



К. А. БЕЗРУЧКО,
доктор геол. наук
(ИГТМ НАН Украины)



А. К. БАЛАЛАЕВ,
канд. биол. наук
(ИГТМ НАН Украины)



В. И. БАРАНОВСКИЙ,
инж.
(ИГТМ НАН Украины)

Все угли (от бурых до антрацитов) при определенных условиях могут самовозгораться. Эта способность проявляется в случаях естественного залегания углей в пластах, хранения на складах, транспортирования и варьирует в широких пределах. Для прогнозирования, управления и устранения этого явления необ-

УДК 552.12.08:622.822.22(477.61/.62)

Углепетрографический анализ поверхности угольных образцов, окисленных пергидролем

Приведены результаты углепетрографического анализа реакции поверхности угольных образцов, окисленных пергидролем, при исследовании их способности к самовозгоранию.

Ключевые слова: уголь, петрографический анализ, самовозгорание.

Контактная информация: gvrvg@meta.ua

ходимо знать причины и условия его возникновения, а также характер протекания.

Существует множество теорий возникновения и дальнейшего развития процесса самовозгорания углей и, соответственно, методик определения их склонности к самовозгоранию.

Одна из таких методик (пергидролевая), предложенная в 60-х годах прошлого столетия специалистами Горного института (Польша) [1], применялась в Советском Союзе и ряде европейских стран [2, 3]. Суть методики заключается в следующем: отобранную угольную пробу измельчают до менее чем 0,06 мм, затем путем квартования берут навеску массой 3 г, смачивают дистиллированной водой (по мнению авторов методики – для устранения гидрофобности), после чего увлажненную пробу помещают в сосуд Дюара и добавляют 9 мл 20 %-ного пергидроля (H_2O_2). В этот же сосуд устанавливают термометр, с помощью которого через определенные промежутки времени фиксируют повышение температуры, вызываемое экзотермическим эффектом протекающей химической реакции взаимодействия вещества угля с пергидролем.

Преимущества метода: низкие затраты на лабораторные исследования, простота проведения эксперимента и используемого оборудования, общее сходство с природным процессом. Показатель склонности угля к самовозгоранию – характер и время повышения температуры до максимума, а также время возрастания температуры в интервале от 323 до 363 К. В разных странах этот метод модифицировали и совершенствовали. В Румынии отобранную пробу измельчали до менее 0,3 мм, в Советском Союзе – до менее 0,2 мм.

Учитывая разный характер перераспределения петрографических микрокомпонентов (мацералов) в продуктах разрушения углей до разной крупности [4] и отношение мацералов (витринита, инертинита и липтинита) к окислению, обоснованность такого подхода к проведению исследований вызывает некоторые сомнения.

В целях изучения процесса нагрева угольного порошка в водной среде с пергидролем авторами были проведены исследования угольных препаратов разного гранулометрического состава (фракций крупности).

Отобранные на шахте им. А. Ф. Засядько образцы из угольного пласта m_3 (склонного к самовозгоранию) были исследованы по упомянутой методике при дроблении проб до 3; 1; 0,315 и 0,063 мм (рис. 1). Видно, что форма кривых для всех образцов практически идентична, различие лишь во времени до начала процесса саморазогрева системы уголь–пергидроль, причем разница составляет до полутора часов.

Полученный результат противоречит теоретическим представлениям о том, что более измельченный уголь, имея большую поверхность соприкосновения с пергидролем, должен быстрее вступить в реакцию (фактор уплотнения угля при уменьшении размеров частиц исключен за счет постоянного принудительного перемешивания по условиям методики). Это явление, по мнению авторов, объясняется тем, что уголь состоит из мацералов, имеющих разные физические и химические свойства. Так, инертинит, благодаря сохранности клеточного строения растений-углеобразователей, имеет большую внутреннюю поверхность и обладает сорбционной способностью, по отношению к кислороду, в 5 раз превышающую аналогичную для витринита [5].

Инертинит, находясь внутри гелифицированного вещества угольного пласта (рис. 2), работает как микронасос, притягивая из горных выработок кислород из трещин (усыхания, тектонические и технологические), развитых в витрините и может его окислять, поскольку витринит обладает повышенной способностью к окислению [6]. В этом случае инертинит способствует реакции окисления витринита, основного мацерала углей (угли Донбасса на 70–98 % состоят из витринита).

В подробленном угле отдельные мацералы (витринит, инертинит, липтинит) обособляются, причем тем больше, чем меньше класс крупности частиц. Следовательно, инертинит поглощает некоторое количество кислорода пергидроля, который мог бы прореагировать с витринитом, тем самым замедляя процесс окисления (см. рис. 1).

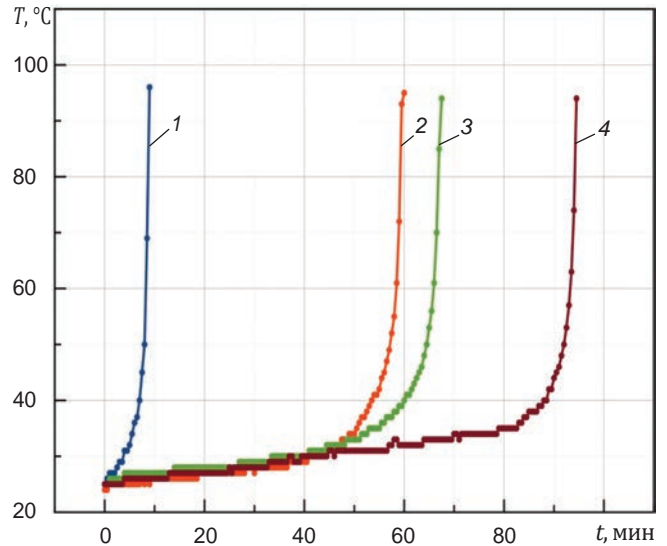
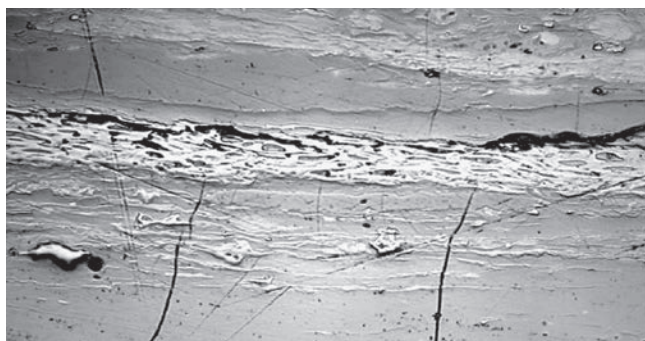


Рис. 1. Характер повышения температуры T при реакции взаимодействия образца пласта m_3 шахты им. А. Ф. Засядько с пергидролем для проб степени дробления: 1 – <3 мм; 2 – <1 мм; 3 – <0,315 мм; 4 – <0,063 мм.

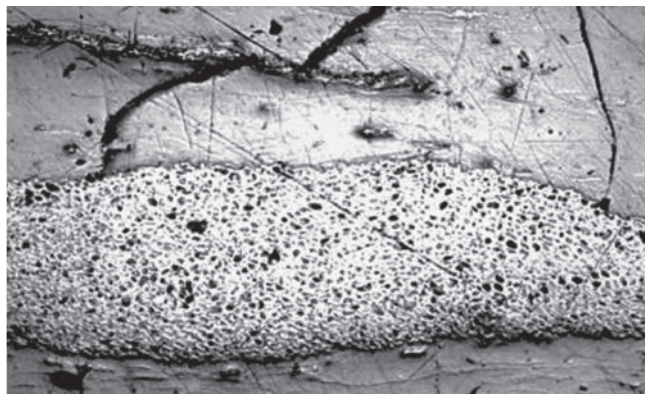
Процесс взаимодействия угля и пергидроля, а также последствия этого взаимодействия для поверхности угольных образцов на микрокопическом уровне визуально исследовали методом оптической микроскопии с помощью видеооптического комплекса (МБИ-11, DCM 200, ПК).

Проведено две серии экспериментов. В первой серии образец угля помещали на предметный столик микроскопа и на горизонтальную поверхность кларенового литотипа (блестящий слой угля, содержащий более 80 % витринита) наносили каплю пергидроля. Во второй серии экспериментов образец угля помещали на 18 ч в колбу, заполненную 30 %-ным пергидролем, затем извлекали и после высыхания в естественных условиях также исследовали под микроскопом. Протекание процесса и его результаты фиксировали в виде видеофайлов и реперных (с фиксацией времени) фотоизображений.

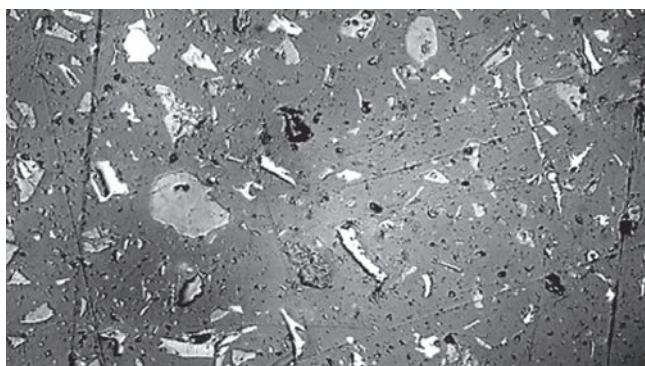
Первая серия экспериментов показала следующее: реакция взаимодействия угольного вещества с пергидролем начинается мгновенно (в момент попадания капли пергидроля на поверхность) и заключается в обильном выделении газообразных продуктов в виде пузырьков в пергидроле; наблюдаемые под микроскопом фрагменты поверхности угольного



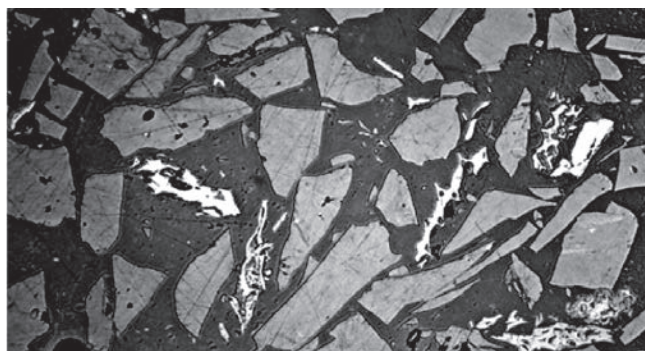
а



б



в

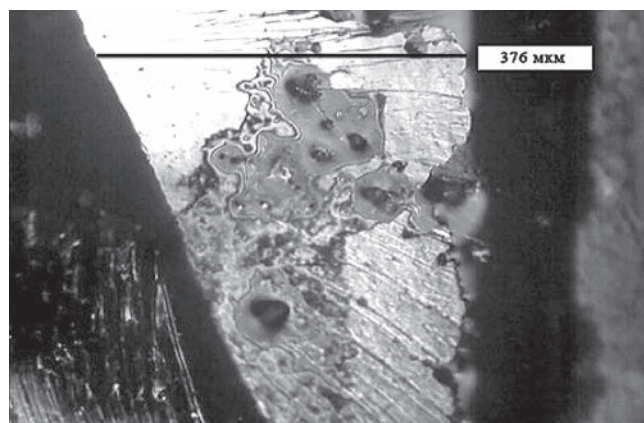


з

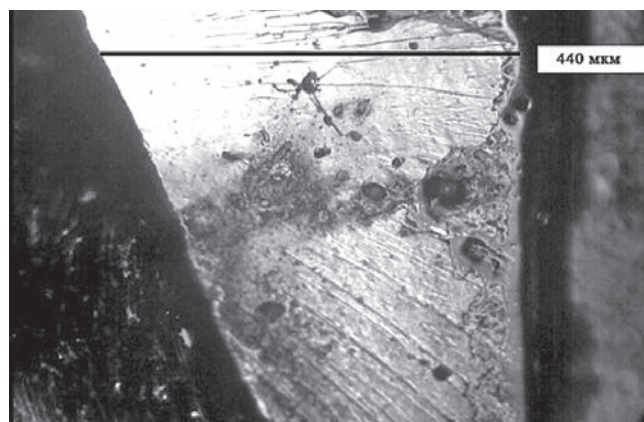
Рис. 2. Инертинит внутри гелифицированного вещества (а, б) и обособленные частицы инертинита в измельченном угле (в, з).

образца начинают набухать (рис. 3), возникают и затягиваются полости округлой формы (вероятно, результат выхода газообразных продуктов реакции из угля). Набухание угля приводит к затягиванию ряда трещин (рис. 4). Данное явление обусловлено проникновением подвижных молекул реагента H_2O_2 в твердую фазу угля, что вызывает образование газообразных продуктов, которые, расширяясь, дополнительно увеличивают объем, проявляя пластические свойства угля.

По окончании реакции (видимой под микроскопом), которая в процессе эксперимента длилась 18 мин до высыхания пергидроля, уголь теряет пластические свойства, пытаясь вернуться в первоначальное состояние, и затянувшаяся трещина вновь начинает расширяться (рис. 5). Частично газообразные продукты покидают уголь, но часть остается



а



б

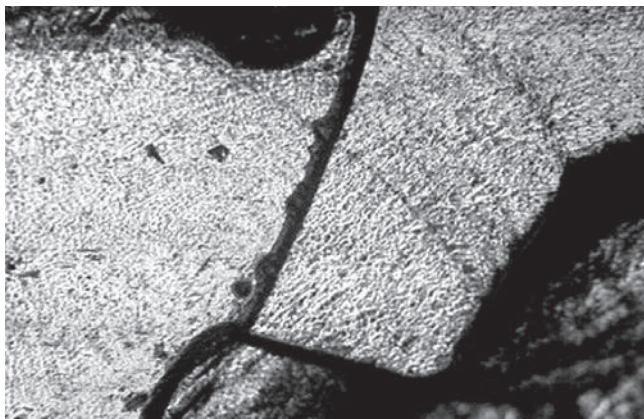
Рис. 3. Набухание фрагмента поверхности угольного образца при взаимодействии с пергидролем: а и б – ширина фрагмента до окисления и после.

внутри вновь затвердевшего угля, не позволяя ему вернуться к исходному объему.

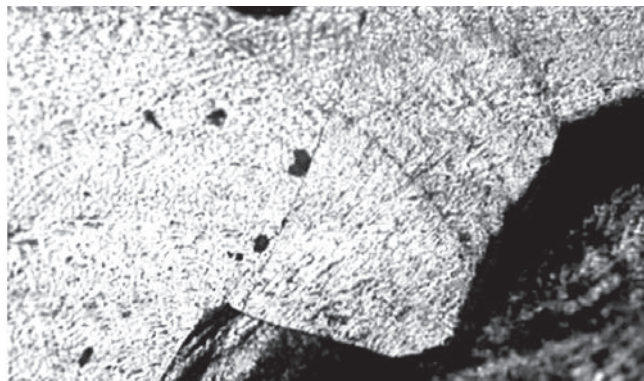
На снимках, сделанных до эксперимента и на следующие сутки после него (рис. 6), наблюдается потеря угольного вещества (правый, «изъеденный» край фрагмента поверхности угольного образца) в результате перехода его в жидкое и газообразное состояние.

Для выяснения роли минеральных (неорганических) составляющих угля были отобраны образцы, имеющие на поверхности пленку сульфида и пленку светло-серого минерального вещества (предположительно диккит).

В первом случае (сульфид) видимых изменений по окончании эксперимента ни в угольном веществе, ни в пленке сульфида не выявлено. Во втором случае образующиеся газообразные продукты из угольного вещества прорывались сквозь пленку минерального включения.



а



б

Рис. 4. Затягивание трещины в угле в результате его набухания: а – трещина на поверхности угольного образца до окисления; б – та же трещина, затянувшаяся в результате набухания угля при окислении (изображение размерами 677×506 мкм).

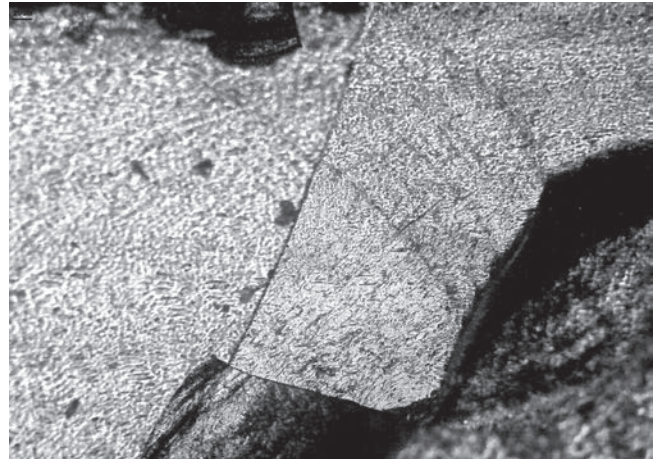
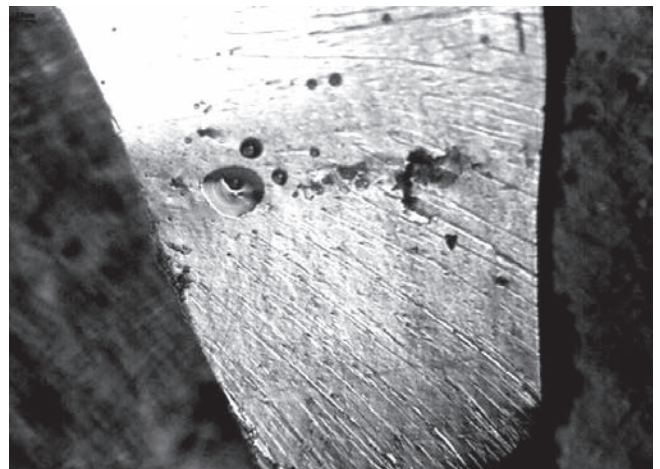
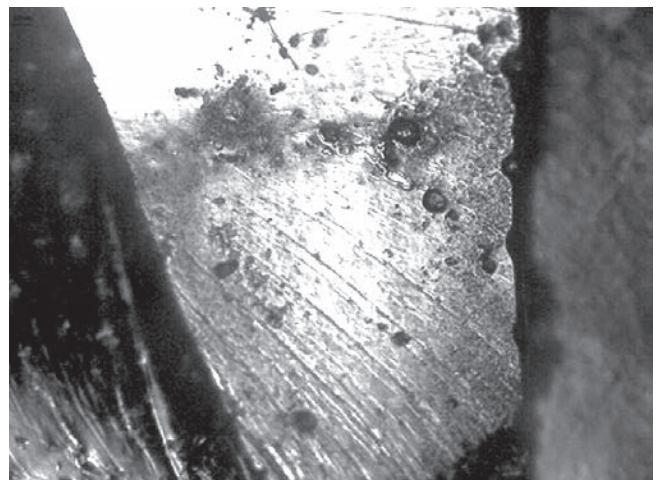


Рис. 5. Повторное расширение трещины по окончании реакции угля с пергидролем и потерей им пластических свойств (изображение размерами 677×506 мкм).



а



б

Рис. 6. Поверхность угольного вещества до (а) и после (б) реакции окисления с пергидролем.



а



б



в

Рис. 7. Прорыв пленки минерального включения пузырьками газа, образующимися в угле: а, б и в – на начальной, промежуточной и завершающей стадиях изменений в процессе окисления (изображение размерами 677×506 мкм).

На рис. 7 видно, что активность в реакции с пергидролем проявляет часть угля, находящаяся именно под минеральным включением, в то время как свободная поверхность, покрытая пергидролем, менее активна. Вероятно, различные минеральные включения в углях обладают разными каталитическими возможностями.

Вторая серия экспериментов (погружение образца на 18 ч в емкость с 30 %-ным пергидролем) дала такие результаты: реакция взаимодействия угля с пергидролем начинается сразу после погружения образца, что выражается в массовом появлении пузырьков газа; через 4 мин прозрачный пергидроль приобрел желто-бурый цвет; по окончании эксперимента на дно сосуда выпал слой бурого хлопьевидного вещества; количество пергидроля уменьшилось на две трети; на стеклянных стенках сосуда образовался белый налет.

При исследовании под микроскопом извлеченного из пергидроля через 18 ч образца угля на его поверхности был обнаружен налет белого вещества (рис. 8). Расположение пленок этого вещества на поверхности угля бывает как случайным, обусловленным гидрофобностью угля, так и закономерным: большая часть этого налета образуется по краю образца или вдоль трещин (рис. 9).

Относительно теоретических представлений многих авторов о быстром увеличении количества трещин в окисляемом угле можно сделать вывод, что только одна из десяти трещин, исследованных авторами статьи, расши-

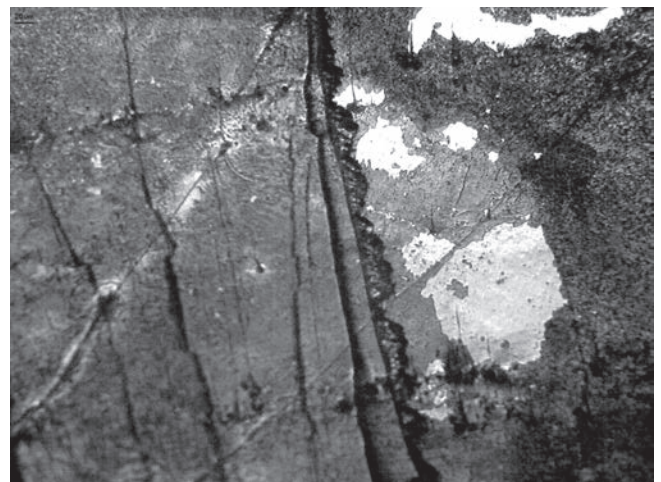
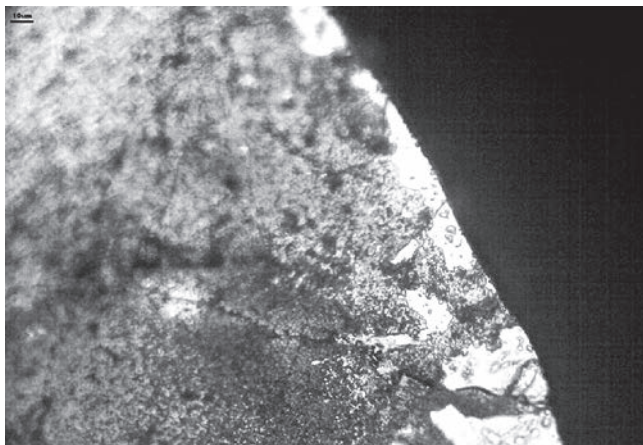


Рис. 8. Пленка белого вещества на поверхности угля, извлеченного из пергидроля (изображение размерами 677×506 мкм).

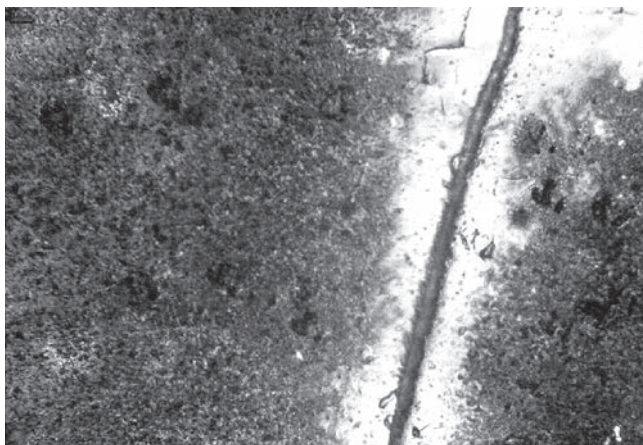
рилась и дала вновь образовавшиеся оперяющие трещины (рис. 10), в остальных девяти случаях трещины остались без изменений либо незначительно затянулись.

Таким образом, процесс разрушения угля при окислении, вероятно, достаточно длителен, многостадийен и зависит от наличия влаги и гидрофобности в каждом случае.

При исследованиях следов газогенерации в углях Донбасса [7] авторами были выявлены палеоследы газогенерационного процесса в виде «пузырьков» и «газоотводящих каналов». Внутренние поверхности этих следов часто покрыты пленкой переотложенного флюида, образованного при газогенерации в процессе углефикации. В результате воздействия пергидроля на уголь пленки таких флюидов не претерпевают изменений, хотя материнское вещество угля вокруг них покрывается белым налетом (рис. 11).

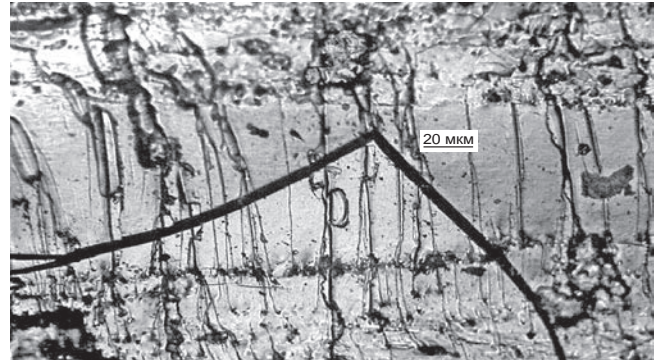


а

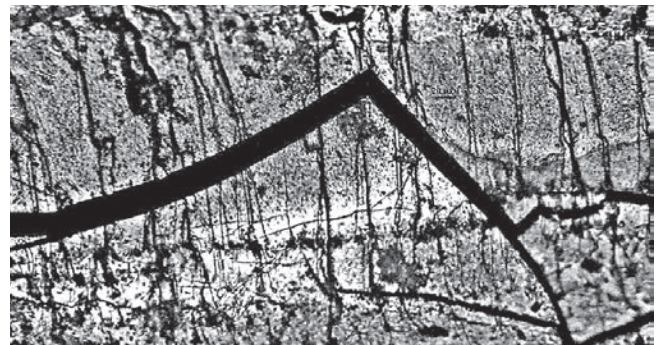


б

Рис. 9. Пленка белого вещества: а и б – по краю образца и вдоль трещины (изображение размерами 677×506 мкм).

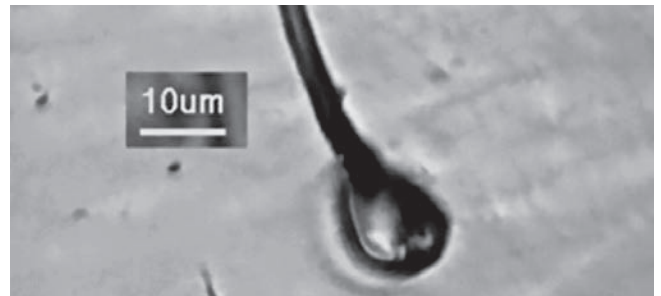


а

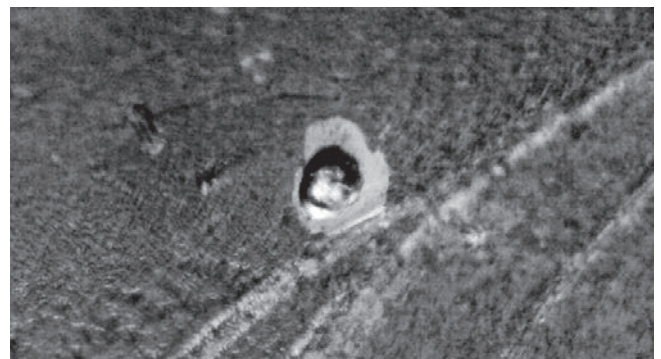


б

Рис. 10. Расширение и ветвление трещины при окислении угля пергидролем: а и б – до и после окисления (изображение размерами 677×506 мкм).



а



б

Рис. 11. Пленка: а – выстилающая внутреннюю поверхность «следов газогенерации» [7]; б – аналогичная пленка в угле, окисленном пергидролем.

Выводы. Степень измельчения угля при лабораторных исследованиях склонности к самовозгоранию определяет время «инкубационного периода», т. е. до начала саморазогрева системы уголь–пергидроль. Период тем длительнее, чем больше степень измельчения угольного вещества.

Инертинит в природных условиях и в условиях лабораторного эксперимента может в одних случаях способствовать ускорению окисления угля, в других, наоборот, – замедлять процесс.

Принятое мнение о разрушении угля при окислении вследствие быстрого увеличения количества трещин вызывает сомнения, так как установлено, что в процессе реакции угольного вещества с пергидролем уголь проявляет пластические свойства, что не благоприятствует образованию трещин.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мацяш З.* Пергидролевый метод определения склонности углей к самовозгоранию / З. Мацяш // Сб. ЦИТИ-угля. – 1967. – № 4. – С. 40–48.

2. *Improvement of the Determination Method of coal Tendency to Self Ignition* // In Proceedings of the 7-th International Mine Ventilation Congress, June 17–22, 2001. – Poland, Cracow, 2001. – Ch. 68. – P. 487–490.

3. *Котлер Р. И.* Классификация склонности карагандинских углей к самовозгоранию по пергидролевому методу / Р. И. Котлер, Г. Н. Крикунов, Г. А. Корсунская // Вопросы борьбы с газом, пылью и подземными пожарами в горной промышленности. – 1964. – № 16. – С. 42–47.

4. *Барановский В. И.* Распределение петрографических микрокомпонентов в порошкообразных углях / В. И. Барановский, А. С. Поляшов // Уголь Украины. – 1987. – № 10. – С. 24.

5. *Эттингер И. Л.* Распределение метана в породах ископаемых углей / И. Л. Эттингер, Н. В. Шульман. – М.: Наука, 1975. – 112 с.

6. *Крикунов Г. Н.* Механизм замедления и ускорения низкотемпературного процесса окисления куска угля с различной химической активностью / Г. Н. Крикунов, Р. И. Котлер // Вопросы борьбы с газом, пылью и подземными пожарами в горной промышленности. – 1964. – № 16. – С. 74–81.

7. *Безручко К. А.* Следы процесса газогенерации в углях Донбасса / К. А. Безручко, В. И. Барановский // Уголь Украины. – 2014. – № 11. – С. 31–33.

ПО МАТЕРИАЛАМ ЖУРНАЛА «УГОЛЬ УКРАИНЫ» ПРОШЛЫХ ЛЕТ

В журнале № 9 в статье Н. С. Полякова, Ф. А. Абрамова «Внезапные выбросы пород и газа, проведение выработок по выбросоопасным породам» говорится о том, что к решению проблемы выбросов привлечен ряд институтов Академии наук УССР. Цель работ – создание теории выбросов и научное обоснование способов их прогнозирования и предупреждения.

Были сформированы основные направления исследований:

1. Создать теорию внезапных выбросов и разработать инженерные методы расчета параметров способов предотвращения внезапных выбросов.

2. Разработать геологические методы прогноза выбросоопасности угольных пластов и пород.

3. Разработать способы и средства изменения свойств и состояния угольных массивов и пород с целью устранения их выбросоопасности.

4. Разработать технологию и технические способы проведения горных выработок по выбросоопасным породам и способы предотвращения выбросов угля и газа.

В процессе выполнения научных работ (1969–1974 гг.) по проблеме выбросов песчаника и газа были получены результаты, на основании которых сделан вывод, что дальнейшие работы по решению проблемы выбросов пород и газа следует вести в направлении создания теории этих явлений, совершенствования методов прогноза и способов предотвращения выбросов пород, а также в направлении разработки управляемого использования сил горного давления при проведении выработок комбайнами с автоматическим вождением.