

УДК 662.74:552

DOI: 10.15372/KhUR20160308

Влияние свойств ископаемых углей на их склонность к самовозгоранию

П. Н. КУЗНЕЦОВ¹, А. С. МАЛОЛЕТНЕВ², З. Р. ИСМАГИЛОВ^{3,4}

¹Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск 660036 (Россия)

E-mail: kpn@icct.ru

²Московский горный институт Национального исследовательского технологического университета МИСиС, Ленинский проспект, 6, Москва 119991 (Россия)

E-mail: Anatoly-Maloletnev@rambler.ru

³Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН, проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

⁴Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

Аннотация

Обобщены отечественные и зарубежные работы, в которых описаны процессы самовозгорания углей при добыче в шахтах, при хранении на складах, в отвалах угольных шахт и разрезов. Проведен анализ особенностей их протекания в зависимости от стадии метаморфизма, петрографического состава, пористой структуры углей, содержания влаги и минеральных компонентов. Отмечено, что процессы самовозгорания включают окисление преимущественно алифатических структур, содержащих кислородные функциональные группы, разветвленные алифатические цепочки, метиленовые группы, связанные с ароматическими кольцами. Наиболее высокой склонностью к самовозгоранию отличаются бурые и каменные угли низкой степени метаморфизма. Определенное влияние на склонность к самовозгоранию могут оказывать присутствующие в углях минеральные вещества. Тонкопористое строение органической массы определяет преимущественно диффузионно-кинетический режим окислительных реакций. Как правило, влияние диффузионных стадий менее существенно в сравнении с влиянием степени метаморфизма угля и его влажности.

Отмечено, что самовозгорание углей обусловлено совокупным действием большого числа факторов различной природы, включая химические, физические и горно-геологические. Их влияние проявляется в различной степени и изучено недостаточно. Для установления физико-химических основ реакций угля с кислородом, выявления ключевых стадий самонагревания и возгорания, выработки надежных критериев прогнозирования необходимы новые данные на основе глубоких междисциплинарных исследований с применением современных химических и физических методов. С учетом многофакторности явлений самовозгорания, эндогенных пожаров и взрывов целесообразна выработка критериев для углей и пластов конкретных горно-геологических условий по типу бассейновой промышленной классификации углей.

Ключевые слова: самовозгорание углей, окисление, состав, структура

ВВЕДЕНИЕ

Выветривание и самовозгорание углей и углесодержащих пород – физико-химический процесс, протекающий в естественных условиях в угольных пластах, при хранении в

штабелях и в породных отвалах под действием атмосферных факторов – воздуха и влаги. Реакции взаимодействия угля с кислородом сопровождаются выделением тепла. Если тепло не рассеивается в окружающую среду достаточно быстро, температура в реакцион-

ной зоне может повышаться, что, в свою очередь, способствует увеличению скорости окисления и, следовательно, количества генерируемого тепла. В определенных условиях температура может достигать таких значений, что окисление переходит в режим воспламенения и горения [1].

Действие атмосферного кислорода вызывает необратимые изменения в угле и ухудшает его технологические свойства: теплотворную способность, пластичность, спекаемость, выход продуктов при экстракции, пиролизе, термохимических превращениях [1]. Циклические процессы сорбции-десорбции влаги, вызываемые колебаниями температуры и влажности, приводят к растрескиванию угольных частиц и образованию мелочи.

Кроме того, при выветривании и самовозгорании углей в окружающую среду выделяются продукты окислительного распада – оксиды углерода, метан, а также водорастворимые органические соединения, в том числе фенолы и поликарбоновые и гидроксиполикарбоновые кислоты, которые вносят вклад в парниковый эффект атмосферы и загрязняют почву и водоемы.

При шахтной добыче угля, особенно с использованием высокопроизводительной техники, проблема особой важности – эндогенные пожары и взрывы метановоздушной смеси, которые приводят к гибели людей. Зачастую взрывы и пожары инициируются в очаге самовозгорания угля [2].

В результате многолетних наблюдений за условиями самовозгорания и возникновения пожаров и взрывов выделен ряд факторов, приводящих к этим явлениям. Их можно подразделить на природные (геологические) и технологические (физико-химические). К основным природным факторам относятся строение и мощность угольного пласта, глубина залегания, углы падения, геотермические градиенты, тектоническая нарушенность, условия добычи в шахтах и на разрезах, условия хранения и типы скопления угля в хранилищах и в отвалах и т. д. Технологические факторы связаны со свойствами самого угля, т. е. с его химической активностью, достаточной для взаимодействия с кислородом.

В данной статье проведен анализ опубликованных работ отечественных и зарубежных авторов, посвященных исследованию процессов выветривания и самовозгорания и выявлению основных факторов в зависимости от свойств углей.

ОБЩИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЯВЛЕНИЙ ВЫВЕТРИВАНИЯ И САМОВОЗГОРАНИЯ УГЛЕЙ

Органическая масса углей (ОМУ) – природное образование преимущественно ароматического характера, неоднородного состава и нерегулярного пространственного строения. По многим свойствам ОМУ можно отнести к классу аморфно-кристаллических полимероподобных образований. Молекулярный состав ОМУ представлен ароматическими и гидроароматическими структурами (с разной степенью конденсированности и различным числом и типом заместителей), алифатическими структурами нормального и разветвленного строения, включающими метильные, метиленовые и метиновые группы, различными кислородсодержащими функциональными группами (гидроксильными, карбоксильными, эфирными, карбонильными, хиноидными), серо- и азотсодержащими группами, а также другими группами, в частности производными терпенов, сесквитерпенов, соединений других классов [3, 4].

Надмолекулярная пространственная структура организована сравнительно упорядоченными фрагментами, состоящими из упакованных в пачки поликонденсированных ароматических молекул, и неупорядоченными фрагментами, включающими органические соединения различных классов, преимущественно производные алифатического ряда [3, 4]. По мере метаморфизма регулярным образом растет доля упорядоченной полиароматической компоненты и уменьшается доля неупорядоченной алифатической. Соотношение различных структурных элементов в угле и их пространственная организация определяют характер пористого строения. Предполагается, что макропоры, содержащиеся преимущественно в аморфных алифатических фрагментах структуры, играют роль транспортных

артерий, через которые молекулы проникают в субмикро- и микропоры. Последние образованы пространственным структурированием пакетов из поликонденсированных ароматических молекул.

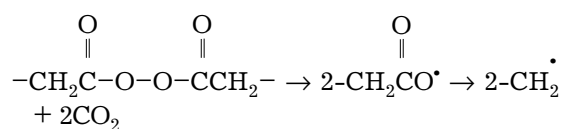
Наряду с этим, в угле присутствуют минеральные вещества, формы нахождения которых во многом определяются типом металла, стадией метаморфизма угля и условиями залегания. Вариации в содержании различных функциональных и структурных групп, минеральных веществ, типов взаимодействий между ними определяют многообразие свойств природных углей, в том числе их склонность к самовозгоранию.

Склонность углей к самовозгоранию оценивают различными методами, которые основаны на определении теплоты сорбции кислорода, скорости окисления и поглощения кислорода, количества выделяемых газов, скорости и количества генерируемого тепла, критической температуры самовозгорания и других показателей [5]. В зависимости от характера основных протекающих реакций выделяют три стадии – самонагревания, самовозгорания и горения [9]. На первой стадии в температурном интервале до 70 °С происходит хемосорбция кислорода, который далее окисляет наиболее активные группы. В результате образуются новые кислородсодержащие группы, включая гидроксильные, карбонильные, карбоксильные, эфирные, пероксидные и гидропероксидные. Стадия самонагревания может длиться продолжительное время (несколько недель, месяцев). По достижении критической температуры начинается стадия самовозгорания. На этом этапе в температурном интервале 70–150 °С энергонасыщенные пероксидные и гидропероксидные соединения распадаются либо вступают в другие реакции с фрагментами ОМУ. Процесс сопровождается выделением тепла с быстрым переходом в режим воспламенения.

Эффективность борьбы с самовозгоранием и пожарами в значительной степени зависит от своевременности обнаружения и полноты информации о процессе самовозгорания угля. Стадии развития процесса самовозгорания можно определить по температуре угля и динамике концентраций оксидов углерода, водорода, этилена, пропилена, ацетиленов,

других низших олефинов и радона в пробах воздуха контролируемого участка и по их превышению над фоновыми значениями [6]. Главные отличительные признаки стадии нагревания и ранней стадии самовозгорания – повышение температуры в угольном слое, увеличение концентрации СО и отношения концентраций СО/СО₂, СО/Н₂, этилена к ацетилену и появление радиоактивного радона в рудничном газе. На стадии самонагревания концентрация этилена возрастает в тысячи раз, в то время как концентрация ацетилена изменяется незначительно. Резкое повышение концентрации радона наблюдается обычно в интервале температур 50–100 °С. На более поздних стадиях соотношения скоростей образования газов изменяются, но их абсолютные концентрации возрастают во много раз. Непрерывный контроль потенциальных очагов самонагревания дает возможность своевременно применить соответствующие меры для предотвращения пожаров и взрывов.

Из-за сложного состава угля механизм и детали химических реакций, ответственных за инициирование и развитие процессов самовозгорания, остаются неясными и мало изученными. Обычно исходят из свободно-радикального цепного механизма, характерного для окисления индивидуальных органических соединений [7]. В ископаемых углях в некотором количестве присутствуют стабильные радикалы, типичный представитель которых – семихиноновый радикал [8]. Стабильные радикалы обычно не рассматриваются в качестве активных частиц, определяющих протекание низкотемпературного цепного процесса в углях. В большей степени протекание окислительного процесса связано, по видимому, с участием реакционноспособных короткоживущих свободных радикалов. Их зарождение при низкой температуре возможно в результате гомолитической деструкции образовавшихся при окислении пероксидных соединений по наиболее слабым связям О–О (энергия связи примерно 30 ккал/моль):



Далее активные радикалы вступают в реакции продолжения и развития цепи с нейтральными

ральными молекулами ОМУ и с кислородом. Реакция с кислородом обычно протекает с большой скоростью.

Чтобы самовозгорание могло начаться, в угле должны присутствовать активные функциональные группы и фрагменты, способные легко окисляться, генерировать радикалы и вызывать быстрое повышение температуры. Известно [9], что скорость окисления органических соединений кислородом в значительной степени определяется легкостью отрыва радикалом атома водорода в молекуле. Наиболее чувствительны к окислению связи С–Н в бензильном, аллильном и третичном положениях. Легко подвергаются окислению альдегиды, в которых облегчен отрыв альдегидного атома водорода. При этом в качестве промежуточных могут образовываться пероксиды и перкислоты, которые, обладая высокой реакционной способностью, окисляют другие активные группы. Пероксидные соединения, легко образующиеся при окислении α -положений в простых эфирах, фурановых и бензофурановых соединениях, взрывчаты. Легко окисляются также фенолы, еще легче – двухатомные фенолы и нафтолы. Менее чувствительны к окислению алифатические спирты и карбоновые кислоты.

Исследования молекулярного состава углей и их низкотемпературного окисления кислородом показали [7], что в процесс самовозгорания в первую очередь вовлекаются алифатические фрагменты. Повышенную склонность к окислению обычно проявляют угли, имеющие в своем составе активные кислородсодержащие функциональные группы, разветвленные алифатические цепочки, метиленовые группы, связанные с ароматическими фрагментами. В ходе окисления в ОМУ накапливаются продукты, богатые кислородом, в газовую фазу выделяются вода, оксиды углерода, водород, метан, другие низкомолекулярные вещества. Авторы [10] изучали динамику состава лигнита и продуктов его низкотемпературного окисления кислородом с использованием различных физико-химических методов, включая ИК-Фурье- и ^{13}C ЯМР-спектроскопию в твердом теле, масс-спектрометрию и набухание в пиридине. Установлено, что при окислении образовывались преимущественно сложные арильные эфиры и

ангидриды, уменьшалось количество метильных и метиленовых групп, возрастал фактор ароматичности. Отмечалось, что метиленовые группы в сравнении с метильными проявляли более высокую реакционную способность. В работе [11] при сравнительном исследовании окисления углей, не склонных и склонных к самовозгоранию, установлено, что в последних присутствовали производные терпенов и сесквитерпенов. Такие соединения отличаются высокой реакционной способностью, в том числе при окислении на воздухе, и могут инициировать очаг самовозгорания.

В целом, в литературе накоплен значительный объем экспериментальных данных по определению типа структурных групп, участвующих в самовозгорании углей, однако из-за полифункциональности достаточно значимых корреляций не выявлено. В практическом плане стремятся найти такие характеристики углей, которые позволили бы определить, какие из углей склонны к самовозгоранию, а какие – нет. Чаще всего сопоставляется склонность углей к самовозгоранию в зависимости от степени метаморфизма, петрографического состава, пористости, размера частиц, содержания влаги, общего и функционального кислорода и минеральных веществ.

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕЙ

Пористую структуру углей обычно определяют по поглощению различных веществ. Техника ртутной порометрии для этой цели слабо пригодна из-за малых размеров пор, низкой механической прочности и эластичности углей. Надо отметить, что, несмотря на значительное число публикаций, посвященных изучению структуры углей [12–14], существует разное понимание характера их пористости. Согласно Ларсену [14], ОМУ содержит изолированные поры, которые мало связаны между собой и практически не имеют выхода на поверхность частиц, т. е. уголь содержит в основном замкнутые поры. Тем не менее они могут быть доступны для некоторых молекул газов и жидкостей благодаря объемной диффузии, обусловленной релаксационными колебаниями фрагментов полимероподобной матрицы. В этом случае скорость

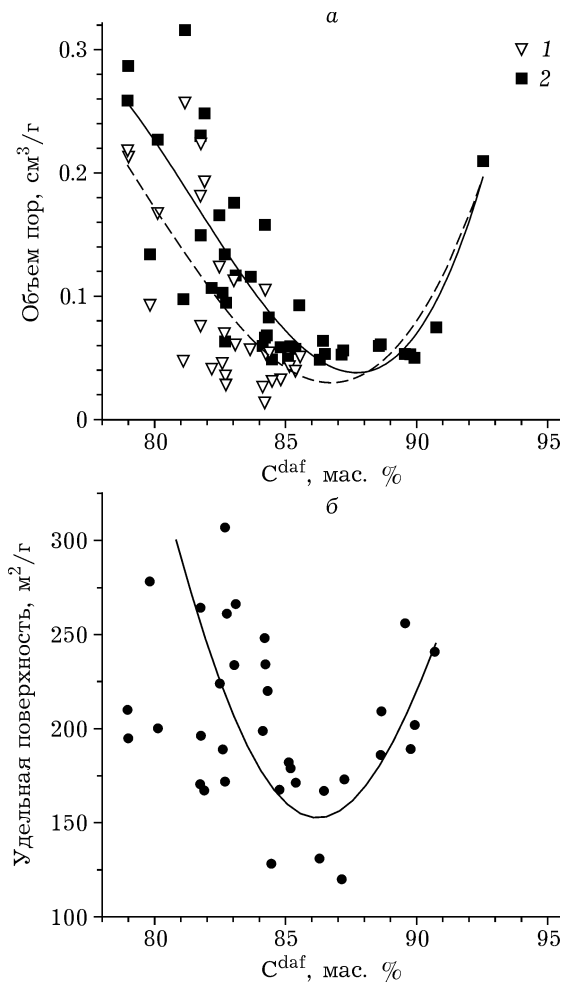


Рис. 1. Изменение объема пор (а), измеренного по адсорбции гелия (1) и метанола (2), и величины удельной поверхности (б) по адсорбции CO_2 в зависимости от степени метаморфизма углей [15].

диффузии определяется как свойствами молекул, так и свойствами матрицы, в частности подвижностью структурных элементов, зависящей от количества сшивок. По данным [14], величина открытой пористости углей может составлять от 2 до 28 %.

Более распространено представление, в соответствии с которым ОМУ содержит в основном открытые поры различных размеров. Они соединены друг с другом малыми входными окнами и узкими каналами, которые могут быть стерически недоступны или трудно доступны для молекул большинства газов (включая кислород) и жидкостей, т. е. уголь представляет собой пористое тело с молекулярно-ситовыми свойствами [12]. В детальном исследовании [15] установлено, что, как пра-

вило, наименьшей пористостью, определяемой по поглощению различных веществ, обладают каменные угли средней стадии метаморфизма с содержанием углерода 85–87 % (рис. 1). Низкометаморфизованные угли имеют сравнительно развитую пористую структуру, содержащую макро-, мезо- и микропоры. Высокометаморфизованные угли отличаются преимущественно микропористым строением. Надо отметить, что измерения объема пор с использованием разных веществ дают разные величины. Из данных рис. 1, а видно, что в углях с содержанием углерода менее 85 % определяется больше пор с применением метанола, чем с гелием, хотя по размеру молекула гелия значительно меньше молекулы метанола: их эффективные диаметры $d_{\text{эф}}$ равны 0.217 и 0.450 нм соответственно.

Удельная поверхность углей также сложным образом зависит от свойств угля и адсорбтива. По данным адсорбции CO_2 , угли средней стадии метаморфизма отличаются минимальной удельной поверхностью (130–160 $\text{m}^2/\text{г}$), для менее метаморфизованных и более метаморфизованных углей она достигает 250–300 $\text{m}^2/\text{г}$ (см. рис. 1, б) [15]. Метод низкотемпературной адсорбции азота дает величины удельной поверхности на один-два порядка меньше, хотя эффективный диаметр молекулы N_2 ($d_{\text{эф}} = 0.368$ нм) существенно меньше, чем CO_2 . Метиленовой голубой, имеющий сравнительно большой размер молекулы, показывает достаточно высокую поверхность только для бурого угля, а для каменных углей она близка к нулю [13].

Отмеченные расхождения в характере пористой структуры углей, определяемой по сорбции разных веществ, во многом обусловлены специфическими особенностями взаимодействия молекул этих веществ с фрагментами ОМУ. Полярный метанол способен взаимодействовать с полярными кислородсодержащими группами низкометаморфизованных углей, что приводит к нарушению межмолекулярной ассоциации и облегчает проникновение молекулы в объем. Молекула CO_2 не имеет дипольного момента, однако, благодаря достаточно большому квадрупольному моменту, способна к специфическому взаимодействию с фрагментами угля. При комнатной температуре ее кинетический диаметр ока-

зывается заметно меньше ($d_k = 0.330$ нм), чем для молекул азота ($d_k = 0.363$ нм) и кислорода ($d_k = 0.346$ нм), а скорость диффузии в угле в 10–100 раз больше [16]. Средний диаметр пор в углях, по данным [17], равен 1–2 нм, значения коэффициентов диффузии разных газов находятся на уровне от 10^{-6} до 10^{-11} см²/с [18].

В ряде работ [10, 19–21] показано, что вследствие микропористого строения сорбционные и окислительные процессы в углях контролируются стадиями диффузии молекул. В работах [21, 22] по результатам кинетических исследований большого числа угольных образцов всего ряда метаморфизма было сделано заключение, что окисление углей кислородом протекает в соответствии с моделью сжимающейся сферы. Скорость окисления контролируется скоростью диффузии кислорода через внешний слой сферы. Вместе с тем отмечено, что диффузионное влияние на окисление менее существенно в сравнении с влиянием степени метаморфизма угля и его влажности. По другим данным [23], скорость низкотемпературного окисления угля кислородом не зависела от размера угольных частиц, т. е. реакция протекала в кинетическом режиме.

Кажущаяся противоречивость данных относительно влияния диффузионных стадий, по-видимому, обусловлена как разными условиями осуществления реакций, так и

ТАБЛИЦА 1

Данные по критической температуре ($T_{кр}$) самовозгорания и температуре воспламенения ($T_{в}$) различных углей

Угли	$T_{кр}$, °С	$T_{в}$, °С
Бурый	70–90	150–200
Каменный ($V^{daf} > 20\%$)	90–120	300–350
Тощий ($V^{daf} < 20\%$)	120–140	600–700

сложным составом угля, характером его пористой структуры и особенностями ее нарушения при измельчении.

Мы определили влияние размера частиц на активность бородинского бурого угля при окислении на воздухе. С этой целью приготовленную фракцию угля с размером частиц менее 1 мм разделяли на четыре пробы, три из которых дополнительно полностью измельчали до размеров частиц <0.5, <0.2 и <0.1 мм. Приготовленные четыре пробы одинакового химического и петрографического состава, но различного гранулометрического состава нагревали на воздухе со скоростью 10 °С/мин с записью кривых ТГ, ДТГ, ДСК и выделения образующихся газов. Из данных рис. 2 (кривые ДТГ и ДСК) следует, что частицы с размером менее 0.1–0.2 мм окислялись с существенно большей скоростью, чем частицы с большим размером (<0.5–1.0). Заметное раз-

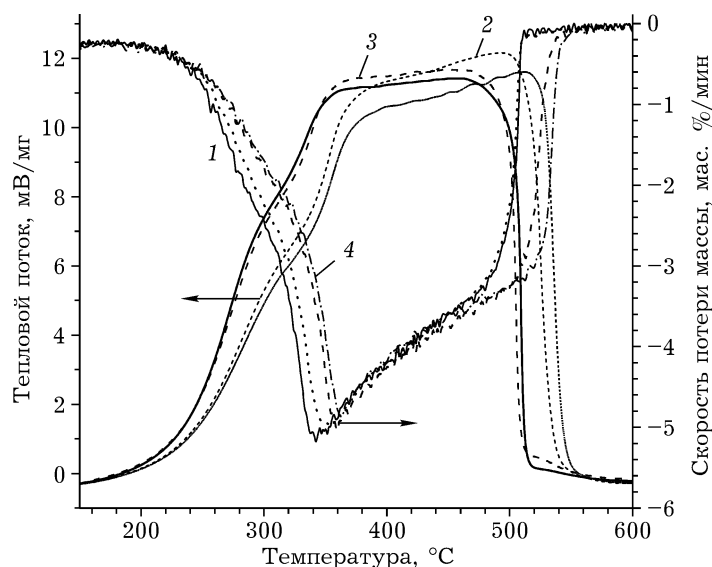


Рис. 2. Влияние размера частиц бородинского бурого угля на его активность при окислении на воздухе, мм: <0.1 (1), <0.5 (2), <0.2 (3), <1.0 (4).

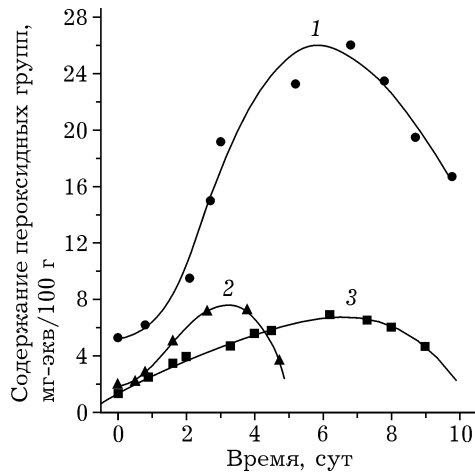


Рис. 3. Кинетика накопления пероксидных групп при окислении длиннопламенного (1), газового (2) и жирного (3) углей при 150 °C [24].

личие в скоростях окисления начинало проявляться при температуре примерно 200 °C.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА УГЛЕЙ НА ИХ СКЛОННОСТЬ К САМОВОЗГОРАНИЮ

Степень метаморфизма — основная характеристика угля, определяющая многие его химические и физические свойства. По данным [24], среди каменных углей наиболее интенсивное окисление кислородом с образованием различных кислородсодержащих соединений, в том числе пероксидов, наблюдалось для низкометаморфизованного длиннопламенного угля (рис. 3). Окисление сопровождалось повышением температуры, вплоть до самовозгорания. Высокую способность углей к окислению связывали с наличием реакционноспособных кислородсодержащих соединений, которые, поглощая кислород, превращались в пероксидные производные.

Угли высокой стадии метаморфизма обычно более устойчивы к окислению. По данным [25], температура начала возгорания углей возрастала по мере увеличения стадии метаморфизма. В табл. 1 приведены критические температурные условия стадий возгорания для углей различной степени метаморфизма.

В [26] изучено изменение молекулярного состава битуминозного каменного угля при его хранении на воздухе. Методом ^{13}C ЯМР в

исходном угле идентифицированы метильные CH_3 , метиленовые CH_2 и метиновые CH -группы, ароматические группы $\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$, ароматические атомы углерода, связанные с алкильными группами $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$, ароматические группы $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$, углерод в конденсированных ароматических кольцах. Установлено, что функциональный состав битуминозного угля практически не изменялся при хранении на воздухе в течение 6 мес., но при повышении температуры до 75 °C через 10 сут спектры ^{13}C ЯМР отражали интенсивное образование продуктов окисления, содержащих группы COOH .

В работах [21–23] изучена кинетика окисления кислородом ряда образцов углей — от бурых до антрацитов. Согласно полученным данным, энергия активации и количество выделяемого тепла (в расчете на 1 моль прореагировавшего кислорода) на начальных этапах окисления при 50–80 °C варьировали в относительно небольших интервалах, независимо от степени метаморфизма углей. При этом скорости окисления и величины предэкспоненциальных множителей различались на несколько порядков. Это свидетельствует о том, что на начальных стадиях в процесс окисления различных углей вовлекаются наиболее активные группы с близким строением. Наиболее высокая активность наблюдалась для лигнита, наименьшая — для антрацита. Статистический многофакторный анализ полученных данных показал, что степень метаморфизма — наиболее значимая характеристика, определяющая склонность углей к окислению [21, 22]. Выявлена корреляционная связь скорости окисления R с выходом летучих веществ V и содержанием влаги W : $\log R = V^{0.43} + 0.89W^{0.14}$. Полагают, что влага в углях определяет общую величину реагирующей поверхности, а выход летучих веществ отражает ее реакционную способность. Определив эти два показателя, можно прогнозировать поведение угля при взаимодействии с кислородом.

Тем не менее отмеченные закономерности не всегда выполняются. По данным [27], в ряду метоморфизма наиболее высокую склонность к самовозгоранию показывал суббитуминозный каменный уголь. Лигнит, как и битуминозные каменные угли, менее активны. Согласно статистическим данным по возго-

ранию каменных углей Кузбасса, отдельные пласты, содержащие более метаморфизованные угли, более склонны к самовозгоранию, нежели менее метаморфизованные [28]. Для углей Донбасса [29] также характерно нерегулярное изменение склонности к самовозгоранию в ряду метаморфизма: повышенная самовозгораемость наблюдается для углей с содержанием углерода 75–76, 84–85 и 88–89 %, наименьшая – для углей с содержанием углерода 80–83 %. Отмеченные особенности поведения углей могут быть обусловлены влиянием других их свойств, а также условий залегания. Для углей Донбасса установлено, что при одинаковой степени метаморфизма угли с более высокими показателями спекаемости, выхода летучих веществ и содержания серы, т. е. относящиеся к восстановленному типу, проявляют повышенную склонность к самовозгоранию. По мнению авторов [29], важным критерием склонности к самовозгоранию является теплота адсорбции кислорода: для углей, склонных к саморазогреванию, она в 1.5–5 раз больше, чем для не склонных к этому.

ВЛИЯНИЕ ПЕТРОГРАФИЧЕСКОГО СОСТАВА УГЛЕЙ НА САМОВОЗГОРАНИЕ

Петрографические микрокомпоненты существенно различаются химическим строением,

физическими свойствами и, как следствие, активностью по отношению к кислороду. По данным [24], витринит значительно более активен при окислении кислородом по сравнению с фюзинитом благодаря более высокому содержанию кислородных функциональных групп (рис. 4). В соответствии с этим повышенную склонность к самовозгоранию проявляли блестящие типы углей (витреновые, клареновые) [30].

С другой стороны, отмечалась повышенная самовозгораемость инертинитовых углей [28, 31]. Согласно статистическим данным для углей Прокопьевско-Киселевского района Кузбасса, участки, обогащенные инертинитом, отличались повышенной склонностью к самовозгоранию [28]. К категории самовозгораемых относятся пласты, где содержание инертинитового угля превышает 50 %. По мнению авторов [31], склонность к самовозгоранию сложным образом зависит от петрографического состава и во многом может определяться степенью взаимного прорастания микрокомпонентов. Сделано предположение, что крупные включения инертинита, благодаря повышенной пористости, обеспечивают доступ кислорода к более реакционноспособной поверхности витринита, что увеличивает химическую активность угля в целом.

ВЛИЯНИЕ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ В УГЛЯХ НА ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ

Влияние влаги на процесс окисления проявляется по-разному в зависимости от ее содержания и свойств угля. Во многих работах показано [22, 32], что присутствие небольшого количества влаги стимулирует процесс окисления. Бурые угли легко окисляются при содержании влаги 5–10 %, суббитуминозные каменные угли интенсивно окисляются при более высоком влагосодержании (7–17 %) [23].

В работе [33] было исследовано влияние влаги на окисление каменных углей разной степени метаморфизма с анализом продуктов методами XPS и термогравиметрии. Установлено, что высушенный каменный уголь проявляет сравнительную устойчивость при окислении сухим кислородом. Образовывалось лишь незначительное количество кислород-

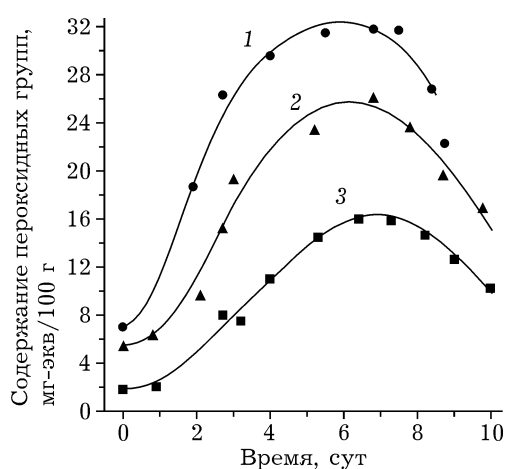


Рис. 4. Кинетика накопления пероксидных групп при окислении ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) длиннопламенного угля (2) и его петрографических разновидностей: витринита (1) и фюзинита (3) [24].

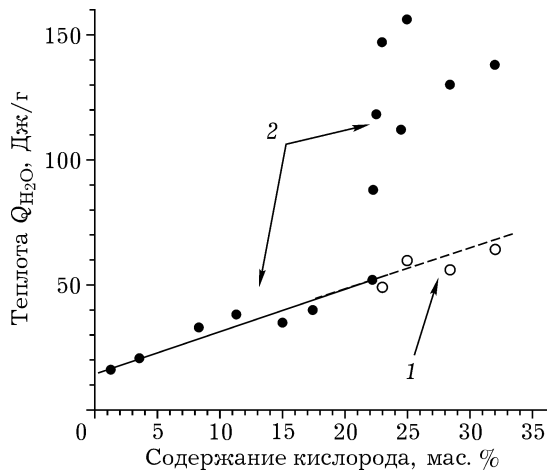


Рис. 5. Зависимость теплоты сорбции воды Q_{H_2O} различными углями от содержания в них кислорода ($130\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 мин) [34]: 1 – исходные, 2 – деминерализованные.

ных соединений, которые, по данным XPS, содержали преимущественно группы $\text{C}=\text{O}$. Увлажнение угля способствовало его активному окислению. При этом, наряду с группами $\text{C}=\text{O}$, образовывались также группы $\text{C}-\text{O}$. Выделены две формы состояния воды в угле – хемосорбированная и физически сорбированная. Авторы полагают, что только хемосорбированная вода способствует активному окислению углей.

Тепловые эффекты взаимодействия углей ряда метаморфизма с водой и кислородом изучены авторами [34]. Согласно полученным данным, поглощение влаги каменными углями сопровождалось экзотермическим эффектом, величина которого почти линейно возрастала с содержанием кислорода (т. е. с уменьшением степени метаморфизма угля), но при переходе к бурым углям наблюдался резкий скачок (рис. 5). Показано, что значительный тепловой эффект для бурых углей связан с присутствием в них растворимых органо-минеральных образований (гуматов и фенолятов металлов). Извлечение этих соединений путем обработки угля раствором кислоты приводило к значительному уменьшению тепловых эффектов, при этом их величины Q_{H_2O} вписывались в общую линейную зависимость во всем ряду метаморфизма (см. рис. 5). Установлено, что количество тепла, которое выделялось при взаимодействии бурых углей с водой, в 10–15

раз превышало количество тепла, выделяемого при взаимодействии с кислородом.

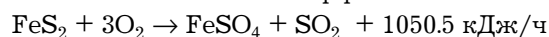
ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕЙ

Формы нахождения минеральных веществ в углях во многом определяются типом металла, стадией метаморфизма угля и условиями его залегания. В высокометаморфизованных углях основная часть минеральных компонентов находится, как правило, в составе дискретных минералов. Обычно они представлены кварцем, полевыми шпатами, глинистыми минералами, различными силикатами (алюминия, железа, натрия и калия), карбонатами CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, FeCO_3 , марказитом, пиритом. В окисленных углях часть металлов может находиться в форме сульфатов (CaSO_4 , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, оксидов (FeO , Fe_3O_4 , CaO и др.). В низкометаморфизованных углях (в особенности, в бурых) только кремний, алюминий и железо предпочтительно находятся в составе минералов. Щелочные, щелочно-земельные и редкие микроэлементы могут входить в состав органической массы в виде солей карбоновых кислот, фенолятов, металлоорганических соединений.

Рассматриваются следующие механизмы (способы) воздействия минеральных компонентов на процессы окисления и самовозгорания углей: в качестве катализаторов или инициаторов реакций ОМУ; участие в формировании структурных и химических свойств ОМУ; участие в экзотермических реакциях; влияние на процессы теплопереноса, другие возможные факторы воздействия на протекание реакций. В ранних работах Г. Л. Стадникова [35] процессы самовозгорания углей связывались с присутствием в них углистых аргиллитов, представляющих тесную смесь органической массы с равномерно распределенными в ней зернами минеральных веществ, включая низшие оксиды железа. Аргиллитные осадочные породы способствовали формированию восстановленных углей, отличающихся повышенной активностью по отношению к кислороду, а присутствие низших оксидов железа может приводить к выделению тепла за счет их экзотермического окисления.

В ряде работ изучалось влияние различных соединений железа на протекание окислительных реакций [36–39]. В [36] показано, что увеличение содержания в угле сидерита FeCO_3 приводило к увеличению скорости окисления. Это явление авторы объясняли разложением FeCO_3 с образованием пирофорного FeO , который на воздухе окислялся до Fe(III) со значительным экзотермическим эффектом. По данным ЯГР-спектров, разложение происходило на стадии до 90°C . Авторы [37] наблюдали образование пирофорного FeO при разложении сидерита и щавелевокислого железа на предвоспламенительной стадии ($120\text{--}180^\circ\text{C}$).

Во многих работах [36, 38, 39] склонность к окислению углей связывали с присутствием пирита, который на воздухе может окисляться с большим экзотермическим эффектом:



Экзотермический эффект окисления пирита возрастал в присутствии влаги. Исследования показали, что влияние пирита на окисление и самовозгорание углей зависит от многих факторов, в том числе от его дисперсности и содержания влаги [22, 36, 38, 39]. В работе [22] показатели окисления углей в большинстве случаев практически не зависели от присутствия в них пирита. По данным [38], высушенные высоколетучие битуминозные угли, содержащие и не содержащие пирит, при окислении кислородом в адиабатическом реакторе показывали практически одинаковую динамику саморазогрева при температурах до 90°C . При достижении критической температуры 90°C для обоих углей наблюдался резкий переход к быстрому саморазогреву. При этом сухой низкосернистый уголь разогревался даже значительно быстрее, чем высокосернистый пиритсодержащий. В присутствии влаги наблюдался быстрый саморазогрев пиритсодержащего угля.

Нами изучено влияние минеральных компонентов в склонных к самовозгоранию бурых углях Бородинского месторождения на процесс их окисления. По полученным данным выявлена корреляционная связь способности к окислительной деструкции с суммарным содержанием кальция, магния и железа в образцах [40]. После декатионирования углей раствором кислоты активность к окислению

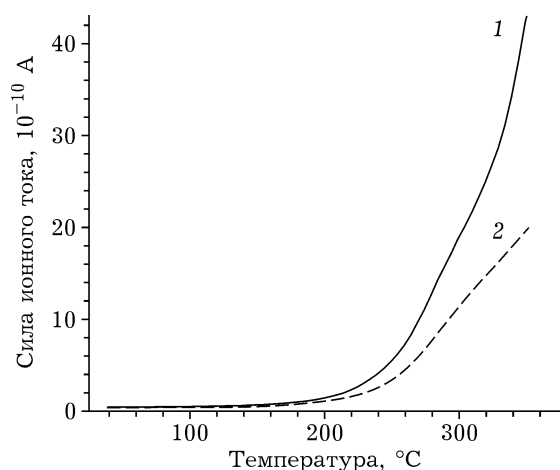


Рис. 6. Динамика выделения CO_2 при термопрограммированном нагревании исходного (1) и декатионированного раствором кислоты (2) бурого угля.

резко снижалась (рис. 6). Заметное различие в скоростях начинало проявляться при 200°C . Низкая реакционная способность декатионированного бурого угля с менее плотной, чем у исходного угля, структурой не может быть связана с торможением диффузионного переноса кислорода. Можно предположить, что растворимые комплексы металлов с органическими фрагментами угля (карбоксилаты металлов) играют роль промоторов (или катализаторов) окислительных реакций по механизму, предложенному в работе [41] для реакции окисления *орто*-гидрохинона кислородом под действием солей кальция. Обнаруженное авторами [41] кальций-индуцированное ускорение свободнорадикальной реакции автоокисления обусловлено образованием комплекса Ca^{2+} с *орто*-семихинонными лигандами, что повышало их реакционную способность при взаимодействии с кислородом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многообразие функциональных и структурных групп в органической массе углей, вариации в содержании минеральных веществ, типов взаимодействий между различными составляющими определяют различную склонность углей к самовозгоранию. Процессы самовозгорания включают окисление преимущественно алифатических структур, содержащих кислородные функциональные

группы, разветвленные алифатические цепочки, метиленовые группы, связанные с ароматическими кольцами. Наиболее высокой склонностью к самовозгоранию отличаются бурые и каменные угли с низкой степенью метаморфизма. Определенное влияние на процессы самовозгорания могут оказывать присутствующие в углях минеральные вещества. Тонкопористое строение органической массы определяет диффузионно-кинетический режим окислительных реакций.

Вместе с тем полифункциональный и неоднородный состав углей, сложный механизм самого процесса окисления обуславливают значительные трудности выявления факторов, ответственных за разогрев и самовозгорание. Указанные обстоятельства объясняют кажущуюся противоречивость опубликованных данных. Как следствие, отсутствует однозначное понимание механизма и деталей химических реакций, ответственных за инициирование и развитие процессов. Остаются неясными и мало изученными начальные экзотермические стадии, инициирующие саморазогрев, а применяемые критерии для определения склонности к самовозгоранию, как правило, малоэффективны. Это определяет актуальность задачи получения новых данных для установления факторов самовозгорания и взрывов, механизма их влияния на процессы взаимодействия угля с кислородом и разработки на этой основе эффективных методов прогноза самовозгорания угольных пластов и скоплений.

Применение современной высокопроизводительной техники при шахтной добыче угля значительно обостряет проблему безопасности ведения работ из-за повышения вероятности внезапных метанопылевых взрывов и самовоспламенения. Зачастую возникший очаг самовозгорания инициирует взрывы метановоздушной смеси, вследствие чего возрастают масштабы аварий и тяжесть последствий. В этой связи прогнозирование явлений самовозгорания, пожаров и взрывов представляет актуальную задачу для обеспечения безопасной добычи. Это особенно важно для Кузнецкого бассейна – главного угледобывающего центра, где производится свыше 60 % энергетических и три четверти коксующихся углей в России.

Следует отметить, что месторождения Кузбасса характеризуются большим разнообразием условий залегания угольных пластов. Выполненные исследования явлений самовозгорания, эндогенных пожаров и взрывов на шахтах Кузбасса обычно направлены на установление связей с горно-геологическими факторами, такими как толщина пластов, глубина залегания, угол падения, геотермический градиент, тектоническая нарушенность, метаноносность, условия хранения и типы скопления угля в хранилищах и в отвалах, и не всегда учитывают особенности состава и свойств самих углей. Вместе с тем имеющиеся данные показывают, что самовозгорание углей обусловлено совокупным действием множества факторов различной природы, включая химические, физические и горно-геологические, причем их влияние проявляется в различной степени и изучено недостаточно. Это определяет необходимость междисциплинарного подхода. Наряду с проведением горно-геологических исследований, необходимы интегрированные исследования по установлению связей свойств углей с их реакционной способностью при низкотемпературном взаимодействии с кислородом. Понимание сущности многофакторных явлений самовозгорания принципиально важно для разработки эффективных способов их предотвращения в реальной горно-технической обстановке.

Следует отметить, что опубликованные в литературе данные по изучению самовозгорания углей получены преимущественно кинетическими методами. Для изучения физико-химических основ протекающих реакций угля с кислородом, выявления ключевых стадий самонагревания и возгорания, выработки надежных критериев прогнозирования этих явлений необходимы новые данные на основе глубоких исследований с применением современных химических и физических методов. При этом следует отметить, что с учетом большого числа действующих факторов (химических, физических и горно-геологических) разработка универсальных критериев – задача трудно реализуемая. По-видимому, целесообразна выработка критериев для углей и пластов конкретных горно-геологических условий залегания подобно бассейновым промышленным классификациям углей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Geology of Coal Fires: Case Studies from Around the World / Ed. by G. B. Stracher. USA: Div. of Natur. Sci. and Mathematics East Georgia College, 2007. 283 p.
- 2 Опарин В. Н., Скрицкий В. А. // Горн. пром-сть. 2010. № 3. С. 50–56.
- 3 Krichko A. A., Gagarin S. G. // Fuel. 1990. Vol. 69, No. 7. P. 885–891.
- 4 Xie K. C. Structure and Reactivity of Coals // Springer-Heidelberg: NY etc., 2015. 413 p.
- 5 Эпштейн С. А., Монгуш М. А., Нестерова В. Г. // Горн. информ.-аналит. бюл. 2008. № 12. С. 211–216.
- 6 Liming Y., Smith A. C. // J. Loss Prev. Process Ind. 2013. Vol. 26, No. 6. P. 1321–1327.
- 7 Davidson R. M. Oxidation of Coal. London: Coal Research, 1990. 403 p.
- 8 Русьянова Н. Д. Углекислота. М.: Наука, 2000. 316 с.
- 9 Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. Кн. 1. М.: Химия, 1981. 519 с.
- 10 Murat Azik, Yuda Yurum and Alec. F. Gaines // Energy & Fuels. 1994. Vol. 8. P. 188–193.
- 11 Shu Xinqian, Xu Jingcai, Xu Jingqiu, Ge Lingmei, Chen Deling // Fresenius J. Anal. Chem. 1996. No. 355. P. 390–392.
- 12 Walker P. L., Mahajan O. P. // Energy and Fuels. 1993. Vol. 7. P. 559–560.
- 13 Linge H. G. // Fuel. 1989. Vol. 68. P. 111–113.
- 14 Larsen J. W., Hall P., Wernett P. C. // Energy and Fuels. 1995. Vol. 9. P. 324–330.
- 15 Walker P. L., Verma S. K., Rivera-Utrilla J., Davis A. // Fuel. 1988. Vol. 67, No. 12. P. 1615–1623.
- 16 Xiaojun C., Bustin R. M., Dipple G. // Fuel. 2004. Vol. 83. P. 293–303.
- 17 Amarasekera G., Scarlett M. J., Mainwaring D. E. // Fuel. 1995. Vol. 74, No. 1. P. 115–118.
- 18 Radovic L. R., Menon V. C., Leon C. A., Leon Y., Kyotai T. // Adsorption. 1997. No. 3. P. 221.
- 19 Ozbas K. E., Kok M. V., Hicyilmaz C. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2003. Vol. 71. P. 849–856.
- 20 Xuyao Q. I. // Mining Sci. and Techn. 2010. Vol. 20. P. 372–377.
- 21 Smith M. A., Glasser D. // Fuel. 2005. Vol. 84, No. 9. P. 1151–1160.
- 22 Smith M. A., Glasser D. // Fuel. 2005. Vol. 84, No. 9. P. 1161–1170.
- 23 Ryuichi Kaji, Yukio Hishinuma and Yoichi Nakamura // Fuel. 1985. Vol. 64. P. 297–302.
- 24 Кучер Р. В., Компанец В. А., Бутузова Л. Ф. Структура ископаемых углей и их способность к окислению. Киев.: Наук. думка, 1980. 167 с.
- 25 Garcia P., Hall P. J., Mondragon F. // Thermochim. Acta. 1999. Vol. 336. P. 41–46.
- 26 Mao J.-D., Schimmelmann A., Mastalers M., Hatcher P. G., Li Y. // Energy and Fuels. 2010. Vol. 24. P. 2536–2544.
- 27 Clemens A. H., Matheson T. W., Rogers D. E. // Fuel. 1991. Vol. 70. P. 215–221.
- 28 Гольнская Ф. А. // Горн. информ.-аналит. бюл. 2010. № 11. С. 192–203.
- 29 Пашенко Л. В., Саранчук В. И., Галушко Л. В., Хазипов В. А. // Proc. of the 8th Int. Conf. Coal Sci. Oviedo, Spain: Elsevier, 1995. P. 681.
- 30 Харитонов Г. В. Влияние отдельных структурных элементов на свойства углей. Фрунзе: Изд-во АН Кирг. ССР, 1960. 255 с.
- 31 Маевская В. М., Рапоцевич А. П. Вопросы безопасности в угольных шахтах. М.: Госгортехиздат, 1963. 210 с.
- 32 Clemens A., Matheson T. // Fuel. 1996. Vol. 75, No. 7. P. 891–895.
- 33 McCutcheon A. L., Wilson M. A. // Energy and Fuels. 2003. Vol. 17. P. 929–933.
- 34 Сухов В. А., Краев Г. Н., Нешин Ю. И., Луковников А. Ф. // Химия тв. топлива. 1985. № 5. С. 7.
- 35 Стадников Г. Л. Самовозгорающиеся угли и породы, их геохимическая характеристика и методы опознавания. М.: Углетехиздат, 1956. 478 с.
- 36 Basil Beamish B., Arisoy Ahmet // Fuel. 2008. Vol. 87. P. 125.
- 37 Войтковский Ю. Б., Александров И. В., Бурков П. А. // Химия тв. топлива. 1988. № 3. С. 34.
- 38 Arisoy A., Basil Beamish B. C. // Fuel. 2015. Vol. 139. P. 107–114.
- 39 Herman R. G., Simons G. W., Cole D. A., Kuzmicz V., Klier K. // Fuel. 1984. Vol. 63, No. 5. P. 673–678.
- 40 Кузнецов П. Н., Федорчук М. А., Тарасова Л. С., Колесникова С. М., Каменский Е. С. Реакционная способность бурых углей в условиях термоокислительной деструкции // Химия тв. топлива. 2012. № 1. С. 12–16.
- 41 Лебедев А. В., Иванова М. В., Тимошин А. А., Рууге Э. К. // Биомедицинская химия. 2008. Т. 54, вып. 6. С. 687–695.