

## ГОРНАЯ ТЕПЛОФИЗИКА

УДК 622.272.6

### К ПРОБЛЕМЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ОЧАГОВЫХ ЗОН ПОДЗЕМНЫХ ПОЖАРОВ

**В. Н. Опарин<sup>1,3</sup>, Т. А. Киряева<sup>1</sup>, В. Ю. Гаврилов<sup>2</sup>,  
Ю. Ю. Танашев<sup>2</sup>, В. А. Болотов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН, E-mail: coalmetan@mail.ru,  
Красный проспект, 54, 630091, г. Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, E-mail: gavrilov@catalysis.ru,  
просп. Академика Лаврентьева 5, 630090, г. Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет,  
ул. Пирогова, 2, 630090, г. Новосибирск, Россия

Выполнено исследование параметров пористой структуры углей различной стадии метаморфизма Кузбасса и газо-массообменных процессов при их нагревании. Показано, что основная часть летучих веществ находится в растворенном состоянии в объеме углеродных слоев. Для всех образцов природных углей характерно уменьшение массовых долей метана и этана и увеличение массовой доли водорода, угарного газа (СО) и ацетилена с ростом температуры. Именно эти газы могут являться источниками интенсификации процессов горения в угольных пластах. С применением СВЧ-пиролиза каменного угля установлены материальный баланс и состав газообразных продуктов. Полученные результаты позволяют не только провести градацию углей по степени углефикации, но и дать обоснованные рекомендации по применению инертных газов в борьбе с подземными пожарами, оценить уровень температур в очаговых зонах горения угольных пластов по химическому составу выделяющихся газов.

*Выбросо- и пожароопасность угольных пластов, уголь, пористость, температура, выход летучих, стадии метаморфизма, массо-газообменные процессы, химический состав газов*

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к природным углям, кроме возможности их прямого использования в качестве химико-энергетического сырья, обусловлен несколькими аспектами, непосредственно связанными с их способностью генерировать, абсорбировать и адсорбировать метан. Во-первых, это недостаточно глубокая проработанность методов предсказания склонности природных углей к спонтанному выбросу углеметановых пластов при их разработке. Во-вторых, это оценка прин-

---

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-05-00537а), проекта ОНЗ РАН-3.1.

ципиальной возможности добывать метан из угольных пластов в промышленных объемах, попутно разгружая их с целью снижения рисков возникновения выбросоопасности либо применяя “режимно управляемые” методы подземной газификации. С этим связаны также и новые технологии очистки, обогащения и химической утилизации угольного метана. Последние помимо утилитарных целей должны обеспечивать решение экологических проблем.

С открытием нелинейных упругих волн маятникового типа [1–4], а также с учетом результатов изучения деформационно-волновых процессов в окрестностях горных выработок наступил новый этап в решении проблемы обеспечения безопасных и эффективных условий ведения горных работ при освоении твердых полезных ископаемых на глубоких горизонтах, в том числе и угольных месторождений, возникло новое направление фундаментальных исследований — “геомеханическая термодинамика” [4].

В современных условиях все яснее становится осознание необходимости развития основ теории взаимодействия между геомеханическими, тепловыми и физико-химическими процессами в многофазных средах, к которым можно отнести метаноносные угольные пласты различной стадии метаморфизма при их отработке. Без глубокого понимания механизмов взаимодействия термодинамических и физико-химических процессов в углеметановых пластах со структурой по мере роста температуры и горного давления с увеличением глубины освоения угольных месторождений практически невозможно создать надежные мониторинговые системы диагностики напряженно-деформированного состояния горных пород и прогнозирования катастрофических событий в условиях внезапных взрывов, выбросов угля и газа, подземных пожаров, не говоря уже о формулировании эффективных мер по их профилактике.

Для решения этих задач наряду с исследованием геомеханического состояния угольных пластов необходимо знание пористой структуры и физико-химических свойств самих природных углей при их нагревании, исследованных с применением современных более точных методов [5, 6].

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРИРОДНЫХ УГЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ СТАДИИ МЕТАМОРФИЗМА И МАССО-ГАЗООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ ПРИ ИХ НАГРЕВАНИИ**

Ранее выполненное авторами исследование параметров пористой структуры (размер и объем пор) углей с использованием адсорбции азота при температуре 77 К показало, что образцы природных углей имеют преобладающие размеры в области типичных макропор  $d > 100$  нм и не могут достоверно изучаться методами капиллярной конденсации [5].

В табл. 1 приведены характеристики угольных образцов Кузбасса, подвергнутых такому термохимическому испытанию и анализу их пористой структуры, связи последней с газо-массообменными процессами. Подробно исследуются параметры пористой структуры и данные термического анализа разномарочных углей Кузбасса в воздушной среде. Это особенно важно, поскольку в такой среде осуществляется газо-массообмен между атмосферой подземных выработок с обрабатываемыми массивами угля в изменяющихся полях температур и горного давления. В [5] термический анализ образцов осуществляли в инертной среде (He) и области температур 100–800 (1000)°С со скоростью нагрева 10 град/мин. Полученные результаты показали, что потери массы ( $\Delta m$ ) для большинства образцов угля происходят преимущественно в двух температурных интервалах: примерно при 40°С ( $T_1$ ) и около 480–500°С ( $T_2$ ).

В ходе исследований термический анализ (ТА) образцов проводился на приборе NETZSCH STA 449C Jupiter (“NETZSCH”, Германия) в воздушной атмосфере и диапазоне температур 100–1000°С со скоростью нагрева 10 град/мин. Навеска из мелкоразмолотого образца угля составляла 10 мг.

ТАБЛИЦА 1. Характеристики образцов углей Кузнецкого бассейна различной степени метаморфизма, используемые для термохимических исследований в воздушной среде

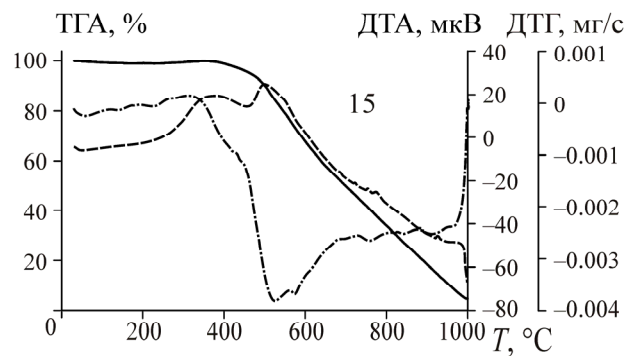
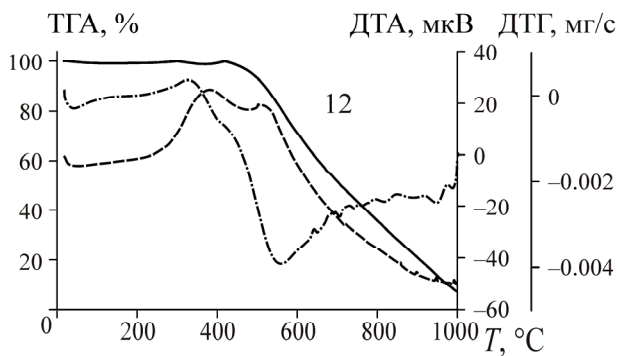
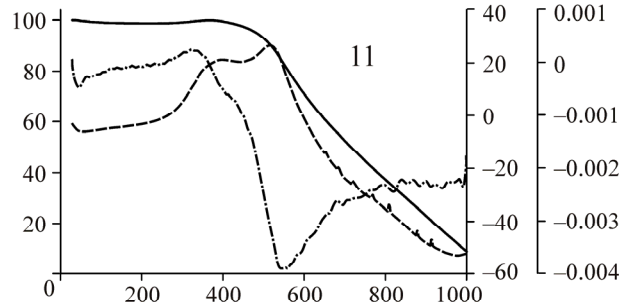
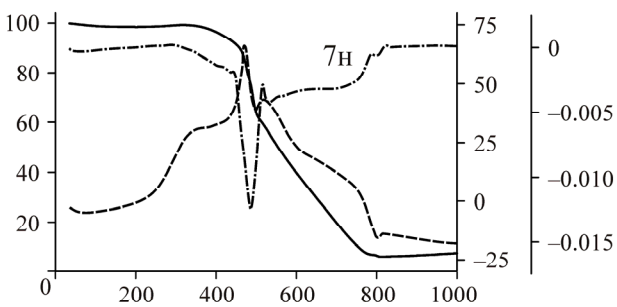
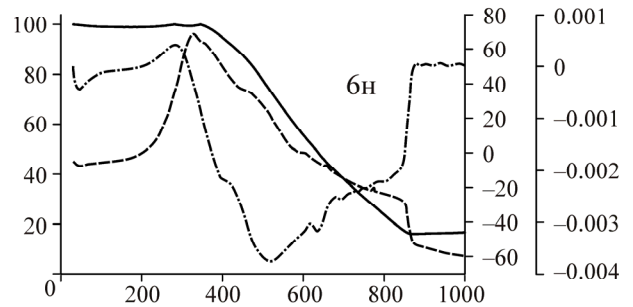
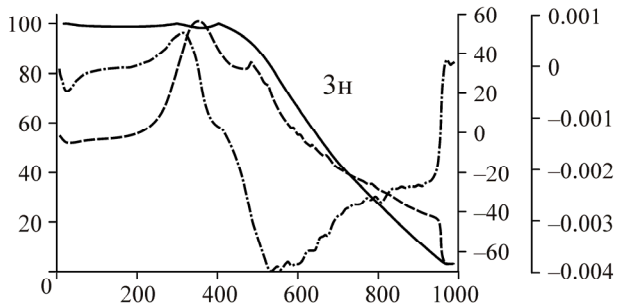
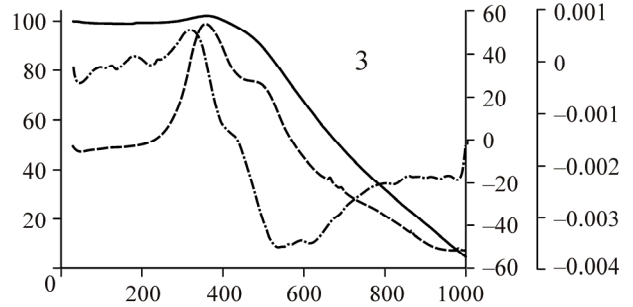
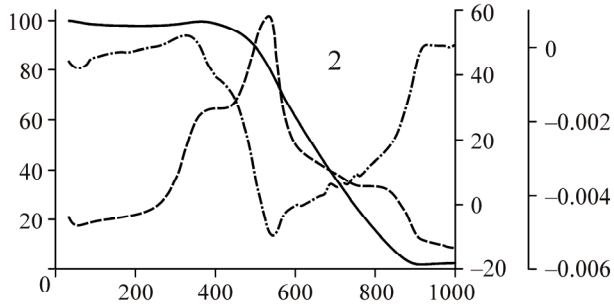
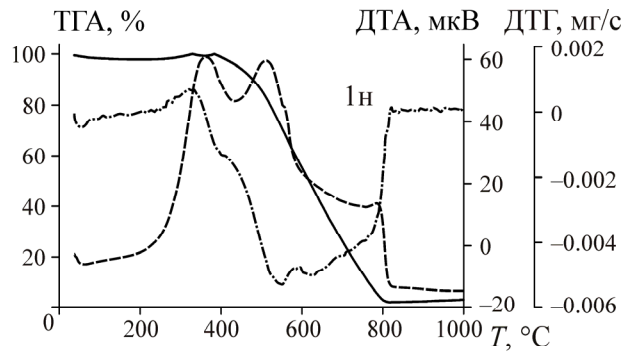
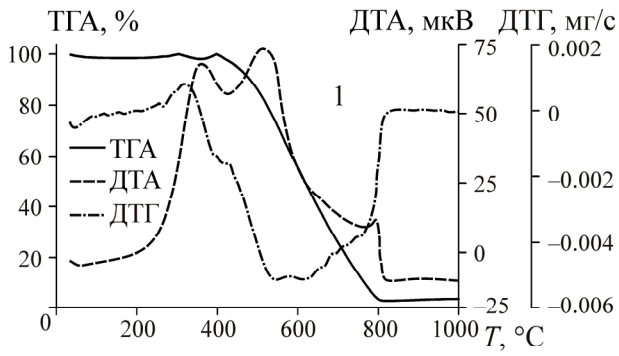
Номер образца	Месторождение	Пласт	Марка угля	$V^{daf}$ , %	$X$ , м <sup>3</sup> /т	$H$ , м
1	Киселевское	Мощный	К	17.4	20	600
2	»	»	ОС	14.8	20	600
3	»	»	ОС	15.6	20	600
11	»	»	ОС	15.8	20	600
12	»	»	ОС	15.7	20	600
30	Ленинское	Болдыревский	Г, Ж	35.1	15	340
31	»	Байкаимский	Д	39.7	15	360
32	Березово-Бирюлинское	XXVII	К	21.8	20	350
34	»	27	К	21.9	12.5	359
37	»	XXVII	К	20.0	20	350
15	»	24	К	22.4	20	440
16	»	24	К	22.4	20	440
33	Чертинское	5	Ж, СС	36.3	30	593
1н	»	5	Г	16.6	13	240
3н	»	5	Г	15.9	13	240
6н	»	5	Ж	30.3	13	240
7н	»	5	Ж	32.6	13	240
35	»	5	Ж	37.0	30	620
36	Ольжерасское	Угольный разрез	К	18.6	—	—
38	Алардинское	6	ОС	18.4	25.7	620
39	Алардинское	6	ОС	18.6	25.7	620

Примечание:  $V^{daf}$  — выход летучих веществ,  $X$  — газоносность угольного пласта,  $H$  — глубина его залегания.

На рис. 1 приведена совокупность полученных экспериментальных зависимостей потери массы угольных образцов (из табл. 1) в воздушной среде по мере роста уровня температурных воздействий.

Перед нагреванием каждого образца к нему прикрепляли две термодатчики: одну в центре образца, вторую — на границе с воздушной средой. Это позволило детально исследовать термодинамические процессы в центре образца и на его поверхности при равномерном нагревании в камере. В отличие от соответствующих измерений в инертной атмосфере гелия ([5], рис. 8) в данном случае обращают на себя внимание два основных “пика” ДТА (дифференциальный термический анализ) для всех образцов угля. Первый пик находится в интервале температур 350–370°С, второй — 480–520°С. Возможно, имеет место выделение тепловой энергии, связанное с горением двух групп веществ — легких и тяжелых углеводородов. Это обусловило необходимость получить качественные и количественные характеристики химических веществ, выделяющихся в отмеченных интервалах температур. В таком случае важна точная идентификация массообменных процессов, протекающих в испытываемых образцах.

Изменения массы угольных образцов по мере роста температуры показаны на рис. 2. Далее будем характеризовать термические свойства образцов углей по значениям температуры, когда достигается 50%-е уменьшение массы, а также по снижению массы при фиксированной температуре. В качестве характерных температурных значений выбраны 600 и 815°С, так как первая из указанных температур соответствует удалению из образцов основных газообразных компонентов, а вторая — образованию несгораемого остатка (величина зольности).



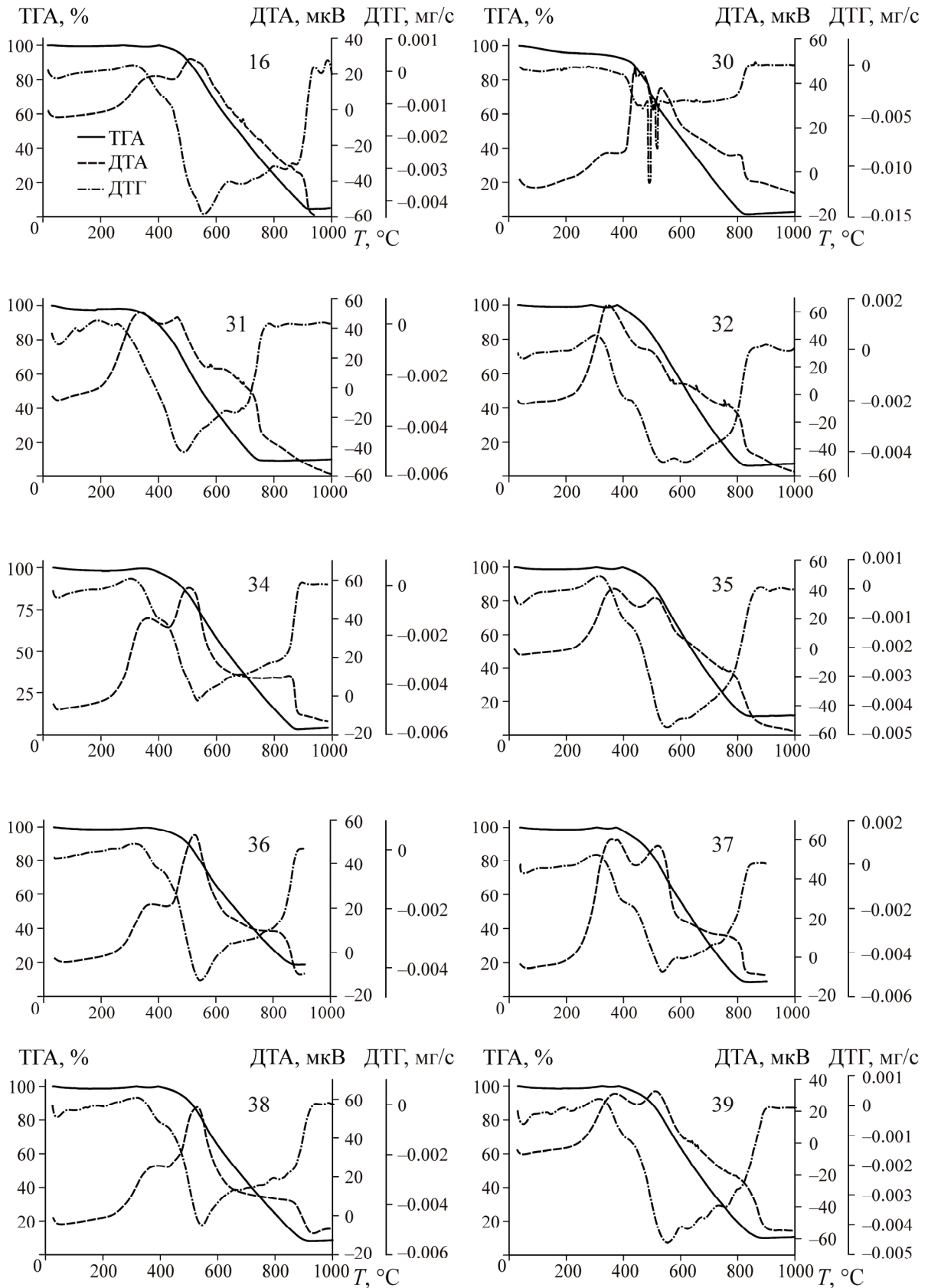


Рис. 1. Данные ТГА (термогравиметрический анализ), ДТГ (дифференциально-термогравиметрическая кривая) и ДТА потери массы для исследованных образцов углей Кузбасса. Цифрами обозначены номера образцов согласно табл. 1

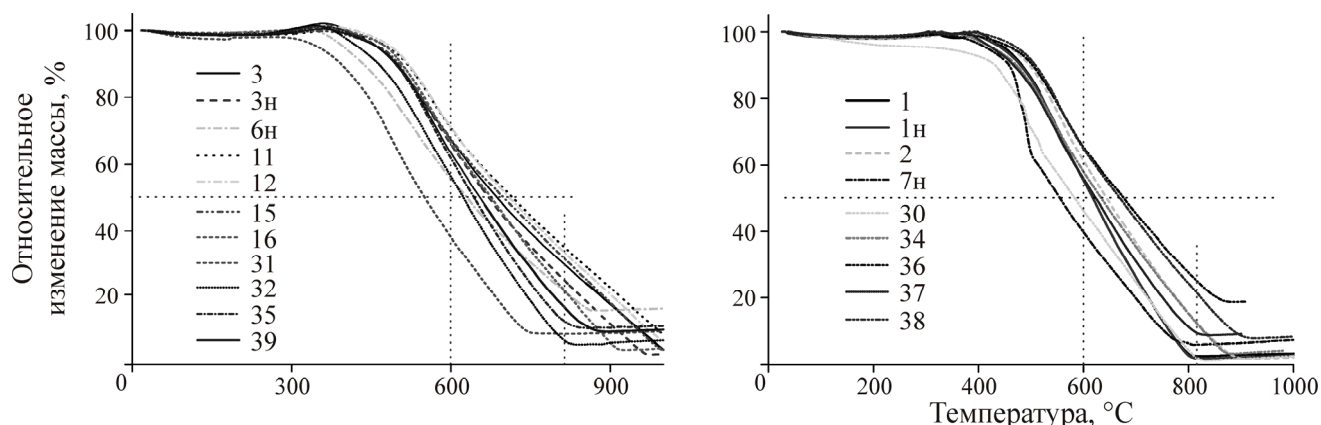


Рис. 2. Изменения исходной массы образцов угля при нагревании в интервале температур до  $1000^{\circ}\text{C}$ . Вертикальным пунктиром отмечены потери массы при температурах  $600^{\circ}\text{C}$  и  $815^{\circ}\text{C}$ , горизонтальным — положение при 50%-й потере массы (нумерация образцов дана согласно табл. 1)

Полная сводка экспериментальных данных по результатам нагревания угольных образцов приведена в табл. 2. Видно, что 50%-я потеря массы исходных образцов происходит в достаточно широком температурном интервале — от  $550^{\circ}\text{C}$  (образец 31) до  $710^{\circ}\text{C}$  (образец 11). Причем наблюдается практически линейная корреляция (рис. 3), за исключением трех образцов, между температурой при 50%-й потере массы и остаточной зольностью углей: **чем выше содержание негорючих компонентов в угле, тем при большей температуре происходит 50%-я потеря массы.**

ТАБЛИЦА 2. Потеря массы исходных угольных образцов при заданных уровнях нагревания

Образец	Потеря массы при $600^{\circ}\text{C}$ , %	Остаток массы после $815^{\circ}\text{C}$ , %	Температура при 50%-й потере массы, $^{\circ}\text{C}$	Образец	Потеря массы при $600^{\circ}\text{C}$ , %	Остаток массы после $815^{\circ}\text{C}$ , %	Температура при 50%-й потере массы, $^{\circ}\text{C}$
1	-45	3	616	16	-32	22	675
2	-39	16	642	30	-54	2	579
3	-32	30	686	31	-62	9	549
1Н	-45	2	616	32	-43	7	623
3Н	-33	25	670	34	-42	12	632
6Н	-44	22	640	35	-38	13	643
7Н	-60	6	551	36	-34	25	675
11	-29	35	714	37	-44	9	622
12	-29	34	707	38	-35	21	667
15	-32	32	698	39	-36	17	654

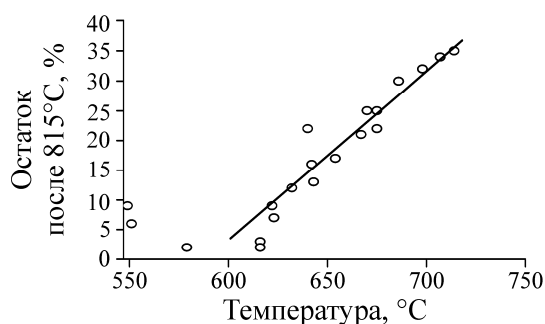


Рис. 3. Корреляционная связь значений температуры при 50%-й потере массы угля с остаточной зольностью

Потеря массы до 600°С может быть связана с содержанием в углях удаляемых газовых компонентов. На рис. 4 приведены определяемые методом хроматографии концентрации газов CH<sub>4</sub> (а) и CO, NO, N<sub>2</sub>O (б), выделяющихся при прокаливании образца 35 в среде гелия. Видно, что главными компонентами являются метан и СО, а основное выделение газов происходит в диапазоне от 300 до 600°С с максимумом в интервале 500 ± 50°С. Таким образом, потеря массы угля до этой температуры может характеризовать содержание летучих газов в образцах различных марок. Нельзя также исключить термическую деструкцию органической части угля и присутствие других летучих компонентов в выделяющихся газах. В области более высоких температур термическое окисление приобретает доминирующий характер.

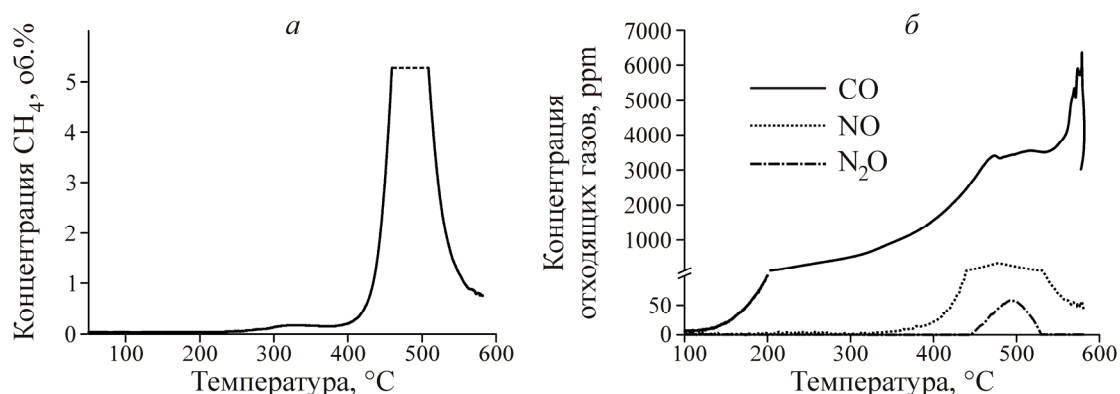


Рис. 4. Изменение концентраций в отходящих газах для образца 35 при нагревании в среде гелия: а — CH<sub>4</sub> (об.%); б — CO, NO, N<sub>2</sub>O (ppm)

Согласно табл. 2, наибольшее содержание газов по приведенной выборке имеет место в образцах углей с выходом летучих веществ 33–39 %, а наименьшее — с выходом летучих веществ 15–16 %.

Результаты сопоставления экспериментальных данных по потере массы углей при прокаливании в инертной и воздушной (окислительной) средах приведены на рис. 5. Видно, что в образцах угля, исследованных в воздушной среде, отсутствует отмеченное в [5] изменение массы в области низких температур (≈ 500°С). По-видимому, это связано с самопроизвольным удалением летучих газов в ходе хранения образцов в дисперсном состоянии. *Однако суть важно, что в окислительной среде происходит значительно большее изменение массы образцов угля, чем в инертной среде в сопоставимых условиях, особенно при температурах более 500–600°С.*

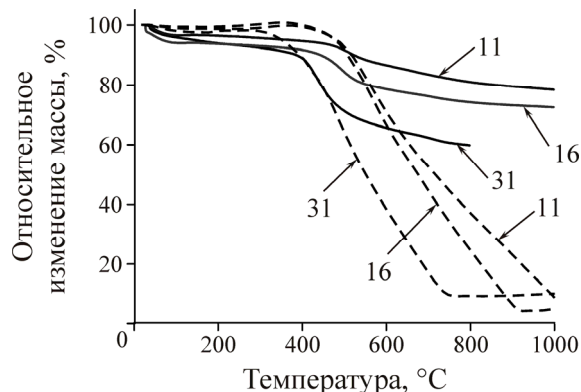


Рис. 5. Сопоставление данных о потере массы образцов углей 11, 16 и 31 в инертной (сплошные линии, по [5]) и в воздушной средах (штриховые линии)

Выбранные для сопоставления образцы 11, 16 и 31 — представители трех выделенных групп углей с разной термической стойкостью. Из рис. 5 видно, что в целом характер изменения массы углей при возрастании температуры в окислительной и инертной средах сохраняется, однако существенно увеличивается интенсивность ее изменения в окислительной среде (!). Обращает на себя особое внимание то, что образцы угля с более высокой термостойкостью (образец 11) сохраняют при 815°С большую долю исходной массы (мера зольности), чем менее термостойкие (образец 31). Полученные результаты позволяют провести градацию углей по степени углефикации (рис. 6).

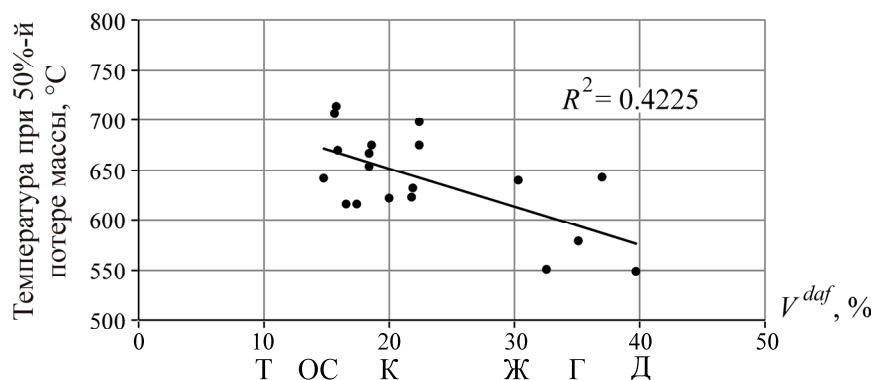


Рис. 6. Градация углей по степени углефикации: Т — тощий; ОС — отощенный спекающийся; К — коксовый; Ж — жирный; Г — газовый; Д — длиннопламенный

Эти результаты свидетельствуют о том, что одним из характерных показателей стадии метаморфизма ископаемых углей является выход летучих веществ — потеря массы при нагревании угля.

**Пористость углей Кузбасса.** Газоносность угольных отложений, газообильность горных выработок и газодинамические явления в угольных шахтах в большой мере зависят от коллекторских свойств углей и пород [7]. Газоносность угольных пластов определяется объемом и распределением пор и трещин, способностью тонких пор сорбировать газ; газообильность выработок и газодинамические явления в угольных шахтах зависят, кроме того, от формы пор и трещин и характера связи между ними [7]. Важность определения общей пористости углей отмечается большинством исследователей в области газовой динамики в угольных пластах [8–10]. Показатель пористости используется во многих расчетах, например при определении пористости угля в подработанном пространстве, в фильтрационных расчетах при определении количества свободного метана и пр. [11]. Изменения, происходящие в молекулярной структуре углей и их надмолекулярной организации в процессе метаморфизма, сопровождаются обычно изменениями их физических и химических свойств.

На образцах природных углей Кузбасса определялись распределения объема пор по их характерным эффективным размерам методом ртутной порометрии. Измерение порограмм вдавливания ртути проводили на приборе AutoPore IV 9500 (Micromeritics Instrument Corporation, США) в области давлений 0.10–60 000.00 psia (0.007–4 300 атм). Взаимосвязь приложенного давления ( $P$ ) и размера заполняемых пор ( $R$ ) описывается известным уравнением Лапласа [8]:

$$P = -2\sigma_{\text{Hg}} \cos(\theta / R) = 623R, \quad (1)$$



где угол смачивания материала ртутью  $\theta = 130^\circ$ , поверхностное натяжение ртути  $\sigma_{\text{Hg}} = 0.495 \text{ Н/м}$ , плотность ртути  $13\,530 \text{ кг/м}^3$ . Эта формула определяет давление  $P$ , которое необходимо приложить к ртути для ее принудительного вдавливания в “цилиндрическую” пору исследуемого материала с радиусом  $R$ .

Прикладываемое давление обратно пропорционально  $R$ , поэтому при фиксированном давлении ртуть должна заполнять все поры с размерами  $R_i \geq R$ , а поры с эффективными размерами  $R_i < R$  при соответствующем давлении недоступны для проникновения ртути. Постепенное увеличение давления сопровождается заполнением пор меньших размеров. Следовательно, измерение объема вдавленной ртути  $V$  в зависимости от внешнего давления  $P$  позволяет определить распределение объема пор по их характерным эффективным размерам [12].

На рис. 7 приведены экспериментальные порограммы для доступного интервала измеряемого размера пор. Исследуемые образцы природных углей представлены порошкообразными фракциями 0.5–1 мм. Видно, что ртутные порограммы в основном различаются в области наиболее крупных пор диаметром около 200 нм, что соответствует промежуткам в свободной засыпке фракции углей в дилатометре.

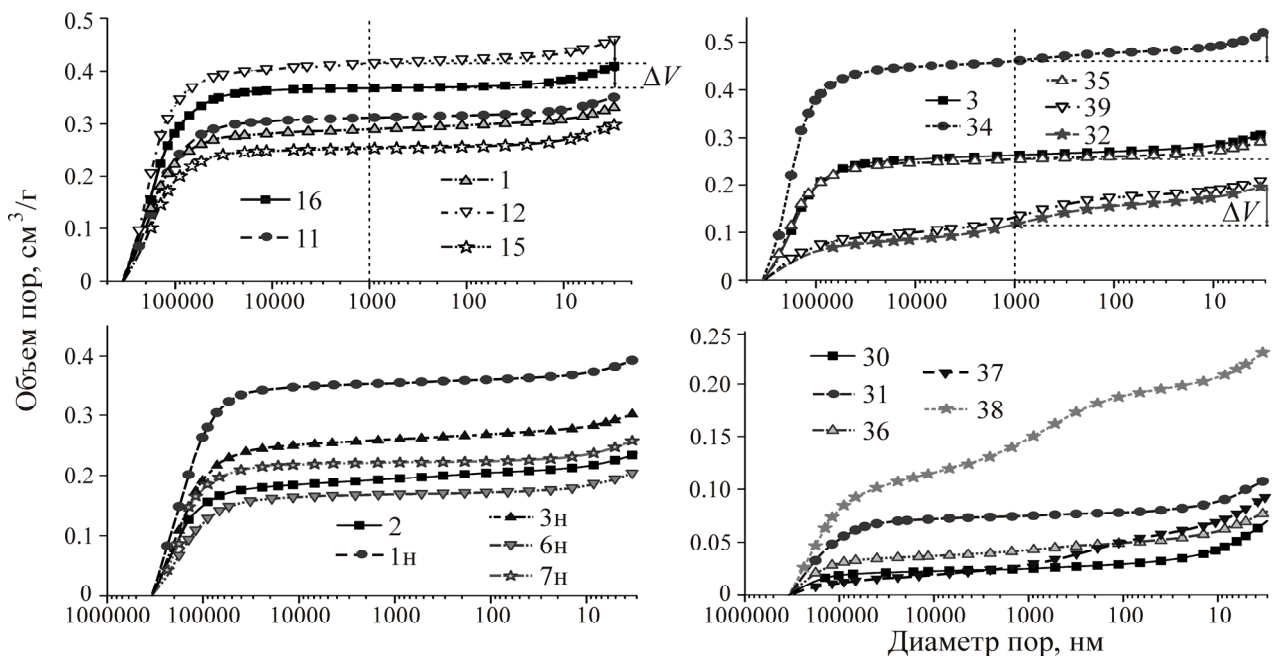


Рис. 7. Ртутные порограммы для различных образцов углей Кузбасса по полной выборке (номера отмечены цифрами согласно табл. 1)

Можно полагать, что к реальным порам внутри частиц угля относятся поры размером меньше 1 мкм (эта область отмечена на рис. 7 вертикальной пунктирной линией). Выбранный диапазон порограмм ( $< 10^{-6} \text{ м}$ ) представлен на рис. 8.

Согласно рис. 8, объем пор в образцах угля в диапазоне их диаметров от 1 мкм до 3 нм ( $\Delta V$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ) находится как разность предельного вдавленного объема ртути ( $V_{\text{max}}$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ) и объема, соответствующего порам размером 1 мкм (табл. 3). Пористость угля  $\varepsilon$  ( $\text{см}^3/\text{см}^3$ ) рассчитывалась по объему пор  $\Delta V$  и истинной плотности угля  $\rho$  ( $\text{г}/\text{см}^3$ ) после хранения по формуле, приведенной в [5]:

$$\varepsilon = \frac{\Delta V \rho}{1 + \Delta V \rho} \quad (2)$$

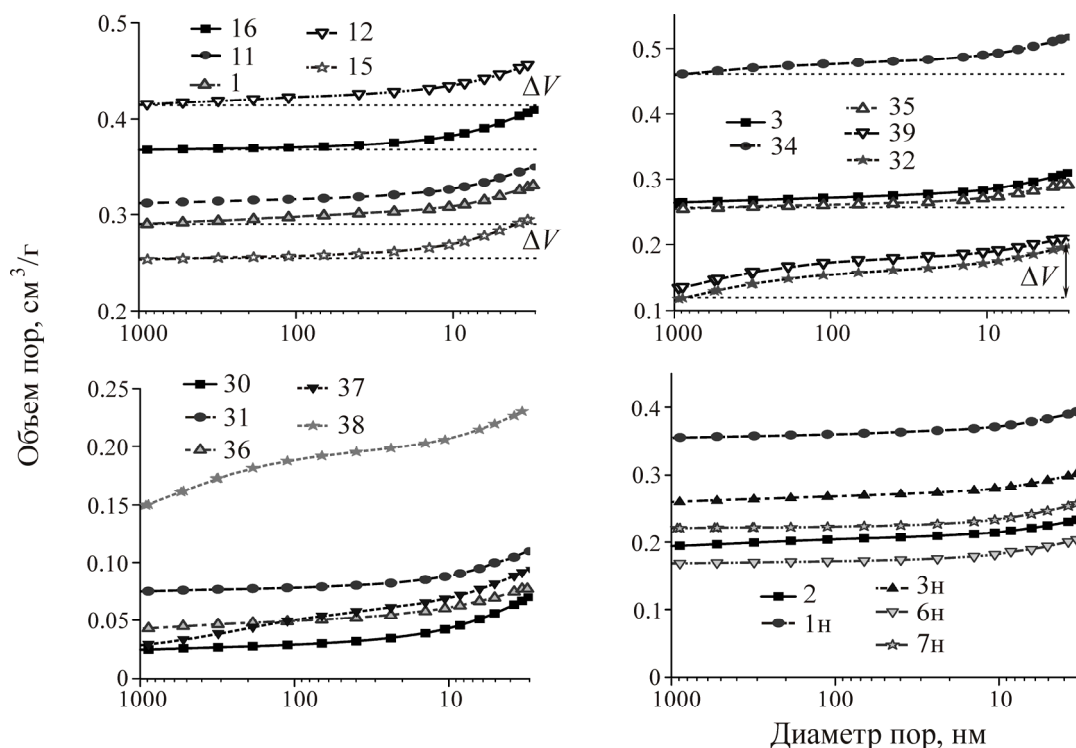


Рис. 8. Объемы пор в диапазоне диаметров от 1 мкм до 3 нм

ТАБЛИЦА 3. Параметры пористой структуры угольных образцов Кузбасса (согласно табл. 1)

Образец	$V_{\max}$ , см <sup>3</sup> /г	$\Delta V$ , см <sup>3</sup> /г	$\varepsilon$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	Образец	$V_{\max}$ , см <sup>3</sup> /г	$\Delta V$ , см <sup>3</sup> /г	$\varepsilon$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>
1	0.332	0.043	0.059	16	0.410	0.042	0.054
2	0.237	0.042	0.056	30	0.070	0.045	0.085
3	0.310	0.045	0.059	31	0.110	0.035	0.089
1Н	0.395	0.040	0.054	32	0.199	0.081	0.139
3Н	0.305	0.044	0.059	34	0.518	0.057	0.102
6Н	0.207	0.039	0.052	35	0.295	0.040	0.074
7Н	0.261	0.040	0.053	36	0.080	0.037	0.071
11	0.351	0.039	0.054	37	0.095	0.065	0.115
12	0.460	0.045	0.069	38	0.233	0.080	0.100
15	0.299	0.045	0.061	39	0.211	0.077	0.139

Из табл. 3 следует, что для большинства угольных образцов значение  $\Delta V$  примерно постоянно ( $\sim 0.04$  см<sup>3</sup>/г), за исключением образцов 32, 34, 37, 38 и 39. Для них оно заметно больше. Из рис. 8 видно, что увеличение  $\Delta V$  для указанных образцов происходит за счет сравнительно крупных пор размером 200–300 нм. Очевидно, что дополнительное присутствие столь крупных пор не сопровождается ростом удельной поверхности, так как их вклад в эту величину пренебрежимо мал. Значения пористости углей  $\varepsilon$  по (2) изменяется от  $\sim 0.06$  до 0.14.

Знание объема пор в углях  $\Delta V$  весьма важно, поскольку позволяет сделать оценку доли летучих компонентов, размещенных в пористом пространстве в виде сорбированной фазы. Для такой оценки примем плотность метана в объеме пор равной плотности жидкой фазы  $0.4$  г/см<sup>3</sup>. Это максимально возможное значение для сорбированной фазы метана. В таком случае даже для образца 32 с наибольшим объемом пор количество сорбированного метана составит  $0.032$  г/г (3.2 %). Это

предельное значение намного меньше выхода летучих веществ (см. табл. 1). **Следовательно, основная часть летучих компонентов (в основном метана) находится в растворенном состоянии в объеме углеродных слоев.**

В работе [13] утверждается, что ископаемые угли (за небольшим исключением) представляют собой монодисперсные сорбенты с узким максимумом на кривой распределения пор, соответствующим размеру пор 0.4–0.5 нм. Когда размеры поглощаемых молекул газа (диаметр молекул метана 0.416 нм) совпадают с размерами природных пустот (микротрещины, макропоры), в которые они проникают, понятия раздела фаз “твердое тело–газ” и адсорбционного слоя теряют “физический смысл”, так как происходит объемное заполнение поля сорбционных сил. Согласно [13], явление внезапного выброса угля и газа на стадии его зарождения — это фазовый переход растворенного в угольном веществе метана на твердую (уголь) и газовую составляющие с образованием макродефектов и спонтанным выделением газообразных продуктов.

Однако, несмотря на достаточно большой опыт разработки угольных пластов, опасных по внезапным выбросам угля и газа, проблема внезапных выбросов до сих пор стоит в ряду наиболее актуальных в социальном, экономическом и научно-техническом аспектах. Не менее актуальна и задача определения условий возникновения взрыва метановоздушных смесей.

#### **О ПРОДУКТАХ ПИРОЛИЗА В ОЧАГОВЫХ ЗОНАХ ПОДЗЕМНЫХ ПОЖАРОВ И ВОЗМОЖНОМ МЕХАНИЗМЕ ВЗРЫВА МЕТАНА**

Взрыву метана, по предположениям Х. А. Исхакова [14] и С. А. Калякина [15], предшествует скрытая активизация газообразных компонентов, приводящая их в возбужденное состояние благодаря сорбции на поверхности углей и минеральных компонентов. Ими приводятся химические реакции, протекающие в угольном веществе при механоактивации. При этом возникает “активное” угольное вещество, способное самопроизвольно разлагаться и воспламеняться [14, 15]. Для определения возможного количественного содержания его жидких, газообразных и твердых фаз, их качественного состава в продуктах пиролиза каменного угля разных стадий метаморфизма в очаговых зонах подземных пожаров применялись методы масс-спектрометрии и газовой хроматографии.

*Эти исследования весьма значимы также с позиций разработки новых методов идентификации “степени зрелости” (а по существу — стадийности во времени) формирования очаговых зон самовозгорания и горения угля различной стадии метаморфизма в массиве по выделяемым из него газам в привязке к конкретным уровням температур в очагах горения.* Подробно рассмотрим соответствующий эксперимент на примере образца угля № 1н (см. табл. 1). Этот образец отобран на Чертинском месторождении Кузбасса (глубина залегания пласта 240 м,  $V^{daf} = 17\%$ ).

СВЧ-пиролиз предварительно высушенных образцов (навеска  $m = 1$  г) проводили в инертной атмосфере аргона в кварцевом реакторе с пористым дном. Жидкие продукты собирали в приемник, снабженный газоотводной трубкой. Газообразные продукты пропускали через серию ловушек, после поглощения  $\text{CO}_2$  и окисленных соединений серы газы анализировали методом газовой хроматографии на содержание  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и углеводородов группы  $\text{C}_1\text{-C}_4$ . В ходе экспериментов уровень подводимой СВЧ-мощности изменялся ступенчато в диапазоне от 50 до 100 Вт с шагом 25 Вт. Температурная кривая режима нагрева образца угля представлена на рис. 9.

Полученный в результате выход (мас. %) продуктов пиролиза угля в инертной атмосфере и состав идентифицированных газов представлены на рис. 10.

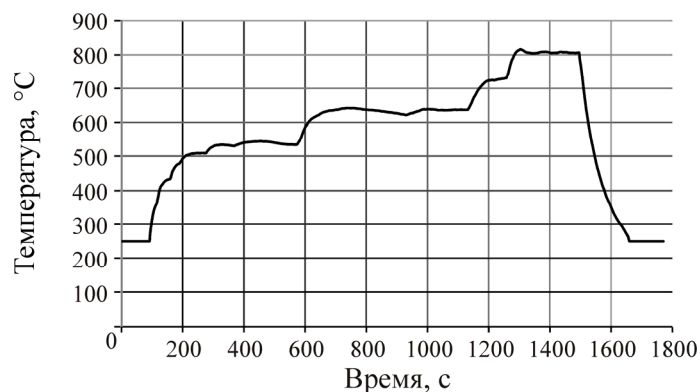


Рис. 9. Температурная кривая СВЧ-пиролиза угольного образца № 1н

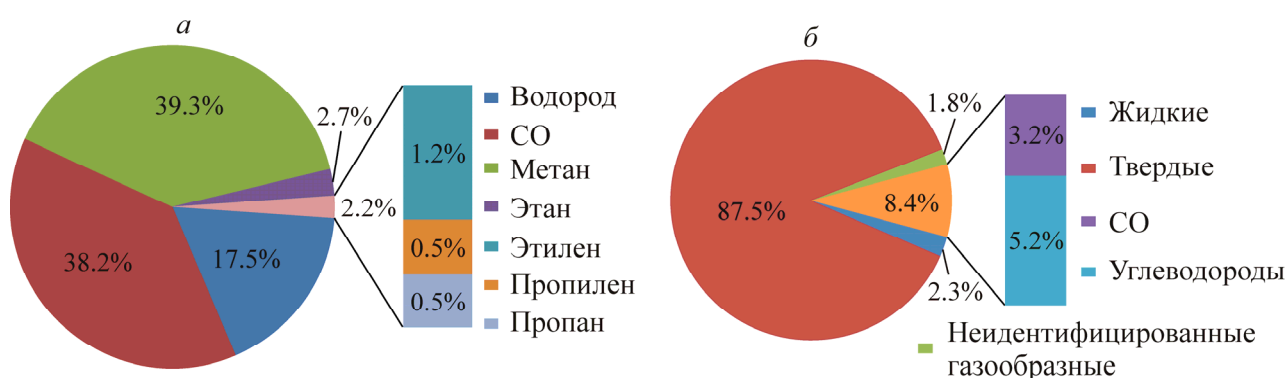


Рис. 10. Материальный баланс (а) и состав газообразных продуктов (б) СВЧ-пиролиза образца угля (1н, табл. 1) марки Г из Чертинского месторождения Кузбасса

Обнаружено, что полученный твердый остаток не подвергается озолению в обычных условиях ( $t = 650^\circ\text{C}$ , 3 ч). В отличие от исходного угля наблюдается процесс, напоминающий коксование, при этом образуется рыхлый спекшийся продукт, состоящий преимущественно из углерода.

*Этот эффект имеет важное значение в развитии феноменологических основ “геокрекинговой” модели происхождения месторождений углеводородного ряда [4].* Состав жидких продуктов представлен в основном нафталином и его производными (рис. 11), а также полиароматическими соединениями. Отмечено малое количество серосодержащих соединений (менее 0.5 %).

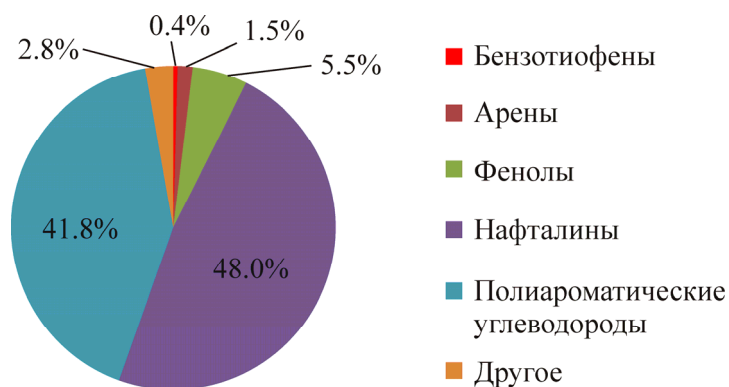


Рис. 11. Состав (мас. %) жидких продуктов СВЧ-пиролиза образца угля (1н) марки Г

## СОСТАВ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ УГОЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ КУЗБАССА

Состав примесных элементов испытуемых угольных образцов (из табл. 1) исследован на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Perform'X. Для возбуждения флуоресцентного излучения использовалась рентгеновская трубка с анодом из родия (Rh). Измельченный в агатовой ступке образец, смешанный с целлюлозой в соотношении 1 : 5 (мас.) для получения необходимого объема заполнения кюветы, спрессовывался в таблетку и помещался в кассету для анализа. Далее кассета устанавливалась в вакуумированную камеру спектрометра, после чего проводились измерения. Для перекрытия диапазона определяемых химических элементов от F до U для каждого образца проводилось 5 измерений (сканов) с использованием комбинаций кристалл/детектор/коллиматор (табл. 4). Процентное содержание элементов оценивалось с помощью программы для нестандартного анализа UniQuant (табл. 5). Отметим, что содержание легких элементов вплоть до F (включая H, C и O) определить не удастся. Для углей можно считать, что недостающая до 100 % часть приходится именно на эти “неопределяемые” элементы.

ТАБЛИЦА 4. Комбинации кристалл/детектор/коллиматор

Скан	Кристалл	Детектор	Коллиматор	Химические элементы
1	LiF220	Сцинтилляционный	Тонкий (0.15°)	Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U
2	LiF200	»	» (0.15°)	V, Cr, Mn, Fe, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb
3	LiF200	Проточно-пропорциональный	» (0.15°)	K, Ca, Sc, Ti, Te, I, Cs, Ba, La, Ce
4	РЕТ	То же	» (0.15°)	Al, Si, P, S, Cl
5	AX06	»	Средний (0.60°)	F, Na, Mg

В результате получались спектры зависимости количества квантов от длины волны излучения в диапазоне от 0.04 до 2.8 нм. После этого проводилась автоматическая идентификация присутствующих в пробе химических элементов по значениям длин волн характеристических линий регистрируемого спектра излучения. Затем при помощи программы UniQuant выполнялось автоматическое сглаживание зарегистрированных спектров, вычитание фона и расчет концентраций химических элементов с учетом их взаимных влияний.

В рамках “геокеркинговой модели” [4] структурные преобразования углей имеют большое значение при интрузивных процессах в температурном интервале от 100 до 500°С и происходящих без доступа атмосферного воздуха. По данным исследований [13] установлено влияние температуры на потерю массы угольного вещества в процессах термодеструкции при ее значениях 100–150°С. Наиболее существенно на этот процесс воздействуют группировки COOH, OH и хиноны, что связано с разрушением кислородных связей [13]. Структурные изменения на этом уровне заключаются в снятиях напряжений в алифатической составляющей и упругой деформации ароматических углеродных колец.

В интервале температур 150–300°С возрастает участие водорода, кетонов и эфирных групп. Структурные изменения затрагивают наиболее прочные участки макромолекул угля — ароматические ядра. Происходит рост межслоевых расстояний. Интервал температур от 150 до

450°С характеризуется деструкцией межмолекулярных, разрывом кислородных и СН-СН связей. При температуре до 400°С потеря летучих веществ составляет не более 40–50 % их начального содержания, регистрируется также активное формирование неустойчивой промежуточной жидкокристаллической мезофазы.

ТАБЛИЦА 5. Результаты анализа испытанных образцов углей Кузбасса (см. табл. 1) на содержание примесных химических элементов, мас. %

Образец	Mg	Al	Si	S	Ca	Ti	Fe	Cl	Na(K)
1	0.09	0.44	0.52	0.41	0.29	0.05	0.60	—	—
2	0.06	0.52	0.52	0.42	0.10	—	0.54	—	—
3	0.06	0.61	0.66	0.48	0.13	—	0.65	—	—
1н	0.12	0.48	0.57	0.38	0.37	0.03	0.65	—	—
3н	0.13	0.40	0.49	0.38	0.42	—	0.67	0.05	—
6н	0.21	2.29	3.67	0.60	0.35	0.15	0.65	0.03	0.09
7н	1.5	1.60	1.86	0.81	3.22	—	1.01	—	0.14
11	0.10	0.43	0.49	0.34	0.31	—	0.42	—	—
12	0.13	0.51	0.61	0.41	0.36	—	0.70	—	—
15	0.07	0.23	0.78	0.96	0.14	—	0.59	—	—
16	0.06	0.20	0.81	0.72	0.13	—	0.61	—	—
30	0.17	0.80	1.22	0.24	0.27	—	0.51	0.13	0.11
31	0.18	1.06	1.26	0.50	0.48	0.04	0.76	0.13	0.16
32	0.15	1.29	2.03	0.74	0.29	0.09	0.91	—	0.37
34	0.10	0.30	0.52	0.48	1.11	—	0.72	—	—
35	0.26	0.95	1.44	0.40	1.18	0.06	1.89	0.05	0.14
36	0.10	1.88	2.66	0.37	0.20	0.10	0.43	—	0.21
37	0.12	0.92	1.45	0.51	0.31	0.05	0.56	—	0.22
38	0.12	1.14	0.42	0.31	0.55	—	0.48	—	—
39	0.11	2.0	1.69	0.33	0.32	0.09	0.41	—	—

При анализе состава газов (рис. 12) в режиме реального времени установлено, что СВЧ-пиролиз протекает по меньшей мере в три стадии.

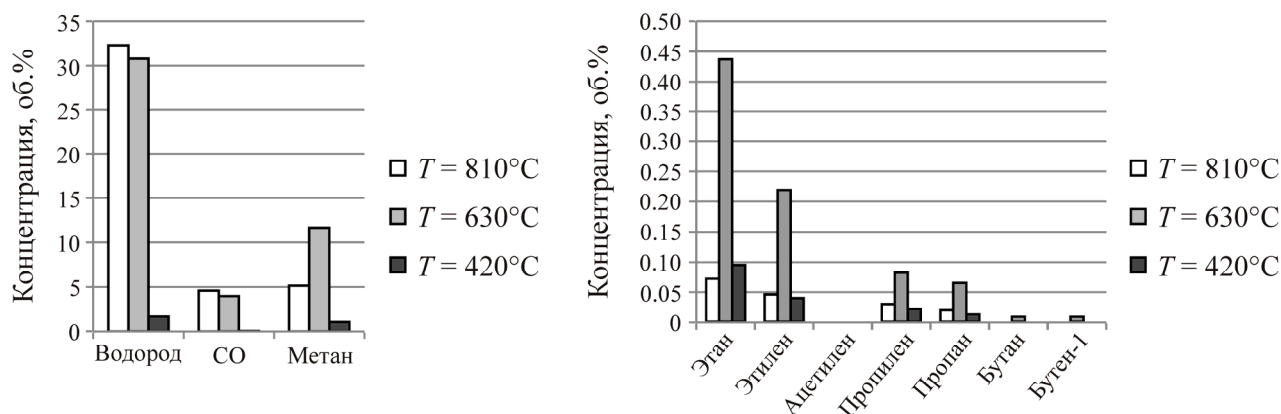


Рис. 12. Состав газообразных (об.%) продуктов СВЧ-пиролиза при различных температурах нагрева образца угля (1н) марки Г

Первая стадия — низкотемпературная (до 450–500°С) — характеризуется низким содержанием водорода, метана и отсутствием СО. Наблюдается преобладание процессов газовой деления из исходного сырья над пиролизом. В течение второй стадии при температу-

рах  $\sim 600-650^\circ\text{C}$  процесс пиролиза существенно интенсифицируется, в составе продуктов появляются СО и углеводороды от  $\text{C}_1$  до  $\text{C}_4$ . Третья стадия при температурах  $\sim 800^\circ\text{C}$  сопровождается образованием синтез-газа ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ).

Данные анализов этого образца угля с выходом летучих веществ около 16 % показывают, что наибольший интерес вызывают выделения газообразных продуктов СВЧ-пиролиза (водорода, угарного газа, метана, в меньшей мере — этана, этилена, пропилена, пропана), особенно при нагревании от 400 до  $600^\circ\text{C}$ . При более низких температурах эти газы практически не выделяются либо их доля в общем составе выделившихся газов составляет менее 1 %. При нагревании выше  $600^\circ\text{C}$  массовая доля горючих газов резко снижается (за исключением водорода) до первоначального состояния. В продуктивных пластах самовозгорание углей также наблюдается при нагревании их до  $500-600^\circ\text{C}$  [16].

### **О ВОЗМОЖНОМ СОСТАВЕ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИРОДНЫХ УГЛЕЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ИХ НАГРЕВАНИЯ В ОЧАГОВЫХ ЗОНАХ ПОДЗЕМНЫХ ПОЖАРОВ**

Для диагностики термохимического состояния очаговых зон при формировании подземных пожаров в углепородных массивах в процессе отработки угольных месторождений и разработки оперативных инструментальных методов их контроля, а также эффективных методов профилактики подобного рода катастрофических событий фундаментальное значение имеют представления о процессах газовой выделения угля различной стадии метаморфизма при их нагревании в широком диапазоне температур.

Количество и состав выделяющихся из угля веществ существенно зависят от уровня температуры, которая в реальных условиях может значительно варьировать согласно марочному составу. В настоящей работе впервые использована методика быстрого количественного определения состава продуктов, выделяющихся при определенной температуре, основанная на применении СВЧ-излучения для нагрева исходных образцов. Известно, что углерод хорошо поглощает электромагнитные микроволны, и этот эффект можно использовать для быстрого (со скоростью около 100 град/мин) нагрева угля до определенной температуры с помощью современной СВЧ-техники. Выделяющиеся при определенной температуре газы могут быть проанализированы методами газовой хроматографии.

Предварительные результаты исследования на одном из угольных образцов (см. рис. 9–12) позволили провести исследования процесса СВЧ-нагрева образцов каменных углей во всем ряду стадий их метаморфизма (см. табл. 1) в интервалах температур от 100 до  $800^\circ\text{C}$ . Всего проведено 48 экспериментов на 19 угольных образцах различного марочного состава (и соответственно стадий метаморфизма). Образцы (навески массой 0.5–1 г) подвергались быстрому СВЧ-нагреву в инертной атмосфере и выдерживались при фиксированной температуре ( $t = 400, 600, 800^\circ\text{C}$ ) от 12 до 26 мин — до прекращения газовой выделения. Общие потери массы определяли взвешиванием реактора с образцом до и после СВЧ-нагрева.

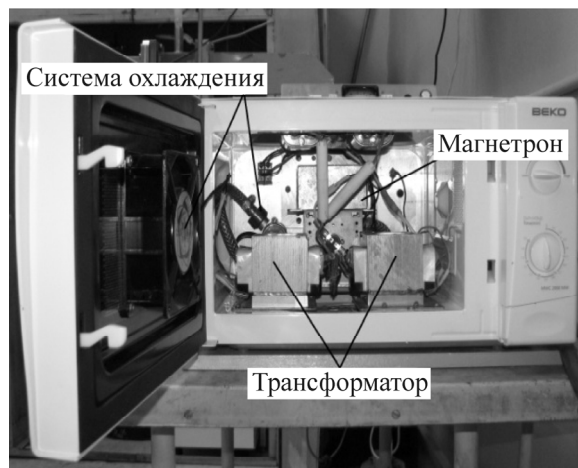
Для проведения экспериментов использован специальный СВЧ-стенд, разработанный и изготовленный в Институте катализа СО РАН совместно с Институтом химической кинетики и горения СО РАН и Институтом физики полупроводников СО РАН на базе стандартного магнетронного генератора OM75P с частотой генерации электромагнитного излучения 2470 МГц (рис. 13). СВЧ-излучение через латунный волновод 1 подавали в прямоугольный резонатор 2 с установленным в нем кварцевым реактором с нагреваемым образцом 3. Уровень подводимой к образцу удельной мощности изменяли в диапазоне 20–200 Вт/г. Резонатор представлял собой закороченный на одном конце отрезок прямоугольного волновода сечением  $90 \times 45$  мм с индук-

тивной входной диафрагмой — на другом. Для ввода образца в полость резонатора на волноводе установлены латунные патрубки цилиндрической формы 4. Для создания условий максимально эффективного поглощения СВЧ-энергии образцом в резонаторе предусмотрена ручная подстройка частоты. В экспериментах температуру поверхности образца контролировали с использованием оптического пирометра фирмы “Optris”.

а



б



в

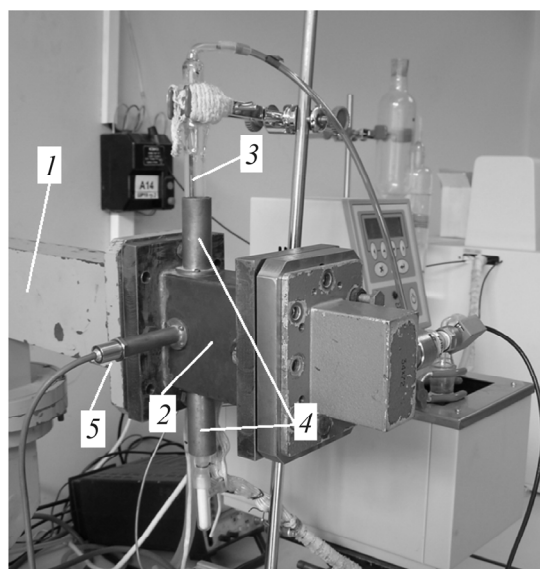


Рис. 13. Фотографии: СВЧ-стенд (а); магнетронный генератор с открытой дверцей (б); резонатор-реактор (в): 1 — волновод; 2 — резонатор; 3 — кварцевый реактор с нагреваемым образцом; 4 — латунные патрубки; 5 — оптический датчик пирометра

Образец (фракции 0.2–1 мм) помещали в проточный кварцевый реактор, который сверху продували аргоном ( $0.3 \text{ см}^3/\text{мин}$ ). Нижнюю часть реактора герметично соединяли с приемником жидких продуктов, снабженным отводом для сбора отходящих газов. Газы пропускали через



стеклянный поглотитель, заполненный раствором гидроокиси натрия для поглощения  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , затем собирали в газовую бюретку. Смесь отходящих газов после завершения пиролиза разбавляли аргоном, который пропускали через всю систему, и доводили до постоянного объема 550 мл. Компоненты газовой смеси определяли хроматографически. Определение  $\text{H}_2$  и  $\text{C}_1\text{-C}_4$  углеводородов в газообразных продуктах пиролиза вели на газовом хроматографе Хромос ГХ-1000 (ООО “Хромос”, Россия), снабженном детектором по теплопроводности (ДТП) для обнаружения водорода и пламенно-ионизационным детектором (ПИД) для выявления углеводородов. Водород и монооксид углерода  $\text{CO}$  (угарный газ) определяли на набивной (активированный уголь) колонке (ИК СО РАН), остальные газы — на капиллярной кварцевой колонке  $15 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм}$  с  $\text{SiO}_2$  в качестве неподвижной фазы (ИК СО РАН). Для калибровки прибора использовали эталонные смеси газов, приготовленные в ОХЦ ИК СО РАН, обработку результатов проводили с помощью программы Хромос 2.16.39 (ООО “Хромос”, Россия).

В процессе нагрева в широком диапазоне температур установлено, что при  $t = 250 - 310^\circ \text{C}$  для всех угольных образцов наблюдается выделение только  $\text{N}_2$ . Далее с повышением температуры ( $320 - 340^\circ \text{C}$ ) происходит бурное газовыделение и появление на хроматограммах пиков, соответствующих  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и углеводородам  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

Анализ экспериментальных данных показал, что основными газообразными продуктами термолитиза ( $t = 100 - 800^\circ \text{C}$ ) каменного угля являются водород, монооксид углерода и метан. Для всех исследуемых угольных образцов с ростом температуры наблюдается увеличение выхода газообразных продуктов (рис. 14). Значительное содержание  $\text{CO}$  в продуктах при температуре  $t = 800^\circ \text{C}$  можно связать с началом процесса коксования каменного угля, что подтверждается увеличением массовой доли  $\text{H}_2$  и ненасыщенных углеводородов в газовой фазе с ростом температуры. Примером служит наличие заметного количества ацетилен в продуктах терморазложения образца № 35 (табл. 1), характеризующегося низкой стадией метаморфизма (марка Ж).

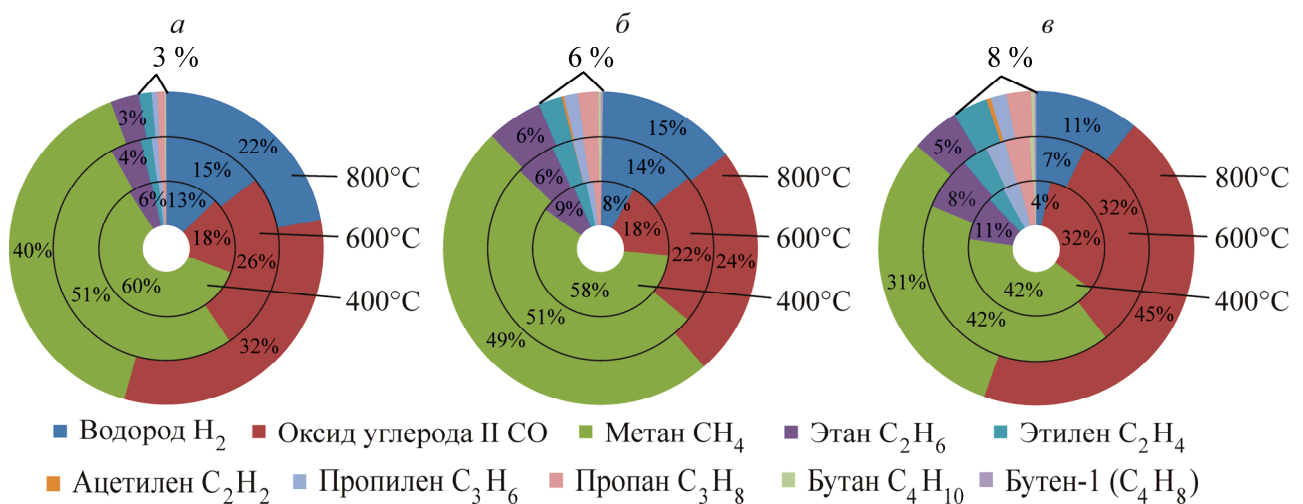


Рис. 14. Состав газов (мас. %) для различных по степени метаморфизма групп угольных образцов (табл. 1) в процессах их нагревания до  $400^\circ \text{C}$  (внутренние кольца),  $600^\circ \text{C}$  (промежуточные кольца),  $800^\circ \text{C}$  (внешние кольца): а — 1 группа,  $V^{daf} = 16 - 19\%$ ; б — 2 группа,  $V^{daf} = 20 - 25\%$ ; в — 3 группа,  $V^{daf} = 35 - 40\%$

Детальное изучение результатов эксперимента (рис. 14) показало, что испытанные угольные образцы условно можно разбить на три группы, различающиеся по выходу летучих веществ (согласно стадиям метаморфизма и их марочному составу) и соответствующие термо-

гравиметрическому анализу (ТГ) для определения оставшейся массы образцов при их нагревании (первоначальная масса взята за 100 %) [5, рис. 7]. В каждой группе приведено усредненное значение состава газов. На кольцевых диаграммах внутренние кольца соответствуют температуре нагревания до 400°С, промежуточные — до 600°С, внешние — до 800°С.

**Для всех групп образцов природных углей с ростом температуры характерно уменьшение массовых долей метана ( $\text{CH}_4$ ) и этана ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) и увеличение массовой доли водорода ( $\text{H}_2$ ), угарного газа ( $\text{CO}$ ).**

В первой группе ( $V^{daf} = 16-19\%$ ) количество выделившегося метана равномерно уменьшается на треть (с 60 до 40 %) при нагревании от 400 до 800°С. Содержание  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  увеличивается почти в 2 раза (с 18 до 33–40 % и с 12 до 19–22 % соответственно). Причем, если увеличение массовой доли  $\text{CO}$  происходит равномерно при росте температуры от 400 до 800°С, то водорода при 400°С содержится 13 %, при 600°С наблюдается небольшое увеличение его содержания до 15 % и резкое повышение до 22 % при 800°С. Содержание других газов в первой группе, за исключением этана (равномерно уменьшается с 6 до 2–3 %), пропана — от 2 до 1.5 % и пропилена около 1 %, представлено в незначительных количествах (около 0.1 %).

Во второй группе угольных образцов ( $V^{daf} = 20-25\%$  — средняя, наиболее выбросоопасная стадия метаморфизма) при их нагревании до 400°С в составе выделившихся газов появляется около 60 % метана. Его количество постепенно уменьшается при нагревании до 600°С. При 800°С содержание метана составляет около 50 %. Аналогично ведет себя и этан ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) в угольных образцах. Он также появляется при нагревании после 400°С, содержание которого к 800°С постепенно уменьшается с 9 до 6 %. Максимум его выделения также приходится на ~600°С. Содержание угарного газа ( $\text{CO}$ ) в образцах средней стадии метаморфизма равномерно повышается с ростом температуры в среднем с 18 до 24 % (при 400 и 800°С соответственно). Содержание водорода увеличивается при росте температур от 400 до 600°С и остается постоянным (либо немного снижается в некоторых угольных образцах) при дальнейшем нагревании до 800°С. Примечательно, что для угольных образцов средней стадии метаморфизма доля других газов — этилена ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), ацетилен ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), пропана ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), пропилена ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ), бутана ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), бутена-1 ( $\text{C}_4\text{H}_8$ ) — при нагревании до 400–600°С существенно возрастает, достигая 4–5 %. **При температурах до 400°С наличия этих газов не наблюдалось (!).**

Третью группу составляют бурые угли с  $V^{daf} = 35-40\%$ . Для них массовая доля выделившегося метана при нагревании от 400 и до 600°С составляет около 42 %, а при дальнейшем нагревании до 800°С относительное содержание метана в составе выделившихся газов понижается примерно до 31 %. При 400°С появляется угарный газ ( $\text{CO}$ ), составляя около 30 % от массы всех выделившихся газов, столько же его при 600°С. Дальнейшее нагревание угольных образцов до температуры ~800°С приводит к увеличению его доли до 45 %. Аналогичная тенденция наблюдается при выделении водорода.

Значительное содержание  $\text{CO}$  в продуктах пиролиза при температуре  $t = 800^\circ\text{C}$  можно объяснить началом процесса коксования каменного угля, о чем свидетельствует увеличение массовой доли  $\text{H}_2$  и ненасыщенных углеводородов в газовой фазе с ростом температуры от 400 до 800°С.

**Одним из практически важных следствий описанных физико-химических процессов следует считать возможный механизм реализации такого опасного явления в горных выработках, как внезапные взрывы метановоздушных смесей.**

Так, в горной выработке развитие взрыва метановоздушной смеси обычно начинается со стадии ее воспламенения [14, 15]. Однако механизм образования и воспламенения взрывоопасной смеси до сих пор остается неопределенным. Анализ результатов исследований [14, 15] по-

казывает, что явлениям самовозгорания углей, а также взрыву метана предшествует “скрытая активизация” газообразных компонентов, приводящая их в возбужденное состояние благодаря сорбции на поверхности углей и минеральных компонентов. Показано, что метан, водород, кислород и вода путем сорбции на поверхности угля и угольной пыли создают ряд активных ионо-радикальных форм, способствующих возникновению быстродействующих цепных реакций, в результате которых может образовываться ацетилен. Как известно [14], ацетилен самовоспламеняется даже без доступа кислорода при температуре 330° С. В наших экспериментах он выделился при нагревании от 600 до 800° С, а его массовая доля составила 0.1 – 0.4 %.

*Температура самовоспламенения* — это минимальная температура, при которой в нагретой газовой смеси начинается самопроизвольный (без внешнего подвода теплоты) процесс горения за счет выделения теплоты горящими частицами газа. Температура самовоспламенения не является фиксированной для данного газа и зависит от ряда параметров: его содержания в газовой смеси, степени однородности смеси, формы и размеров сосуда, в котором смесь нагревается, быстроты и способа ее нагрева, каталитического влияния стенок сосуда, давления, под которым находится смесь. Точный учет перечисленных факторов весьма сложен, поэтому на практике, например при оценке взрывоопасности, пользуются экспериментальными данными (табл. 6).

Минеральные компоненты углей и ингредиенты группы фюзенита можно также рассматривать в качестве катализаторов реакций, предшествующих взрыву метана и угольной пыли [14].

ТАБЛИЦА 6. Наименьшие измеренные температуры самовоспламенения некоторых газов и паров в смеси с воздухом при атмосферном давлении [17]

Газ	Температура самовоспламенения, °С	Газ	Температура самовоспламенения, °С
Водород	530	Ацетилен	335
Оксид углерода	610	Пропан	500
Метан	650	Пропилен	455
Этан	510	Бутан	429
Этилен	455	Бутилен	455

*Современная механизированная добыча угля на горных предприятиях способствует образованию высокодисперсной угольной пыли, по своим свойствам приближающейся к активным углям [18, 19]. Это и обуславливает возможную пирофорность соответствующих геотехнологий. Доказательством могут служить данные работы [5, рис. 12], показывающие, что изменение внутренней удельной поверхности частиц угля (деструкция) и интенсивность саморазрушения пласта имеют близкий физический механизм, связанный с реализацией упругой энергии газового компонента геоматериала.*

## ВЫВОДЫ

Проведенный комплекс экспериментальных исследований позволяет отметить следующие важные результаты.

- В отличие от измерений в инертной атмосфере гелия, при нагревании образцов угля разного марочного состава в воздушной атмосфере существуют два “пика” на графиках дифференциального термического анализа для всех образцов угля. Первый из них наблюдается в интервале температур 350–370° С, а второй — 480–520° С. При этом 50%-я потеря массы испы-

танных образцов угля при их нагревании в воздушной среде происходит в диапазоне температур 550–700°С. Это свидетельствует о том, что потери массы при нагревании угольных образцов до 600°С действительно могут быть связаны с содержанием в углях удаляемых газовых компонентов.

- Методом ртутной порометрии установлено, что удельный объем пор для большинства испытанных угольных образцов Кузбасса составляет  $\sim 0.04 \text{ см}^3/\text{г}$  и именно поры этих размеров вносят основной вклад в величину удельной поверхности. Показано, что основная часть летучих веществ находится в растворенном (абсорбированном) состоянии в объеме углеродных слоев.

- Состав жидких продуктов при пиролизе углей представлен в основном нафталином и его производными, а также полиароматическими соединениями. Серосодержащие соединения в угле составили менее 0.5 %. В процессе СВЧ-нагрева угольного вещества в инертной атмосфере можно наблюдать по крайней мере три стадии выделения газообразных продуктов. Первая стадия — “низкотемпературная” (до 450–500°С) — характеризуется низким содержанием водорода ( $\sim 2\%$ ), метана ( $\sim 1.5\%$ ) и отсутствием СО. Нагрев в этом диапазоне температур сопровождается газовой выделением и, возможно, без заметного протекания химических реакций. На второй стадии нагрева при  $t = 600 - 650^\circ\text{C}$  имеет место инициация и интенсификация процессов пиролиза угля, при которых образуются угарный газ и углеводороды состава от  $\text{C}_1$  до  $\text{C}_4$ . Третья стадия — “высокотемпературная” ( $t > 700^\circ\text{C}$ ) — сопровождается разложением углеводородов с образованием в основном синтез-газа (смесь  $\text{CO} + \text{H}_2$ ).

- Показано, что угольные образцы условно можно разбить на три группы, различающиеся по выходу летучих веществ и коррелирующие с данными термогравиметрического анализа для определения оставшейся массы образцов при их нагревании. Экспериментально установлено, что для них характерно уменьшение массовых долей метана и этана, а также увеличение массовой доли  $\text{H}_2$ , СО, ацетилен с ростом температуры. Именно эти газы могут являться источниками интенсификации процессов горения в угольных пластах.

- Одним из практически важных следствий описанных физико-химических процессов следует считать возможный механизм реализации такого опасного явления в горных выработках, как внезапный взрыв метановоздушных смесей.

Полученные результаты развивают научно-методологическую основу для разработки новых технологий по управлению техногенными процессами выбросо- и пожароопасности при разработке углеметановых месторождений. Данные исследований параметров пористой структуры разномарочных углей Кузбасса в инертной и воздушной средах, а также выделенные массогазообменные процессы позволяют формулировать научно обоснованные рекомендации по возможным направлениям применения инертных газов в борьбе с подземными пожарами. Сжиженный азот и инертные газы в определенном их сочетании способны эффективнее подавлять процессы самовозгорания и горения углей. Поиск соответствующих “рецептурных” решений выходит за рамки настоящей статьи и может составлять основу для самостоятельных технологических решений, имеющих значительный инновационный потенциал в угольной промышленности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адушкин В. В., Опарин В. Н. От явления знакопеременной реакции горных пород на динамические воздействия — к волнам маятникового типа в напряженных геосредах. Ч. I // ФТПРПИ. — 2012. — № 2. — С. 3–27.

2. **Адушкин В. В., Опарин В. Н.** От явления знакопеременной реакции горных пород на динамические воздействия — к волнам маятникового типа в напряженных геосредах. Ч. II // ФТПРПИ. — 2013. — № 2. — С. 3–46.
3. **Адушкин В. В., Опарин В. Н.** От явления знакопеременной реакции горных пород на динамические воздействия — к волнам маятникового типа в напряженных геосредах. Ч. III // ФТПРПИ. — 2014. — № 4. — С. 10–38.
4. **Опарин В. Н.** Волны маятникового типа и “геомеханическая температура” // Нелинейные геомеханико-геодинамические процессы при отработке месторождений полезных ископаемых на больших глубинах: тр. 2-й Рос.-Кит. науч. конф. — Новосибирск: ИГД СО РАН, 2012. — С. 13–19.
5. **Опарин В. Н., Киряева Т. А., Гаврилов В. Ю., Шутилов Р. А., Ковчавцев А. П., Танайно А. С., Ефимов В. П., Астраханцев И. Е., Грнев И. В.** О некоторых особенностях взаимодействия между геомеханическими и физико-химическими процессами в угольных пластах Кузбасса // ФТПРПИ. — 2014. — № 2. — С. 3–30.
6. **Опарин В. Н., Киряева Т. А., Усольцева О. М., Цой П. А., Семенов В. Н.** Об особенностях развития нелинейных деформационно-волновых процессов в угольных образцах различной стадии метаморфизма при нагружении до разрушения в изменяющемся поле температур // ФТПРПИ. — 2015. — № 4. — С. 3–24.
7. **Ходот В. В., Яновская М. Ф., Премыслер Ю. С. и др.** Физикохимия газодинамических явлений в шахтах. — М., 1973. — 141 с.
8. **Дубинин М. М., Онусайтис Б. А.** Параметры пористой структуры рационального ассортимента промышленных активных углей // Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. — Пермь, 1969. — С. 3–25.
9. **Бобин В. А.** Сорбционные процессы в природном угле и его структура. — М.: Изд. ИПКОН АН СССР, 1987. — 135 с.
10. **Эттингер И. Л., Шульман Н. В.** Распределение метана в порах ископаемых углей. — М.: Наука, 1975. — 111 с.
11. **Венгеров И. Р.** Теплофизика шахт и рудников. Математические модели. Т. 1: Анализ парадигмы. — Донецк: Изд-во Норд Пресс, 2008. — 630 с.
12. **Киряева Т. А., Мельгунов М. С.** Предварительные результаты исследования структуры угля современными методами // ГИАБ. Отдельный выпуск 7. Кузбасс-1. — 2009. — С. 155–160.
13. **Мальшев Ю. Н., Трубецкой К. Н., Айруни А. Т.** Фундаментально-прикладные методы решения проблемы угольных пластов. — М.: ИАГН, 2000. — 519 с.
14. **Исхаков Х. А.** Активация компонентов взрыва метана путем их сорбции на поверхности угольной пыли // ТЭК и ресурсы Кузбасса. — 2006. — № 2. — С. 55–57.
15. **Калякин С. А.** Идеология взрывобезопасности угольных шахт, опасных по газу и угольной пыли // Безопасность труда в пром-сти. — 2010. — № 11. — С. 38–41.
16. **Скрицкий В. А., Федорович А. П., Храмов В. И.** Эндогенные пожары в угольных шахтах, природа их возникновения, способы предотвращения и тушения. — Кемерово: Кузбассвуиздат, 2006. — 171 с.
17. <http://fas.su/page-511>.
18. **Опарин В. Н., Киряева Т. А., Гаврилов В. Ю., Шутилов Р. А.** К вопросу о существовании генетической связи между выбросо- и пожароопасностью угольных пластов Кузбасса // Междунар. Рос.-Казахстан. симпозиум “Углекислота и экология Кузбасса”. — Кемерово: ИУХМ СО РАН, 2014. — 58 с.
19. **Опарин В. Н., Киряева Т. А.** Генетические причины выбросо- и пожароопасности угольных пластов Кузбасса // ГИАБ. — 2015. — № 3. — С. 400–413.