конференции Международной научной школы академика РАН К.Н.Трубецкого «Проблемы и перспективы комплексного освоения и сохранения земных недр». М.: ИПКОН РАН. – 2022. – С. 284-287.

12. Докучаева А.И., Малинникова О.Н., Долгова М.О. Подбор вводных термогравиметрических параметров при оценке склонности углей к

самовозгоранию // Материалы 5 конференции Международной научной школы академика РАН К.Н.Трубецкого «Проблемы и перспективы комплексного освоения и сохранения земных недр». М.: ИПКОН РАН. – 2022. – С. 258-260.

13. Докучаева А.И., Малинникова О.Н., Филиппов Ю.А. Изучение механизма самовозгорания угля в зоне низкотемпературного окисления // Материалы Всероссийской конференции (с участием зарубежных ученых), посвящённой 65-летию Института геохимии им. А.П. Виноградова и 105-летию со дня рождения академика Л.В. Таусона. 21–25ноября 2022 г. Иркутск: Института географии им. В.Б.Сочавы СО РАН, 2022. – В 2-х томах. – Т. 1. – С. 165-167.

14. Докучаева А.И., Малинникова О.Н., Долгова М.О. Влияние скорости нагрева на распределение температуры в образце угля при определении склонности к самовозгоранию ТГ-методом // Материалы XII Международного Российско-Казахстанского Симпозиума «Углехимия и экология Кузбасса». – Кемерово: ФИЦ УУХ СО РАН, 2023. – С. 31.

15. Докучаева А.И., Малинникова О.Н., Филиппов Ю.А. Моделирование распределения температуры в тигле с углем при определении склонности угля к самовозгоранию // тез. докл. I Всерос. науч. конф. с междунар. участием. [Электронный ресурс]. Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2023. – С. 492-493.