

УДК 544.032.4:552.086

## ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ СТРУКТУРЫ УГОЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА НА СКЛОННОСТЬ УГЛЯ К САМОВОЗГОРАНИЮ

© 2022 г. Е. В. Ульянова<sup>1,\*</sup>, О. Н. Малинникова<sup>1,\*\*</sup>, А. И. Докучаева<sup>1,\*\*\*</sup>, Б. Н. Пашичев<sup>1,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт проблем комплексного освоения недр имени Н.В. Мельникова РАН (ИПКОН РАН),  
111020 Москва, Россия

\*e-mail: [ekaterina-ulyanova@yandex.ru](mailto:ekaterina-ulyanova@yandex.ru)

\*\*e-mail: [olga\\_malinnikova@mail.ru](mailto:olga_malinnikova@mail.ru)

\*\*\*e-mail: [ana.anastasia2015@yandex.ru](mailto:ana.anastasia2015@yandex.ru)

\*\*\*\*e-mail: [borisnik-pa@yandex.ru](mailto:borisnik-pa@yandex.ru)

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.

После доработки 11.07.2022 г.

Принята к публикации 03.08.2022 г.

Образцы ископаемого угля, отобранные в Печерском бассейне, исследовались с определением химической активности угля при сорбции кислорода  $U(25)$ , термической устойчивости молекулярной структуры угля (методом ТГА) и неоднородности их микроструктуры методом расчета пространственной “энтропии – сложности”. Установлено, что заключение о самовозгораемости углей по значениям показателя  $U(25)$ , близким к критерию, разграничивающему угли, склонные и не склонные к самовозгоранию, может быть ошибочным. Более надежным является термографическое исследование углей, позволяющее по анализу термограмм в диапазоне температур 130–250°C выделить образцы углей, склонные к самовозгоранию. Анализ цифровых изображений поверхности углей, полученных с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа при 1000-кратном увеличении, показал, что склонность углей к самовозгоранию зависит от упорядоченности их микроструктуры, что является ключевым фактором, определяющим эту склонность.

Ключевые слова: *ископаемый уголь, самовозгорание, термогравиметрический анализ, цифровые изображения поверхности угля, энтропия, сложность*

DOI: 10.31857/S0023117722060093

### ВВЕДЕНИЕ

Окисление угля при низких температурах вызывает самонагрев и провоцирует самовозгорание, что создает серьезные проблемы для угольной промышленности, а также существенно удорожает стоимость угля [1–13].

Известно, что изучением самовозгорания углей ученые начали заниматься еще в конце 19-го века [1, 4, 5]. Несмотря на большое число исследований, существующие знания все еще не позволили создать метод прогноза самовозгорания углей, полностью удовлетворяющий требованиям угольной промышленности [13–17]. Преобладавшая ранее пиритная теория самовозгорания углей и углистых пород утверждала, что включения пирита в составе глинистых минералов угля и пород, при взаимодействии с кислородом воздуха и воды, переходят в сульфат железа со значительным выделением тепла, под действием которого и происходит разогрев угольного вещества. Однако с этих позиций удавалось объяснить не все случаи самовозгорания, и пиритная теория была призна-

на несостоятельной [5, 6]. Утверждение, что самовозгорание угля обязано только присутствию пирита, в настоящее время отвергается многими авторами, но факт того, что присутствие мелкодисперсного пирита в угле повышает его склонность к самовозгоранию, установлен экспериментально [5–7].

Самонагрев угля начинается тогда, когда количество кислорода, получаемое углем из воздуха, оказывается достаточным для поддержания реакции между углем и кислородом. Так как поглощение кислорода углем происходит с выделением тепла, а из-за низкой теплопроводности угля тепло, получаемое в этом процессе, недостаточно рассеивается, температура угля повышается [8–13].

Несомненно, что самонагревание вызывается окислением угля и накоплением выделяющегося при этом тепла, однако конкретные условия и механизм этого процесса еще недостаточно ясны, поэтому до сих пор нет надежного метода прогноза, позволяющего с уверенностью предсказать и

**Таблица 1.** Результаты технического анализа и значений химической активности углей

| Номер образца | Наименование шахты, пласта | $U(25)$ , см <sup>3</sup> /г ч | $V^{daf}$ , % | $A^{daf}$ , % | $W^a$ , % |
|---------------|----------------------------|--------------------------------|---------------|---------------|-----------|
| 1             | Комсомольская, Четвертый   | 0.019                          | 28.65         | 7.11          | 1.34      |
| 2             | Комсомольская, Четвертый   | 0.020                          | 28.56         | 7.45          | 1.17      |
| 3             | Комсомольская, Четвертый   | 0.024                          | 30.06         | 17.07         | 2.02      |
| 4             | Воргашорская, Мощный       | 0.036                          | 31.94         | 5.46          | 2.60      |
| 5             | Воргашорская, Мощный       | 0.042                          | 30.36         | 5.70          | 2.03      |
| 6             | Воргашорская, Мощный       | 0.037                          | 32.18         | 5.03          | 2.05      |
| 7             | Воргашорская, Мощный       | 0.024                          | 31.46         | 6.11          | 2.13      |
| 8             | Воргашорская, Мощный       | 0.031                          | 30.12         | 5.38          | 2.26      |

предотвратить самонагревание и самовозгорание углей. Промышленная практика показывает, что в большинстве случаев пожары в шахтах и на складах обнаруживаются неожиданно [8].

В работах [12, 15–20] сделана подробная оценка методов прогноза самовозгорания угля. Большинство этих методов обеспечивает относительно надежные результаты, но, зачастую, только для определенных месторождений и конкретных типов угля. То же относится и к нормативному методу определения склонности углей к самовозгоранию по их химической активности по поглощению кислорода [21], особенно при значениях показателей активности, близких к критическому значению.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В нашей работе нормативный метод определения склонности угля к самовозгоранию, основанный на его окислении молекулярным кислородом в статических изометрических условиях, основанный на разработках В.С. Веселовского и соавт. [21] использовался для предварительного определения склонности углей к самовозгоранию. Сущность метода заключается в измерении скорости сорбции кислорода углем, определяемой по уменьшению концентрации кислорода в сорбционном сосуде и расчете показателя химической активности угля по сорбции кислорода  $U(25)$ . В соответствии с нормативным документом [21] угли считаются малоопасными по самовозгораемости, если значение  $U(25)$  менее 0.025 см<sup>3</sup>/г ч, опасными при значениях  $U(25)$  в интервале 0.025–0.050, и весьма опасными – при  $U(25)$  более 0.050 см<sup>3</sup>/г ч.

Кроме того, определялось изменение массы углей при термогравиметрическом анализе и оценивалась неоднородность их микроструктуры методом расчета “энтропии–сложности”.

*Метод анализа термической устойчивости молекулярной структуры угля.* Изменения в угольных образцах при нагревании исследовались на термогравиметрическом анализаторе TGA-701 фирмы Leco. Метод термического анализа (ТГА) дает возможность получить сравнительные показатели исследуемых материалов одного класса, поэтому он успешно применяется при исследовании угольной структуры [22–26]. Сущность метода заключается в определении потери массы  $\Delta m$  исследуемой навески угля и скорости потери массы  $\Delta m/\Delta t$  при нагревании угля с постоянной скоростью. Методика исследования угольных образцов на TGA-701 описана в работе [28].

*Метод расчета пространственной “энтропии–сложности”*, подробно описанный в работах [27–29], позволяет исследовать пространственную текстуру углей по цифровым изображениям их поверхности, полученным на растровом сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6610LV, работающем в режиме регистрации вторичных электронов. Все анализируемые цифровые сканерные изображения получены при 1000-кратном увеличении, которое является наиболее информативным для проводимого исследования.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовались пробы каменных углей, отобранные из ш. “Комсомольская”, пл. Четвертый и ш. “Воргашорская”, пл. Мощный, АО “Воркутауголь”. Результаты технического анализа угля и лабораторного определения нормативным методом показателя химической активности по сорбции кислорода  $U(25)$  этими углями представлены в табл. 1.

Исходя из полученных значений  $U(25)$ , образцы с номерами 1–3, 7 следует отнести к малоопасным углям по самовозгоранию ( $U(25)$  менее 0.025 см<sup>3</sup>/г ч), а образцы 4–6, 8 к опасным ( $U(25)$  больше 0.025 см<sup>3</sup>/г ч) [21]. Соответственно, для

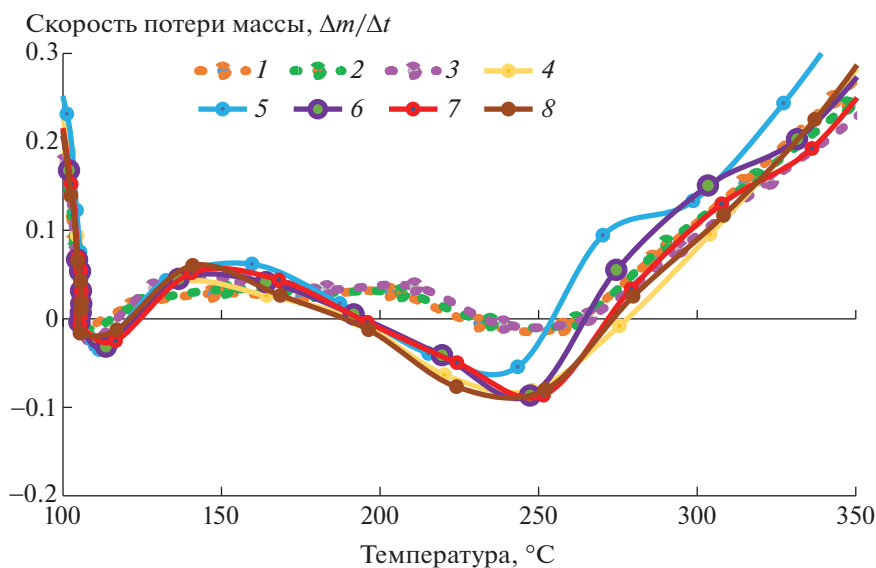


Рис. 1. Зависимость скорости потери массы в единицу времени  $\Delta m/\Delta t$  (%/с) от температуры.

дальнейших исследований образцы углей были разделены на две группы: несклонные (№ 1–3, 7) и склонные к самовозгоранию (№ 4–6, 8).

**Термогравиметрический анализ.** Все образцы углей исследовались в термогравиметрическом анализаторе при нагревании до 1000 °С (навеска в 1 г). Так как на процесс разложения угля при нагревании значительное влияние оказывают условия проведения экспериментов [22], повышение температуры проводилось с фиксированной скоростью – 10 °С/мин, в окислительной среде (на воздухе), потеря массы угля определялась в процентах по отношению к первоначальной. Для исследования процесса самовозгорания углей интересным является область низких температур, поэтому был выделен результат нагревания в интервале температур от 100 до 300 °С.

Температурная зависимость скорости потери массы углем в единицу времени, представленная на рис. 1, показывает, что процесс разложения углей происходит с разной скоростью на различных температурных участках. Так, образцы углей № 4–8 показывают большую скорость потери массы ( $\Delta m/\Delta t$ ) в интервале температур 130–150 °С, чем несклонные к самовозгоранию образцы № 1–3. При дальнейшем повышении температуры, начиная с 150 °С, значения  $\Delta m/\Delta t$  образцов № 4–8 уменьшаются, опускаясь в отрицательную

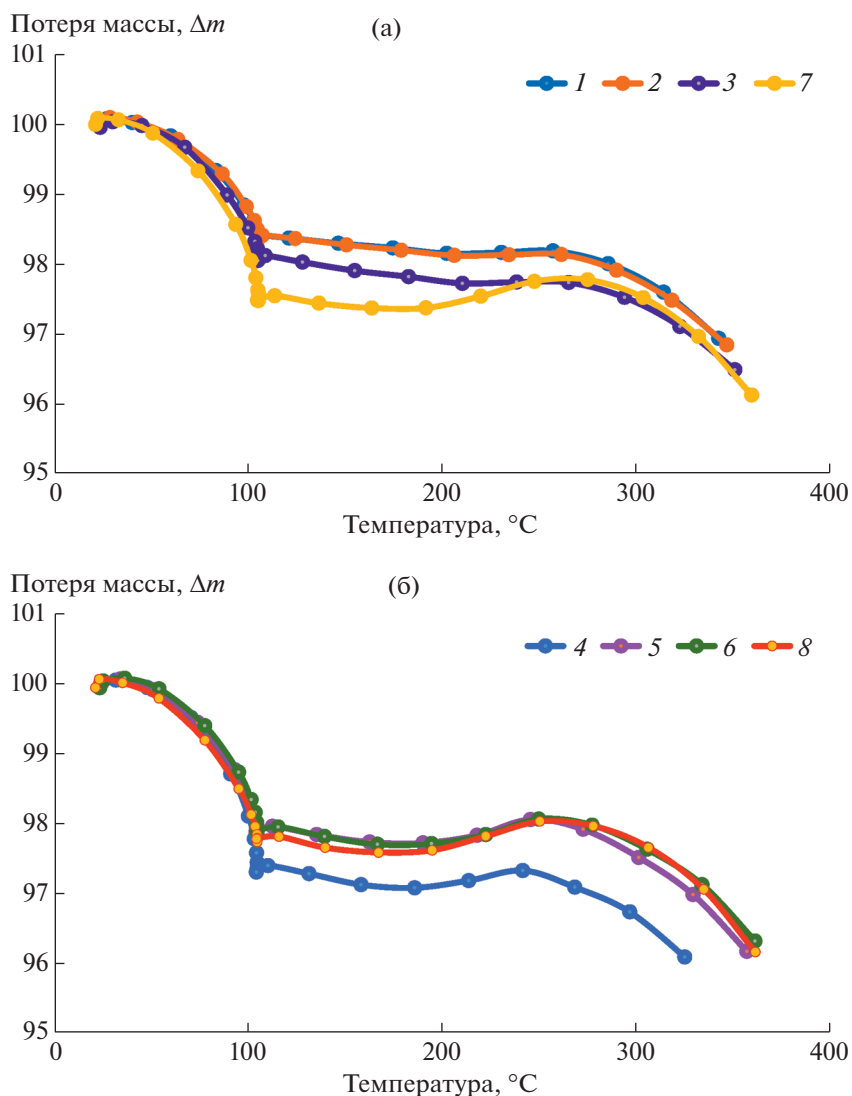
область в интервале температур 200–250 °С, происходит набор массы образцов.

Различие в поведении углей, склонных и несклонных (согласно исследованию по нормативной Инструкции [21]) к самовозгоранию, при повышении температуры от 100 до 300 °С проявляется и на графиках потери массы  $\Delta m$  углями. Угли, склонные к самовозгоранию в интервале температур 200–250 °С, активно окисляются, что видно по увеличению массы образца (рис. 2, б) в сравнении с несклонными к самовозгоранию углями (рис. 2, а), причем образец № 7 также активно набирает массу, как и склонные к самовозгоранию угли. Численные значения изменения массы образцов представлены в табл. 2. Видно, что в углях № 4–8 за счет окисления увеличение массы образца происходит, как минимум, на порядок больше, чем у углей № 1–3, которые отнесены к углям, не склонным к самовозгоранию, в соответствии с [21]. Причем уголь № 7 со значением  $U(25) = 0.024$  (неопасное по самовозгоранию) при термографическом анализе показал изменения массы, аналогичные углям, склонным к самовозгоранию, в отличие от угля № 3, который при том же значении  $U(25)$  разлагался при нагревании как несклонный к самовозгоранию (рис. 2).

Также следует отметить, что в углях, склонных к самовозгоранию, процесс окисления начинается при заметно меньших температурах, уже после

Таблица 2. Максимальный прирост массы  $\Delta m$  при окислении

| Номер образца  | 1     | 2     | 3    | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     |
|----------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\Delta m$ , % | 0.036 | 0.014 | 0.02 | 0.249 | 0.339 | 0.366 | 0.402 | 0.448 |



**Рис. 2.** Изменение массы угольных образцов ( $\Delta m$ , %) при повышении температуры несклонных (а) и склонных к самовозгоранию (б).

160°C (табл. 3), и со значительно большей интенсивностью, что хорошо видно визуально на зависимостях, представленных на рис. 1, 2 и в табл. 3.

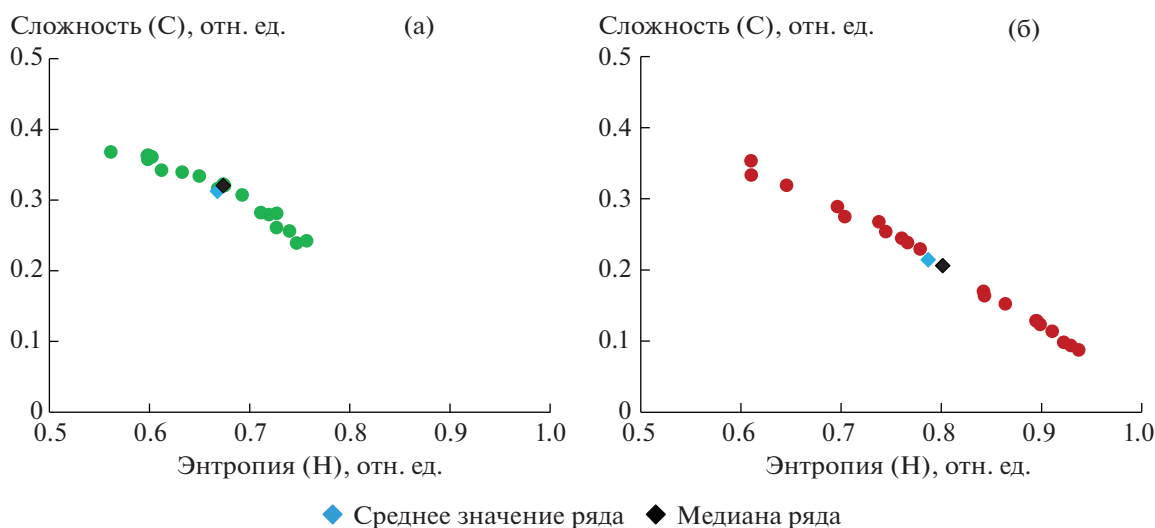
Для уточнения причин различного поведения образцов № 3 и 7 при нагревании, показавших одинаковые значения химической активности, определенных в соответствии с [21], но разные термограммы при нагревании, были проведены дополнительные исследования неупорядоченно-

сти микроструктуры всех углей методом построения диаграмм “энтропия–сложность”.

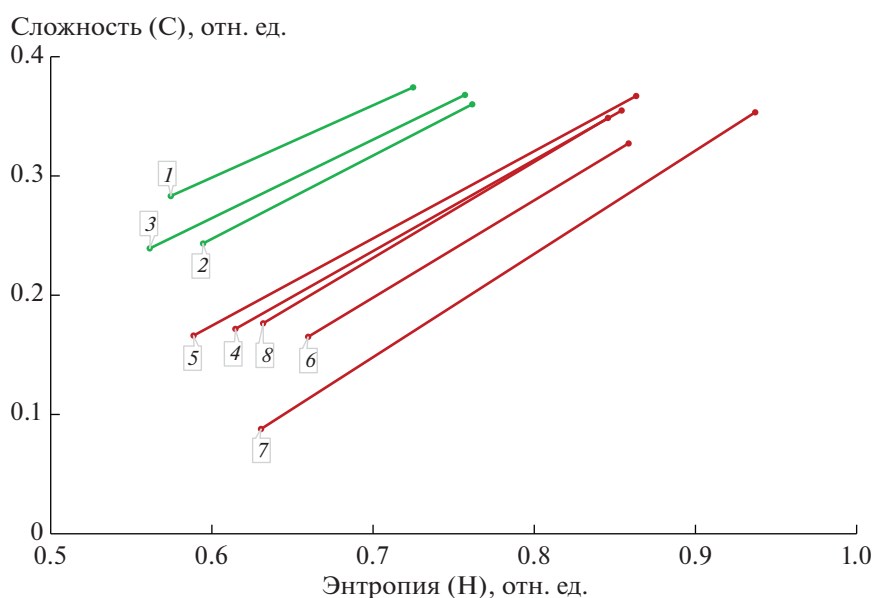
*Метод диаграмм “энтропия–сложность”.* Полученные цифровые изображения поверхности углей позволяют оценить степень упорядоченности их микроструктуры, используя метод расчета и построения диаграмм “энтропия–сложность”, основываясь на шпирлет-преобразовании данных цифровых изображений. В работе [27] показано, что нулевая энтропия и сложность соответствуют полностью регулярной структуре, а высокая энтропия и нулевая сложность – полностью случайному пространственно независимому шуму в структуре угля. Для расчетов использована программа “Shearlexity” [27] определения статистических энтропии и сложности на основе расхождения Йенсена–Шеннона между наблюдае-

**Таблица 3.** Температура начала процесса окисления в углях ( $T$ )

| Номер образца | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $T$ , °C      | 202 | 206 | 210 | 187 | 191 | 168 | 164 | 168 |



**Рис. 3.** Диаграммы “энтропия–сложность” для образцов углей № 3 (а) и № 7 (б);  $U(25)$  равно  $0.024 \text{ см}^3/\text{г}$  ч для обоих образцов.



**Рис. 4.** Диапазон разброса значений энтропии и сложности для исследуемых углей, склонных к самовозгоранию (красные линии) и не склонных (зеленые).

мым и равновероятным распределением коэффициентов разложения шпирлет-данных, которыми описывалось исходное изображение [27–29]. Расчет значений энтропии и сложности выполнялся в каждом пикселе изображения, и затем определялись средние значения по всему снимку. На каждом образце, согласно методике, делалось от 30 до 40 снимков.

На рис. 3 приведены диаграммы “энтропия–сложность” для образцов углей № 3 (рис. 3,а) и № 7 (рис. 3,б), показывающие, что разброс значе-

ний энтропии  $H$  и сложности  $C$  для угля № 7 намного больше, чем для угля № 3, что говорит о большой неоднородности структуры угля № 7. Видимо, именно неоднородность микроструктуры образца № 7 явилась причиной такого же активного окисления этого угля при повышении температуры, как и углей № 4–6, 8, что позволило отнести его также к склонным к самовозгоранию углям.

Такие же диаграммы были получены для всех углей. По рассчитанным значениям энтропии и

сложности на диаграммах, для каждой выделенной группы углей были найдены диапазоны разброса энтропии и сложности (см. рис. 4).

Получено, что для углей, не склонных к самовозгоранию, диапазон значений энтропий  $H$  небольшой, примерно 0.2 отн. ед., тогда как для углей, склонных к самовозгоранию, диапазон значений составляет примерно 0.4 отн. ед. Из рис. 4 видно, что структура углей, склонных к самовозгоранию, представляет собой сочетание участков как со сравнительно упорядоченными элементами структуры (диапазон значений  $H$  от 0.5 до 0.6 отн. ед.), так и значительно более хаотично организованными структурными элементами (изменение значений  $H$  от 0.6 до 0.9 отн. ед.).

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

## ВЫВОДЫ

Угли, отличающиеся разной склонностью к самовозгоранию, характеризуются разной степенью упорядоченности их микроструктуры и различным поведением при нагревании в интервале температур от 100 до 250°C. В углях, склонных к самовозгоранию, процесс окисления начинается при заметно меньших температурах и происходит со значительно большей интенсивностью, причем склонные к самовозгоранию угли поглощают на порядок больше кислорода в условиях доступа воздуха.

Ключевым фактором в развитии процесса самовозгорания, на наш взгляд, может являться разная степень упорядоченности микроструктуры угля.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Печук И.М., Маевская В.М. Эндогенные пожары в Донцком бассейне. М.: Углетехиздат, 1954. 276 с.
2. Линденау Н.И., Маевская В.М., Крылов В.Ф. Физические основы самовозгорания угля и руд. М.: Недра, 1977. 320 с.
3. Саранчук В.И., Баев Х.А. Теоретические основы самовозгорания угля. М.: Недра, 1976. 151 с.
4. Игишев В.Г. Борьба с самовозгоранием угля в шахтах. М.: Недра, 1987. 177 с.
5. Глузберг Е.И., Гращенков Н.Ф., Шалаев В.С. Комплексная профилактика газовой и пожарной опасности в угольных шахтах. М.: Недра, 1988. 181 с.
6. Кучер Р.В., Компанец В.А., Бутузова Л.Ф. Структура ископаемых углей и их способность к окислению. К.: Наук. думка, 1980. 168 с.
7. Зборщик М.П., Осокин В.В. Предотвращение самовозгорания горных пород. К.: Техника, 1990. 165 с.
8. Пашковский П.С. Разработка способов прогноза и предотвращения эндогенных пожаров в глубоких шахтах: Автореф. дис... д-ра техн. наук: 05.26.01 / Донецк: Донецк. политех. ин-т, 1992. 40 с.
9. Ворошилов С.П., Ворошилов Я.С., Ворошилов А.С., Уварова В.А. // Вестн. НЦ ВостНИИ. 2008. № 2. С. 68.
10. Голынская Ф.А. // ГИАБ. 2013. № 9. С. 183.
11. Захаров Е.И., Качурин Н.М., Малахов Д.Д. // Изв. ТулГУ. 2013. № 2. С. 42.
12. Северина В.А., Тимофеев С.С. // XXI век. Техносферная безопасность. 2020. № 5(2). С. 187. <https://doi.org/10.21285/2500-1582-2020-2-187-197>
13. Суксова С.А., Тимофеева Ю.В., Долган А.А., Попов Е.В. // Вестн. Евразийской науки. 2021. № 1. <https://esj.today/PDF/19NZVN121.pdf> (доступ свободный). [The Eurasian Scientific Journal (online). 2021. № 1(13). Available at: <https://esj.today/PDF/19NZVN121.pdf> (in Russian)].
14. Lu W., Cao Y.J., Tien J.C. // Intern. J. Mining Sci. and Technol. 2017. V. 27. № 5. P. 839. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2017.07.018>
15. Onifade M., Genc B. // Intern. J. Mining Sci. and Technol. 2018. V. 28. № 6. P. 933. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2018.05.013>
16. Onifade M., Genc B. // Intern. J. Mining Sci. and Technol. 2020. V. 30. № 3. P. 303. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2020.03.001>
17. Pan R., Li C., Yu M., Xiao Z., Fu D. // Fuel. 2020. V. 261. № 1. P. 116. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116425>
18. Zhou B., Wu J., Wang J., Wu Y. // Process Safety and Environmental Protection. 2018. V. 119. P. 223. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.08.011>
19. Onifade M., Genc B., Carpede A. // Intern. J. Mining Sci. and Technol. 2018. V. 28. № 4. P. 649. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2018.05.012>
20. Wang X. Spontaneous Combustion of Coal. Characteristics, Evaluation and Risk Assessment. CH: Springer, 2020. 240 p.
21. Методика оценки склонности шахтопластов угля к самовозгоранию. Введена приказом № 151 от 29 апреля 1998 г. Минтопэнерго РФ от 29 апреля 1998 г. № 151. М., 1998.
22. Феоктистов А.В., Якушевич Н.Ф., Страхов В.М., Селянин И.Ф., Модзелевская О.Г. // Изв. вузов. Черная металлургия. 2015. Т. 58, № 11. С. 837. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2015-11-837-845>
23. Mohalik N.K., Lester E., Lowndes I.S. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2021. № 143. P. 185. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-09237-x>
24. Фетисова О.Ю., Кузнецов П.Н., Пуревсурен Б., Авид Б. // ХТТ. 2021. № 1. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2021, vol. 55, no. 1, p. 3–10.

- <https://doi.org/10.3103/S0361521921010031>  
<https://doi.org/10.31857/S0023117721010035>
25. *Исламова С.И., Тимофеева С.С., Хаматгалимов А.Р., Ермолаев Д.В.* // ХТТ. 2020. № 3. С. 32. [Solid Fuel Chemistry, 2020, vol. 54, no. 3, p. 154–162.  
<https://doi.org/10.3103/S0361521920330010>  
<https://doi.org/10.31857/S0023117720030044>
26. *Янковский С.А., Кузнецов Г.В.* // ХТТ. 2019. № 1. С. 26. [Solid Fuel Chemistry, 2019, vol. 53, no. 1, p. 22–28.  
<https://doi.org/10.3103/S0361521919010087>  
<https://doi.org/10.1134/S0023117719010080>
27. *Brazhe A.* // Physical Review E 97. 2018. V. 97. № 6. P. 061301(7).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.97.061301>
28. *Ульянова Е.В., Малинникова О.Н., Пашичев Б.Н.* // ГИАБ. 2020. № 2. С. 71.  
<https://doi.org/10.25018/0236-1493-2020-2-0-71-81>
29. *Ульянова Е.В., Малинникова О.Н., Пашичев Б.Н., Малинникова Е.В.* // ФТПРПИ. 2019. № 5. С. 10. [Journal of Mining Science, 2019, vol. 55, no. 5, pp. 701–707.  
<https://doi.org/10.1134/S1062739119056063>  
<https://doi.org/10.15372/FTPRPI20190502>