

УДК 544.032.4

DOI: 10.15372/ChUR2022405

EDN: HFIKFO

Усовершенствованный метод оценки химической активности углей при определении их склонности к самовозгоранию

А. И. ДОКУЧАЕВА, О. Н. МАЛИННИКОВА, А. Б. ПАЛКИН

*Институт проблем комплексного освоения недр РАН,
Москва (Россия)*

E-mail: ana-anastasia2015@yandex.ru

Аннотация

Проведено сравнение результатов классического метода определения склонности углей к самовозгоранию по константе скорости сорбции кислорода с усовершенствованным методом термогравиметрического анализа (ТГА). Для изучения сорбционной способности исследуемых образцов углей методом ТГА предлагается производить нагрев образцов с постоянной скоростью 5 °С/мин до 300 °С вместо высоких температур (1000 °С), предполагающих сгорание угля. Расчет химической активности образцов углей по отношению к кислороду следует производить по величине максимального прироста массы на участке температур, соответствующем процессу окисления. В результате эксперимента по термогравиметрическим кривым были выявлены различия в поведении образцов углей, склонных и не склонных к самовозгоранию. В сравнении с классическим методом В. С. Веселовского определения склонности углей к самовозгоранию метод ТГА позволяет получать более полное представление о химической активности углей, что влияет на достоверность отнесения анализируемого образца к категории опасности по самовозгоранию.

Ключевые слова: самовозгорание угля, химическая активность, термогравиметрический анализ

ВВЕДЕНИЕ

Практически все существующие концепции о причинах и механизмах самопроизвольного нагревания угля и его дальнейшего самовозгорания [1–4] отталкиваются от представления о том, что в процессе взаимодействия угля с атмосферным кислородом происходит окисление угольного вещества с одновременным образованием и распадом нестабильных кислородсодержащих групп. Эти процессы сопровождаются выделением тепла и газообразных продуктов из угольного вещества. Различие концепций заключается в описании процесса окисления и вызываемых явлений, а также в обосновании факторов, влияющих на активность этих процессов. На основе этих представлений разработан ряд методов оценки склонности угля к са-

мовозгоранию. Тем не менее, не существует единого метода, с помощью которого удалось бы однозначно и достоверно отнести исследуемый уголь к какой-либо категории опасности по самовозгоранию. Различные методы обеспечивают относительно надежные результаты, но для определенных месторождений и конкретных типов угля.

При оценке склонности углей к самовозгоранию широко применяются тепловые методы исследования. Среди них наиболее популярные методы определения температуры начала быстрого разогрева либо воспламенения исследуемого угля под действием воздуха/кислорода, а также модифицированные методы на их основе [4]. Классический и самый распространенный метод измерения критической температуры – это СРТ (Crossing Point Temperature), который

предполагает нагрев образца в присутствии окислителя при постоянной температуре либо при повышении температуры с фиксированной скоростью нагрева до температуры самовоспламенения угля. Также в мире широко применяются калориметрические методы, основанные на адиабатической калориметрии (например, метод R70 [5]), и термические методы: дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), дифференциальный термический анализ (ДТА), термогравиметрический анализ (ТГА). Для изучения микроструктуры угля применяют методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской дифракции (XRD) и инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR) [6]. Методом газовой хроматографии ведется контроль индикаторных газов для раннего обнаружения самовозгорания угля, а также лабораторные исследования газовых продуктов, выделяющихся из углей при разных температурах.

Методом СРТ определяют категорию опасности углей по самовозгоранию в Индии, Китае, Польше, Южной Африке и Турции. Калориметрические методы применяют в Австралии, США и Великобритании. Метод ДТА наибольшей популярностью пользуется в ЮАР и Индии. В России склонность шахтопластов угля к самовозгоранию оценивают по показателю химической активности угля по отношению к кислороду, а также по продолжительности инкубационного периода самовозгорания угля [7].

Традиционными методами, без которых невозможно делать выводы об опасности исследуемых углей по самовозгоранию, являются элементный, петрографический и технический анализ состава углей. При оценке склонности углей к самовозгоранию обязательно учитывают тип угля, поскольку он влияет на интерпретацию результатов. Например, бурые угли проявляют большую активность при более низких температурах, чем каменные угли, склонные к самовозгоранию [1]. Исходя из различий характеристик самовозгорания углей, их классификация строится на основе определения содержания углерода в угольном веществе и изменения температуры в результате сорбции кислорода углем.

Химическую активность угля вычисляют методом, разработанным в Институте горного дела им. А. А. Скочинского (Люберцы) по константе скорости сорбции кислорода (U , мг/(г·ч)). Утверждается, что это универсальная характеристика материала, показывающая его склонность к окислению и самовозгоранию. Этот метод при-

меняется как в России, так и в странах СНГ для оценки склонности угля к самовозгоранию, а также для изучения влияния разнообразных факторов на кинетику окисления материалов, определения скоростей окислительных процессов при расчете теплового баланса и для прогноза перехода состояния самонагревания угля в самовозгорание [8].

Каждый из перечисленных методов имеет свои достоинства, однако определенные методы могут быть применимы для углей конкретного месторождения, поскольку ни один из методов не является универсальным для всех углей и не позволяет достоверно оценить их категорию склонности к самовозгоранию. Это объясняется тем, что сам механизм окисления является довольно сложным процессом, а большинство методов направлено на поиск температуры воспламенения угля, игнорируя при этом механизм трансформации угольного вещества при низкотемпературном окислении.

Метод ТГА, в отличие от ДТА и калориметрии, дающих представление лишь о тепловых свойствах, позволяет учитывать изменение массы образца угля, в том числе за счет сорбции кислорода. По изменению массы образцов можно также судить об явлениях, происходящих в процессе трансформации угольного вещества с ростом температуры. Увеличение массы угля в диапазоне температур, превышающих температуру испарения влаги, но ниже активного разложения угля, можно интерпретировать как сорбцию кислорода его поверхностью с образованием угольно-кислородных комплексов [9], что может быть применено при оценке склонности угля к самовозгоранию.

Цель работы заключается в изучении возможности применения метода ТГА для расчета показателя химической активности угля по отношению к кислороду при определении склонности рассматриваемого угля к самовозгоранию в сравнении с классическим методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Методом ТГА были исследованы образцы каменных углей Печорского месторождения: не склонные к самовозгоранию (образцы 1, 2 и 3) и склонные к самовозгоранию (образцы 4, 5, 6 и 7). Технический анализ показал содержание влаги в образцах углей, не склонных к самовозгоранию, от 1.2 до 2.0 % (образец 3), летучих ве-

ществ – от 28.6 до 30.1 %. Образец 3 содержит наибольшее количество золы (17.1 %) при среднем содержании 7.2 %. Образцы, склонных к самовозгоранию углей, показали содержание влаги от 2.0 до 2.3 %, летучих веществ – от 30.1 до 32.2 %, золы – от 5.0 до 6.1 %. Таким образом, по техническому анализу склонные и не склонные к самовозгоранию угли в основном имеют близкие значения.

Методики исследования

Испытания по определению химической активности образцов углей проводились согласно “Методике оценки склонности шахтопластов угля к самовозгоранию”, вошедшей в “Правила безопасности в угольных шахтах” от 2013 г. [7]. Методика предполагает окисление образцов угля кислородом в статических изометрических условиях. Константа скорости сорбции кислорода углем определяется по уменьшению концентрации кислорода в сорбционном сосуде.

Классический метод весьма трудоемкий и имеет ряд недостатков. Расчет величины константы скорости сорбции угля производится по среднему значению всех фиксируемых величин U каждые 50, 100, 150, 200 и 250 ч, что искажает искомые величины. Непрерывность эксперимента в течении более 250 ч и затрудненное воспроизведение значений U в первые двое суток и в конце эксперимента влияют на точность и достоверность проводимых измерений, даже исходя из расчета приближенного значения константы скорости сорбции.

Метод ТГА приобретает широкую популярность при изучении механизма самопроизвольного нагревания, при оценке склонности углей к возгоранию. Доказано, что ТГА подходит для изучения низкотемпературного окисления угля, а также вычисления кинетических параметров на стадии окисления [10]. Этот метод уже применяется при оценке склонности углей к самовозгоранию [4], однако его результаты подвергаются проверке на более известных методах, поскольку точность интерпретации термограмм и получение показателей, отвечающих за склонность исследуемых углей к самовозгоранию, зависит от многих вводных параметров: фракции исследуемого угля, начальной массы, скорости нагрева камеры, а также вида газа и скорости подачи газа в камеру анализатора.

Термогравиметрическими параметрами, характеризующими склонность углей к самовозгоранию, являются: максимальный прирост мас-

сы (M), температура самонагревания образца ($T_{\text{нагр}}$) и температура воспламенения ($T_{\text{кр}}$) [10]. Наш эксперимент показал, что $T_{\text{нагр}}$ и $T_{\text{кр}}$ не всегда корректны в качестве критерия склонности угля к самовозгоранию. Максимальный прирост массы M на стадии низкотемпературного окисления определяется по участку термогравиметрической зависимости (ТГ-кривой), показывающему увеличение массы образца после завершения процесса испарения влаги, и рассчитывается по формуле:

$$M = m(T_M) - m(T_{\text{нач}}) \quad (1)$$

где $m(T_M)$ – прирост массы образца (%) при температуре T_M , соответствующей максимальному набору массы, $m(T_{\text{нач}})$ – изменение массы образца (%) при температуре $T_{\text{нач}}$ начала набора массы.

Поскольку учеными обосновано увеличение массы образца в зоне низкотемпературного окисления (200–350 °С) сорбцией кислорода углем [4, 9, 10], на основе проведенных экспериментов нами было предложено сократить температуру нагрева до 300 °С.

Работа по изучению газообменных процессов между углем и атмосферным кислородом на стадии низкотемпературного окисления угля проводилась с помощью стандартного термогравиметрического анализатора TGA-701 (LECO, США). В экспериментах нагрев образцов углей осуществлялся до 300 °С с постоянной скоростью 5 °С/мин на всем заданном участке температур. Масса каждого образца составляла 1 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Различия в поведении склонных и не склонных к самовозгоранию углей заметны на термогравиметрических зависимостях изменения массы образца от температуры (рис. 1). Образцы склонных к самовозгоранию углей при среднем значении температур 162.5 °С начинают набирать массу, что наглядно заметно по наклону ТГ-кривых, в то же время образцы не склонных к самовозгоранию углей (1, 2 и 3) продолжают терять массу до 193 °С. Масса начинает возрастать в среднем при температуре 200 °С с незначительным наклоном ТГ-кривой.

В табл. 1 представлены параметры, необходимые для расчета величины максимального прироста массы M по формуле (1). В табл. 2 содержатся результаты классического метода и усовершенствованного метода ТГА для определения их склонности к самовозгоранию по химической активности.

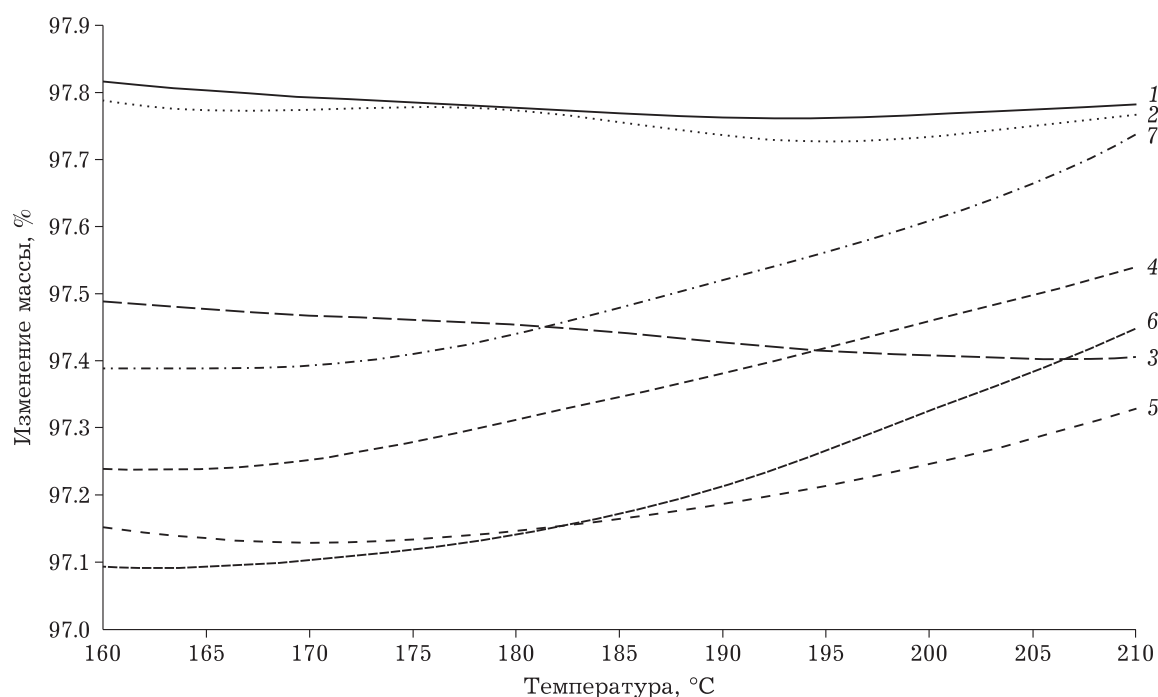


Рис. 1. Термогравиметрические зависимости изменения массы образцов угля с ростом температуры. Обозначения см. табл. 1.

Согласно методике [7], угли считают малоопасными по самовозгоранию, если величина константы скорости сорбции $U < 0.025 \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{ч})$, опасными – в интервале значений $0.025–0.050 \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{ч})$, весьма опасными – при $U > 0.050 \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{ч})$. По величине константы скорости сорбции (см. табл. 2) образцы угля 1 и 2 следует отнести к малоопасным по самовозгоранию, образцы 4, 5 и 7 – к склонным к самовозгоранию. Однако образцы 3 и 6 показали величину химической активности $0.024 \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{ч})$, что не позволяет достоверно разделить образцы по категориям опасности по самовозгоранию. По результатам ТГА (см. табл. 2) образцы 1, 2 и 3 демонстрируют небольшой прирост массы, рав-

ный 0.2 %, а образцам углей 4, 5, 6 и 7, склонным к самовозгоранию, соответствуют более высокие значения. Таким образом, углям, склонным к самовозгоранию, свойственна большая величина максимального прироста массы при низкотемпературном окислении, в то время как угли, не склонные к самовозгоранию, демонстрируют незначительный прирост массы. Глубина минимума величины M , отражающего максимальное количество сорбированного кислорода (без сгорания), отвечает за “емкость” образцов по отношению к сорбированному кислороду, что характеризует возможный термический эффект при саморазогреве угольного вещества.

ТАБЛИЦА 1

Термогравиметрические параметры образцов в низкотемпературной области окисления

Образец	$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$m(T_{\text{нач}}), \%$	$T_M, ^\circ\text{C}$	$m(T_M), \%$
1	192.9	97.8	256.1	98.0
2	194.8	97.7	241.3	97.9
3	212.8	97.4	260.7	97.6
4	167.3	97.2	246.0	98.0
5	169.4	97.1	232.3	97.5
6	155.6	97.1	234.5	97.6
7	157.6	97.4	269.5	98.4

ТАБЛИЦА 2

Результаты расчета химической активности исследуемых образцов углей

Образец	Химическая активность угля, $U, \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{ч})$	Максимальный прирост массы образца угля на ТГ-кривой, $M, \%$
1	0.019	0.2
2	0.020	0.2
3	0.024	0.2
4	0.042	0.8
5	0.037	0.4
6	0.024	0.5
7	0.031	1.0

Также было обнаружено, что в интервале температур 170–210 °С угли, склонные к самовозгоранию, демонстрируют более крутой наклон ТГ-кривых, тогда как наклон ТГ-кривых образцов углей, не склонных к самовозгоранию, незначительный, графики практически параллельны оси температур (см. рис. 1), что может характеризовать их низкую химическую активность по отношению к кислороду. Поэтому помимо величины максимального прироста массы для достоверного определения склонности исследуемых углей к самовозгоранию для оценки химической активности углей методом ТГА также стоит учитывать наклон ТГ-кривой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Максимальный прирост массы M для не склонных к самовозгоранию образцов не превышает 0.2 %. Для образцов углей, склонных к самовозгоранию, несмотря на разброс величины M , характерны более высокие значения прироста массы (до 1 %).

Наклон ТГ-кривой в диапазоне температур 170–210 °С позволяет судить об активности углей по поглощению (сорбции) кислорода. Для склонных к самовозгоранию образцов наклон ТГ-кривой в этом диапазоне более выражен, а для не склонных к самовозгоранию – незначительный.

Проведенные исследования показали, что именно химическая активность образцов по отношению к кислороду и “емкость” образцов по отношению к возможному количеству поглощенного кислорода из воздуха, на что указывает величина набора массы образца и наклон ТГ-кривой, определяют скорость и величину термического эффекта окисления образцов при их саморазогреве и позволяют отличить склонные к самовозгоранию угли от несклонных.

В отличие от стандартной методики [7], в которой затруднительно получать корректные значения химической активности на последних этапах тестирования образцов, усовершенствованный метод ТГА может давать более точную оценку химической активности образцов по отношению к кислороду и позволяет существенно сократить время анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Линденау Н. И., Маевская В. М., Вахрушева Е. С., Дмитриук Н. Ф., Косарь Л. Ф., Воронина К. Е. Каталог углей СССР, склонных к самовозгоранию. М.: Недра, 1981. 416 с.
- 2 Веселовский В. С., Орлеанская Г. Л., Терпигосова Е. А., Виноградова Л. П., Алексеева Н. Д. Научные основы борьбы с самовозгоранием углей. М.: Наука, 1964. 52 с.
- 3 Onifade M., Genc B. A review of spontaneous combustion studies – South African context // *Int. J. Min. Reclam. Environ.* 2019. Vol. 33, No. 8. P. 527–547.
- 4 Mohalik N. K., Lester E., Lowndes I. S. Review of experimental methods to determine spontaneous combustion susceptibility of coal – Indian context // *Int. J. Min. Reclam. Environ.* 2017. Vol. 31, No. 5. P. 301–332.
- 5 Wang X. Laboratory experiment for evaluating characteristics of spontaneous combustion / *Spontaneous Combustion of Coal: Characteristics, Evaluation and Risk Assessment*. Springer, 2019. P. 73–128.
- 6 Zhang Y., Chen L., Zhao J., Deng J., Yang H. Evaluation of the spontaneous combustion characteristics of coal of different metamorphic degrees based on a temperature-programmed oil bath experimental system // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2019. Vol. 60. P. 17–27.
- 7 Методика оценки склонности шахтопластов угля к самовозгоранию. Введена Приказом Минтопэнерго РФ от 29 апреля 1998 г. № 151. М., 1998.
- 8 Веселовский В. С. Физические основы самовозгорания угля и руд. М.: Наука, 1972. 148 с.
- 9 Avila C., Wu T., Lester E. Estimating the spontaneous combustion potential of coals using thermogravimetric analysis // *Energy Fuels*. 2014. Vol. 28, No. 3. P. 1766–1773.
- 10 Mohalik N. K., Lester E., Lowndes I. S. Application of TG technique to determine spontaneous heating propensity of coals // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020. No. 143. P. 185–201.