

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

*На правах рукописи*



**Добрякова Надежда Николаевна**

**Научно-методическое обоснование оценки склонности углей к  
окислению для управления их качеством при добыче и хранении**

**Специальность 25.00.16 – «Горнопромышленная и нефтегазопромысловая  
геология, геофизика, маркшейдерское дело и геометрия недр»**

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
Глава 1. Современное состояние нормативного и научно-методического обеспечения оценки склонности углей к окислению .....	9
1.1 Нормативно-методическое обеспечение определения склонности углей к окислению .....	9
1.2 Современные представления о влиянии структуры и свойств углей на их склонность к окислению.....	21
1.3 Методы определения склонности углей к окислению .....	26
Глава 2. Объекты и методы исследований .....	37
2.1 Характеристика углей.....	37
2.2 Методы определения показателей, характеризующих склонность углей к окислению .....	45
2.2.1 Определение химической активности углей по озону.....	46
2.2.2 Метод мёссбауэровской спектроскопии для определения содержания валентных и минеральных форм железа в углях .....	50
2.2.3 Определение активных групп в углях методом потенциометрического титрования.....	51
2.2.4 Изотермическая калориметрия для оценки эффективных кинетических параметров экзотермических процессов окисления углей .....	61
2.2.5 Дополнительные методы для уточнения показателей, характеризующих склонность углей к окислению .....	63
Глава 3. Экспериментальные исследования по определению количественных значений показателей, характеризующих склонность углей к окислению ...	68
3.1 Химическая активность углей по озону .....	68
3.2 Особенности окисления углей разных видов по данным термогравиметрического анализа.....	74
3.3 Содержание минеральных и валентных форм железа в исследуемых углях .....	82
3.4 Содержание в углях активных кислородсодержащих групп.....	92

3.5 Определение эффективных кинетических параметров, характеризующих интенсивность экзотермических процессов при окислении углей.....	94
Глава 4. Исследование влияния низкотемпературного окисления углей на изменение их качества .....	102
4.1 Низкотемпературное окисление углей .....	102
4.2 Ранжирование углей по результатам изменения их качества после окисления .....	109
Глава 5. Рекомендации по использованию полученных результатов для управления качеством углей при добыче и хранении.....	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	119
Список использованной литературы.....	121
Приложение А. Методика определения склонности углей к окислению при взаимодействии с озоном .....	134

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность работы.**

Управление качеством угольной продукции - это система мероприятий, осуществляемых на всех этапах ее производства и потребления, в целях установления, обеспечения и поддержания необходимого уровня качества. Разномасштабная дезинтеграция угля, происходящая под влиянием различных природных и техногенных факторов при его добыче, транспортировке и хранении, приводит к активизации взаимодействия органического и неорганического угольного вещества с кислородом воздуха и влаги. Как следствие, в углях инициируются и развиваются процессы окисления, приводящие к потере их качества и возрастанию рисков самовозгорания углей. По разнообразию состава, свойств и структурных особенностей ископаемые угли являются одними из наиболее сложных геологических объектов, что обуславливает существенно различную склонность к окислению углей не только одной стадии метаморфизма, но и конкретных месторождений и их отдельных участков. В то же время без надежной информации об указанной склонности невозможно обоснование эффективных технических, технологических и организационных решений по управлению качеством углей на всех стадиях их жизненного цикла: от момента извлечения из углепородного массива до практического использования. Применяемая в настоящее время группировка (классификация) углей по склонности к окислению была разработана еще в 50-70-х годах прошлого века, причем осуществляемое в ее рамках соответствующее ранжирование углей базируется на чисто качественных подходах. Кроме того, отсутствует надежное методическое и аппаратное обеспечение для разделения углей на группы по склонности к окислению. В связи с этим научное и методическое обоснование оценки склонности углей к окислению на основе комплекса количественных показателей, а также выбор методов их определения является актуальной научной задачей.

Работа выполнена в рамках проекта ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» по теме «Научно-методическое обоснование и разработка способов мониторинга и прогнозирования рисков самовозгорания углей и потери их качества при хранении и транспортировке с целью снижения техногенной нагрузки на окружающую среду».

**Цель работы.** Изучение влияния генетических и структурно-химических характеристик углей разных видов на особенности их взаимодействия с кислородом для оценки склонности углей к окислению в процессах добычи, транспортировки и хранения

**Идея работы** состоит в обосновании комплекса показателей, отражающих особенности взаимодействия углей разных видов с кислородом для их ранжирования по склонности к окислению.

**Основные научные положения, выносимые на защиту:**

1. Для ранжирования углей разных стадий метаморфизма по склонности к окислению необходимо использовать комплекс методов, позволяющих определять показатели их химической и сорбционной активности, интенсивности экзотермических процессов низкотемпературного окисления, а также содержание минеральных и валентных форм железа.

2. Базовой характеристикой изменения качества углей при их низкотемпературном окислении является теплота сгорания. Сопоставление изменения высшей теплоты сгорания углей после низкотемпературного окисления с количественными значениями их химической активности по озону, содержанием в углях активных групп, скоростью и величиной тепловых потоков при окислении, содержанием минеральных и валентных форм железа позволяет ранжировать угли по их склонности к окислению.

3. Механизм взаимодействия углей с кислородом зависит от вида углей и определяется для бурых углей преимущественно процессами окислительной деструкции, а для каменных – хемосорбции. Поэтому

разделение на группы по склонности к окислению рекомендуется проводить для бурых и каменных углей отдельно.

**Обоснованность и достоверность положений, выводов и рекомендаций подтверждаются:** представительным объемом экспериментальных исследований, проведенных на коллекции углей разных видов (бурые и каменные) в ряду метаморфизма; применением для оценки основных характеристик и свойств углей стандартных методов; использованием для определения показателей склонности углей к окислению апробированных методик и современного аналитического и аппаратного оборудования с высокими метрологическими характеристиками; высокой сходимостью результатов экспериментальных исследований, выполненных в одинаковых условиях, и удовлетворительной воспроизводимостью этих результатов, полученных в разное время и при неоднократном повторении; наличием устойчивой корреляционной связи между снижением теплоты сгорания углей после низкотемпературного окисления и показателем, характеризующим их эндогенную нарушенность по данным термоакустоэмиссионного метода.

**Методы исследований:** в работе применяли стандартные и хорошо апробированные методы оценки состава и свойств углей. Для определения показателей ранжирования углей по склонности к окислению применяли методы: термогравиметрического анализа; изотермической микрокалориметрии; потенциометрического титрования; термостимулированной акустической эмиссии; мёссбауэровской спектроскопии; рентгеновского фазового анализа; определения сорбционной активности углей при взаимодействии с озоном.

### **Научная новизна работы**

1. Установлено, что одинаковые значения показателя активности углей по озону  $(dK_I/dt)_{\max}$  соответствуют углям разных видов. Сопоставление этого показателя с содержанием в углях углерода позволяет разделить их на 2 группы: 1 – угли с содержанием углерода до 75% (бурые и окисленный

каменный), и 2 – неокисленные каменные угли. При увеличении содержания углерода в углях разных видов показатель  $(dK_L/dt)_{\max}$  пропорционально уменьшается.

2. На основании термогравиметрических исследований поведения углей в окислительной и инертной среде предложен показатель «дельта масс» ( $\delta_m$ , %), характеризующий особенности термической деструкции углей разных видов при окислении. Сопоставление количественных величин  $\delta_m$  с показателями активности углей по озону ( $dK_L/dt_{\max}$ ) позволили установить, что взаимодействие бурых углей с озоном при комнатной температуре приводит к деструкции угольного вещества, а каменных углей – хемосорбции.

3. Показано, что максимальное значение теплового потока, характеризующего экзотермические процессы, приводящие к разогреву углей при окислении в условиях изотермической калориметрии при 40 °С, уменьшается в ряду метаморфизма углей неравномерно: для бурых углей от 0,100 до 1,087 мВт/г, а для каменных от 0,027 до 0,062 мВт/г.

### **Практическая значимость и реализация полученных результатов**

«Методика определения склонности углей к окислению при взаимодействии с озоном» передана в АО «СУЭК» и принята к использованию его предприятиями.

Полученные результаты использованы при разработке в 2015-2016 гг. Национальных стандартов Российской Федерации ГОСТ Р 57017-2016 «Общее руководство по определению сроков хранения углей» и ГОСТ Р 57012-2016 «Стандартная практика по определению признаков окисления и самовозгорания углей».

### **Апробация работы**

Основные научные и практические результаты работы были доложены на научных симпозиумах «Неделя горняка» (МГГУ, Москва, 2014г, НИТУ «МИСиС», Москва, 2015-2016 гг.), на XVIII Международном конгрессе по

обогащению угля (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, 2016) и на научных семинарах НИТУ «МИСиС».

### **Публикации.**

По теме диссертации опубликовано 6 научных работ, в том числе 4 - в журналах, рекомендуемых ВАК Минобрнауки России.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, списка использованной литературы из 122 источников, одного приложения, содержит 41 рисунок и 19 таблиц.



## **Глава 1. Современное состояние нормативного и научно-методического обеспечения оценки склонности углей к окислению**

### **1.1 Нормативно-методическое обеспечение определения склонности углей к окислению**

Известно, что окисление углей при их добыче, хранении и транспортировке приводит к ухудшению качества углей, в том числе к снижению теплоты сгорания, спекаемости, появлению большого количества мелочи, пыли и т.д. Ухудшение качества углей приводит к незапланированным потерям продукции, повышению ее расхода в энергетике, снижению качества кокса, ухудшению экологической обстановки за счет образования большого количества пыли и т.д. С другой стороны, окисление углей приводит не только к потере качества угольной продукции, но и к возникновению рисков ее самовозгорания.

Управление качеством продукции, в том числе угольной – это мероприятия, осуществляемые при производстве или потреблении продукции, в целях установления, обеспечения и поддержания необходимого уровня ее качества [1]. Качество продукции в соответствии с [2] – это совокупность характеристик объекта, относящихся к его способности удовлетворять установленные и предполагаемые потребности.

Применительно к угольной продукции, ее качество определяется технологическими и энергетическими характеристиками в соответствии с требованиями по ее использованию. К таким характеристикам относятся: теплота сгорания (калорийность), показатели спекаемости и коксующести, гранулометрический состав, зольность, влажность и т.д. Необходимым элементом системы управления являются методы контроля качества углей и прогноза его изменения при различных технологических операциях (добыче, сортировке, хранении, транспортировке и т.д.). Определение количественных значений показателей качества углей осуществляют согласно техническим требованиям, регламентированным стандартами или техническими условиями (ГОСТ, ISO и др.).

С точки зрения ухудшения качества углей за счет их окисления, система управления качеством продукции в настоящий момент включает в себя ряд нормативных документов, в том числе правил безопасности (ПБ), руководящих документов (РД) и др. К числу наиболее важных документов относятся «Типовая инструкция по хранению углей, горючих сланцев и фрезерного торфа на открытых складах электростанций» [3] и «Правила безопасности при обогащении и брикетировании углей (сланцев)» [4]. В этих документах склонность углей к окислению является основой мероприятий по их безопасному складированию, планированию потерь, перемещению, а также использованию в зависимости от установленных сроков хранения. Для оценки склонности углей к окислению в [3] приведено деление углей по группам склонности их к окислению и самовозгоранию, идентичное [5]. В [4] приведена такая же таблица, но без названия. В [4], как и в [5], угли разбиты на следующие группы (таблица 1.1):

- 1) I группа – наиболее устойчивые к окислению;
- 2) II группа – устойчивые к окислению;
- 3) III группа – средней устойчивости к окислению;
- 4) IV группа – неустойчивые, с повышенной активностью к окислению.

В [3] угли, без существенного изменения марок и бассейновой принадлежности, разнесены также на 4 группы, но целевое название этих групп уже изменено:

- 1) I группа – наиболее устойчивые к окислению, не самовозгорающиеся при хранении;
- 2) II группа – устойчивые к окислению и самовозгорающиеся в редких случаях;
- 3) III группа – угли средней устойчивости к окислению и самовозгоранию;
- 4) IV группа – угли неустойчивые, с повышенной активностью к окислению и самовозгоранию.

Однако, ни в одном из перечисленных документов нет указаний ни на критерии разделения углей на группы, ни на конкретные показатели ранжирования и методы их определения. В соответствии с [4], предельные сроки хранения углей привязаны в самой таблице только к месторождениям и маркам углей. Очевидно, что ранжирование углей по склонности к окислению было проведено на основании многочисленных опробований в условиях хранения на складах предприятий и сопровождалось лабораторными исследованиями на представительных объемах проб, проведенных в 50-70 годах прошлого столетия. Отсутствие признаков и показателей, в соответствии с которыми происходит ранжирование углей, не позволяет в случае перехода на новые месторождения, пласты и т.д. корректно проводить отнесение углей к той или иной группе.

Другим очевидным недостатком существующей классификации является то, что марки углей, для которых устанавливаются сроки хранения, не гармонизированы с используемой в данный момент классификацией углей по ГОСТ 25543-2013 «Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам». Например, угли марок КО или ГЖ, ГЖО, КСН не представлены в [3] и [4]. Также в [4], как и в [3], не включены месторождения, добыча углей в которых началась после 1975 года (дата публикации [5]). В [3-5] все бурые угли отнесены к наиболее опасной группе, антрациты – к группе наиболее устойчивых к окислению. В группе устойчивых и средней устойчивости к окислению находятся каменные угли разных марок, как рядовые, так и концентраты. В некоторых случаях привязка углей идет только к бассейну.

**Таблица 1.1 – Разделение углей по склонности к окислению и предельные сроки хранения [4]**

№ группы	Наименование группы	Бассейны и месторождения углей	Марки, классы (по размерам кусков, мм)	Предельный срок хранения, мес	
1	2	3	4	5	
I	Наиболее устойчивые к окислению	Антрациты и полуантрациты:			
		Донецкий	АРШ (без плиты), ПАРШ		36
			АП, АК, АКО, АО, АМ, АС, АЗ, АСШ, АШ, ПАК, ПАО, ПАМ, ПАС, ПАСШ, ПАШ		24
		Кузнецкий	АР, ПАР		24
		Каменные угли:			
		Сучанское	ТР, Т-концентрат, ЖР, Ж-концентрат, ГР, Г-концентрат		36
		Черемховское	ДР, ДКО, ДМСШ, ДСШД-концентрат		36
		Печорский	ЖР, ЖСШ, ЖШ, Ж-концентрат, КР		24
		Донецкий	ТР ТКО, Т-концентрат		24
		Подгородненское	ТР		24
II	Устойчивые	Донецкий	ГК, ГКО, ГО ГМ, Г-концентрат	18	
		Кузнецкий	ТР, ТК, ТО, ТОМСШ, ТМСШ, ТСШ, ТРОК-1, ТРОК-11, Т-концентрат; ССК, ССКО, ССМ, ССКОК- 1, ССОМОК-I, ОСР, ОС-концентрат, ССР, С-концентрат, ССОМСШ, СССШ, ССРОК-I, ССРОК-II, СССШОК-1	18	
		Иртышское (Экибастузское)	ССР	18	
		Карагандинский	КР, К2Р, ККОМ, К2КОМ, КМСШ, К2МСШ, КСШ, К2СШ ЖР, КЖР, ОСР, К и К2-концентрат энергетический	18	
		Сахалинское	ЖР, КР ГР, ГКО, ГМСШ, Г-концентрат I сорта, Г-концентрат II сорта	18	
		Угальское	ГР	18	

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5
		Куу-Чекинское	К2Р	18
		Шартуньское	ССР, ССКОМ, ССШ	18
		Букакачинское	ГР	18
III	Средней устойчивости к окислению	Донецкий	ДКО, ДМ, ДК, ДО, Д-концентрат, ГР, ГМСШ, ГСШ, ГШ ЖР, Ж-концентрат энергетический, КР, ОСР, ОС-концентрат	12
		Кузнецкий	ДКО, ДМ, ГК, ГКО, ГО, ГМ, ГКОМ, Г-концентрат, КР, КЖР, ЖР, К2Р, К-концентрат, КЖ-концентрат, Ж-концентрат, К2-концентрат	12
		Печорский	ДКО	12
		Кизеловский	ГР, ГМСШ, ГСШ, ЖР, Ж-концентрат	12
		Сахалинское	ДР, Д-концентрат >13, Д-концентрат <13, ДСШ	12
		Хакасское	Д-концентрат	12
		Львовско-Всяинское	ГР, ГК, ГМСШ, ГСШ	12
		Егоршинское	ГР	12
		Тувинское	КР	12
		Липовецкое	ДКОМ	
		Шаргуньское	Брикет каменноугольный	12
		Зырянское	ЖР	12
		Чульманское	ЖР	12
		Нерюнфинское	КР	
IV	Неустойчивые	Кузнецкий	ГР, ГМСШ, ГСШ, ГШ, ГРОК-1, ГРОК-II	8
			ДР, ДСШ	6
		Печорский	ДР, ДМСШ	8
		Хакасское	ДР, ДСШ	8
		Донецкий	ДР, ДМСШ, ДСШ	6

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5
		Среднеазиатское	ДР, ДК, ДКОМ, ДОМ, ДСШ	6
		Ткибульское	ДР, ДК, ДКО, ДОМСШ, ГР, Г-концентрат, брикет каменноугольный	6
		Ткварчельское	ЖР, Ж-концентрат	6
		Липовецкое	ДР, ДСШ	6
		Котуйское	ДР	6
		Сангарское, Джебарики-Хая	ДР	6
		Аркагалинское, Тал-Юряхское, Беринговское	ДР	6
		Бурые угли:		
		Райчихинское	БР, БК, БО, БМСШ	6
		Украинский (Правобережная Украина)	БР брикет буроугольный	6
		Подмосковный	БР, БК, БО, БОМ, БОМСШ, БМСШ, БСШ, БР обогащенный	6
		Челябинский	БР, БК, БКО, БО, БМСШ, БСШ, Б-концентрат	6
		Бабаевское	БР брикет буроугольный	6
		Аргемовское	БР, БК, БКОМ, БОМ, БСШ	6
		Смоляниновское	БР, БКОМ, БСШ	6
		Майхинское	БР, БКОМ, БСШ	6
		Тавричанское	БР, БК, БКОМ, БОМ, БСШ	6
		Ретгиховское	БР, БП, БКОМ, БСШ	6
		Сахалинское	БР, Б-концентрат > 13, Б-концентрат < 13	6
		Среднеазиатское	БП, БК, БКОМ, БОМ, уголь гуминовый, брикет буроугольный	6

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5
		Ангренское	БК	6
		Коломийское, Закарпатское, Богословское, Веселовское, Волчанское, Гусиноозеоское, Азейское, Арбагарское, Тарбагатайское, Черновецкое, Харанорское, Хасанское, Ахалцихское, Согинское (бухта Тикси), Кангалакское, Анадырское, Ирша- Бородинское	БР	6
		Среднеазиатское	БР, БСШ	4
		Ангренское	БР, БОМСШ	4
		Ленгеровское	БР	4
		Назаровское	БР	4

Особо следует отметить более чем значительные расхождения в сроках хранения углей в [3] и [4]. В [3] в таблице ранжирования не указаны сроки хранения углей. Сроки хранения для них установлены в тексте и составляют: I группа — 6 лет, II группа — 4 года, III — 3 года, IV группа — 2 года (угли Канско-Ачинские — 1 год), т.е. по сравнению с [4] предельные сроки хранения увеличены минимум вдвое. Также в [3] указывается возможность смещения сроков в зависимости от условий хранения, климатических условий и пр. Явная несогласованность в предельных сроках хранения, указанных в нормативных документах, не позволяет достоверно прогнозировать изменение качества угольной продукции при хранении, что вносит определенные сложности при планировании таких операций, как транспортировка и хранение угля, а также его расходование, организация складов и учет потерь. Отсутствие же методического обеспечения для оценки признаков окисленности углей с позиций потери ими качества не позволяет предприятиям-потребителям самостоятельно определять предельные сроки хранения угольной продукции и планировать его при закупках.

Следует отметить, что часто, в существующих стандартах, регламентирующих технические требования к углям конкретных бассейнов, сроки хранения не совпадают с приведенными в классификации. Например, в ГОСТ Р 51586-2000. «Угли бурые, каменные и антрациты Кузнецкого и Горловского бассейнов для энергетическим целей. Технические условия» установлены следующие предельные сроки хранения: угля бурого- (IV группа по [4]) - 6 месяцев; каменного (I-III группа) - 6-18 месяцев; антрацита - 24 месяца. И, как и в вышеперечисленных документах, в них нет указания на методы оценки склонности углей к окислению как фактора, определяющего ухудшение их качества.

Таким образом, к наиболее существенным недостаткам рассмотренной классификации (группировки) углей по их склонности к окислению можно отнести:



1) отсутствие количественных показателей, отражающих склонность углей к окислению, и методов их определения, на основании которых угли относятся к разным группам;

2) марки углей, указанные в существующих документах, не соответствуют современной классификации углей по генетическим и технологическим признакам ГОСТ 25543-2013 «Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам», в соответствии с которой, начиная с 1988 г и до настоящего времени, эти марки устанавливаются;

3) сырьевая угольная база с момента разработки классификации (группировки) существенно изменилась. В связи с этим, отсутствие показателей ранжирования и методов их определения, не позволяет корректно относить продукцию к группам по склонности к окислению.

Группировка углей по склонности их к окислению, разработанная в СССР [5], не является единственной существующей. За рубежом также разработаны методы и приняты различного уровня нормативные документы, позволяющие классифицировать (ранжировать) угли по их поведению при окислении в естественных условиях. В целом эти мероприятия в большей степени относятся к прогнозу склонности углей к самовозгоранию и не ставят своей целью оценку изменения качества угля в течение его жизненного цикла. Однако, научные принципы, заложенные в этих методах, целесообразно рассмотреть, т.к. в целом они относятся к окислению углей.

Так, на основании изучения механизма окисления [6-8] в Китае был предложен метод классификации углей по склонности к самовозгоранию, основанный на комплексном изучении сорбционной активности угля по отношению к кислороду и определении температуры «точки пересечения» [9-12]. Процесс окисления угля авторы при этом разбивают на две стадии - низкотемпературное накопление тепла и стадию ускоренного окисления. Подготовленный и высушенный уголь помещают в реакционную камеру и обрабатывают потоком воздуха, нагретого до 40 °С. При достижении углем

температуры 35 °С уменьшают скорость потока воздуха и продолжают нагревать уголь с фиксированной скоростью. При достижении углем температуры 40 °С начинают непрерывно измерять температуру угля и внешней атмосферы камеры. При достижении углем 70°С измеряют концентрацию кислорода на выходе из камеры и снова увеличивают скорость потока воздуха, продолжая нагревать уголь до получения точки пересечения. Показателем для определения склонности углей к самовозгоранию служит параметр  $I$  [9]. Этот параметр определяют по формуле (1.1):

$$I = \Phi(\varphi_{C_{O_2}} I_{C_{O_2}} + \varphi_{T_{cpt}} I_{T_{cpt}}) - I_0 \quad (1.1)$$

Значения  $I_{C_{O_2}}$  и  $I_{T_{cpt}}$  рассчитывают по формулам (1.2 и 1.3):

$$I_{C_{O_2}} = \frac{C_{O_2} - C_{O_2, min}}{C_{O_2, min}} \times 100, \quad (1.2)$$

$$I_{T_{cpt}} = \frac{T_{cpt} - T_{cpt, min}}{T_{cpt, min}} \times 100, \quad (1.3)$$

где:  $I_{C_{O_2}}$  – определяющий индекс на низкотемпературной стадии реакции;

$I_{T_{cpt}}$  – определяющий индекс на ускоренной стадии реакции;

$I$  – обобщенный индекс, определяющий склонность углей к самовозгоранию;

$I_0$  – поправочный индекс;

$C_{O_2}$  – концентрация кислорода при температуре угля 70 °С;

$C_{O_2, min}$  – расчетное содержание кислорода, равное 15,5 %;

$T_{cpt}$  – температура «точки пересечения»;

$T_{cpt, min}$  – расчетная температура «точки пересечения», равная 140 °С;

$\varphi_{CO_2}$  - показатель низкотемпературной реакции окисления, равный 0,6;

$\varphi_{T_{cpt}}$  - показатель интенсивной реакции окисления, равный 0,4;

$\emptyset$  - уточняющий параметр, равный 40.

В соответствии с проведенными исследованиями и расчетами предложена классификация склонности углей к самовозгоранию по индексу  $I$ , приведенная в таблице 1.2.

**Таблица 1.2** – Классификация углей по склонности к самовозгоранию на основе значения индекса  $I$

Склонность к самовозгоранию	Значение обобщенного индекса $I$
Сильно склонные	$I < 600$
Склонные	$600 \leq I \leq 1200$
Мало склонные (несклонные)	$I \geq 1200$

К примеру, длиннопламенный уголь шахты Yima имеет значение индекса  $I=322$ , а антрацит шахты Kabuliang – 1382 [9].

Основой еще одной классификации углей по склонности к самовозгоранию, применяемой в Австралии, являются результаты измерений методу  $R_{70}$  [13], который заключается в определении скорости подъема температуры угля от 40 до 70 °С в условиях постоянной концентрации кислорода в адиабатической печи (таблица 1.3):

**Таблица 1.3** – Классификация углей по склонности к самовозгоранию по индексу  $R_{70}$

Ранг углей по склонности их к самовозгоранию	Скорость изменения температуры образца, °С/ч
низкий	$< 0,58$
средний	$0,58-0,88$
высокий	$> 0,88$

Сущность метода заключается в следующем. Перед испытанием образцы угля измельчают до крупности менее 212 мкм за максимально короткий промежуток времени. Образец выдерживают в печи при постоянном токе инертного газа (азота) 250 мл/мин, нагревают до 110 °С и сушат в течение 16 ч. После просушивания образец помещают в адиабатическую печь, в токе инертного газа охлаждают до 40°С, затем подают кислород со скоростью 50 мл/мин. Испытание проводят при постоянной температуре печи 40 °С. При этом измеряется температура образца, точнее, ее повышение с течением времени. Повышение температуры образца обусловлено экзотермическими процессами окисления, происходящими в угле при взаимодействии с кислородом воздуха. Изменение температуры во времени представляют в виде графика. Испытание завершают, когда температура образца достигает 160 °С. Авторы метода [14,15] показали, что изменение температуры образца с течением времени нелинейно после достижения 70 °С, но в интервале 40-70 °С ее повышение является линейным. Скорость повышения температуры образца угля в интервале 40-70 °С была взята в качестве показателя склонности к окислению и самовозгоранию. Чем выше эта скорость для угля, тем более он склонен к самовозгоранию. Однако к недостаткам метода  $R_{70}$  следует отнести метод сушки образцов перед испытаниями, так как сравнительно высокая температура (105-110 °С) и длительность (от 16 ч) может привести к необратимым изменениям структуры и свойств углей. При этом было показано [16], что наличие влаги в углях значительно снижает величину показателя  $R_{70}$ . Но несмотря на серьезные ограничения, налагаемые на использование метода, он является наиболее распространенным для оценки склонности углей к самовозгоранию [17].

Так, для бурого угля шахты New Vale (по международной классификации– lignite A) этот индекс имеет значения от 2,26 до 1,89 в зависимости от дней пробоотбора, а для длиннопламенного угля (по международной классификации – subA) – от 14,91 до 8,86 [14].

Однако позднее авторы метода выявили его недостатки – не учитывается влияние теплоотода минеральной части и физико-химических превращений угольного вещества в процессе окисления [18].

В описанных классификациях ключевую роль в определении склонности углей к окислению и самовозгоранию играет химическая активность углей к окислителю, в роли которого выступает кислород. Также для ранжирования определяют кинетические параметры экзотермических процессов для разграничения стадий процесса окисления углей и характеристики температурных порогов, когда окисление резко ускоряется. В этих работах окисление углей рассматривают как стадию, предшествующую самовозгоранию. Однако не менее важным при рассмотрении окисления угля с точки зрения потери им качества являются закономерности изменения состава и свойств угольного вещества.

## **1.2 Современные представления о влиянии структуры и свойств углей на их склонность к окислению**

Окисление углей – это совокупность физико-химических превращений угольного вещества под действием кислорода. Сложность описания процесса окисления углей обусловлена в значительной степени тем, что, с одной стороны, уголь не имеет единой периодической молекулярной структуры, свойства которой можно было бы описать однозначно. С другой стороны, на скорость и глубину окисления угля могут влиять различные факторы, в том числе внешние.

Существует целый ряд теорий, объясняющих механизм окисления углей. В работах [19, 20] подробно рассмотрены основные представления о механизмах окисления углей.

Пиритная теория является самой ранней (впервые была предложена немецким ученым Юстусом фон Либихом в 1860-е гг.). Пирит, входящий в состав неорганической части угля, окисляется с выделением тепла. Продукты реакции – серная кислота и сульфат железа – взаимодействуют с углем. В

лабораторных условиях угли, обработанные серноокислым железом, активнее вступают в реакцию с кислородом, чем необработанные [19]. При наличии в угле карбонатов магния и кальция, серная кислота может реагировать с этими веществами, которые при этом увеличиваются в объеме. Это приводит к растрескиванию угольного вещества и, как следствие, увеличению удельной сорбирующей поверхности, что, вкупе с повышением температуры, интенсифицирует процесс окисления угля.

Фенольная теория окисления углей была предложена В.В. Троновым [21]. Согласно этой теории, окисление угля происходит вследствие наличия в нем фенольных атомных групп, которые энергично поглощают кислород при соприкосновении с воздухом, обуславливая этим развитие экзотермической реакции окисления.

Теория комплекса кислород-уголь была развита А.А. Скочинским [22] и развита Н.М. Караваевым, В.Ф. Орешко [23], В.И. Касаточкиным [24] и др. При контакте угля с воздухом сначала происходит сорбция кислорода с образованием кислородсодержащих соединений типа перекисей. Выделяющееся при этом тепло ускоряет взаимодействие угля с кислородом. Процесс адсорбции переходит в хемосорбцию. Неустойчивые кислородсодержащие соединения распадаются и образуются более сложные по строению кислородсодержащие соединения, процесс также сопровождается выделением тепла и непрерывно ускоряется.

В соответствии с этими теориями были разработаны и предложены методы оценки склонности углей к окислению, основанные на определении различных показателей. Более подробно эти методы изложены в разделе 1.3. Описанные механизмы в той или иной степени всегда проявляются в процессах окисления углей; вклад этих процессов, однако, может быть различен в каждом конкретном случае. Поэтому склонность углей к окислению необходимо рассматривать с учетом влияния различных факторов на общий процесс окисления, и использовать при этом комплекс методов, выявляющих вклад этих факторов.

Окисление углей оказывает влияние практически на все их технологические свойства [25-28]. Принято считать, что изменение показателей качества углей при окислении идет в направлении, обратном происходящему при метаморфизме углей [29-31]. Снижается теплотворная способность [32-34]; как правило, теплотворная способность угля тем выше, чем больше содержание углерода и меньше кислорода [35]. Увеличивается содержание гуминовых веществ и активных кислородсодержащих групп [36-37]. Многими исследователями [20, 32, 38, 39 и др.] отмечено, что спекаемость углей начинает снижаться уже на начальных стадиях окисления, когда прочие показатели не проявляют значительных изменений. Гофтман в работе [40] объясняет это тем, что кислород, адсорбирующийся на поверхности угля, меняет ее, полимеризуя угольное вещество на поверхности зерен, что согласуется с результатами исследований, приведенными в работе [28]. При окислении угля увеличивается сорбционная активность [36] и гидрофильность, следовательно, ухудшается флотуемость [41, 42]. На начальной стадии окисления углей, обладающих высокой спекающей способностью, наблюдается повышение прочностных характеристик: возрастает микротвердость и прочность кокса на истирание [28]. При окислении углей увеличивается их пористость [20,43]. Существует мнение, что растет количество макропор, при этом происходит закупорка устьев пор размером менее 10 Å. В связи с этим в некоторых случаях при окислении сначала наблюдается снижение удельной поверхности, а затем, при дальнейшем увеличении макропор, снова ее рост [44].

В работе [28], с целью исследования начальной стадии окисления, угли выдерживали в потоке кислорода при температуре 140 °С до полной потери спекающей способности, отбирая в процессе окисления пробы для промежуточных анализов. Было установлено, что характеристики углей изменяются в одном случае нелинейно с областью перегиба в диапазоне коксовых и жирных углей, а в другом – без экстремумов во всем диапазоне каменных углей (рисунок 1.1). Также отмечено, что бурые и молодые

каменные угли на начальных стадиях окисления проявляют признаки полимеризации и усложнения структуры, тогда как более зрелые угли непосредственно окисляются без первоначальной реструктуризации.

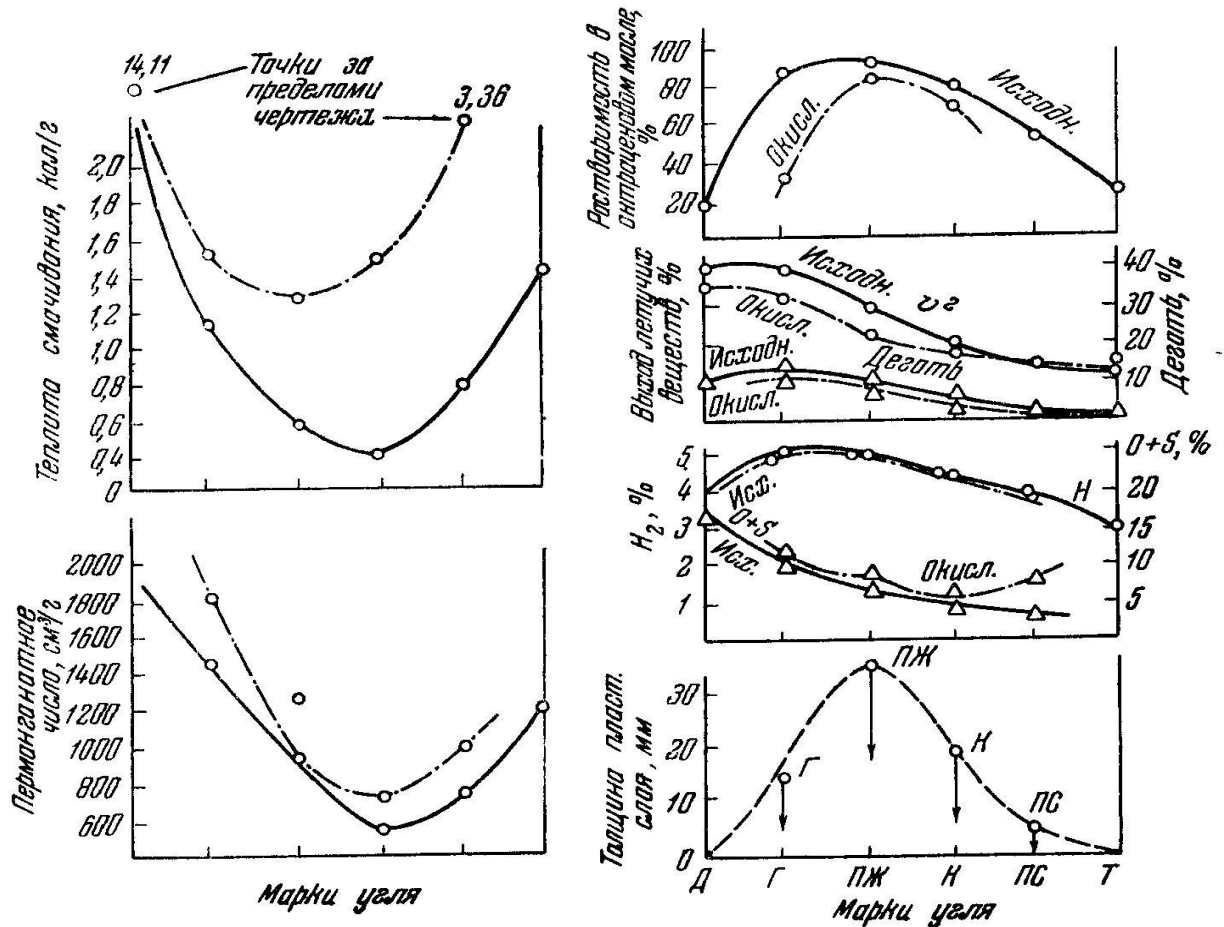


Рисунок 1.1 – Изменение свойств каменных углей при окислении [28]

Различные показатели, характеризующие качество углей, имеют разную чувствительность к окислению. Анализ литературных источников показал, что наиболее чувствительным к окислению показателем является спекаемость углей [20, 32, 38, 39 и др.]. В [30] отмечено, что «нормальное коксование углей показывает границу их зоны выветривания несколько глубже, чем химические анализы». Однако, для неспекающихся бурых углей, молодых и высокометаморфизованных каменных углей, используемых в основном для энергетики, наиболее чувствительным к окислению показателем качества является теплота сгорания, зависящая в первую очередь от содержания в углях углерода, водорода и кислорода [45]. При



этом теплота сгорания является основной характеристикой качества угля для энергетического использования, определяющей стоимость угля, нормы его расходования в технологии сжигания и потери топлива при хранении.

Следует подчеркнуть, что склонность к окислению – это свойство, отражающее степень изменения структуры и состава углей в результате взаимодействия их органического и минерального вещества с кислородом (или другим окислителем). В настоящее время накоплены данные, указывающие на наличие взаимосвязи между петрографическим составом, стадией метаморфизма углей и склонностью их к окислению [46, 47]. Различные петрографические компоненты угля неодинаково устойчивы к окислению. Макролитотипы угля подвержены окислению в следующем порядке (по возрастанию): витрен, кларен, дюрен и фюзен [31]. Сильнее окисляется витрен. При этом фюзен, не подвергаясь значительным изменениям в процессе окисления, способствует распространению процесса окисления в угольной массе благодаря наличию в нем адсорбированного кислорода [48, 49]. Склонность углей к окислению газообразным кислородом возрастает с повышением выхода летучих веществ и содержанием кислорода [50]. Таким образом, низкометаморфизованные угли с большим выходом летучих веществ должны обладать большей склонностью к окислению, чем высокометаморфизованные.

Минеральные включения в угле также способны вступать во взаимодействие с кислородом. Для природно окисленных угольных пластов автор [30] отмечает изменение окраски из-за окисления минеральных компонентов с образованием «цветных» минералов, преимущественно железосодержащих. По мнению автора это свидетельствует о том, что окисление угольного вещества сопровождается окислением железосодержащих минералов. Влияние таких минералов, в частности, пирита и сидерита, на ход окисления органической массы угля отмечали многие авторы [51-55], подтверждая пиритную теорию окисления углей. Однако, кроме количественного содержания этих минералов, большое

значение играет характер их распределения в массе угля. Крупнокристаллический пирит ни во влажном, ни в сухом состоянии не вносит заметного вклада в самовозгорание угля. Напротив, скорость окисления высока, если в угле, находящемся во влажном состоянии, имеются высокие концентрации тонкодисперсного пирита [51]. В присутствии воды и кислорода  $\text{FeS}_2$  образует  $\text{FeSO}_4$  в соответствии с реакцией (1.4):



Эта реакция протекает со значительным выделением тепла. Образовавшийся закисный сульфат оказывается неустойчивым и переходит в оксидный сульфат, который, в свою очередь, очень активен по отношению к пириту [52]. Таким образом, наличие в углях железосодержащих минеральных компонентов вносит определенный вклад в развитие процесса их окисления.

### **1.3 Методы определения склонности углей к окислению**

В настоящее время существует целый ряд методов изучения склонности углей к окислению. В предыдущих разделах было показано, что окисление углей отражается на многих технологических параметрах и проявляется по-разному. Этим обусловлено многообразие методов оценки углей по их склонности к окислению.

Ряд методов основан на термоокислении угля при низких температурах [31, 56]. Одним из самых распространенных среди них является метод «точки пересечения» (СРТ - Crossing Point Temperature) [57-59]. Сущность данного метода в общем случае заключается в том, что предварительно измельченный образец угля помещают в продуваемую потоком воздуха с постоянной концентрацией кислорода тепловую камеру и начинают нагревать с постоянной скоростью. Измеряют температуру в объеме камеры и в центре образца. Изначально температура образца угля в каждый момент

времени оказывается ниже, чем температура в камере (график роста температуры в камере во времени расположен ниже графика роста температуры образца). Однако под воздействием кислорода воздуха начинают происходить экзотермические процессы окисления угля, которые приводят к повышению температуры образца, в том числе относительно температуры в камере. В определенный момент времени графики изменения температуры в камере и в образце пересекаются, и далее рост температуры образца начинает опережать рост температуры в камере. Показатель, определяемый этим методом – Crossing Point Temperature (CPT) – представляет собой значение температуры в точке пересечения графиков зависимости температур угля и камеры от времени. Температура саморазогревания угля тем выше, чем более метаморфизован уголь [57]. Также температура саморазогревания зависит от глубины залегания угольного пласта [60]. Из технологических параметров, влияющих на температуру саморазогревания, можно отметить влажность угля и его крупность. Например, в работе [61] показано, что с уменьшением размера частиц измельченного угля происходит снижение показателя CPT. Также авторы [62] провели исследование по влиянию содержания влаги в бурых углях на показатели CPT. Для этого в лабораторных условиях было проведено искусственное увлажнение образцов одного и того же угля. Авторы показали, что при увеличении количества влаги, содержащейся в исследованных образцах, происходит снижение температуры CPT. Метод CPT разработан для оценки склонности угля к самовозгоранию, но отражает кинетику окисления угля и позволяет делать выводы об интенсивности процесса низкотемпературного окисления.

Еще одна группа термических методов – дифференциальный термический анализ (ДТА). Это метод фазового анализа конденсированных гетерогенных систем, позволяющий определять термодинамические параметры веществ: теплоёмкость и её изменение, температуру и энтальпию фазовых переходов. Под условиями термического воздействия обычно

подразумевается повышение температуры по заданной программе (реже – понижение температуры) [63]. В работах [63, 64] показано, что в процессе низкотемпературного окисления можно выделить три стадии: дегидратации, окисления и термического разложения.

Калориметрия также успешно применяется для изучения теплообмена в угле при окислении. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) основан на регистрации изменения теплового потока между исследуемым образцом и эталоном в условиях термического воздействия и может использоваться как для определения теплоты химической реакции, так и для исследования физических изменений, происходящих в веществе [65]. Зачастую дифференциальную сканирующую калориметрию комбинируют с термогравиметрическим анализом [66, 67]. В работе [68] использовали термогравиметрический анализ для изучения кинетики реакции окисления как самостоятельный анализ; было показано, что энергия активации угля растет в процессе окисления.

Широко распространены методы оценки склонности углей к окислению и самовозгоранию на основе адиабатических калориметров. Классическим примером таких методов является  $R_{70}$ , подробно описанный в разделе 1.1 [14].

Создание новейших модификаций изотермических калориметров, регистрирующие тепловые потоки от образцов на основе принципов измерения ДСК в изотермическом (стационарном) режиме, позволило применить эти методы для характеристики процессов взаимодействия углей с кислородом в условиях достаточно низких температур (40-50 °С) при сравнительно больших навесках образцов (до 5-6 г по сравнению с 0,005-0,020 г в методе ДСК) [69-71], а также предложить кинетические модели реакций окисления углей по данным о скорости тепловыделения [72]. Преимуществом применения метода изотермической калориметрии также является возможность оценивать тепловые характеристики углей *in situ* и использовать данные о тепловыделении и тепловых потоках для расчета

кинетических показателей, характеризующих интенсивность процессов низкотемпературного окисления углей [73].

Для определения химической активности самовозгорающихся материалов, в частности углей, в настоящее время, в России используется единственный метод, разработанный еще в 60-х гг. прошлого столетия в ИГД им. А.А. Скочинского [74]. Предпочтение этому методу отдано авторами в связи с тем, что исследования проводят при низких температурах, приближенных к тем условиям, в которых имеет место самовозгорание угля в горных выработках. Сущность метода состоит в том, что скорость сорбции кислорода углем характеризуется уменьшением концентрации кислорода в сорбционном сосуде. Испытуемую пробу помещают в сосуд, заполненный воздухом, герметично его закрывают и по истечении определенного времени с помощью газового анализа определяют убыль в нем кислорода. Так как скорость сорбции кислорода зависит от его концентрации, которая может иметь разные количественные значения и не остается постоянной во время опыта, показателем химической активности угля служит не сама скорость сорбции, а кинетическая константа скорости, не зависящая от концентрации кислорода в газовой среде. В настоящее время в несколько модифицированном виде этот метод является основой оценки склонности углей к самовозгоранию [75].

Известно, что в углях кислород находится в составе активных и неактивных групп [76]. Активные группы представлены преимущественно карбонильными (КБН), фенольными (ФГ) и карбоксильными (КБС) [77]. Фенольные и карбоксильные группы принято объединять в общую группу – суммарные кислые группы (СК). Количество активных групп принято рассматривать и как показатель окисленности углей, и как показатель химической активности в процессах сорбции и хемосорбции кислорода [78,79]. При низких температурах суммарный процесс окисления угля определяется реакциями взаимодействия кислорода с активными группами аморфных органических веществ [50].

Существующие качественные и количественные методы определения активных функциональных групп основаны на химических реакциях, связанных с хемосорбцией различных агентов [80-82]. Наибольшее распространение получили качественные методы, основанные преимущественно на ИК-спектроскопии углей. Для количественной оценки, как правило, используют химические хемосорбционные методы, основанные на связывании суммарных кислых групп катионами щелочных или щелочно-земельных металлов с последующим титрометрическим окончанием. Этот метод до 1994 г. входил в состав ГОСТ 8930-79 «Угли каменные. Метод определения окисленности». Большим недостатком этого метода являлась сложность титрования сильно окрашенных растворов. Последнее определяет необходимость усовершенствования этого метода с позиций повышения его информативности и достоверности.

Отдельно следует выделить способы, основанные на окислении углей газообразными окислителями – кислородом и озоном при разных температурах. Подобные методы позволяют определить сорбционную и химическую активность угля к окислителям, находящимся в газовой фазе. Преимущество применения чистого озона и кислорода заключается в том, что в реакции угольного вещества с окислителем не участвуют посторонние химические элементы. Использование кислорода в составе воздуха при температурах окружающей среды для таких измерений связано, как правило, с достаточно длительными испытаниями, обусловленными достаточно низкой скоростью взаимодействия углей с кислородом, нестабильностью концентрации кислорода и влиянием помеховых примесей других компонентов воздуха. Более высокая реакционная способность озона позволяет проводить измерения в мягких условиях, при комнатной температуре и в течение более короткого времени [83]. Изучено влияние озона на сорбционные свойства большого числа природных и синтетических углеродных материалов, в том числе ископаемых углей [84-88]. Большинство опубликованных работ по озонированию углей выполнено при высоких

концентрациях - единицы, десятки процентов озона в воздухе [88, 89]. Это обусловлено тем, что взаимодействие озона с углями исследуют в связи с практическими задачами модификации свойств и направленной переработки углей [90]. В работах [91, 92] исследования взаимодействия озона с различными материалами проведены как при высоких, так и при низких (уровень -  $\text{мкг/м}^3$ ) концентрациях озона. Результаты этих работ позволили классифицировать по стойкости и активности к озону различные материалы, в том числе на основе углерода (сажа, углеродные волокна, графит и т.д.), что делает такой подход перспективным для изучения кинетики окисления углей.

При определении состава минеральной части углей в большинстве случаев используют стандартные утвержденные методы [93-97]. Однако, эти методы не дают возможности определить минеральные и валентные формы железа, которые, как было показано в разделе 1.2, участвуют в процессе окисления углей. Для определения форм соединений железа в углях наиболее перспективным является хорошо апробированный метод мёссбауэровской спектроскопии [98-100]. В работе [101] была показана возможность применения этого метода для диагностики процессов автоокисления и самовозгорания углей.

Как было указано в [28], окисление углей приводит к изменениям параметров их трещиновато-пористой структуры (степени нарушенности), механических и физико-химических свойств. Образование трещин и угольной мелочи увеличивает удельную поверхность угольной массы, на которой может сорбироваться кислород. Поэтому способность углей разрушаться, в частности, склонность их к трещинообразованию, следует рассматривать как еще один фактор, влияющий на склонность углей к окислению. В последние годы появились работы, в которых предприняты попытки применить методы термостимулированной акустической эмиссии (ТАЭ) для оценки окисленности углей и их склонности к окислению. Чувствительность метода ТАЭ к структурной поврежденности

геоматериала, подтвержденная примерами [102-105] успешного отслеживания указанных изменений в горных породах, создает предпосылки для адаптации этого метода для оценки окисленности образцов каменного угля, т.к. последняя сопровождается изменением его исходной структуры. По результатам работы [106], заключавшейся в экспериментальном исследовании влияния степени нарушенности структуры образцов антрацита на характер их ТАЭ, выдвинута гипотеза о невозпроизводимости термоакустоэмиссионных эффектов памяти (ТЭП) при сильной структурной нарушенности угля из-за разрушения внутренних структурных связей в геоматериале, за счет которых возникает эффект ТЭП. Следующим шагом по адаптации метода ТАЭ для оценки окисленности углей стала работа [107], смысл которой заключался в установлении различий характера ТАЭ для окисленных и неокисленных углей. Аналитическое рассмотрение результатов испытаний показало, что образцы с высокой степенью окисленности имели значительно больший уровень активности ТАЭ. Полученные научные результаты свидетельствуют о наличии устойчивой взаимосвязи информативных параметров термоакустической эмиссии угля, возникающей в нём в результате теплового термоударного воздействия, с одной стороны, и степенью его окисленности – с другой.

В.Г. Нестеровой и С.А. Эпштейн [56, 108-111] был предложен модифицированный метод оценки степени окисленности углей в связи с их склонностью к окислению. Метод основан на определении удельной трещиноватости образцов углей. Удельную трещиноватость определяют количественным методом в аншлиф-кусках углей методом оптической микроскопии в отраженном свете. Разработанная методика была использована для изучения динамики низкотемпературного окисления изометаморфных углей разных генотипов по степени восстановленности. Было установлено, что восстановленные типы углей, характеризующиеся большей степенью неупорядоченности структуры (по данным фликкер-



шумовой спектроскопии изображений тонких шлифов углей в проходящем поляризованном свете), проявляют большую склонность к окислению по показателям изменения трещиновато-пористой структуры, данным термоакустической эмиссии (ТАЭ), изменению теплоты сгорания и химического состава углей.

Определение эндогенной нарушенности углей методом термостимулированной акустической эмиссии [107, 112] также показало значительные количественные и качественные различия между бурыми и каменными углями, что позволило ввести количественный показатель - коэффициент термической стойкости [113].

Совместное рассмотрение приведенных литературных данных позволяет выделить несколько групп признаков структуры, состава и реакционной способности углей, наиболее существенно влияющих на их склонность к окислению в части изменения качества:

1 – генетические признаки, связанные с происхождением угольного вещества в процессах генезиса и метаморфизма. Это - стадия метаморфизма углей, их петрографический состав, а также состав неорганической (минеральной) части углей. Для определения количественных значений этих показателей существуют хорошо апробированные достоверные методики, большинство из которых регламентированы государственными стандартами;

2 – химическая активность углей по отношению к окислителям. В эту группу входят показатели, характеризующие взаимодействие углей с кислородом, такие, как сорбционная активность по отношению к газообразным окислителям – кислороду или озону, а также количество активных кислородсодержащих групп в составе углей, определяющие их сорбционную способность к окислителям. Для характеристики химической активности углей по отношению к кислороду или озону используют, как правило, кинетические показатели – константы скорости, изменение концентрации газа и т.д., количественно описывающие процесс. Показана перспективность и преимущества использования для оценки химической

активности углей методы, основанные на их взаимодействии с озоном при температуре окружающей среды. Количество активных групп определяют хемосорбционными или спектральными методами. Указано на необходимость усовершенствования хемосорбционных методов с позиций повышения их информативности и достоверности.

3 – эффективные кинетические параметры, характеризующие интенсивность экзотермических процессов, приводящих к разогреву углей. К этим параметрам относятся различные тепловые характеристики, изменяющиеся во времени, такие, как тепловой поток и изменение температуры. Эти параметры определяют различными методами: ДСК, изотермической и адиабатической калориметрией, термическими анализами и т.д. Показана перспективность применения современных изотермических калориметров для измерений тепловых потоков, формирующихся при низкотемпературном окислении углей.

4 – признаки эндогенной и экзогенной нарушенности углей, определяющие доступ окислителя к свободной поверхности углей, их газопроницаемость и коэффициенты диффузии. К этим признакам относятся пористость угля, трещиноватость и склонность к трещинообразованию, а также крупность. Для оценки трещиновато-пористой структуры показана высокая информативность метода термостимулированной акустической эмиссии.

Таким образом, для выполнения поставленной в работе цели, необходимо решить следующие задачи:

1. Обосновать показатели для ранжирования углей по склонности к окислению. Разработать методы их количественной оценки.
2. Выбрать представительные пробы углей разных видов месторождений РФ, наиболее полно охватывающие ряд метаморфизма.
3. Провести экспериментальные работы по определению количественных значений показателей, отражающих склонность углей к окислению.

4. Провести экспериментальные исследования по установлению влияния низкотемпературного окисления углей на изменение их качества

5. Сопоставить изменения качества углей с количественными значениями показателей, отражающих склонность углей к окислению.

### **Выводы к главе 1:**

1. К наиболее существенным недостаткам классификации (группировки) углей по их склонности к окислению можно отнести:

1) отсутствие количественных показателей, отражающих склонность углей к окислению, и методов их определения, на основании которых угли относятся к разным группам;

2) марки углей, указанные в существующих документах, не соответствуют современной классификации углей по генетическим и технологическим признакам ГОСТ 25543-2013 «Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам», в соответствии с которой, начиная с 1988 г. и до настоящего времени, эти марки устанавливаются;

3) сырьевая угольная база с момента разработки классификации (группировки) существенно изменилась. В связи с этим, отсутствие показателей ранжирования и методов их определения, не позволяет корректно относить продукцию к группам по склонности к окислению.

4) отсутствие методического обеспечения для оценки признаков окисленности углей с позиций потери ими качества не позволяет предприятиям-потребителям самостоятельно определять предельные сроки хранения угольной продукции и планировать его при закупках.

2. Наиболее чувствительными к окислению показателями качества углей являются их спекаемость и теплота сгорания. Склонность углей к окислению, как одну из причин ухудшения качества углей, необходимо рассматривать с учетом влияния различных факторов на общий процесс

окисления, и использовать при этом комплекс методов, выявляющих вклад в этот процесс структуры, состава и свойств углей.

3. Выделены несколько групп признаков структуры, состава и свойств углей, наиболее существенно влияющих на их склонность к окислению в части изменения качества и предложены методы их количественной оценки.

## **Глава 2. Объекты и методы исследований**

### **2.1 Характеристика углей**

В качестве объектов исследований были выбраны угли различных месторождений Российской Федерации. Отбор проб проводили в соответствии с ГОСТ 10742-71 «Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний». Для исследований использовались свежееотобранные пробы углей, условия хранения которых минимизировали контакт с кислородом воздуха. Перечень проб с указанием месторождений и марочного состава в соответствии с ГОСТ 25543-2013 «Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам» приведен в таблице 2.1. Пробы бурых углей №33-35 были отобраны на разных участках пластов Новый 1А и 1Б Харанорского месторождения. Пробы углей №9,38,39 и 41 отобраны на угольных разрезах АО «СУЭК» Канско-Ачинского бассейна.

Выбор углей для проведения исследований был обусловлен, в первую очередь, необходимостью охватить максимальный диапазон стадий метаморфизма углей разных видов (бурых, каменных и антрацита по ГОСТ 25543-2013). Угли были отобраны из различных бассейнов, что позволяет сравнивать их независимо от места залегания и добычи. Помимо стадии метаморфизма, определяемой по среднему произвольному показателю отражения витринита ( $R_{o,r}$ , %), выбранные угли различаются по петрографическому составу, содержанию золы, влаги и другим показателям.

Генетические и технологические характеристики исследуемых углей определяли по следующим стандартным методикам:

- петрографический состав – по ГОСТ Р 55662-2013 «Методы петрографического анализа углей. Часть 3. Метод определения мацерального состава»;

**Таблица 2.1** – Перечень исследуемых углей

№ пробы	Бассейн	Марка
1	Кузнецкий угольный бассейн	СС
2	Кузнецкий угольный бассейн	Т
3	Кузнецкий угольный бассейн	КО
4	Кузнецкий угольный бассейн	Г
5	Кузнецкий угольный бассейн	ДРОК1
6	Кузнецкий угольный бассейн	ТРОК1
7	Кузнецкий угольный бассейн	Д
8	Кузнецкий угольный бассейн	ДГ
9	Канско-Ачинский бассейн	2Б
10	Донецкий угольный бассейн (Восточный Донбасс)	А
11	Иркутский угольный бассейн	3Б
12	Ханкайский угольный бассейн	1Б
13	Иркутский угольный бассейн	3Б
15	Иркутский угольный бассейн	Д
32	Улугхемский угольный бассейн	1ГЖ
33	Чикойский угленосный район, Харанорское месторождение	3Б
34	Чикойский угленосный район, Харанорское месторождение	3Б
35	Чикойский угленосный район, Харанорское месторождение	3Б
36	Улугхемский угольный бассейн	ГЖ
37	Улугхемский угольный бассейн	Г
38	Канско-Ачинский бассейн	2Б
39	Канско-Ачинский бассейн	2Б
41	Канско-Ачинский бассейн	2Б

- определение произвольного показателя отражения ( $R_{o,r}$ , %) – по ГОСТ Р 55659-2013 «Методы петрографического анализа углей. Часть 5. Метод определения показателя отражения витринита с помощью микроскопа»;

- содержание влаги в аналитической пробе ( $W^a$ , %) – по ГОСТ Р 52917-2008 «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе»;

- выход летучих веществ ( $V^{daf}$ , %) – по ГОСТ Р 55660-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ»;

- содержание общей серы ( $S_f^d$ , %) – по ГОСТ 2059-95 «Топливо твердое минеральное. Метод определения общей серы сжиганием при высокой температуре»;

- высшая теплота сгорания ( $Q_s^{daf}$ , ккал/кг) – по ГОСТ 147-2013 «Топливо твёрдое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчёт низшей теплоты сгорания»;

- определение содержания углерода ( $C^{daf}$ ), водорода ( $H^{daf}$ ) и азота ( $N^{daf}$ ) в пересчете на сухое беззольное состояние – по ГОСТ Р 54244-2010 «Топливо твердое минеральное. Инструментальный метод определения углерода, водорода и азота».

Полученные характеристики углей приведены в таблицах 2.2-2.3.

**Таблица 2.2** - Результаты технического анализа исследуемых углей

№ пробы	$W^a$ , %	$A^d$ , %	$V^{daf}$ , %	$Q_s^{daf}$ , ккал/кг
1	1,2	11,3	21,9	8063,94
2	1,2	19,6	13,4	8365,08
3	1,0	18,9	23,7	8269,61
4	2,1	17,5	37,6	7960,58
5	6,8	14,8	41,6	6720,47
6	1,8	26,4	18,7	8095,95
7	3,1	15,3	38,8	7561,66
8	2,3	13,1	35,7	7915,83
9	10,8	4,3	47,5	6523,64
10	1,2	4,3	3,5	8761,95
11	14,9	13,3	44,9	7300,56
12	14,9	13,3	44,9	7300,56
13	5,9	17,9	48,8	7128,24
15	4,8	23,1	45,9	7659,14
32	0,6	6,2	39,1	8491,85
33	24,6	12,6	50,5	6606,03
34	12,1	12,7	53,0	6612,86
35	16,2	18,9	44,2	6690,40
36	1,5	4,4	45,6	8105,63
37	1,6	5,7	44,0	8153,00
38	22,0	7,4	50,1	6480,21
39	22,1	4,3	49,0	6674,63
41	18,6	5,6	49,1	6915,34

По результатам технического анализа угли характеризуются широким диапазоном содержания золы (от 4,3 до 26,4%) и выхода летучих веществ (от 3,5 до 52,7%). Содержание аналитической влаги в каменных углях не превышает 7%, для бурых углей характерен большой разброс – от 1,5 до 24,6%.

По результатам петрографического анализа (таблица 2.3) в углях преобладают мацералы группы витринита. При этом содержание мацералов группы инертинита колеблется от 0 до 45%, наибольшее содержание отмечено в углях №№ 1, 3, 6, 8, 33 и 35. Наибольшее содержание мацералов группы семивитринита отмечено в углях №№ 1, 3, 4 и 8. Содержание мацералов группы липтинита колеблется от 0 до 10%. Таким образом, исследуемые угли демонстрируют качественно разный петрографический состав.

На рисунках 2.1-2.4 и в таблице 2.4 показано, каким образом изменяются основные характеристики углей, определяющие их качество, в ряду метаморфизма [114]. Теплота сгорания углей закономерно увеличивается с ростом стадии метаморфизма (рисунок 2.1), что подтверждается одновременным пропорциональным увеличением в углях углерода (таблица 2.4) и степени ароматичности Н/С ат. (рисунок 2.1). Выход летучих веществ, как и содержание аналитической влаги, при увеличении стадии метаморфизма снижаются (рисунок 2.2 и 2.5). Как было отмечено в главе 1, теплота сгорания угля в первом приближении тем выше, чем больше содержание в нем углерода, меньше водорода и кислорода, что удовлетворительно подтверждают результаты, полученные на исследованной коллекции углей (рисунок 2.4).

Удовлетворительные корреляции, полученные при сопоставлении этих показателей, свидетельствуют о том, что выбранная для исследований коллекция составляет представительный набор углей разных видов.



**Таблица 2.3** – Петрографический состав углей, % об.

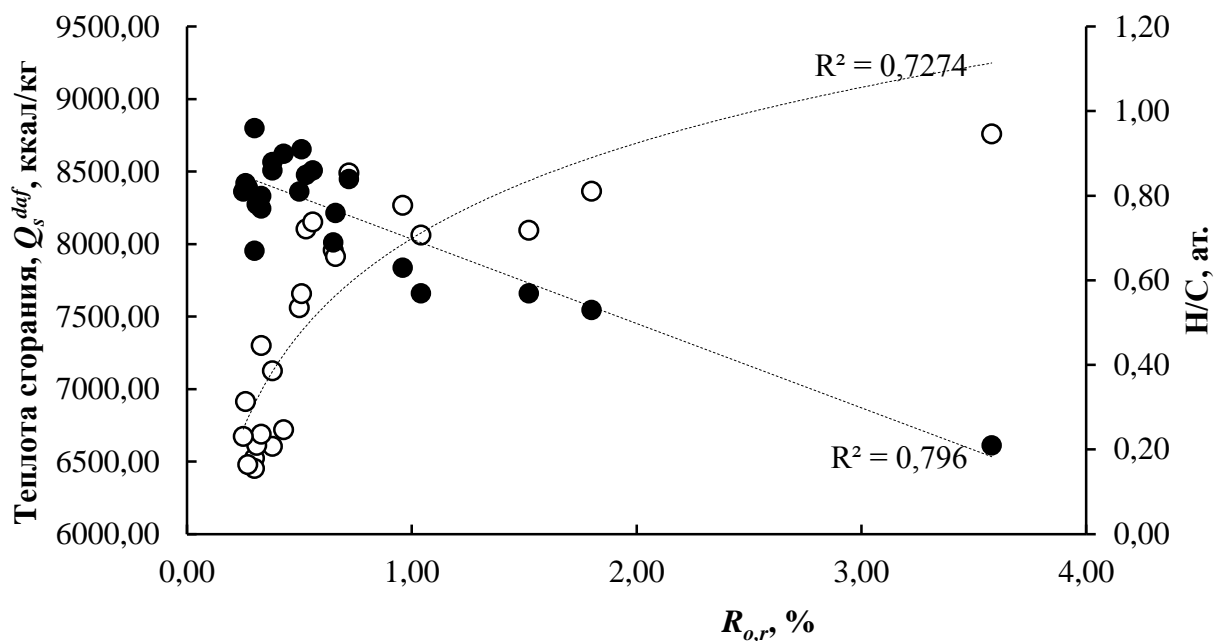
№ пробы	Vt	Sv	I	L	ММ	$R_{o,r}$ %
1	31	24	45	0	2	1,04
2	64	9	27	0	12	1,80
3	34	29	32	5	15	0,96
4	39	31	20	10	15	0,64
5	80	2	17	1	2	0,43
6	55	15	30	0	4	1,52
7	54	11	27	8	7	0,50
8	35	28	31	6	15	0,66
9	94	-	6	0	3	0,30
10	85	6	9	0	3	3,58
11	79	-	12	9	3	0,33
12	75	-	16	9	3	0,30
13	86	-	4	10	5	0,38
15	94	2	0	4	2	0,51
32	81	7	4	8	2	0,72
33	71	-	29	0	2	0,38
34	81	-	19	0	1	0,31
35	70	-	30	0	1	0,33
36	95	-	2	3	0	0,53
37	94	-	3	3	3	0,56
38	90	-	10	0	3	0,27
39	97	-	3	0	3	0,25
41	97	-	3	0	2	0,26

Примечание – Vt – витринит, Sv – семивитринит, I – инертинит; L – липтинит, ММ – минеральные включения

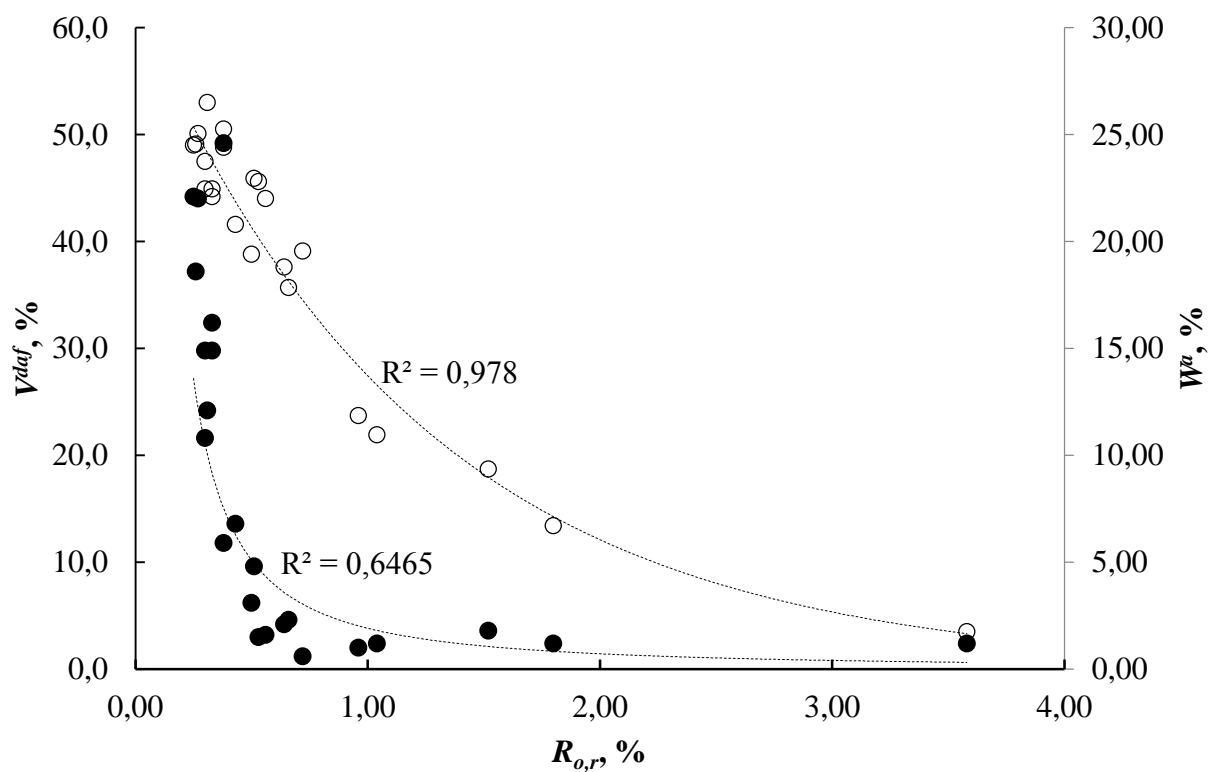
**Таблица 2.4 – Элементный состав углей**

№ пробы	Элементный состав, % (в пересчете на сухое беззольное состояние топлива)			$S_t^d$ , %	Н/С ат.
	$C^{daf}$	$H^{daf}$	$N^{daf}$		
1	85,6	4,05	2,17	0,16	0,57
2	88,6	3,92	2,23	0,51	0,53
3	85,2	4,48	2,84	0,33	0,63
4	80,2	4,58	2,25	0,51	0,69
5	67,2	5,03	2,27	0,42	0,90
6	86,2	4,10	2,31	0,65	0,57
7	76,8	5,18	2,24	0,37	0,81
8	81,1	5,17	2,26	0,41	0,76
9	69,6	5,01	1,76	0,23	0,67
10	92,4	1,62	1,15	1,56	0,21
11	73,9	4,93	2,24	1,79	0,80
12	66,2	5,31	1,26	0,34	0,96
13	74,5	5,44	1,59	0,61	0,88
15	75,7	5,77	1,60	1,01	0,91
32	88,3	6,17	1,55	0,44	0,84
33	72,6	5,23	0,91	0,36	0,86
34	74,8	4,88	0,93	0,47	0,78
35	75,9	4,85	0,44	0,43	0,77
36	84,3	6,00	1,29	0,28	0,85
37	84,4	6,03	1,31	0,42	0,86
38	72,6	4,94	0,57	0,40	0,82
39	74,5	5,01	0,48	0,22	0,81
41	76,2	5,27	0,61	0,23	0,83

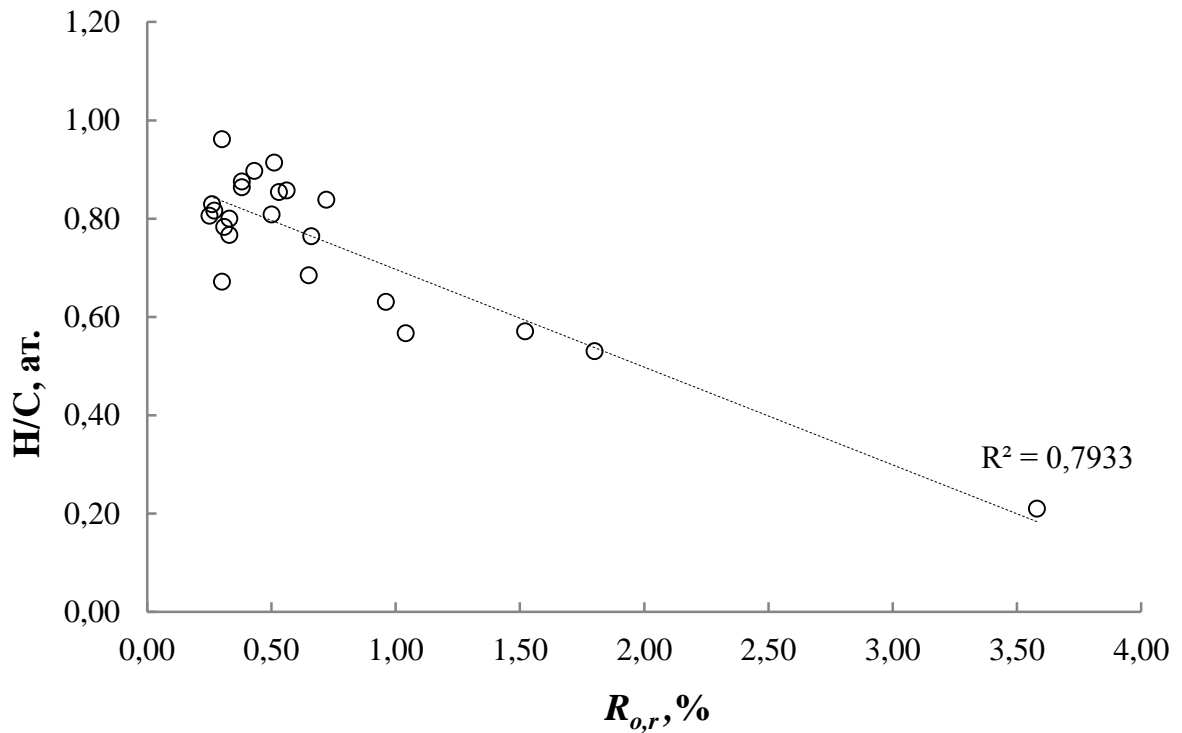
Примечание – Н/С ат. – атомное отношение содержания водорода к углероду



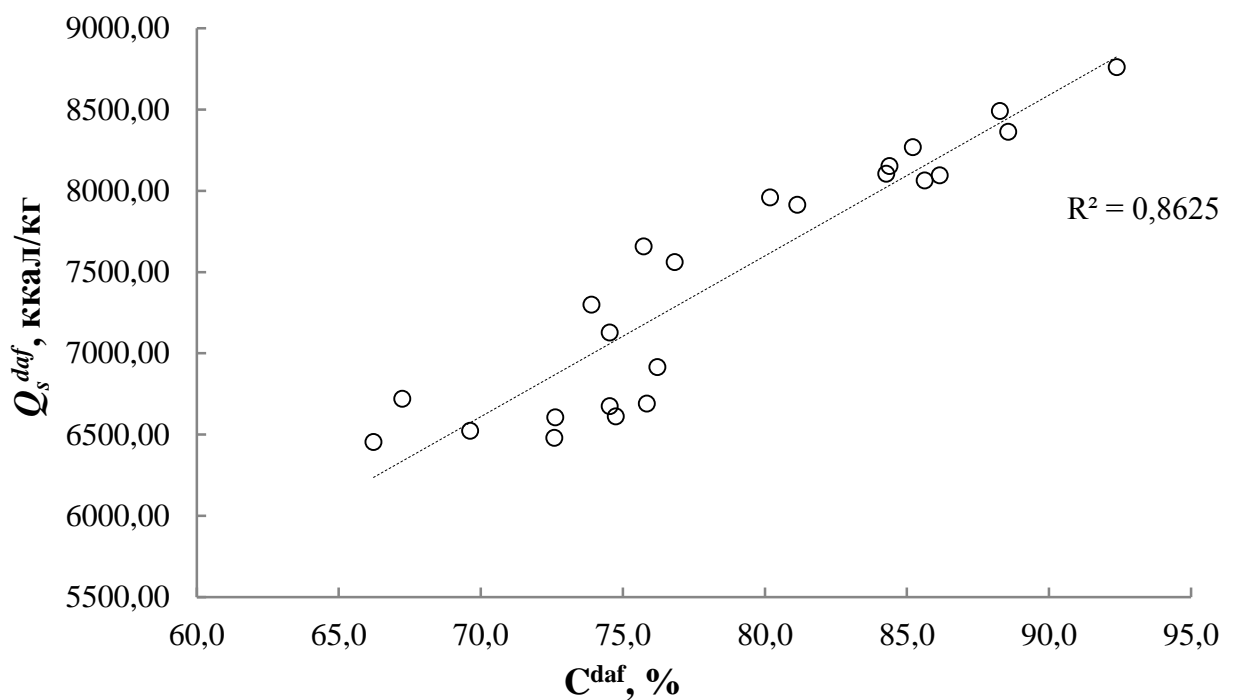
**Рисунок 2.1** – Изменение атомного соотношения водорода к углероду (H/C ат.) и высшей теплоты сгорания ( $Q_s^{daf}$ , ккал/кг) в ряду метаморфизма углей (○ –  $Q_s^{daf}$ , ккал/кг; ● – H/C ат.)



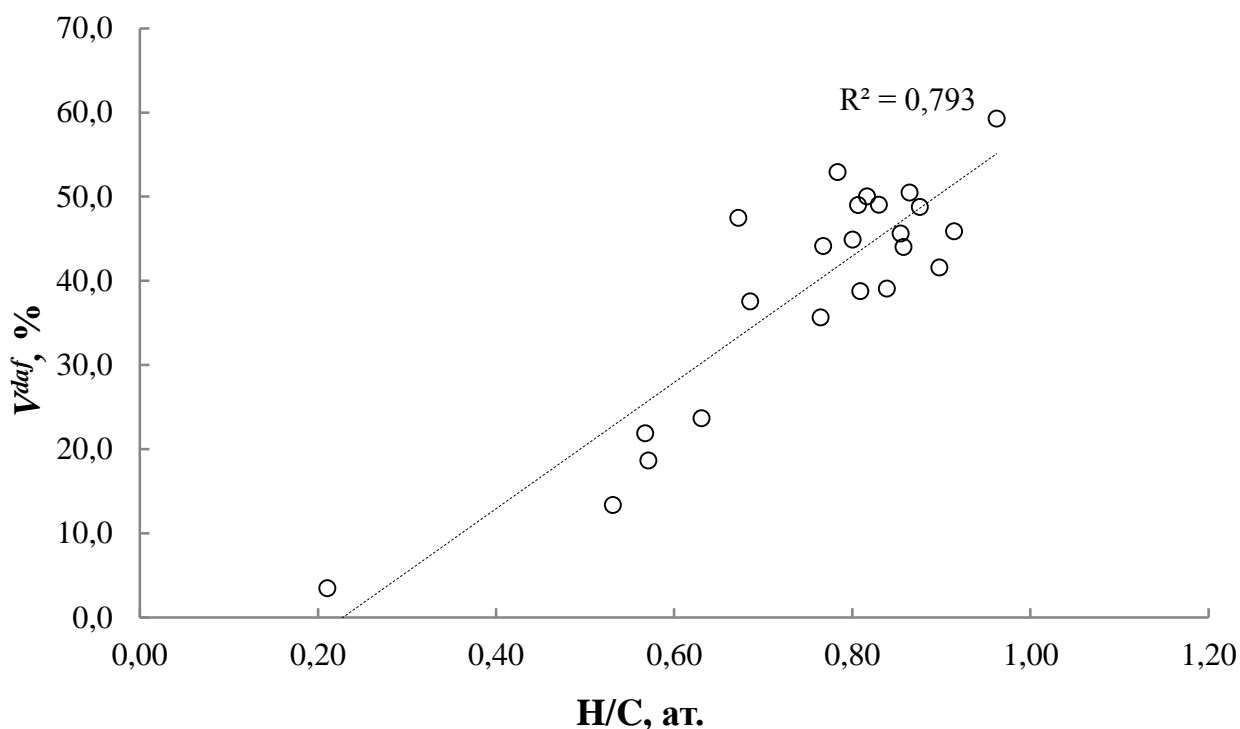
**Рисунок 2.2** – Изменение выхода летучих веществ ( $V^{daf}$ , %) и содержания аналитической влаги ( $W^a$ , %) в ряду метаморфизма углей (○ –  $V^{daf}$ , %, ккал/кг; ● –  $W^a$ , %)



**Рисунок 2.3** – Изменение атомного соотношения водорода к углероду (H/C, ат.) в ряду метаморфизма ( $R_0$ , %) исследованных углей



**Рисунок 2.4** – Изменение высшей теплоты сгорания исследованных углей ( $Q_s^{daf}$ , ккал/кг) в зависимости от содержания в них углерода ( $C^{daf}$ , %)



**Рисунок 2.5** – Изменение выхода летучих веществ ( $V^{daf}$ , %) в зависимости от атомного соотношения водорода к углероду (H/C, ат.) в ряду исследованных углей

## 2.2 Методы определения показателей, характеризующих склонность углей к окислению

Анализ литературных источников, а также данные о закономерностях окисления углей, приведенные в главе 1, позволяют разделить признаки, определяющие склонность углей к окислению, на 4 основные группы:

1 – генетические признаки, связанные с происхождением угольного вещества в процессах генезиса и метаморфизма. В эти признаки входят стадия метаморфизма углей, их петрографический состав, а также состав неорганической (минеральной) части углей. Для определения количественных значений этих показателей существуют хорошо апробированные достоверные методики, большинство из которых регламентированы государственными стандартами. Для определения минеральных и валентных форм железа в углях, способных взаимодействовать с кислородом с выделением тепла, успешно применяют метод мёссбауэровской спектроскопии.

2 – химическая активность углей по отношению к окислителям. В эту группу входят показатели, характеризующие сорбционную и химическую активность органического и неорганического вещества углей по отношению к окислителям. В качестве таких показателей в работе предложено использовать: содержание в углях суммарных кислых групп [115] и кинетические показатели взаимодействия углей с озоном (в низких концентрациях) при комнатной температуре [116].

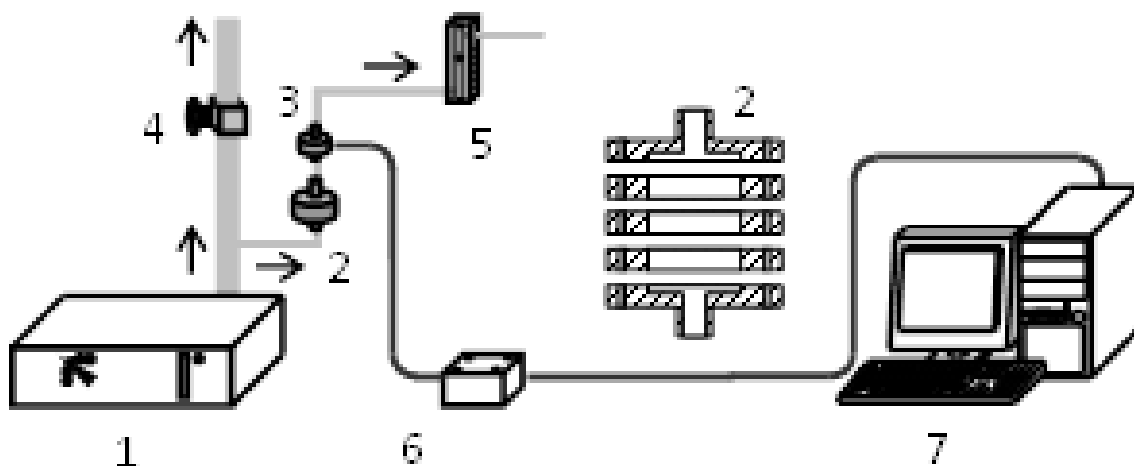
3 – эффективные кинетические параметры, характеризующие интенсивность экзотермических процессов, приводящих к разогреву углей. К этим параметрам относятся различные тепловые характеристики, изменяющиеся во времени, такие, как тепловой поток и изменение температуры. В настоящей работе для определения этих показателей применяли метод изотермической калориметрии углей при температуре 40 °С [114, 116].

4 – признаки эндогенной и экзогенной нарушенности углей, определяющие доступ окислителя к свободной поверхности углей и их газопроницаемость. Для количественной оценки нарушенности углей использован ранее разработанный метод термостимулированной акустической эмиссии (ТАЭ) [107, 112]. В настоящей работе, результаты метода ТАЭ были использованы для оценки достоверности полученных в работе результатов ранжирования углей.

### **2.2.1 Определение химической активности углей по озону**

Для определения химической активности углей по отношению к газообразному окислителю предложен метод, основанный на взаимодействии углей с озоном. Озон является более активным окислителем, чем кислород, поэтому окисление озоном протекает при комнатной температуре и низких концентрациях (на уровне десятков мкг/м<sup>3</sup>) за относительно короткое время (менее суток).

Исследования проводили на экспериментальной установке, разработанной в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова совместно с Институтом физики атмосферы РАН [91, 117]. Схема установки приведена на рисунке 2.6.

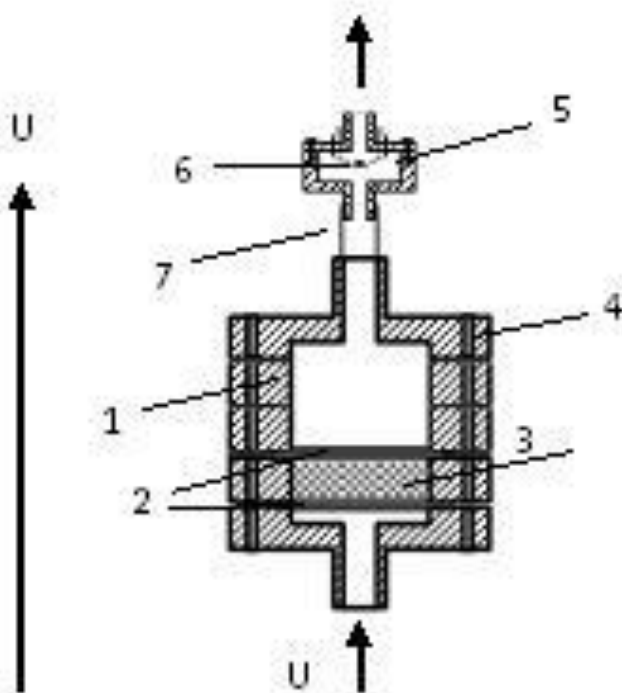


**Рисунок 2.6** – Схема экспериментальной установки. 1 – источник озона, 2 – фильтродержатель, 3 – полупроводниковый сенсор, 4 – регулятор расхода, 5 – ротаметр, 6 – электронный блок сенсорного газоанализатора, 7 – компьютер

Поток озono-воздушной смеси создается при помощи генератора озона 1 ГС-024-25 ЗАО «ОПТЭК». В генераторе также предусмотрено получение «нуль-газа» - воздуха с содержанием озона менее  $0,3 \text{ мкг/м}^3$  для проверки стабильности системы. Расход газовой смеси, создаваемой генератором, составляет  $3 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Часть этого потока -  $50 \text{ см}^3/\text{мин}$  - проходит через реакционную ячейку с исследуемым образцом 2 и сенсор 3. Сенсор помещается во фторопластовую камеру объемом  $1,5 \text{ см}^3$

Реакционная ячейка и сенсорная камера приведены в разрезе на рисунке 2.7. Реакционная ячейка представляет собой фторопластовый фильтродержатель, в котором между слоями инертного по отношению к озону (предварительно пассивированного) тонковолокнистого фильтра находится исследуемый образец угля. Фильтродержатель состоит из

нескольких секций, что позволяет менять фильтры и засыпать между ними мелкодисперсные образцы угля, регулируя толщину слоя. Секции скреплены болтами. Диаметр внутреннего отверстия фильтродержателя – 1 см, он герметично соединен с камерой сенсора. Части установки соединены трубками из фторопласта марки Ф-4Д-Э.

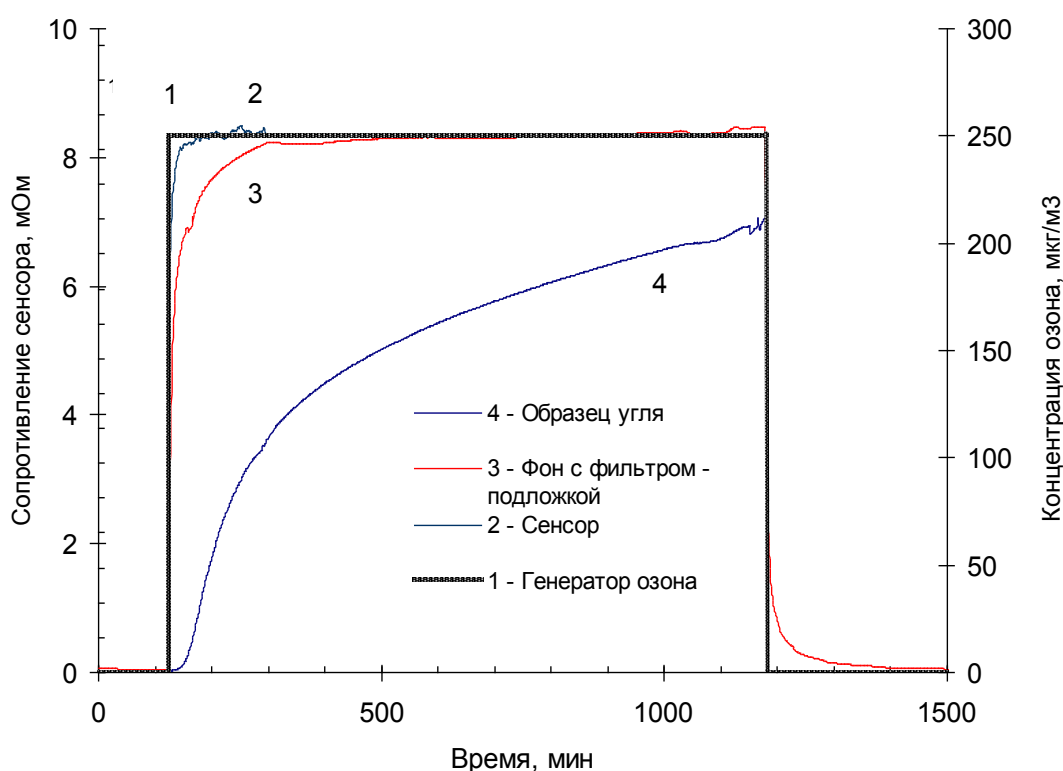


**Рисунок 2.7** – Реакционная ячейка и сенсор. Вид в разрезе: 1 – корпус фильтродержателя, 2 – слои фильтра, 3 – слой угля, 4 – крепеж, 5 - камера сенсора, 6 - сенсор, закрепленный на тонких подводящих проводах, 7 – соединительная фторопластовая трубка. Стрелками показано направление потока воздуха  $U$

Погрешности измерения концентрации озона сенсорным газоанализатором определяются погрешностью измерения концентрации и достоверностью аппроксимации используемой калибровки. При расчетах используются ряды с минутным усреднением. При секундном усреднении погрешность составляет 5%, а при минутном сглаживании уменьшается до 1,8%.



Эксперименты проводили в нормальных условиях окружающей среды. Тестируемую пробу угля взвешивали и помещали в реакционную ячейку. Установку продували потоком «нуль-газа» (воздуха с содержанием озона менее  $0,3 \text{ мкг/м}^3$ ) от генератора озона в течение 2-х часов. Контролировали стабильность всех характеристик сенсора и окружающей среды. Влажность «нуль-газа» составляла 12 – 16 %. Фоновый уровень сигнала сенсора в «нуль-газе» характеризует начальный участок (120 мин) на кинетических кривых, приведенных на рисунке 2.8.



**Рисунок 2.8** – Сопоставление сигналов сенсора от озона на выходе из пустой реакционной ячейки (2), содержащей фильтр (3), и образец угля (4).  
 Задаваемая генератором концентрация озона в воздухе –  $250 \text{ мкг/м}^3$  (1).  
 Образец каменного угля марки Д (№7),  $m = 0,040 \text{ г}$ , размер частиц –  $0-0,2 \text{ мм}$

В момент времени, соответствующий 120 мин от начала опыта, с помощью генератора задавали концентрацию озона –  $250 \text{ мкг/м}^3$ . Обработка образцов озоном продолжалась в течение 18-20 ч. Всю информацию записывали в файлы данных.

Определение активности для всех испытуемых углей проводили в одинаковых условиях. Во всех опытах концентрация озона, поступающая на

образец составляла 250 мкг/м<sup>3</sup>. Объемный расход воздуха поддерживали на уровне 50 см<sup>3</sup>/мин. Температура потока воздуха и образцов угля соответствовала комнатной. Влажность в потоке воздуха поддерживали на уровне 15 – 17 %. Масса навески составляла 0,040 г, для опытов использовали угли аналитической крупности менее 0,2 мм.

Для оценки активности углей к озону и их склонности к окислению в рамках кинетической модели [92, 118], разработанной для описания кинетики потери активности материалов под воздействием озона, были обоснованы и введены параметры, подробно описанные в главе 3. Подробно методика приведена в Приложении 1.

### **2.2.2 Метод мёссбауэровской спектроскопии для определения содержания валентных и минеральных форм железа в углях**

Как было показано в главе 1, химическая активность углей по отношению к окислителям определяется также наличием в составе их минеральной части соединений железа (пирита, сидерита, марказита и т.д.). Содержание валентных и минеральных форм железа определяли методом мёссбауэровской спектроскопии [119]. В данной работе для получения мёссбауэровских спектров углей использовали спектрометр MS-1104Em с источником изучения  $\gamma$ -квантов  $\text{Co}^{57}$  в матрице родия. Спектрометр готовят к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации. На спектрометре устанавливается диапазон скорости источника  $\pm 10$  мм/с, обеспечивающий охват всех энергетических ядерных переходов  $\text{Fe}^{57}$ . Изомерный сдвиг рассчитывался относительно металлического железа. Для калибровки мёссбауэровского спектра используется предварительно снятый спектр стандартного образца  $\alpha$ -Fe (феррит) (образец ВНИИФТРИ). Пробу для анализа истирают в агатовой ступке до 0,06-0,07 мм, берут для анализа от 0,100 до 0,200 г в зависимости от содержания железа в пробе. При навеске от 0,100 до 0,150 г в пробу добавляют наполнитель в виде сахарной пудры массой 0,100 г и смешивают. Исследуемую пробу помещают в кювету из

оргстекла, распределяют в ней равномерно и закрывают прижимной крышкой. Затем помещают кювету в прободержатель и закрепляют прижимной гайкой. Прободержатель размещают в измерительном блоке между источником излучения и детектором и проводят измерение. При достижении параметра «качество» спектра не менее 25 –30 ед. мёссбауэровский спектр записывается в виде файла в память ПК и производится его обработка в программе «Univem MC» (ЮГУ, Ростов–на-Дону). Параметр «качество» - это отношение интенсивности резонансного пика к статистическому разбросу импульсов.

Суть обработки на компьютере в программе «Univem» заключается в том, что выбирается несколько моделей разложения спектра в зависимости от числа предполагаемых фаз, валентных состояний ионов железа и числа занимаемых ими позиций. Для этого используется предварительная информация об образцах и визуальный анализ спектра ядерного гамма-резонанса (ЯГР). Критерием лучшей модели разложения является параметр  $\min \chi^2$ , обеспечивающий минимальное расхождение между экспериментальной и аппроксимируемой кривой среди рассматриваемых моделей разложения. По полученным параметрам спектра (изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление, магнитное поле в случае с измерением магнитных материалов) определяется валентность железа, его координация, характер искажения координационного полиэдра. По площадям от минеральных и валентных форм железа устанавливается распределение между ними по фазам в относительных процентах.

### **2.2.3 Определение активных групп в углях методом потенциометрического титрования**

Для количественной оценки содержания суммарных кислых (СК) групп (фенольных и карбоксильных групп) был разработан метод потенциометрического титрования растворов, полученных спирто-щелочной экстракцией углей [115]. Аппаратное обеспечение метода реализовали с

помощью автоматического титратора «Титрион» совместно с анализатором жидкости «Эксперт-001» с установленным программным обеспечением «Титрион» в комплекте (рисунок 2.9).



**Рисунок 2.9** – Внешний вид прибора в сборе. 1 – стакан с раствором титранта, 2 – корпус, 3 – трубка насоса, 4 – перистальтический насос, 5 – электродная система, 6 – стакан с анализируемым раствором, 7 – магнитная мешалка, 8 – анализатор «Эксперт-001», 9 – весы

Отбор и подготовка проб угля для оценки количественного содержания суммарных кислых групп производится по ГОСТ 10742-71 Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний. Для анализа брали пробу угля аналитической крупности (менее 0,2 мм). Одновременно с взятием пробы определяли в ней содержание аналитической влаги и зольности (для пересчета содержания СК на сухое беззольное состояние).

Предлагаемый химический метод определения суммарного содержания фенольных и карбоксильных гидроксидов методом щелочной экстракции с

последующим потенциометрическим титрованием имеет ряд преимуществ по сравнению с визуальным титриметрическим методом анализа:

- высокую чувствительность;
- исключение субъективной ошибки, возникающей при визуальном нахождении точки эквивалентности;
- возможность работы с сильно окрашенными и мутными растворами;
- возможность дифференцированного титрования компонентов смеси веществ в одной и той же порции раствора;
- автоматизацию и компьютеризацию процесса определения.

Сущность метода заключается в обработке испытуемого угля спиртовым раствором гидроксида калия и последующей нейтрализации избытка щелочи соляной кислотой. По количеству гидроксида калия, израсходованной на нейтрализацию фенольных и карбоксильных групп, определяют их содержание.

Конечную точку титрования находят потенциометрическим методом по возникновению скачка потенциала в точке эквивалентности при нейтрализации избытка щелочи соляной кислотой. Если прибор указывает одну точку эквивалентности – записывается одно значение объема титранта, пошедшего на титрование для достижения точки эквивалентности, если две и более – за конечную точку титрования принимается первая точка, т.е. с наибольшим значением pH.

Используемая аппаратура:

- Титратор «Титрион» в составе анализатора жидкости «Эксперт-001» с установленным программным обеспечением «Титрион» в комплекте;
- мешалка магнитная «Ритм-01» в комплекте;
- электродная система – комбинированный стеклянный электрод ЭСК-101601/7; весы ADAM HCB 153 в комплекте;
- перистальтический насос с блоком питания;
- держатель электродной системы с комплектом зажимов и

стеклянной трубкой для пропускания трубки перистальтического насоса, подающей титрант в титруемый раствор;

- стакан пластиковый для титранта с крышкой и гермовводом;
- комплект трубок для перистальтического насоса;
- кабели для коммутации весов, перистальтического насоса, анализатора «Эксперт-001» и компьютера;
- весы аналитические с погрешностью взвешивания не более 0,0002г;
- колбы мерные вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, 500 см<sup>3</sup>;
- стаканы стеклянные для анализируемого раствора, вместимостью 50 см<sup>3</sup>;
- пипетки 2-го класса точности на 50 и 25 см<sup>3</sup>;
- механический встряхиватель.

Используемые реактивы и материалы:

- кислота соляная по ГОСТ 3118;
- кислота соляная 0,1 н раствор;
- спирт этиловый ректификованный;
- стандартные буферные растворы для рН-метрии;
- калия гидроокись, х.ч.;
- калия гидроокись 0,1 н раствор;
- калия хлорид х.ч.;
- калия хлорид 3М раствор для заполнения и вымачивания электрода;
- бумажные фильтры «белая лента»;
- бумага фильтровальная лабораторная;
- вода дистиллированная по ГОСТ 1277.

Подготовка к анализу состоит из следующих операций:

- Приготовление 0,1 н раствора HCl. Раствор готовится из фиксанала в соответствии с инструкцией к нему или по ГОСТ 25794.193.1;

– Приготовление 0,1 н спиртового раствора КОН. Для приготовления раствора 6 г гидроокиси калия растворяют в широкогорлой колбе в 1000 см<sup>3</sup> спирта. После отстаивания в колбе, закрытой пробкой, в течение 24 ч раствор быстро декантируют в склянку из темного стекла и сразу закрывают резиновой пробкой, обернутой тонкой фторопластовой или полиэтиленовой пленкой. Раствор не устойчив при хранении;

– Приготовление буферных растворов рН=9,18; рН=6,86; рН=4,01. Растворы готовятся из стандарт-титров в соответствии с инструкциями к ним.

Отбор и подготовка пробы производится по ГОСТ 10742. Для анализа берется аналитическая проба угля. В аналитической пробе угля определяется влага аналитическая и зольность.

Проведение анализа:


1) Обработка проб 0,1 н спиртовым раствором КОН. Из аналитической пробы угля берут 3 навески массой по  $1 \pm 0,0002$  г и высыпают каждую в сухие конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Пипеткой наливают в колбы по 50 см<sup>3</sup> 0,1 н спиртового раствора КОН, закрывают пробкой и устанавливают их на механический встряхиватель. Для контрольного опыта туда же устанавливают колбу с 50 см<sup>3</sup> 0,1 н спиртового раствора КОН, но без навески угля. Содержимое колбы непрерывно встряхивают в течение 6 ч. Останавливают встряхиватель и дают отстояться пробе не менее 2-х ч. Допускается залить пробы 50 см<sup>3</sup> 0,1 н спиртового раствора КОН и оставить на 17-20 ч, периодически встряхивая их первые 3-4 ч отстаивания, а затем следует встряхнуть за 2-2,5 ч до проведения испытания. Во время отстаивания проб необходимо подготовить прибор «Титрион» к работе.

2) Подготовка прибора «Титрион» к работе. Работа по определению остаточного содержания КОН в растворе на приборе «Титрион» можно проводить по замеру ЭДС системы или ее рН в режимах «до заданной точки» или «регистрация кривой».

В ходе отработки методики установлено, что для определения суммарных кислых функциональных групп в углях наиболее иллюстративным и точным является выбор единиц измерения – рН и работа в режиме «регистрации кривой».

Собирают прибор в соответствии с инструкцией к нему. Определяют плотность 0,1 н раствора HCl. Для этого помещают стакан для титранта на включенные весы прибора. Записывают его вес. Затем помещают в него точно отмеренный объем 0,1 н раствора HCl. Записывают вес стакана с известным объемом раствора соляной кислоты. Определяют вес раствора и делят его на взятый объем. Полученный результат в г/см<sup>3</sup> записывают, как искомую плотность раствора.

Доливают 0,1 н раствора HCl в стакан для титранта. Подсоединяют его к перистальтическому насосу. Туда же подсоединяют трубку для титрования в соответствии с инструкцией.

Включают анализатор нажатием и удержанием в течение 2-х с кнопки . Прибор подаст короткий звуковой сигнал и на дисплее появится заставка:



На дисплее отобразятся логотип и наименование фирмы-изготовителя «Эконикс-Эксперт», наименование прибора «Эксперт-001-301», надпись «Титрион» и шифр версии программного обеспечения (например, «100BV6.81-13.03.2012»).

Примерно через 3-5 с на дисплее отобразится информация о степени заряда аккумулятора, например:





Далее на дисплее отобразится меню выбора режимов работы:



Далее проводят градуировку прибора по стандартным буферным растворам, как указано в инструкции на прибор.

После завершения градуировки нажать кнопку «отмена» и вернуться в меню «Выбор режима».

Перейти в дополнительный режим, для чего нажать кнопку



5.

Нажимают кнопку



и в появившемся списке дополнительных режимов и выбирают пункт «7. Титрион» нажатием кнопки



На дисплее отобразится список режимов работы титратора:




Затем выбирают режим «2 – Регистрация кривой» нажатием кнопки



Нажатием кнопки ТК провести прокачку титранта в склянку для слива. Включают присоединенный к прибору компьютер. После этого прибор готов к проведению измерений.

3) Титрование раствора контрольного опыта. Раствор контрольного опыта фильтруют через фильтр «белая лента», 25 см<sup>3</sup> этого раствора помещают в сухой чистый стакан для потенциометрического титрования, туда же помещают чистый и сухой якорь магнитной мешалки. Электрод промывают дистиллированной водой, осушают и опускают в стакан с раствором холостого опыта. Включают мешалку, регулируют ее скорость и положение стакана в соответствии с правилами работы на «Титрион».

Нажатием кнопки  переходят в режим установки параметров титрования и устанавливают параметры используя команды в соответствии с инструкцией к прибору.


Для контрольной пробы оптимальным режимом является:


- Начальная доза титрования ~15-17 см<sup>3</sup>;
- Точка эквивалентности - рН=7;
- Зона эквивалентности ~ рН=3;
- Скорость подачи реагента в зоне эквивалентности ~ 10-15 см<sup>3</sup>/мин;
- Скорость подачи реагента вне зоны эквивалентности ~ 20 см<sup>3</sup>/мин;

- Конец титрования рН~2-2,5;
- Плотность титранта – в соответствии с установленным значением.

Нажатием кнопки  возвращаемся в режим




Нажимают кнопку , начинается дозирование титранта. После достижения установленного конца титрования оно прекращается. Записывают результаты титрования, указанные на дисплее прибора и в компьютере.

4) Титрование растворов рабочего опыта. Отстоявшийся в колбе над углем раствор фильтруют через фильтр белая лента. Пипеткой отбирают 25 см<sup>3</sup> фильтрата и помещают в сухой чистый стакан для потенциометрического титрования, туда же помещают чистый и сухой якорь магнитной мешалки. Электрод промывают дистиллированной водой, осушают и опускают в стаканчик с раствором рабочего опыта. Включают мешалку, регулируют ее скорость и положение стакана в соответствии с правилами работы на титраторе. Нажатием кнопки  переходят в режим установки параметров титрования и устанавливают параметры, используя команды в соответствии с инструкцией к прибору.

Параметры режима титрования рабочего опыта для первой из 3-х параллельных проб устанавливают приблизительно, ориентируясь на цветность раствора или предыдущий опыт титрования аналогичных проб. Как правило, начальную дозу титрования для этой пробы не следует выбирать более 1-3 см<sup>3</sup>.

Нажатием кнопки  возвращаются в режим



Нажимают кнопку , начинается дозирование титранта. После достижения установленного конца титрования оно прекращается.

Записывают результаты титрования, указанные на дисплее прибора и в компьютере. Если прибор указывает одну точку эквивалентности – записывается одно значение объема титранта, пошедшего на титрование для достижения точки эквивалентности, если две точки – записываем два значения объемов для титрования.

Уточняют полученные значения, пользуясь программой на компьютере в соответствии с инструкциями.

В зависимости от результатов титрования первой из 3-х параллельных проб устанавливают уточненный режим титрования для 2-х других параллельных проб испытуемого угля. Далее проводят титрование 2-х других параллельных проб так же, как для первой. Записывают объемы титранта, пошедшего на титрование каждой пробы.

Работают с результатами 2-х параллельных проб, полученных после установки уточненного режима титрования. Если первая из параллельных проб имела верно установленный режим, результаты ее титрования можно также использовать для расчета.

5) Обработка результатов. Содержание суммы фенольных и карбоксильных гидроксидов в пробе угля (СК) в мг/экв на 1 г угля вычисляют по формуле (2.3):

$$СК = \frac{(V - V_1) \times V_2 \times 0.1}{V_3 \times m}, \quad (2.3)$$

где:  $V$  – объем 0,1 н раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование щелочного раствора контрольного опыта, см<sup>3</sup>;

$V_1$  – объем 0,1 н раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование щелочного раствора рабочего опыта (после обработки пробы угля), см<sup>3</sup>;

$V_2$  – объем 0,1 н спиртового раствора гидроксида калия, прилитый к навеске угля (50 см<sup>3</sup>), см<sup>3</sup>;

$V_3$  – объем 0,1 н фильтрата спиртового раствора гидроксида калия, взятый для титрования (25 см<sup>3</sup>), см<sup>3</sup>;

$m$  – масса навески сухого беззольного угля, вычисленная по формуле (2.4):

$$m = m_1 \frac{100 - W^a - A^a}{100}, \quad (2.4)$$

где:  $m_1$  – масса навески угля, взятого на анализ, г;

$W^a$  – влага аналитической пробы, взятой на анализ, %;

$A^a$  – зола аналитической пробы, взятой на анализ, %.

За окончательный результат определения принимают среднее значения из двух параллельных определений.

Статистическая обработка результатов, полученных для углей разных типов, показала, что предел сходимости результатов измерений содержания суммарных кислых групп (СК, мг-экв/г) составляет:

- при содержании СК от 0 до 1 мг-экв/г – 0,05 мг-экв/г;
- при содержании СК от 1 до 3 мг-экв/г – 0,01 мг-экв/г;
- при содержании СК свыше 3 мг-экв/г – 0,015 мг-экв/г.

#### **2.2.4 Изотермическая калориметрия для оценки эффективных кинетических параметров экзотермических процессов окисления углей**

Для исследования тепловых эффектов, возникающих в процессе низкотемпературного окисления углей, использовали метод изотермической калориметрии. Метод был апробирован ранее [73] на углях 2 разных видов. Измерения проводили на приборах серии «ТАМ Air», представляющих собой

восьмиканальный изотермический калориметр теплопроводности, действующий в милливаттном диапазоне. Технические и метрологические характеристики прибора представлены в таблице 2.5.

**Таблица 2.5** – Технические характеристики прибора [120]

Число калориметрических каналов	8
Диапазон рабочих температур	5-90 °С
Точность температуры	± 1 °С
Стабильность воздушного термостата	± 0,02 °С
Максимальный объем образца	20 мл
Диапазон измерений	Полная шкала ± 600 мВт
Постоянная времени (20 мл воды)	< 500 с
Предел обнаружительной способности	4 мкВт
Точность	± 20 мкВт
Устойчивость базовой линии:	
более 24 часов;	<40 мкВт
уход;	<± 10 мкВт
ошибка из-за ухода значений параметра	<± 23 мкВт
Кратковременные помехи	± 4 мкВт

При разработке и апробации методики определения кинетических показателей, характеризующих процесс низкотемпературного окисления углей, были приняты следующие условия [73]:

- удельные теплоемкости углей составляют для каменного угля с плотностью  $1,3-1,6 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> (в диапазоне температур 0-100 °С) 1,17-1,26 кДж/(кг·К). Для бурого угля с плотностью  $1-1,8 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> в том же температурном диапазоне удельная теплоемкость существенно зависит от содержания в угле влаги. Так, при 20% влаге – 2,09, при 60% влаге – 3,14 кДж/(кг·К). Приведенные справочные данные, как правило, относятся к кусковым углям. При исследовании мелких классов углей аналитической крупности (менее 0,2 мм), следует учитывать соответственно уменьшение их плотности и изменение теплоемкости по сравнению с кусковыми углями [121, 122];

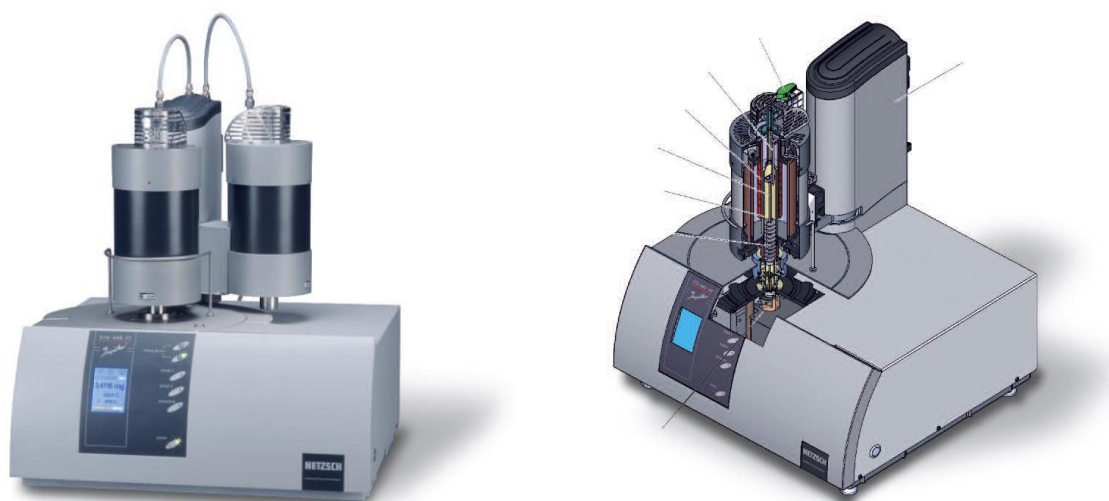
- в качестве эталона сравнения использовали кварц, имеющий удельную теплоемкость 0,75 кДж/(кг·К) в интервале температур 20-100 °С.

В качестве эффективных кинетических параметров, характеризующих интенсивность экзотермических процессов, приводящих к разогреву углей, использованы: максимальное значение теплового потока ( $W_{40}$ ) (мВт/г), скорость нарастания теплового потока ( $W_{40}/T_w$ ) (мВт/г·ч), где  $T_w$  - время достижения максимального значения теплового потока; и величина суммарного тепловыделения  $Q_{40}$  (Дж/г), рассчитываемая путем интегрирования кривой теплового потока по времени (до полного окончания опыта). Выбор этих показателей согласуется с результатами, полученными в работе [73], в которой были оценены погрешности определения кинетических параметров: так, относительная погрешность измерений показателя  $W_{40}$  не превышает 3,5% от его среднего значения.

### **2.2.5 Дополнительные методы для уточнения показателей, характеризующих склонность углей к окислению**

Для уточнения механизма взаимодействия углей с кислородом применяли метод синхронного термогравиметрического анализа (ТГА). Термогравиметрия — метод, позволяющий регистрировать массу образца в зависимости от температуры или времени при нагревании или охлаждении его в заданной среде с регулируемой скоростью. Результат измерений, представленный в графической форме, называется термогравиметрической кривой. Термогравиметрия дает информацию о процессах, которые в ходе нагревания приводят к изменению массы образца. По термогравиметрической кривой определяют начальную и конечную температуры, температурный интервал реакции и изменение массы образца.

Термогравиметрические (ТГ) исследования образцов углей проводили на термоанализаторе Netzsch STA 449C Jupiter с вакуумно-плотной конструкцией камеры (рисунок 2.10), обеспечивающей работу в чистой газовой атмосфере с веществами различного типа, в том числе с углем.



**Рисунок 2.10** – Термоанализатор Netzsch STA 449C Jupiter

Предварительно была проведена съемка пустого тигля в условиях, идентичных основной съемке, для последующего вычитания его собственных термических эффектов из термограммы эксперимента. Съемка производилась в 2-х различных атмосферах: в инертной (продувка аргоном) и воздушной (продувка воздухом). Исследования проводили в диапазоне температур от 30 до 900 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин. После каждого эксперимента тигель механически очищали и промывали ацетоном. Также контролировали его массу, и в случае отклонения проводили корректировку. Подготовленную и измельченную навеску образца угля массой 0,05 г помещали в открытый алундовый тигель, который устанавливали в печь на держатель-термопару. Образец выдерживали в токе продувочного газа в течении 15 мин при температуре 30 °С для достижения термостабильного состояния, далее включали нагрев. По окончании эксперимента тигель с образцом охлаждали в токе инертного газа (аргон). Данные эксперимента обрабатывали при помощи программного обеспечения Proteus фирмы Netzsch. Из результатов вычитали кривые тепловых эффектов и потери веса тигля, после чего нормализованные кривые экспортировались в MS Excel во всем диапазоне измерения с шагом 1 °С.



Для качественной оценки минеральных и валентных форм железа в углях с низким содержанием минеральной части (менее 5%) был использован рентгеновский фазовый анализ (РФА). Съемка порошковых препаратов выполнена на дифрактометре XRD 7000 фирмы «SHIMADZU», в режиме на отражение. Режим и условия съемки приведены в таблице 2.6. Обработка полученной дифрактограммы производилась при помощи программ из пакета ПО дифрактометра. Диагностику фаз проводили по базе данных PDF-2 (2004) и лабораторной базе эталонных фаз.

**Таблица 2.6** –Рабочий режим и условия съемки образцов

Материал анода	Cu
Рабочий режим	40 kV и 30 mA
Начальный угол съемки	3° 2 $\Theta$ .
Конечный угол съемки	70° 2 $\Theta$
Шаг сканирования	0.02° 2 $\Theta$
Скорость вращения счетчика	2° /мин
Режим съемки образца	Непрерывный, с вращением
Коллимационные щели	1 ° - 0,15 мм - 1 °

## Выводы к главе 2:

1. Для исследований отобраны угли разных видов и марочной принадлежности месторождений Российской Федерации. Удовлетворительные корреляции, полученные при сопоставлении основных генетических и технологических характеристик углей, свидетельствуют о том, что выбранная для исследований коллекция составляет представительный набор углей разных видов, максимально полно отражающих ряд метаморфизма углей.

2. Для определения химической активности углей при окислении использован метод, основанный на их взаимодействии с озоном (концентрация – 250 мкг/м<sup>3</sup>) при комнатной температуре. Для оценки активности углей к озону и их склонности к окислению введены кинетические параметры: интегральная активность образцов угля по отношению к озону ( $K_L(t)$ ) и скорость убывания активности по отношению к озону ( $dK_L(t)/dt$ ).

3. Для определения минеральных и валентных форм железа применен метод мёссбауэровской спектроскопии, реализованный на спектрометре MS-1104Em с источником изучения  $\gamma$ -квантов  $Co^{57}$  в матрице родия. В качестве вспомогательного метода для определения железосодержащих минералов в низкочольных углях применяли метод рентгено-фазового анализа на дифрактометре XRD 7000 фирмы «SHIMADZU».

4. Для количественной оценки содержания суммарных кислых (СК) групп разработан метод, основанный на потенциометрическом титровании растворов, полученных при спирто-щелочной экстракции углей. Основными преимуществами разработанного метода являются: высокая чувствительность; исключение субъективной ошибки, возникающей при визуальном нахождении точки эквивалентности; возможность работы с сильно окрашенными и мутными растворами; возможность дифференцированного титрования компонентов смеси веществ в одной и той

же порции раствора и автоматизация и компьютеризация процесса определения.

5. Для исследования тепловых эффектов, возникающих в процессе низкотемпературного окисления углей, применен метод изотермической калориметрии. В качестве эффективных кинетических параметров, характеризующих интенсивность экзотермических процессов, приводящих к разогреву углей, использованы: максимальное значение теплового потока  $(W_{40})_{\max}$  (мВт/г·ч), скорость нарастания теплового потока  $(W_{40}/T_w)_{\max}$  (мВт/г·ч) и величина суммарного тепловыделения  $Q_{40}$  (Дж/г).

6. Для уточнения показателей, характеризующих склонность углей к окислению, предложены дополнительные методы, в том числе метод синхронного термогравиметрического анализа (ТГА) и рентгеновский фазовый анализ (РФА).

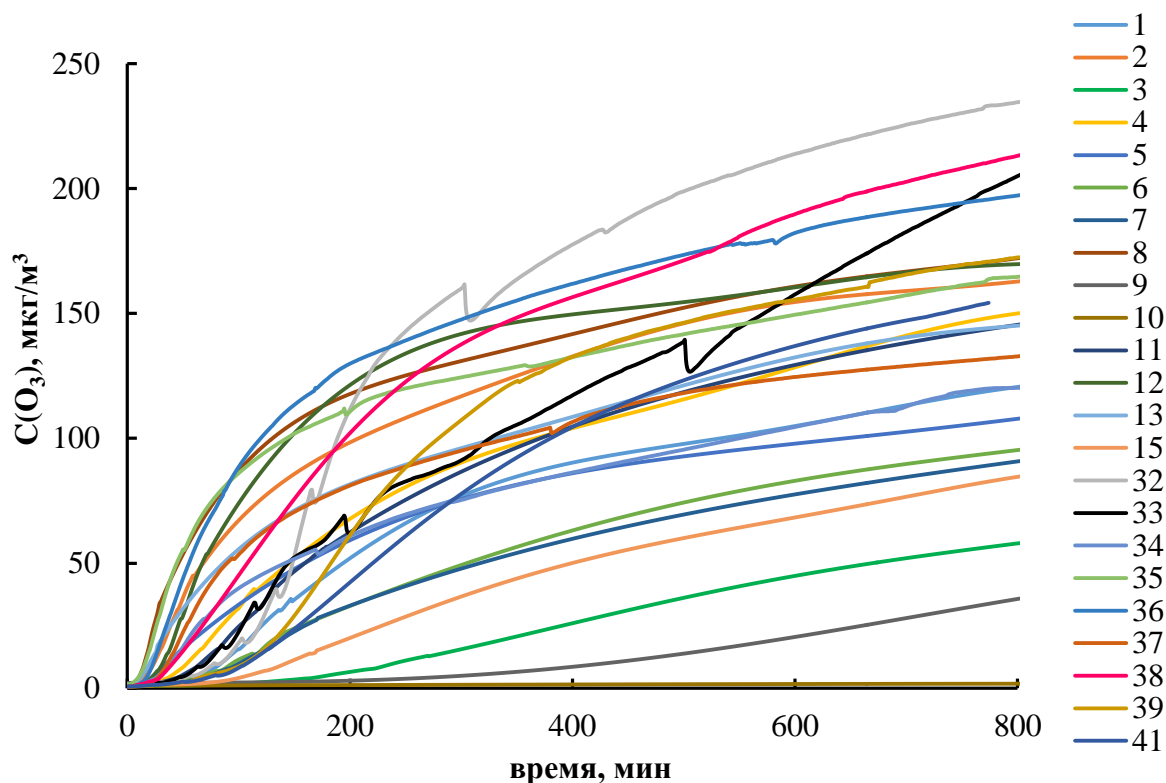
7. Используемые в работе методы имеют высокие метрологические характеристики, являются хорошо апробированными на различных объектах, в том числе и на углях.

## **Глава 3. Экспериментальные исследования по определению количественных значений показателей, характеризующих склонность углей к окислению**

### **3.1 Химическая активность углей по озону**

В соответствии с методом, описанным в главе 2 и Приложении 1, были проведены экспериментальные работы по исследованию процесса взаимодействия углей разных видов с озоном при комнатной температуре. На рисунке 3.1 представлены результаты, демонстрирующие изменение концентрации озона после прохождения через слой угля. Проведено сопоставление кинетических зависимостей изменения содержания озона в газовой фазе после прохождения слоя углей различных типов с одинаковой навеской [114,116].

На рисунке 3.1 показано, что в условиях экспериментов наблюдается пропускание озона исследуемыми углями всех типов. Все кинетические кривые носят монотонный характер изменения во времени и имеют тенденцию к увеличению пропускания озона, при этом вид указанных кривых существенно различается – для части характерен резкий рост в начале обработки, для других – относительно равномерное увеличение. Это указывает на гибель активных центров на поверхности угля – «насыщение» поверхности кислородом. Отличиями в поведении разных углей являются как величина начальной скорости пропускания озона, так и характер ее изменения во времени. Большинство кривых группируется в центральной части рисунка 3.1. Выделяются угли, сильно поглощающие озон в течение всего эксперимента – №10 (антрацит) и №3 (уголь КО) и наиболее быстро пропускающие озон – №7 (каменный уголь марки Д) и №5 (каменный окисленный уголь марки ДРОК). Из расположенных в центральной части кривых обращает на себя внимание кривая №12 (бурый уголь 1Б) – сравнительно высокая скорость пропускания в начале процесса быстро достигает почти стационарного значения.



**Рисунок 3.1** – Кинетические кривые изменения концентрации озона после прохождения слоя угля. Концентрация озона в потоке воздуха на входе в реактор – 250 мкг/м<sup>3</sup>

Гибель озона на поверхности углей может происходить по двум механизмам: 1 - убывание числа активных центров за счет процессов хемосорбции, окисления, деструкции; 2 – за счет каталитического разложения озона на поверхности углей без существенного изменения ее состояния. В результате химических процессов окисления необратимо сокращается число активных центров, что позволяет химическую активность образцов к окислению оценивать по их способности к необратимой сорбции озона.

Для оценки активности углей к озону и их склонности к окислению в рамках кинетической модели, разработанной Л.А.Обвинцевой, В.А.Каминским и др. [92, 118] для описания кинетики потери активности материалов под воздействием озона, вводятся следующие параметры:

1) Интегральная активность образцов угля по отношению к озону -  $K_L(t)$

$$K_L(t) = \ln(C_0 / C_L(t)). \quad (3.1)$$

Здесь  $C_0$  - концентрация озона, задаваемая генератором,  $C_L(t)$  - концентрация озона, измеренная на выходе из реакционной ячейки.

Функция  $K_L(t)$  учитывает вклад всех процессов гибели озона, как изменяющих число активных центров на поверхности угля, так и не влияющих на состояние поверхности.

2) Скорость убывания активности -  $dK_L(t)/dt$ .

Скорость убывания активности от времени описывается выражением

$$\frac{dK_L(t)}{dt} = -\frac{1}{C_L(t)} \frac{dC_L(t)}{dt} \quad (3.2)$$

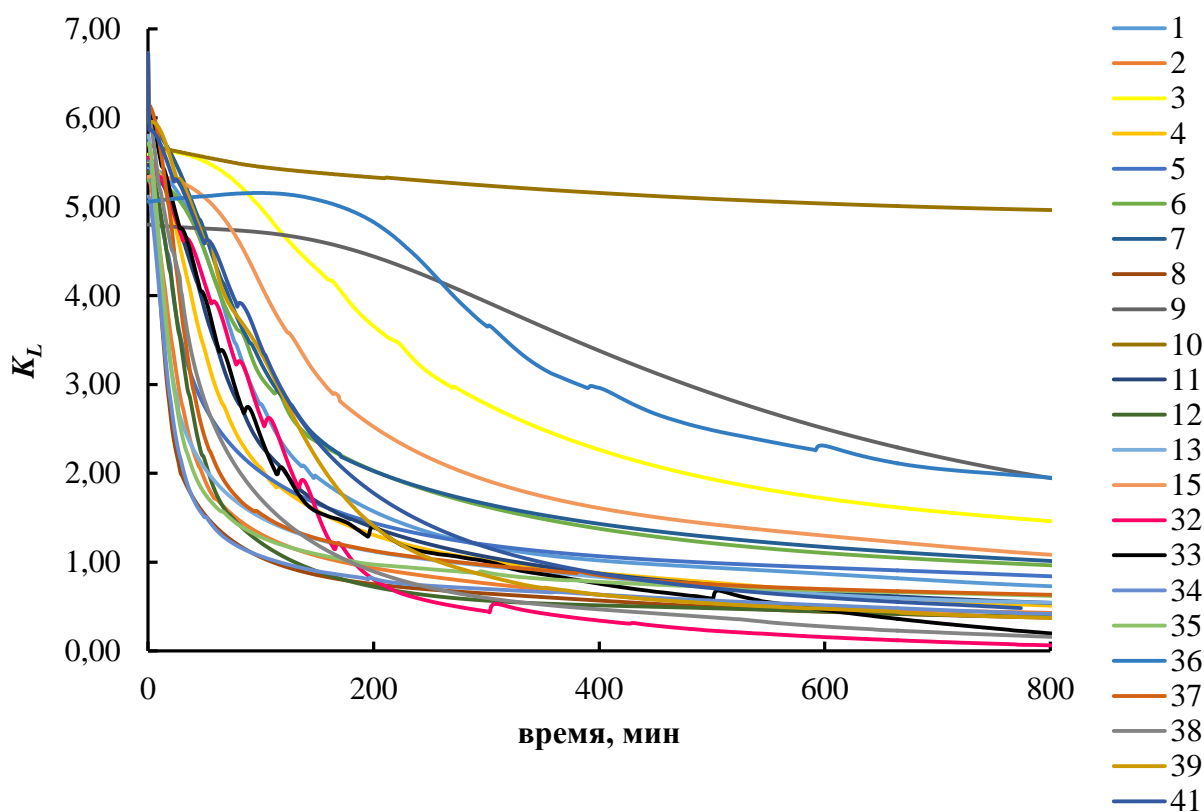
Функция  $dK_L(t)/dt$  характеризует необратимую сорбцию за счет гибели активных центров на поверхности угля.

Зависимости изменения интегральной активности  $K_L(t)$  от времени, полученные для образцов исследуемых углей на основе данных эксперимента (рисунок 3.1), приведены на рисунке 3.2. Начальная интегральная активность образцов  $K_L(0) = \ln(C_0 / C_L(0))$  определяется из графика при  $t=0$ .

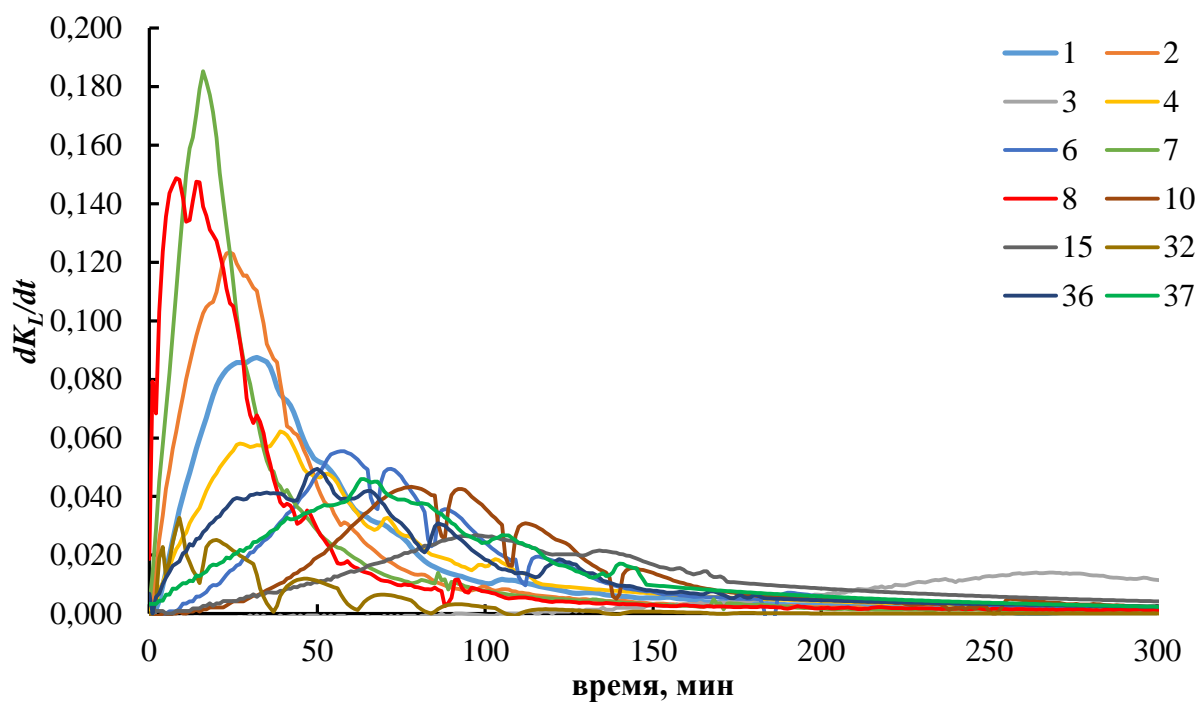
Как видно из рисунка 3.2, начальные значения  $K_L$  для всех исследуемых углей достаточно близки, конечные значения преимущественно составляют значение меньше 2, за исключением углей №№ 3, 9, 10 и 36. На рисунках 3.3-3.4 приведены скорости изменения активности углей  $dK_L/dt$ .

Как было сказано, значения начальной активности  $K_L(0)$  для всех углей достаточно близки (от 4,80 до 5,95), а скорости изменения активности существенно различаются (таблица 3.1). В качестве величины, характеризующей склонность углей к окислению, была выбрана максимальная скорость изменения  $K_L(t)$ , а именно  $(dK_L/dt)_{\max}$ . Важно отметить, что близкие показатели максимальной скорости потери активности соответствуют углям разных видов и степени метаморфизма. Так, например, для антрацита №10  $(dK_L/dt)_{\max}$  составляет величину 0,043, а для бурого угля №41 соответствующее значение  $(dK_L/dt)_{\max}$  составляет 0,040. Для углей одной

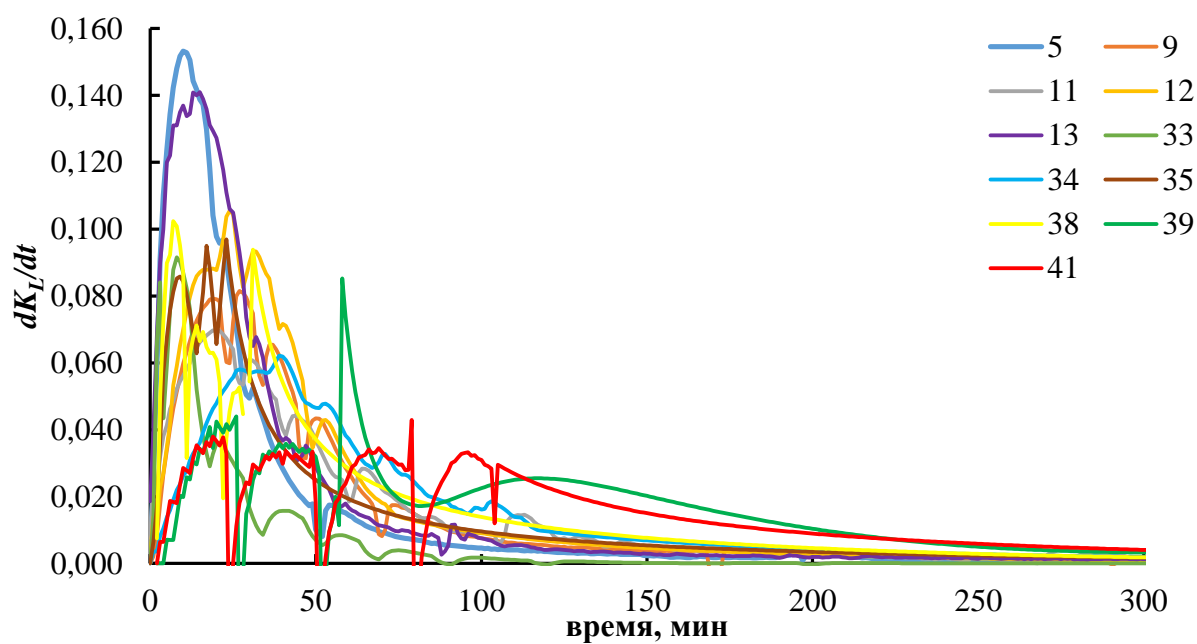
марочной принадлежности, принадлежащих даже одному месторождению, значения  $(dK_L/dt)_{\max}$  могут значительно различаться. Например, угли марки 2Б (№38, 39 и 41) Канско-Ачинского бассейна имеют показатели  $(dK_L/dt)_{\max}$  0,090, 0,060 и 0,040 соответственно; для бурых углей марки 3Б (№33-35) Харанорского месторождения, отобранных из разных пластов одного разреза, значения  $(dK_L/dt)_{\max}$  составляют 0,090, 0,060 и 0,070 соответственно. Полученные результаты могут указывать на различия в механизме гибели озона в зависимости от структуры и свойств поверхности углей (сорбция, окисление, каталитическое разложение).



**Рисунок 3.2**— Изменение кинетического показателя активности  $K_L$  на углях во времени



**Рисунок 3.3**– Скорость изменения активности ( $dK_L/dt$ ) образцов каменных углей



**Рисунок 3.4** – Скорость изменения активности ( $dK_L/dt$ ) образцов бурых и окисленных каменных углей



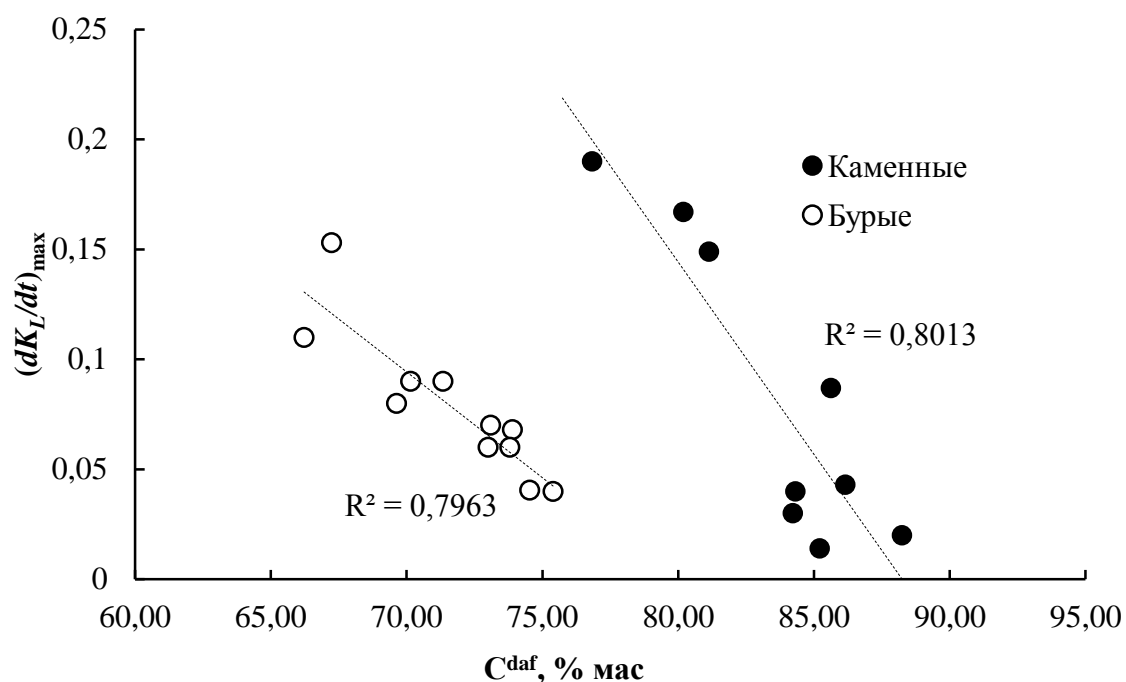
**Таблица 3.1** – Кинетические показатели сорбции озона углями

Уголь	Начальная активность $K_L(t=0)$	Максимальные значения скорости изменения активности $(dK_L/dt)_{\max}$
1	5,44	0,087
2	5,33	0,130
3	5,59	0,014
4	5,51	0,167
5	5,52	0,153
6	5,30	0,043
7	5,95	0,190
8	5,70	0,149
9	4,80	0,080
10	5,69	0,043
11	5,46	0,068
12	5,39	0,110
13	5,80	0,041
15	5,34	0,026
32	5,55	0,110
33	5,80	0,090
34	5,76	0,060
35	5,79	0,070
36	5,45	0,030
37	5,41	0,040
38	5,94	0,090
39	5,95	0,060
41	5,86	0,040

Сопоставление показателя  $(dK_L/dt)_{\max}$  с содержанием в углях углерода [114] позволило установить, что все исследованные угли разделяются на 2 группы (рисунок 3.5):

- 1 – угли с содержанием углерода до 75% (бурые и окисленный каменный), характеризующиеся обратно пропорциональным изменением показателя  $(dK_L/dt)_{\max}$  при увеличении содержания углерода, при этом для бурых углей диапазон изменения  $(dK_L/dt)_{\max}$  составляет 0,041- 0,110;

- 2– неокисленные каменные угли и антрацит. Для этой группы характерна подобная зависимость  $(dK_L/dt)_{\max}$  от содержания углерода, однако следует отметить, что угли 2-й группы характеризуются гораздо более широким диапазоном  $(dK_L/dt)_{\max}$  (от 0,014 до 0,190).

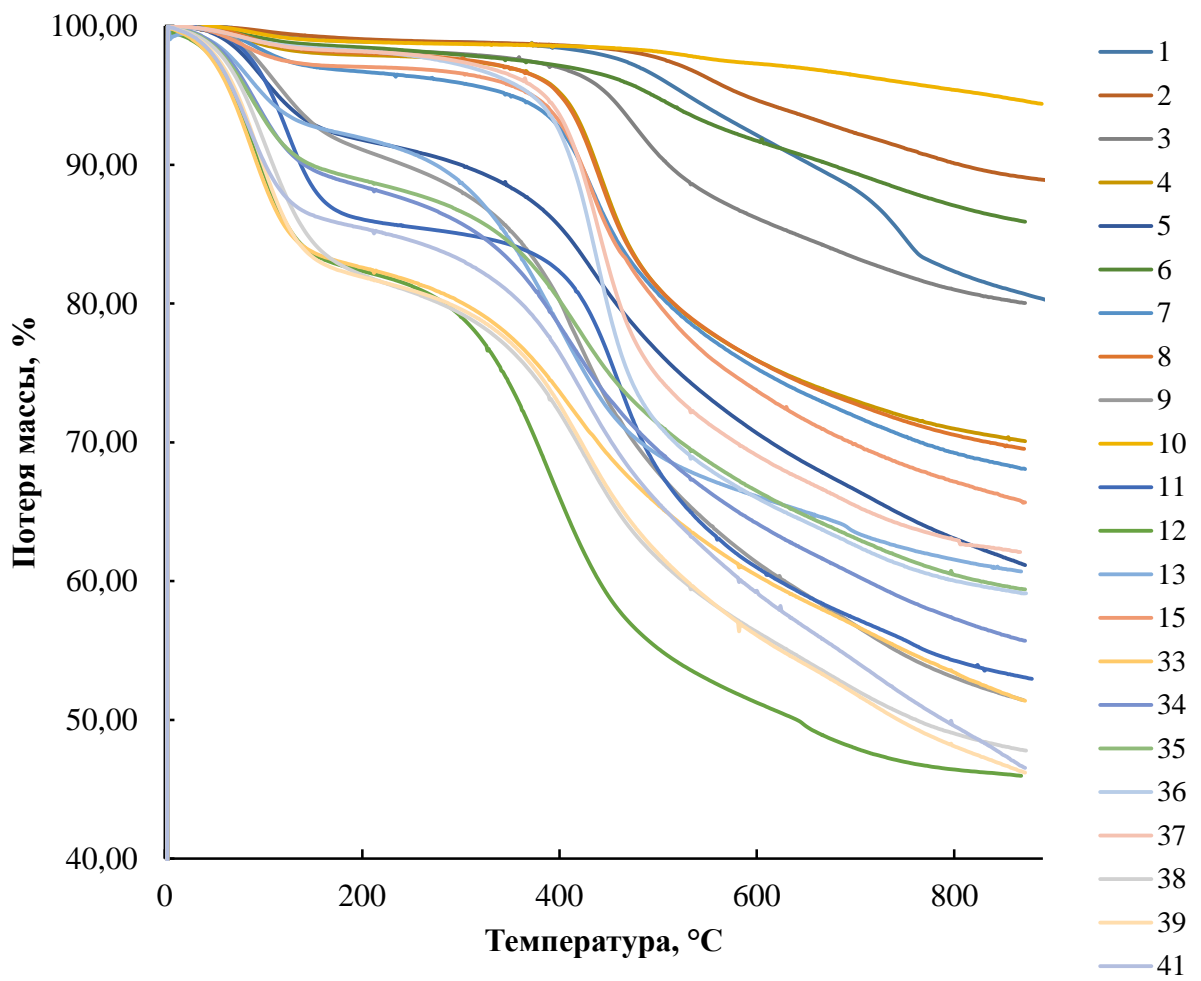


**Рисунок 3.5** – Взаимосвязь между показателем химической активности углей по озону  $(dK_L/dt)_{\max}$  и содержанием в них углерода [114]

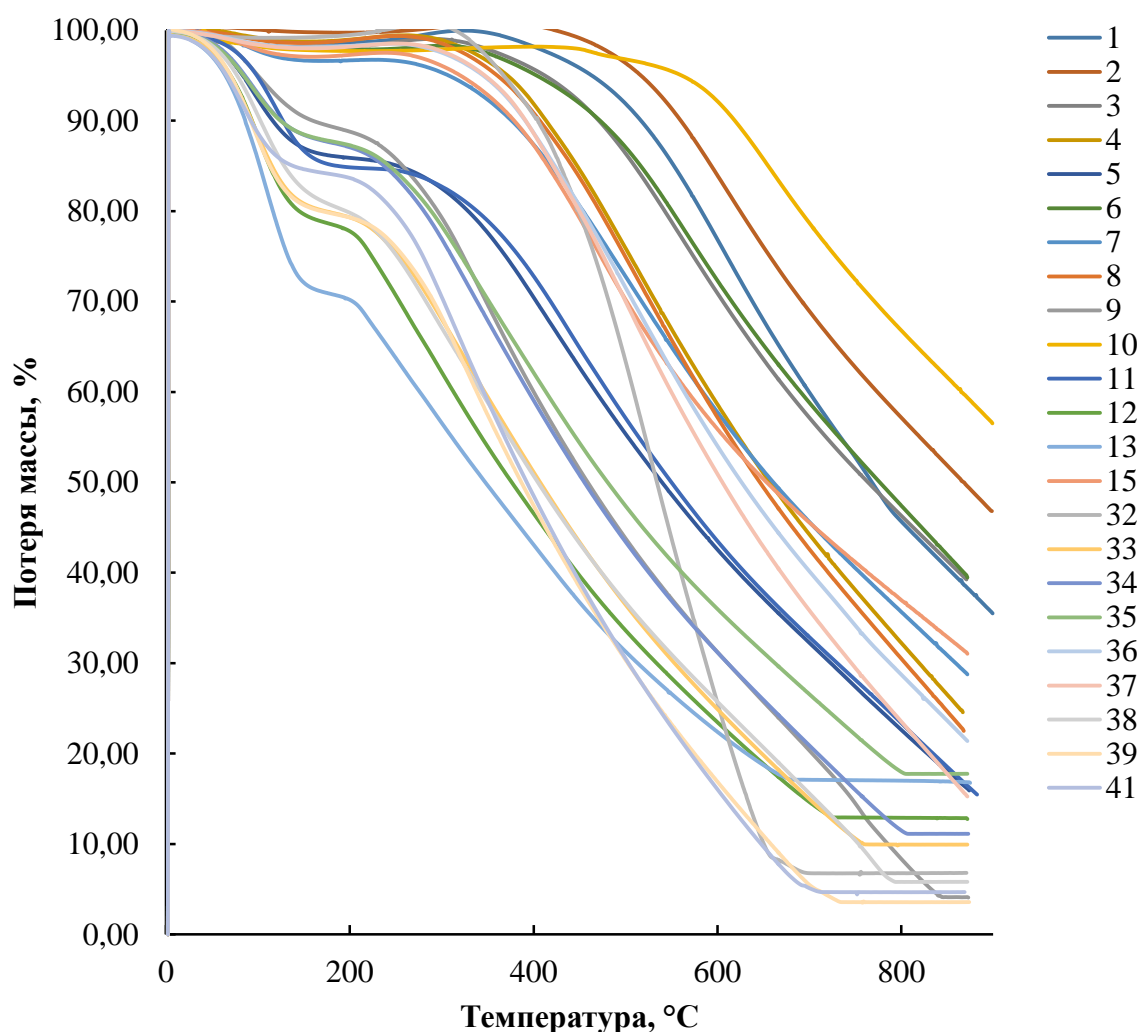
### 3.2 Особенности окисления углей разных видов по данным термогравиметрического анализа

Для установления закономерностей и особенностей окисления углей разных видов были проведены сопоставительные исследования их поведения при нагреве в инертной (аргон) и окислительной (воздух) средах. Исследования проводили методом термогравиметрии (ТГА) по методике, подробно описанной в разделе 2.2.5.

Термогравиметрические (ТГ) кривые, отражающие потерю массы при нагреве углей в инертной среде и воздухе представлены на рисунках 3.6 и 3.7.

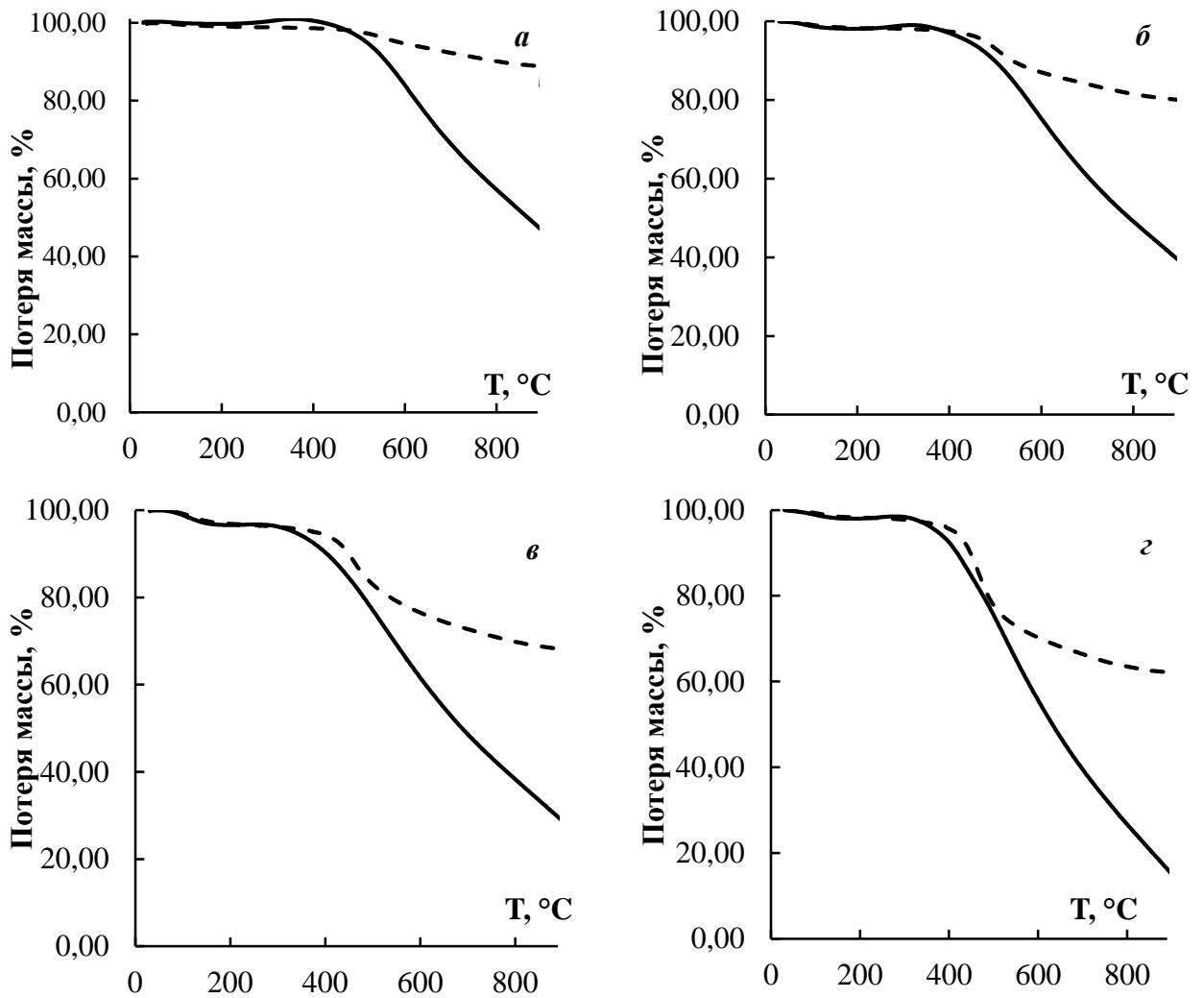


**Рисунок 3.6** – ТГ-кривые углей в инертной среде

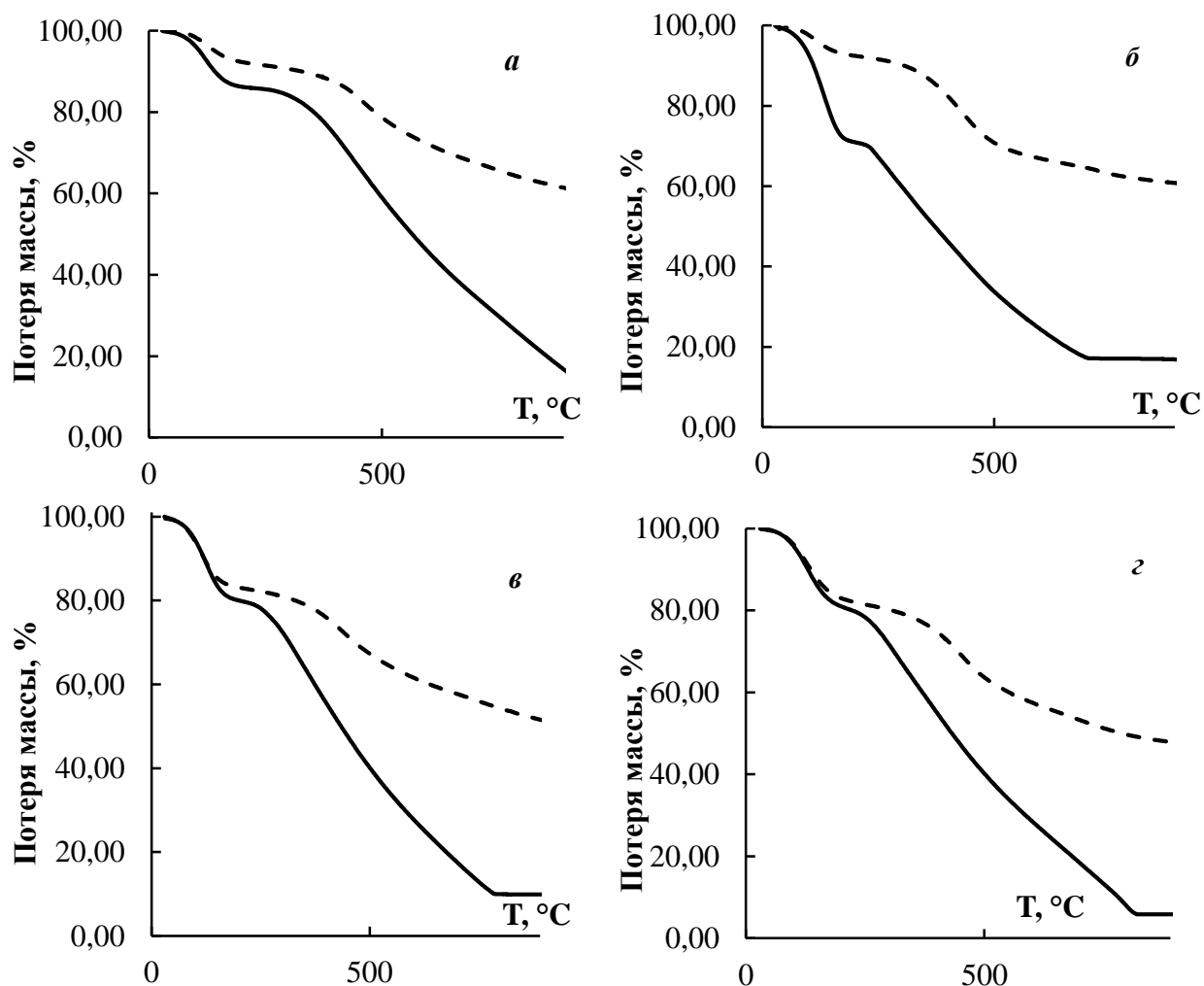


**Рисунок 3.7** – ТГ-кривые угля в среде воздуха

Из рисунков 3.6 и 3.7 видно, что поведение образцов угля разных видов в инертной и окислительной средах при нагревании качественно схоже. Бурые угли характеризуются большей потерей массы, как в инертной, так и в окислительной среде. Однако сопоставительный анализ изменений потери массы образцов в окислительной и инертной средах (рисунки 3.8 и 3.9) позволил выявить различия в поведении бурых и каменных угля [116].



**Рисунок 3.8** – ТГ-кривые потери массы каменных углей в инертной ( - - - ) и окислительной (—) средах; *a* – уголь Т №2 Кузнецкого бассейна; *б* – уголь КО №3 Кузнецкого бассейна; *в* – уголь Д №7 Кузнецкого бассейна, *г* – уголь Г №37 Улугхемского бассейна



**Рисунок 3.9** – ТГ- кривые потери массы окисленного каменного и бурых углей в инертной ( - - - ) и окислительной (—) средах; *a* – уголь №5 ДРОК; *б* – уголь №13 ЗБ Иркутского бассейна; *в* – уголь №33 ЗБ Харанорского месторождения, *г* – уголь №38 2Б Канско-Ачинского бассейна

Сопоставление ТГ-кривых, полученных при анализе углей в инертной и окислительной средах, показало, что для каменных углей и антрацита наблюдается эффект относительного приращения массы в области температур от 200 до 300 °C (в некоторых случаях 400 °C) при проведении эксперимента в окислительной среде. Более того, во всех случаях, кроме угля 10 (антрацит) и 6 (марка ТРОК), был обнаружен значительный рост массы образца в окислительной среде по сравнению с экспериментом в инертной среде (рисунок 3.8). Другой характер поведения образцов бурых углей и каменного окисленного угля (рисунок 3.9). Экспериментальные кривые, полученные в окислительной среде, не продемонстрировали относительного

прироста массы ни в одном из случаев. Более того, для всех образцов оказалась характерна более быстрая потеря массы во всем исследованном температурном интервале в окислительной среде по сравнению с инертной. Рассчитанные для всех углей максимальные значения разницы между изменением массы в окислительной и инертной среде («дельта масс»,  $\delta m$ , %) в указанном выше температурном интервале приведены в таблице 3.2.

**Таблица 3.2** – Значения величины  $\delta m$  для исследованных углей

Уголь	$\delta m$ , %
1	1,16
2	2,28
3	1,00
4	1,71
5	-6,06
6	0,42
7	2,85
8	1,49
9	-2,66
10	1,01
11	-1,09
12	-4,25
13	-2,41
15	0,53
32	1,65
33	-16,86
34	-1,30
35	-1,53
36	0,16
37	0,28
38	-2,09
39	-2,62
41	-1,61

Из таблицы 3.2 видно, что в большинстве случаев для каменных углей (кроме окисленного каменного угля №6) вплоть до 300-400 °С при окислении наблюдается значительный прирост массы относительно измерений в инертной среде, а для бурых углей – убыль.

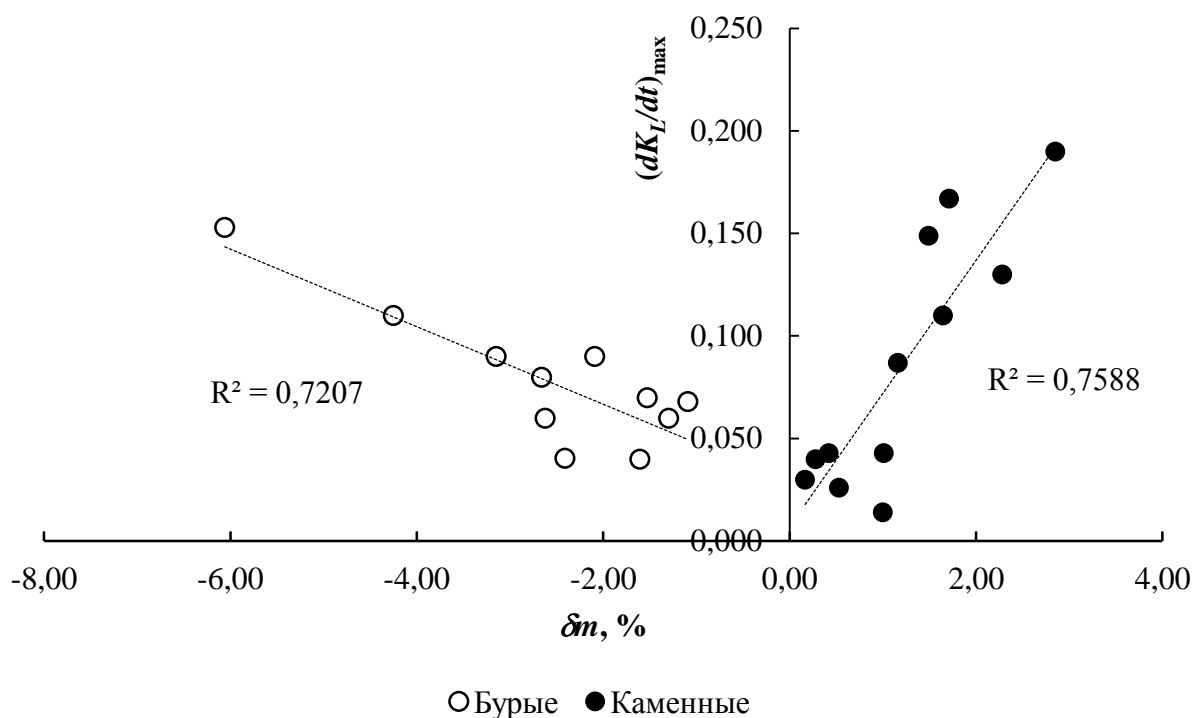
Также были сопоставлены значения потери массы образцов в инертной и окислительной средах вплоть до 120 °С и содержания влаги в аналитической пробе  $W^a$  соответствующих углей. Результаты приведены на рисунке 3.10. Из рисунка 3.10 видно, что при нагреве до 120 °С общая потеря массы образцов в большинстве случаев была ниже значений аналитической влаги. Только для бурого угля №13, а также для окисленного каменного угля №5 потеря массы при измерениях в воздухе превысила величину аналитической влаги, что свидетельствует о протекании окислительной деструкции уже в этом интервале.

Полученные результаты по термогравиметрическому исследованию углей в разных средах позволили объяснить особенности взаимодействия углей разных видов с озоном, приведенные в предыдущем разделе. На рисунке 3.11 представлены результаты сопоставления значений  $\delta m$  и соответствующих максимальных скоростей гибели озона  $(dK_L/dt)_{\max}$  для всех исследованных углей [114]. Количественные значения показателя  $(dK_L/dt)_{\max}$  для углей различных видов указывают на преимущественное протекание при окислении либо процессов окислительной деструкции (для бурых углей), либо хемосорбции (для каменных и антрацита). Для природно окисленных углей оказалось невозможно установить направление преимущественно протекающего процесса из-за неоднозначных результатов, связанных, скорее всего, с разной степенью окисленности исследованных углей.





**Рисунок 3.10** – Корреляция величин потери массы на образцах углей при ТГ-анализе со значениями аналитической влаги



**Рисунок 3.11** – Взаимосвязь между показателем химической активности углей по озону  $(dK_L/dt)_{\max}$  и параметром  $\delta m, \%$  [116]

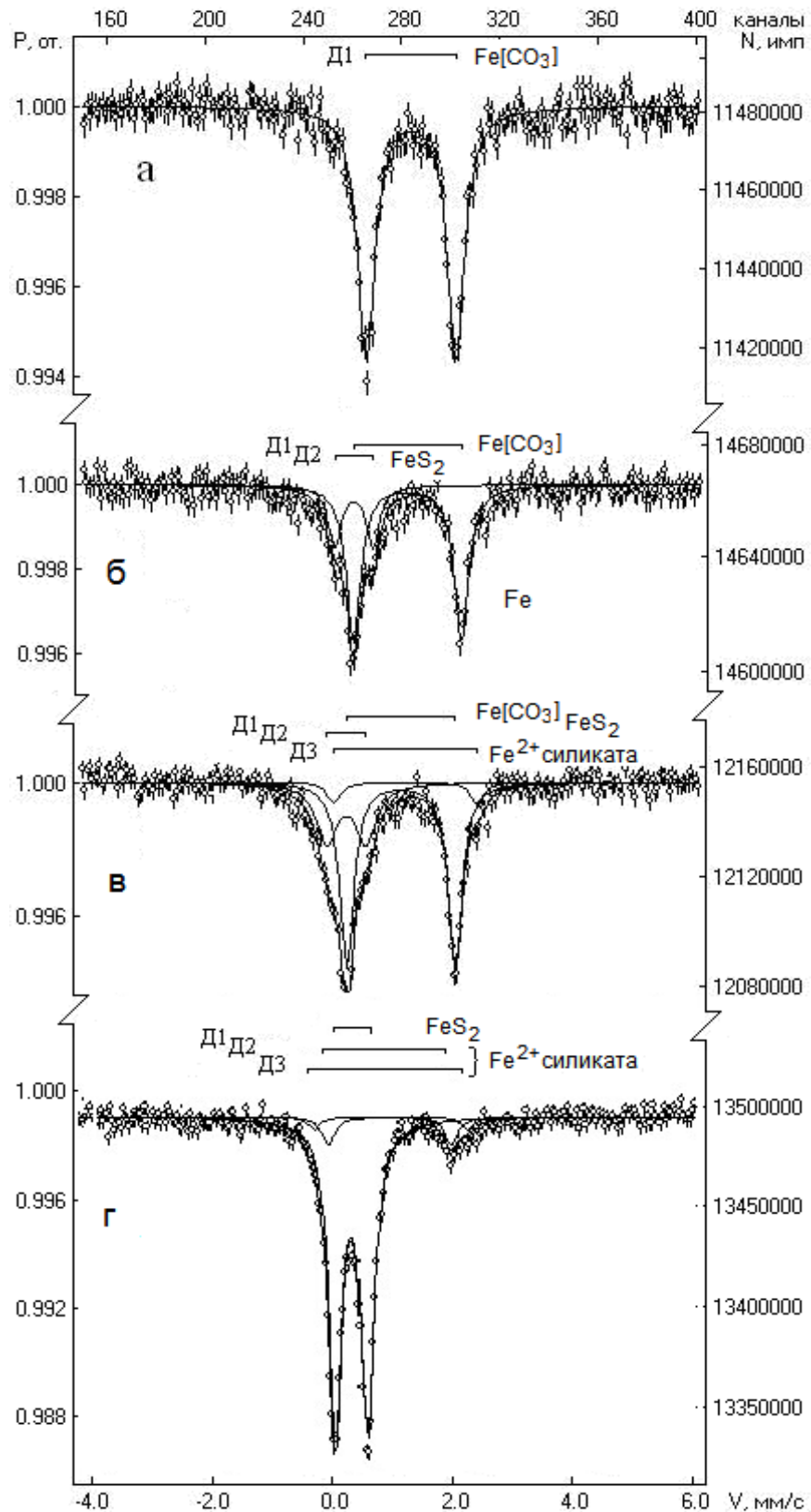
### 3.3 Содержание минеральных и валентных форм железа в исследуемых углях

Для определения минеральных и валентных форм железа в углях применяли методы, описанные в главе 2.

На рисунке 3.12, в качестве примера, приведены мёссбауэровские спектры углей с наибольшими содержаниями в них сидерита и пирита (по мере уменьшения содержания сидерита и увеличения пирита) [119]. В таблице 3.3 для ряда изученных образцов приведены мёссбауэровские параметры железосодержащих компонентов и их диагностика. Мёссбауэровский спектр образца №1 (рисунок 3.12а) состоит из одного дублета, изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление которого указывают на ионы железа в форме  $Fe^{2+}$  октаэдрической координации (таблица 3.3), соответствующие сидериту. Мёссбауэровский спектр образца № 8 (рисунок 3.12б) состоит из двух дублетов от ионов в форме  $Fe^{2+}$ . Дублет с квадрупольным расщеплением 1,79 мм/с принадлежит сидериту, а с квадрупольным расщеплением 0,64 мм/с пириту. Следует отметить, что изомерный сдвиг пирита, вследствие низкоспинового

состояния ионов железа, сопоставим с изомерным сдвигом ионов  $Fe^{3+}$ , поэтому диагностика пирита должна проводиться как по изомерному сдвигу, так и по квадрупольному расщеплению. Соотношение железа сидерита к железу пирита ( $Fe_c/Fe_n$ ) в этом образце в соответствии с площадями в спектре равно 2,8. Мёссбауэровский спектр образца №4 (рисунок 3.12в) содержит три дублета. Кроме дублетов от пирита и сидерита в спектре можно выделить и дублет Д3 от ионов  $Fe^{2+}$ , который по параметрам следует отнести к железистым силикатам. Соотношение  $Fe_c/Fe_n = 2,1$  в этом образце указывает на увеличение фазы пирита и уменьшение сидерита по сравнению с образцов №8. В мёссбауэровском спектре образца №10, согласно параметрам и площадям компонентов, 88 % железа связано с пиритом и 12 % с железистыми силикатами.

Используя распределение железа по фазам (в относительных %) из мёссбауэровских спектров и массовых (% общего железа) по данным эмиссионного спектрального анализа, был проведен расчет содержаний пирита и сидерита в соответствии с их кристаллохимическими формулами. Для железистых силикатов такой расчет не проводился ввиду их переменного состава [119].



**Рисунок 3.12** – Мёссбауэровские спектры железосодержащих фаз в углях: *а* – образец угля № 1 с примесью сидерита; *б* – образец угля № 8 с примесью сидерита и пирита; *в* – образец угля № 4 с примесью сидерита и пирита; *г* – образец № 10 с примесью пирита и железистых силикатов

**Таблица 3.3 – Результаты анализа углей по данным мёссбауэровской спектроскопии**

№ пробы	Компоненты спектра	Параметры мёссбауэровских спектров			Общее содержание железа, мас. %	Содержание железа в фазах, мас. %	Содержание фаз, %	Интерпретация
		Изомерный сдвиг $\delta$ , мм/с	Квадрупольное расщепление $\Delta$ , мм/с	Площади компонент, отн. %				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	D1(Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> )	1,24	1,52	85	0,53	0,45	0,93	Сидерит
2	D1(Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> )	1,23	1,77	69	0,59	0,41	0,85	Сидерит
	D2(Fe <sup>3+</sup> <sub>IV</sub> )	0,27	0,82	31		0,18	Не опр.	Гидрослюда
3	D1(Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> )	1,23	1,74	75	0,51	0,38	0,79	Сидерит
	D2(Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> )	1,17	2,99	10		0,05	Не опр.	Силикат с Fe <sup>2+</sup>
	D2(Fe <sup>3+</sup> <sub>IV</sub> )	0,32	0,59	15		0,08	0,92	Пирит
4	D1(Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> )	1,23	1,79	63	0,68	0,43	0,89	Сидерит
	D2(Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> )	0,33	0,65	30		0,20	0,43	Пирит
	D3(Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> )	1,30	2,36	7		0,05	Не опр.	Силикат с Fe <sup>2+</sup>
5	D1(Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> )	0,31	0,62	46	0,33	0,15	0,29	Пирит
	D2(Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> )	1,06	3,04	22		0,07	Не опр.	Силикат с Fe <sup>2+</sup>
	D3(Fe <sup>3+</sup> <sub>IV</sub> )	0,29	0,76	32		0,11	Не опр.	Гидрослюда
6	D1(Fe <sup>3+</sup> <sub>VI</sub> )	0,39	0,67	84	1,23	1,03	1,47	Тонкодисперсный оксид Fe
	D2(Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> )	0,97	2,43	16		0,20	Не опр.	Силикат с Fe <sup>2+</sup>
7	D1(Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> )	1,22	1,87	43	0,30	0,13	0,27	Сидерит
	D2(Fe <sup>3+</sup> <sub>VI</sub> )	0,41	0,67	24		0,07	0,10	Тонкодисперсный оксид Fe
	D3(Fe <sup>3+</sup> <sub>IV</sub> )	0,24	0,69	33		0,10	Не опр.	Гидрослюда

Продолжение таблицы 3.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
8	Д1(Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> )	1,23	1,79	74	0,53	0,39	0,81	Сидерит
	Д2(Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> )	0,33	0,64	26		0,14	0,30	Пирит
9	Д1(Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> )				0,11			Следы пирита
10	Д1(Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> )	0,31	0,60	88	1,70	1,50	3,21	Пирит
	Д2(Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> )	1,01	2,26	8		0,13	Не опр.	Силикат с Fe <sup>2+</sup>
	Д3(Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> )	1,03	2,86	4		0,07		
11	Д1(Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> )	0,30	0,62	90	0,5	0,45	0,97	Пирит
	Д2(Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> )	1,17	2,36	10		0,05	Не опр.	Силикат с Fe <sup>2+</sup>
12	Д1(Fe <sup>3+</sup> <sub>VI</sub> )	0,34	0,68	93	0,73	0,68	Не опр.	Гидрослюда
	Д2(Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> )	1,26	2,58	7		0,05	Не опр.	Силикат с Fe <sup>2+</sup>
13	Д1(Fe <sup>3+</sup> <sub>VI</sub> )	0,36	0,58	79	0,83	0,66	0,94	Тонкодисперсный оксид Fe
	Д2(Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> )	1,21	2,90	21		0,17	Не опр.	Силикат с Fe <sup>2+</sup>
15	Д1(Fe <sup>3+</sup> <sub>VI</sub> )	0,31	0,61	67	1,11	0,74	1,59	Пирит
	Д2(Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> )	1,11	2,63	33		0,37	Не опр.	Силикат с Fe <sup>2+</sup>
41	Д1(Fe <sup>2+</sup> <sub>VI</sub> )	1,23	1,77	69	0,59	0,41	0,85	Сидерит
	Д2(Fe <sup>3+</sup> <sub>IV</sub> )	0,27	0,82	31		0,18	Не опр.	Гидрослюда

**Таблица 3.4** - Результаты эмиссионного спектрального анализа углей по ГОСТ Р 55879-2013 [119]

№ пробы	Элемент, % на сухой уголь					
	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na
1	0,993	1,572	0,532	0,124	0,481	0,062
2	1,019	0,661	0,587	0,340	0,156	0,096
3	0,981	0,157	0,511	0,436	0,094	0,041
4	0,569	0,409	0,684	0,250	0,147	0,049
5	1,321	1,284	0,331	0,178	0,145	0,059
6	1,317	1,111	1,232	0,346	0,211	0,240
7	0,340	0,158	0,299	0,258	0,066	0,104
8	0,431	0,248	0,531	0,163	0,091	0,031
9	0,109	1,733	0,109	0,005	0,143	0,031
10	0,268	0,069	1,701	0,159	0,041	0,099
11	1,630	0,990	0,500	0,070	0,150	0,010
12	1,021	0,617	0,728	0,099	0,139	0,126
13	1,965	0,682	0,830	0,052	0,100	0,009
15	3,640	0,240	1,110	0,100	0,160	0,020

В связи с тем, что бурые угли Канско-Ачинского бассейна №38-41, Харанорского месторождения (№33-35) и каменные угли Каа-Хемского месторождения 32, 36 и 37 характеризуются крайне низким содержанием минеральной составляющей (зольность от 4 до 7%), достоверно диагностировать формы железа с помощью мёссбауэровской спектроскопии представлялось весьма затруднительно. В связи с этим для качественной оценки состава минеральной части этих углей был использован рентгено-фазовый анализ (РФА). Съемка порошковых препаратов выполнена на дифрактометре XRD 7000 фирмы «SHIMADZU», в режиме на отражение с использованием  $\text{CuK}\alpha$ . Обработка полученной дифрактограммы производилась при помощи программ из пакета ПО дифрактометра. Диагностика - по базе данных PDF-2 (2004) и лабораторной базе эталонных фаз.

На рисунках 3.13-3.15 представлены типовые рефлектограммы исследованных углей. В таблице 3.5 представлены данные РФА углей. В состав минерального вещества углей входят: пирит, марказит, сидерит,

кварц, каолинит, гипс, кальцит и др. Пирит, сидерит и марказит достоверно были обнаружены в каменных углях Каа-Хемского месторождения. В бурых углях №33-35 минеральные и валентные формы железа не обнаружены. Контрольное определение железа методом мёссбауэровской спектроскопии также подтвердило этот результат. Анализ бурых углей №38, 39 и 41 позволил выявить сидерит только в угле №41, в остальных углях минеральные формы железа не обнаружены. Результаты мёссбауэровской спектроскопии образца №41 приведены в таблице 3.4.



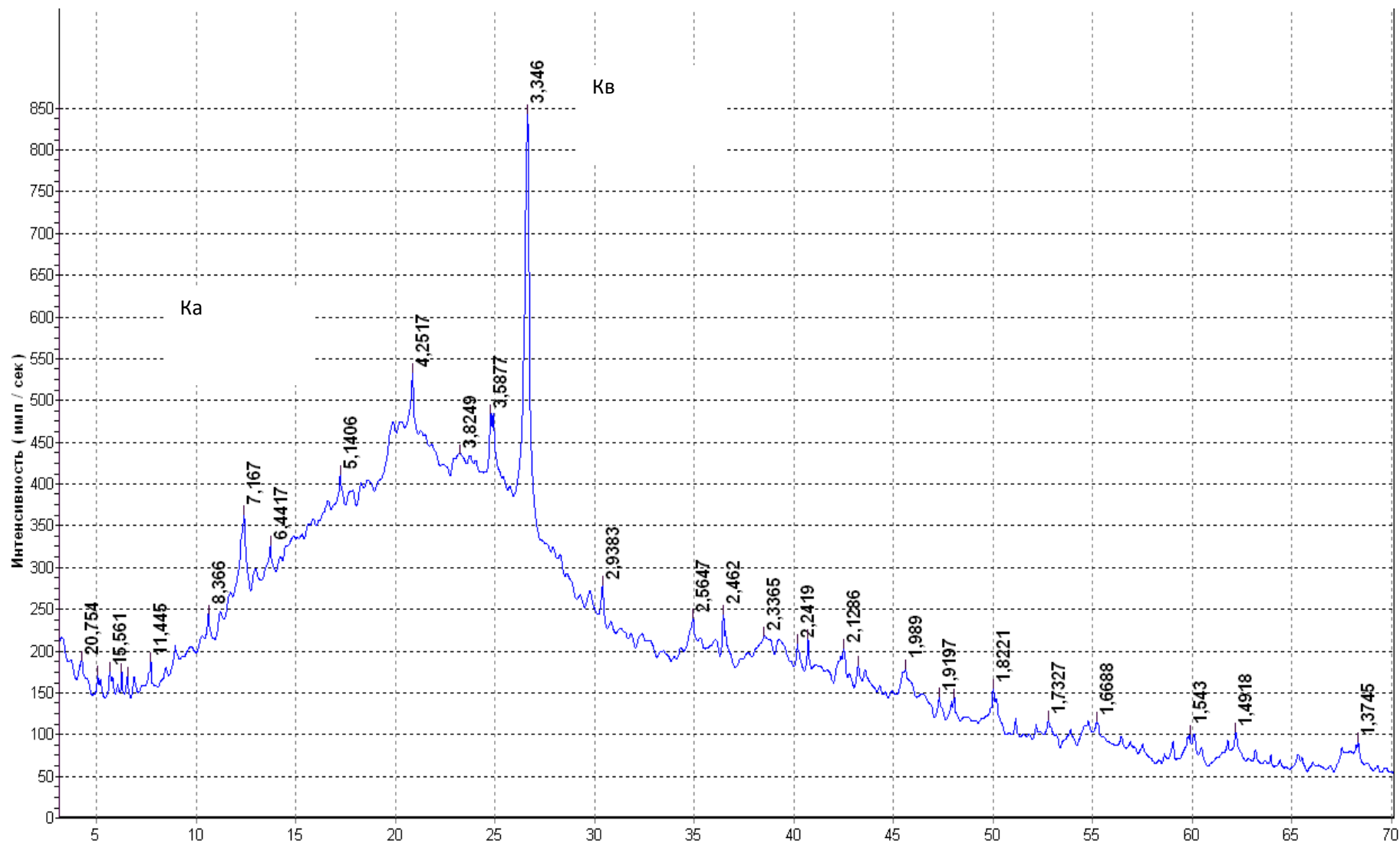
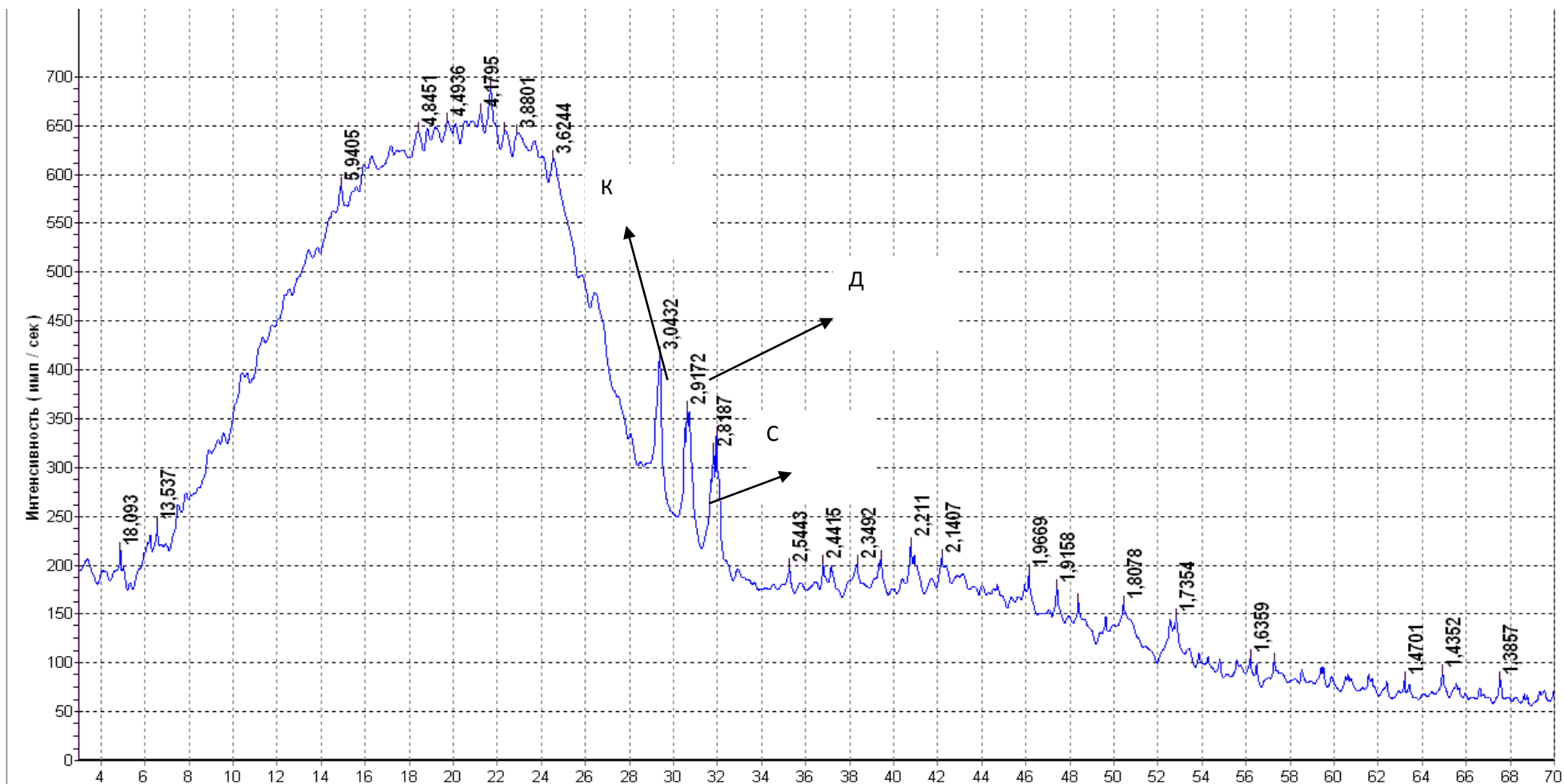


Рисунок 3.13 – РФА-анализ угля №34 (Ka – каолинит, Kв – кварц)



**Рисунок 3.14** – РФА-анализ угля №36 (К – кальцит, Д – доломит (анкерит), С – сидерит)

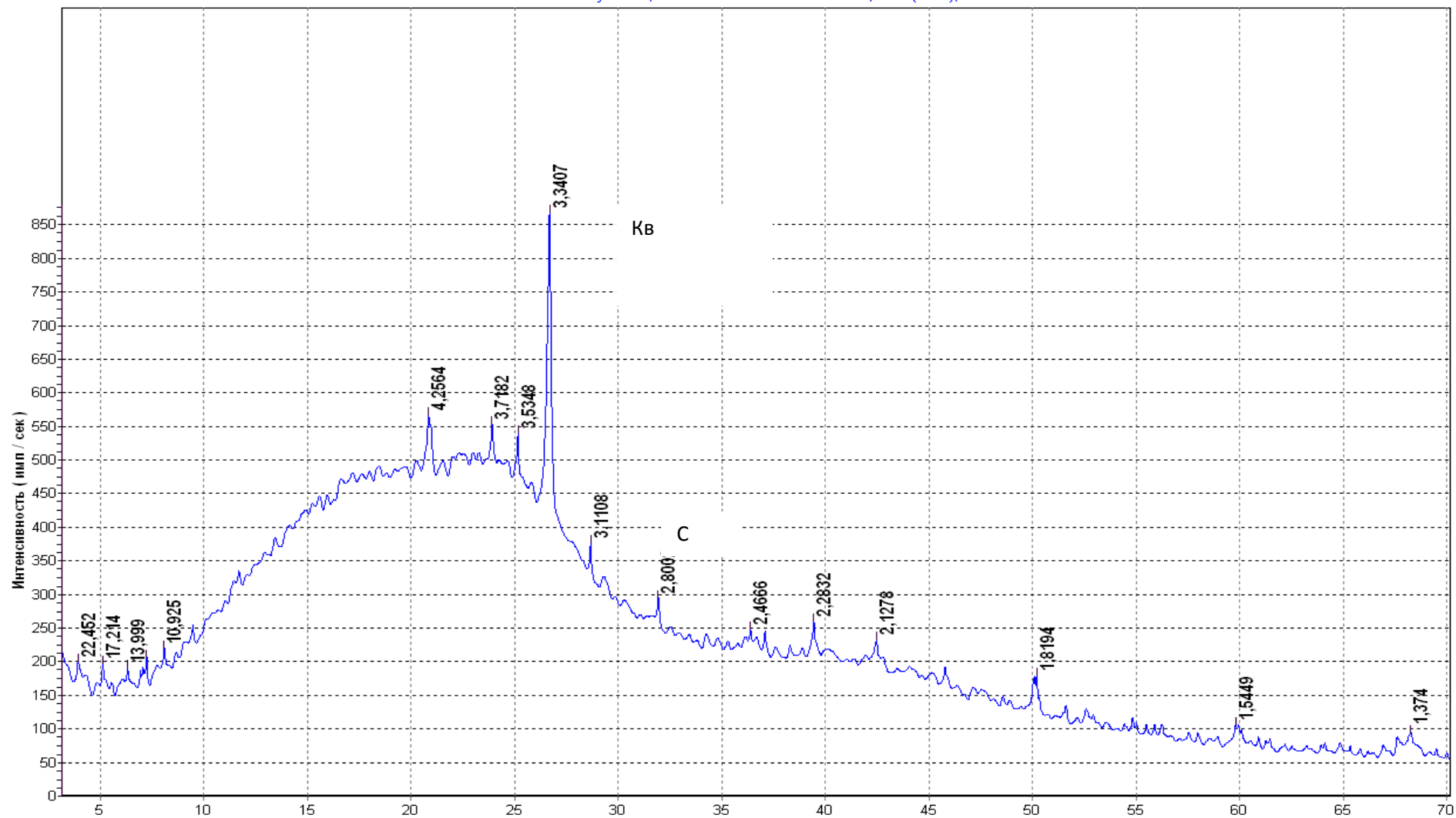


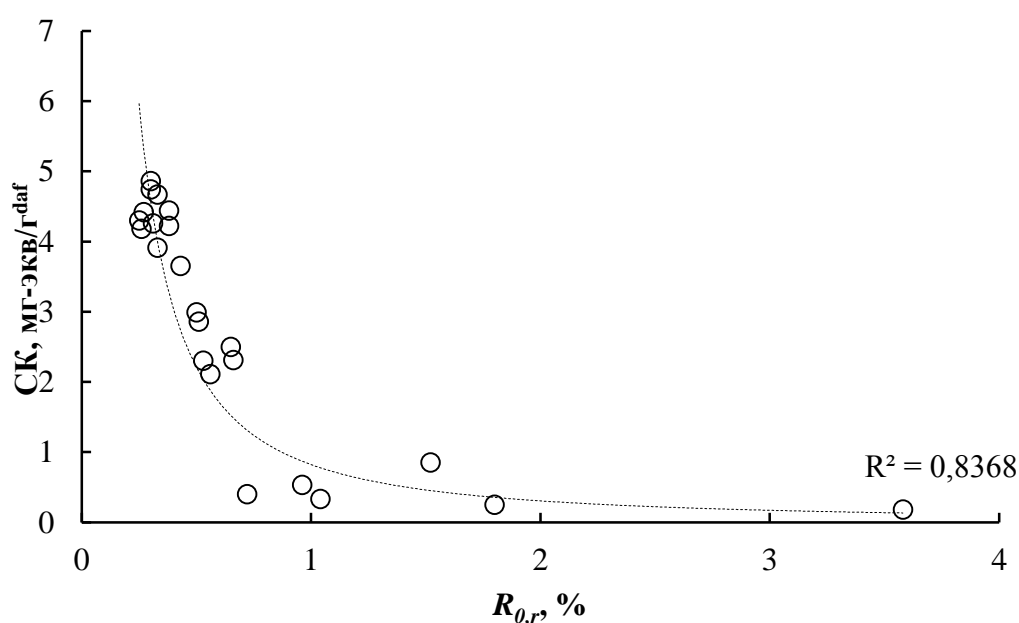
Рисунок 3.15 – РФА-анализ угля №41 (Кв – кварц, С – сидерит)

**Таблица 3.5** – Результаты РФА-анализа углей

Номер пробы	Состав минеральных включений
32	доломит, сидерит, кальцит, кварц пирит, марказит – следы
33	кварц, каолинит, полевой шпат Примеси: кальцит следы: доломит
34	кварц, каолинит следы: доломит
35	кварц, каолинит, полевой шпат
36	кальцит, доломит, сидерит, хлорит, кварц пирит, марказит – следы
37	доломит, сидерит, кварц пирит – следы
38	кварц, хлорит
39	беззольный
41	кварц, сидерит, тальк

### 3.4 Содержание в углях активных кислородсодержащих групп

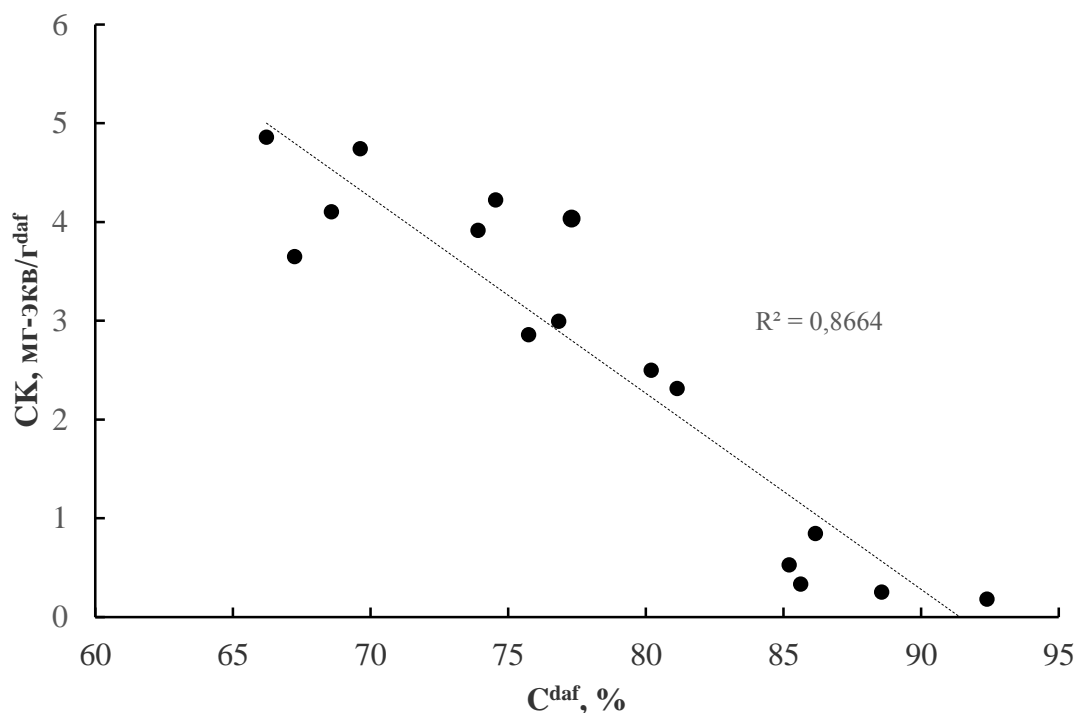
В таблице 3.6 и на рисунках 3.16 и 3.17 представлены данные о содержании в исследованных углях активных групп, в том числе суммарных кислых (СК), карбонильных (КБН), карбоксильных (КБС) и фенольных гидроксильных (ФГ). СК группы определяли по методу, описанному в главе 2 [115].



**Рисунок 3.16** – Изменение содержания суммарных кислых групп (СК) в ряду метаморфизма исследованных углей [115]

**Таблица 3.6** – Содержание активных групп в исследованных углях

№ пробы	На сухое состояние вещества, мг-экв/г				На сухое беззольное состояние вещества, мг-экв/г			
	СК	КБС	КБН	ФГ	СК	КБС	КБН	ФГ
1	0,26	-	1,32	0,26	0,33	-	1,49	0,33
2	0,17	-	0,93	0,17	0,25	-	1,16	0,25
3	0,21	-	0,81	0,21	0,53	-	1,00	0,53
4	1,33	-	0,63	1,33	2,50	-	0,76	2,50
5	3,04	0,20	3,18	2,84	3,65	0,20	3,74	3,41
6	0,46	0,04	1,24	0,42	0,85	0,11	1,68	0,62
7	2,46	-	1,54	2,46	2,99	-	1,82	2,99
8	1,73	-	1,23	1,73	2,31	-	1,41	2,31
9	3,91	0,26	3,41	3,65	4,74	0,48	3,44	3,93
10	0,11	-	0,67	0,11	0,18	-	0,70	0,18
11	3,39	0,05	2,31	3,35	3,91	0,05	2,67	3,86
12	3,65	0,69	3,69	2,96	4,86	0,76	4,25	3,75
13	3,12	0,20	3,11	2,92	4,22	0,26	3,79	3,75
15	2,17	0,04	1,19	2,13	2,86	-	1,54	2,76
32	0,37	0,00	-	0,37	0,40	-	-	0,40
33	3,88	0,48	-	3,40	4,44	0,54	-	3,90
34	3,72	0,46	-	3,26	4,26	0,53	-	3,73
35	3,79	0,55	-	3,24	4,67	0,68	-	3,99
36	2,20	0,03	-	2,17	2,30	0,04	-	2,26
37	1,99	0,04	-	1,95	2,11	0,04	-	2,07
38	4,10	0,56	-	3,54	4,42	0,61	-	3,81
39	4,11	0,51	-	3,60	4,30	0,53	-	3,77
41	3,94	0,42	-	3,52	4,18	0,45	-	3,73



**Рисунок 3.17** – Изменение содержания суммарных кислых групп ( $СК^{daf}$ ) в зависимости от содержания углерода в углях

Содержание суммарных кислых групп в углях уменьшается с ростом стадии метаморфизма неравномерно [115]. С увеличением стадии метаморфизма содержание СК групп в значительной степени снижается для каменных углей (от 4,9 до 2,5 мг-экв/г) и затем плавно уменьшается в ряду каменных углей вплоть до антрацита.

Бурые угли характеризуются большим содержанием как суммарных кислых групп, так и входящих в них карбоксильных и фенольных, по сравнению с каменными углями. Отличительной особенностью бурых углей является то, что в них содержатся карбоксильные группы, практически отсутствующие в каменных углях. Если сравнивать бурые угли, имеющие одинаковую марочную принадлежность, можно отметить, что содержание в них СК групп различно. Так, угли марки 2Б (№№ 38, 39 и 41) Канско-Ачинского бассейна имеют в своем составе 4,42, 4,30 и 4,18 мг-экв/г СК групп. При сопоставлении углей марки 3Б (№ 11, 13, 33-35) видно, что как в рамках одного бассейна или месторождения, так и в разных, содержание суммарных кислых групп в них различается. Интересно отметить, что для каменных углей №32, 36 и 37 одного бассейна, различия в содержании СК – групп существенно. Такие различия для углей хорошо видны на рисунке 3.17: при близких значениях содержания углерода в углях количество суммарных кислых групп в них существенно различается, особенно для бурых углей.

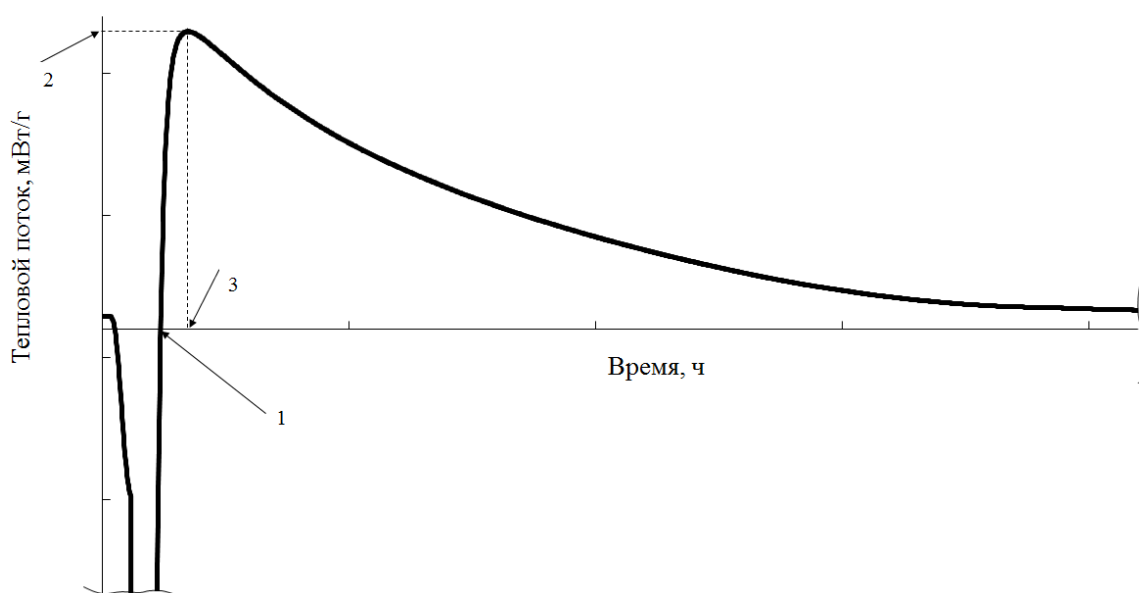
### **3.5 Определение эффективных кинетических параметров, характеризующих интенсивность экзотермических процессов при окислении углей**

Для исследований был использован метод изотермической калориметрии, описанный в разделе 2.2.4. Исследования проводили при температуре 40 °С.

На рисунке 3.18 показан типовой профиль теплового потока, формирующегося при испытаниях углей [73]. При помещении ампулы с

углем в термостат калориметра в течении 0,5-1,0 ч происходят процессы, связанные с уравниванием температуры ампулы с углем с температурой термостатированного эталона. После выравнивания потоков от ампул с образцом и эталоном (базовая линия, точка  $T$ ) для всех углей наблюдается рост теплового потока, который достигает максимального значения ( $W_{40}$ ) в точке  $T_w$ . Затем тепловой поток уменьшается, при этом скорость его изменения со временем снижается.

В таблице 3.7 и на рисунках 3.19-3.21 приведены результаты определения показателей изотермической калориметрии исследованных углей [114, 116]. Бурые угли отличаются от каменных более высокими значениями максимальной величины теплового потока  $W_{40}$ . Однако данные рисунка 3.21 и таблицы 3.7 показывают, что скорость нарастания теплового потока  $W_{40}/T_w$  хотя в целом и выше для бурых углей, но для некоторых из них сопоставима со значением для каменных.

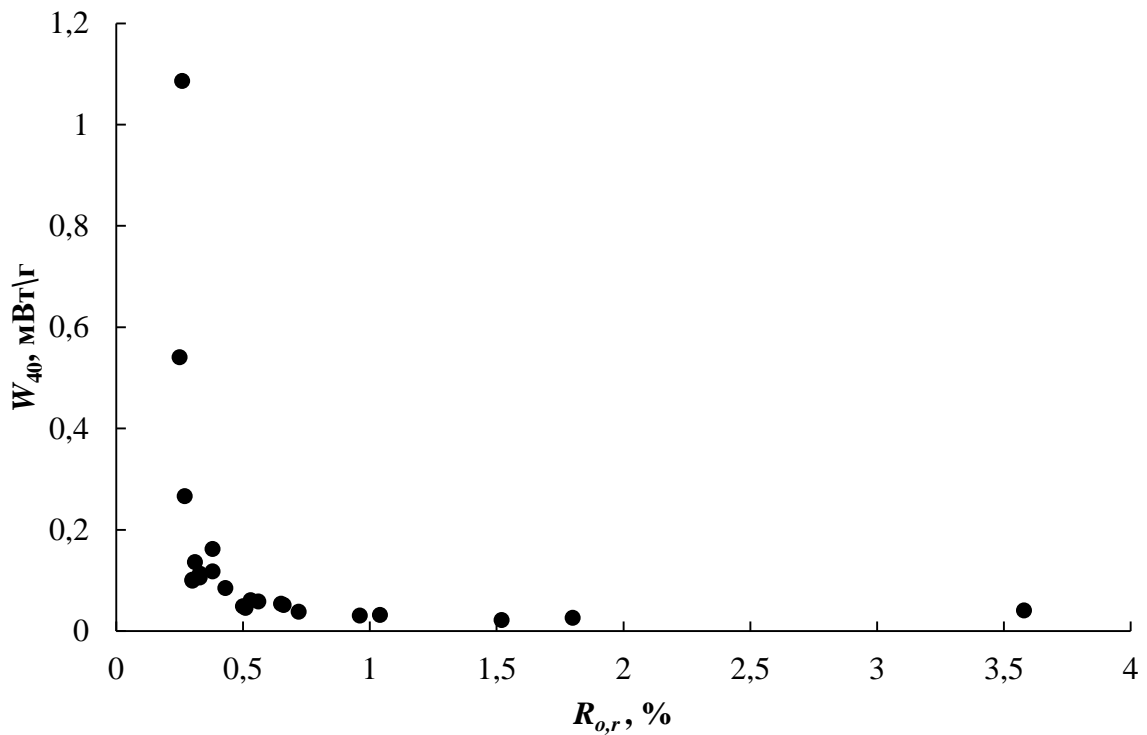


**Рисунок 3.18** - Схема определения основных численных результатов эксперимента по графику теплового потока [73] : 1 – точка пересечения кривой теплового потока с базовой линией ( $T$ ); 2 – ордината наивысшей точки графика теплового потока - соответствует максимальному значению теплового потока ( $W_{40}$ ); 3 – время достижения максимального теплового потока ( $T_w$ ) - соответствует точке  $W_{40}$  на оси абсцисс, отсчитанной от точки пересечения кривой теплового потока с базовой линией

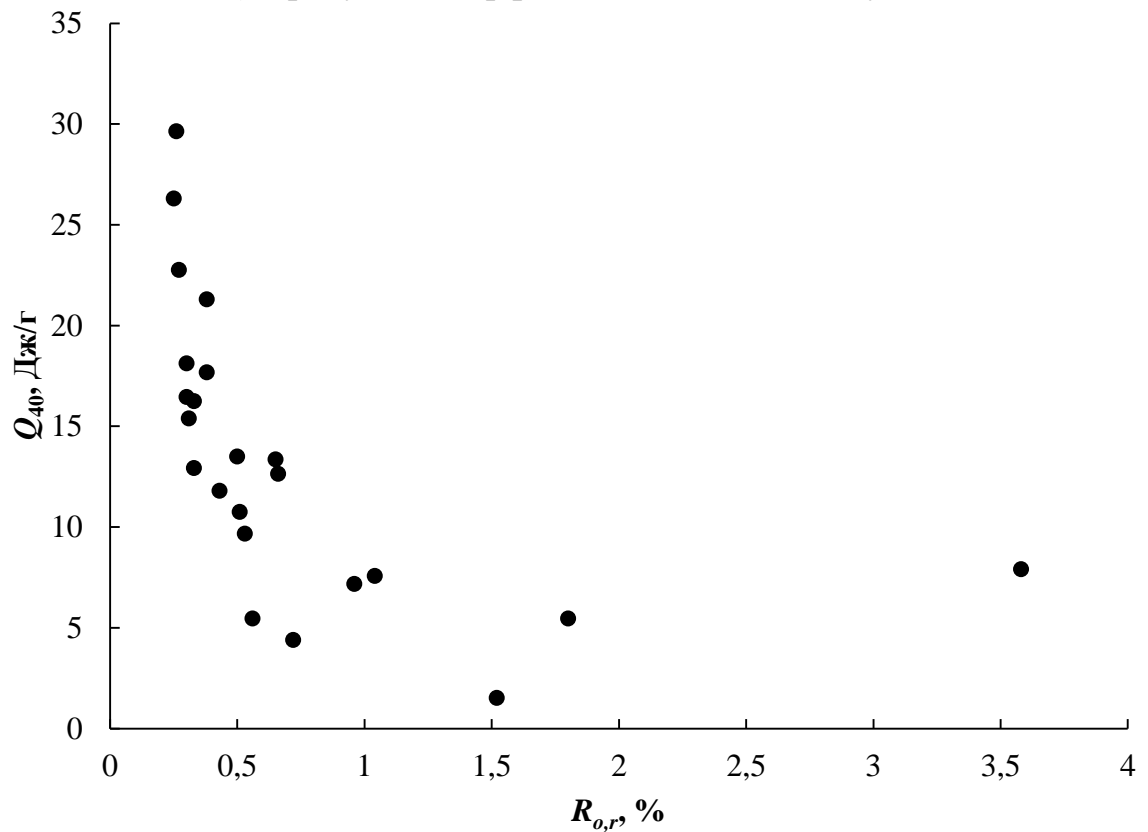
**Таблица 3.7** – Результаты экспериментов по испытанию углей в изотермическом калориметре [114]

№ пробы	Максимальное значение теплового потока $W_{40}$ , мВт/г	Время достижения максимального значения теплового потока $T_w$ , ч	Скорость нарастания теплового потока $W_{40}/T_w$ , мВт/г·ч
1	0,032	1,58	0,020
2	0,027	1,41	0,019
3	0,031	1,05	0,030
4	0,054	0,96	0,057
5	0,085	1,05	0,081
6	0,022	0,57	0,039
7	0,049	1,79	0,027
8	0,052	0,68	0,076
9	0,100	1,48	0,068
10	0,041	0,59	0,070
11	0,106	1,14	0,093
12	0,102	3,23	0,032
13	0,119	1,06	0,112
15	0,046	0,52	0,089
32	0,039	0,55	0,071
33	0,162	1,58	0,103
34	0,137	1,37	0,100
35	0,114	1,31	0,087
36	0,062	0,59	0,104
37	0,059	0,48	0,122
38	0,267	1,45	0,184
39	0,541	0,83	0,652
41	1,087	0,47	2,312

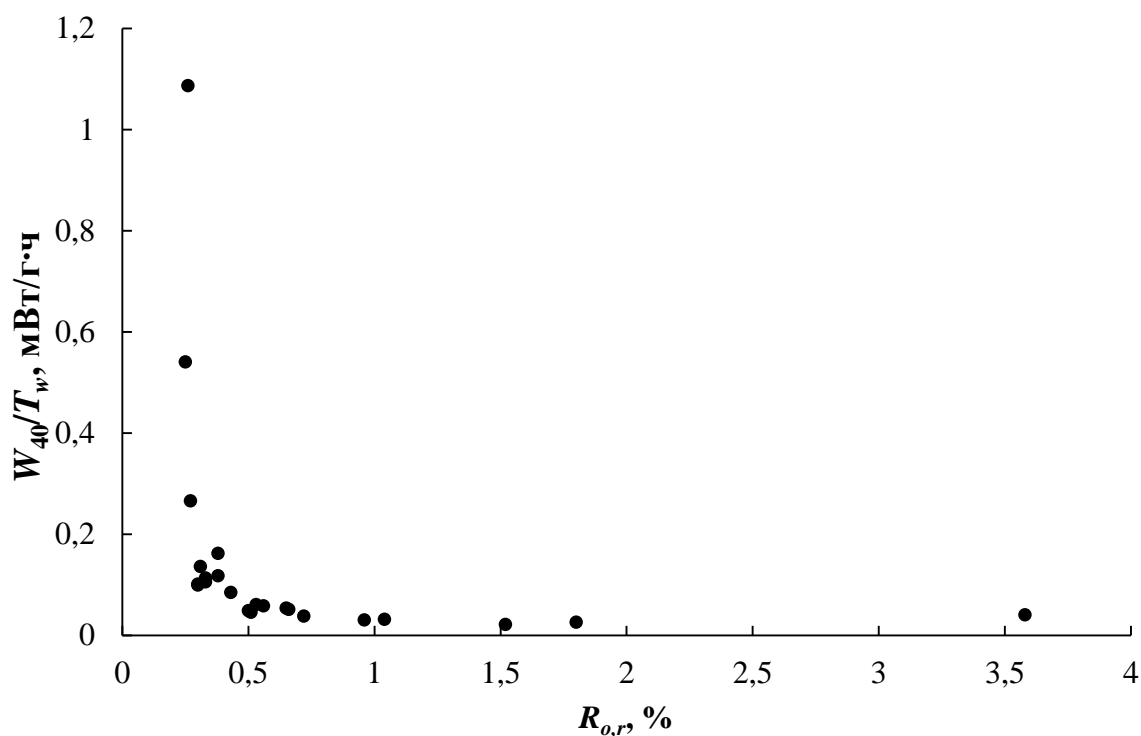




**Рисунок 3.19** – Изменение максимальной величины теплового потока ( $W_{40}$ , мВт/г) в ряду метаморфизма исследованных углей



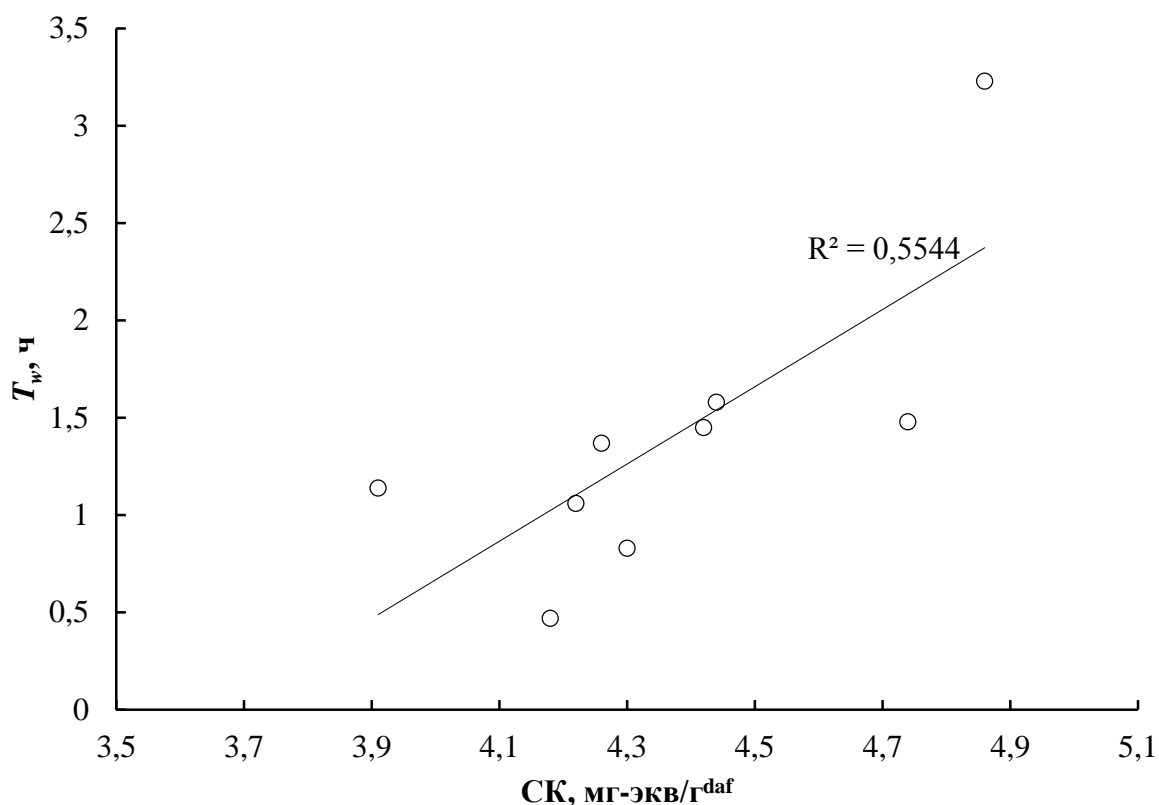
**Рисунок 3.20** – Изменение суммарного тепловыделения ( $Q_{40}$ , Дж/г) в ряду метаморфизма исследованных углей



**Рисунок 3.21** – Изменение скорости нарастания теплового потока ( $W_{40}/T_w$ , мВт/г·ч) в ряду метаморфизма исследованных углей

При сравнении бурых углей одной марки, отобранных из одного месторождения (№38, 39, 41) или даже из разных пластов одного разреза (№33-35) обнаружено, что показатели, характеризующие экзотермические процессы при их окислении, существенно различаются. Подобные закономерности отмечены и для каменных углей.

Существенные различия для указанных углей отмечены для времени ( $T_w$ ), в течение которого величина теплового потока достигает максимума. Результаты, приведенные на рисунке 3.22 показывают, что время  $T_w$  зависит от содержания в бурых углях суммарных кислых групп (СК): чем больше в бурых углях активных групп, тем больше время, в течении которого тепловой поток достигает максимальной величины. Для каменных углей такая закономерность не обнаружена.



**Рисунок 3.22** - Влияние содержания суммарных кислых групп в бурых углях на время достижения максимального теплового потока

### Выводы к главе 3:

1. Проведены экспериментальные работы по определению количественных значений показателей, отражающих склонность углей к окислению.

2. Показано, что один и тот же показатель максимальной скорости потери активности  $(dK_L/dt)_{\max}$  углей при взаимодействии с озоном соответствует углям разных видов (бурым и каменным). Сопоставление этого показателя  $(dK_L/dt)_{\max}$  с содержанием в углях углерода позволило установить, что все исследованные угли разделяются на 2 группы:

- угли с содержанием углерода до 75% (бурые и окисленный каменный), характеризующиеся обратно пропорциональным изменением показателя  $(dK_L/dt)_{\max}$  при увеличении содержания углерода, при этом для бурых углей диапазон изменения максимальной скорости составляет 0,041-0,110;

- каменные угли. Для этой группы характерна подобная зависимость  $(dK_L/dt)_{\max}$  от содержания углерода, однако следует отметить, что каменные угли характеризуются гораздо более широким диапазоном  $(dK_L/dt)_{\max}$  (от 0,014 до 0,190).

3. Сопоставление ТГ-кривых, полученных при термогравиметрическом анализе углей в инертной и окислительной средах, показало, что для каменных углей и антрацита наблюдается эффект относительного приращения массы в области температур от 200 до 300 °С (в некоторых случаях 400 °С) при проведении эксперимента в окислительной среде: для всех образцов оказалась характерна более быстрая потеря массы во всем исследованном температурном интервале в окислительной среде по сравнению с инертной.

4. Сопоставление величины максимальной скорости потери активности углями при взаимодействии с озоном с максимальным значением разницы между изменением массы в окислительной и инертной среде («дельта масс»,  $\delta m$ , %) позволило выявить различия в механизме окисления углей разных видов. Количественные значения показателя  $(dKL/dt)_{\max}$  для углей различных видов указывают на преимущественное протекание при окислении либо процессов окислительной деструкции (для бурых углей), либо хемосорбции (для каменных и антрацита). Для природно окисленных углей оказалось невозможно установить направление преимущественно протекающего процесса из-за неоднозначных результатов, связанных, скорее всего, с разной степенью окисленности исследованных углей.

5. Содержание суммарных кислых групп в углях уменьшается с ростом стадии метаморфизма неравномерно. С увеличением стадии метаморфизма содержание СК групп в значительной степени снижается для каменных углей (от 4,9 до 2,5 мг-экв/г) и затем плавно уменьшается в ряду каменных углей вплоть до антрацита. Для бурых углей одной марки разных бассейнов, одного месторождения или из разных пластов одного разреза количественное содержание суммарных кислых групп существенно отличается.

6. Проведены экспериментальные исследования по определению эффективных кинетических параметров, характеризующих разогрев углей в температурном диапазоне до 40 °С. Бурые угли отличаются от каменных более высокими значениями максимальной величины теплового потока  $W_{40}$ . Показано, что скорость нарастания теплового потока  $W_{40}/T_w$ , хотя в целом выше для бурых углей, но для некоторых из них сопоставима с каменными. Установлено, что показатели, характеризующие экзотермические процессы при их окислении, существенно различаются для углей, имеющих одну марку, отобранных в одном бассейне, либо месторождении, либо из разных пластов одного разреза. Показано, что содержание в бурых углях активных групп (СК) определяет время, в течение которого происходит увеличение теплового потока при низкотемпературном окислении.

7. Определено количественное содержание минеральных и валентных форм железа в исследованных углях. Показано, что угли одного и того же месторождения характеризуются различным качественным и количественным составами по формам железа.

## Глава 4. Исследование влияния низкотемпературного окисления углей на изменение их качества

### 4.1 Низкотемпературное окисление углей

Для оценки изменения характеристик углей при окислении была разработана методика тепловой обработки проб углей аналитической крупности при температуре 50 °С. Навеску угля массой 20 г помещали в алюминиевый бюкс и выдерживали в токе воздуха в течение 72 ч при температуре 50 °С. После термообработки в углях определяли: содержание влаги в аналитической пробе ( $W^a$ , %), выход летучих продуктов на сухое состояние ( $V^d$ , %), содержание общей серы ( $S_t^d$ , %), углерода ( $C^d$ , %), водорода ( $H^d$ , %) и азота ( $N^d$ , %), высшую теплоту сгорания ( $Q_s^d$ , ккал/кг), а также содержание суммарных кислых (СК, мг-экв/г), карбонильных (КБН, мг-экв/г), карбоксильных (КБС, мг-экв/г) и фенольных групп (ФГ, мг-экв/г) на сухое состояние методами, описанными в главе 2. Результаты определения этих показателей приведены в таблице 4.1. По полученным данным определяли изменения характеристик углей относительно исходных (необработанных) углей. Абсолютные расхождения между показателями теплоты сгорания на сухое состояние ( $Q_s^d$ , ккал/кг) использовали как базовый показатель, отражающий степень потери качества углей при окислении.

**Таблица 4.1** – Изменение состава и свойств углей после низкотемпературной обработки (ТО)

№	Температура ТО	$W^a$ , %	$V^d$ , %	КБС <sup>d</sup> , МГ-ЭКВ/Г	КБН <sup>d</sup> , МГ-ЭКВ/Г	СК <sup>d</sup> , МГ-ЭКВ/Г	ФГ <sup>d</sup> , МГ-ЭКВ/Г	С <sup>d</sup> , %	Н <sup>d</sup> , %	№ <sup>d</sup> , %	$S_r^d$ , %	$Q_s^d$ , ккал/кг
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	без ТО	1,75	19,5	-	1,32	0,30	0,30	75,9	3,59	1,93	0,16	7139,48
	50	0,83	19,5	-	1,16	0,30	0,30	75,0	3,49	2,14	0,17	7158,21
2	без ТО	1,42	10,7	-	0,93	0,20	0,20	71,3	3,15	1,80	0,51	6749,13
	50	1,19	10,7	-	0,61	0,13	0,13	71,0	3,18	2,18	0,51	6798,66
3	без ТО	1,54	19,1	-	0,81	0,43	0,43	69,1	3,64	2,30	0,33	6725,77
	50	1,20	19,6	-	0,34	0,23	0,23	68,2	3,61	2,13	0,33	6751,26
4	без ТО	2,56	30,9	-	0,63	2,06	2,06	66,2	3,78	1,85	0,51	6599,56
	50	1,98	30,9	-	0,20	1,28	1,28	65,9	4,24	2,20	0,54	6614,49
5	без ТО	11,54	35,4	0,20	3,18	3,11	2,91	57,3	4,28	1,93	0,42	5792,41
	50	5,59	38,2	0,09	2,66	3,57	3,48	62,0	3,78	1,74	0,44	5787,27
6	без ТО	2,16	13,8	0,04	1,24	0,62	0,58	63,4	3,02	1,70	0,65	5997,79
	50	1,52	14,0	0,10	1,12	0,35	0,25	63,0	2,93	1,95	0,67	6014,50
7	без ТО	5,53	32,8	-	1,54	2,53	2,53	65,0	4,39	1,89	0,37	6439,06
	50	3,08	33,4	-	0,99	2,16	2,16	64,8	4,06	2,16	0,38	6459,63
8	без ТО	2,97	31,0	-	1,23	2,01	2,01	70,6	4,50	1,97	0,41	6907,58
	50	2,24	31,6	-	0,88	1,74	1,74	69,9	4,27	2,18	0,41	6914,53
9	без ТО	18,25	46,6	0,67	3,19	4,55	3,88	66,8	3,75	1,69	0,23	6249,66
	50	6,04	49,9	0,70	3,93	3,55	2,85	64,9	4,48	0,92	0,23	6181,39
10	без ТО	2,01	3,2	-	0,67	0,17	0,17	88,4	1,55	1,10	1,56	8392,20
	50	0,68	3,1	-	0,49	0,08	0,08	88,2	1,86	1,75	1,53	8384,02
11	без ТО	14,93	41,9	0,05	2,31	3,39	3,35	64,1	4,27	1,95	1,79	6328,85
	50											

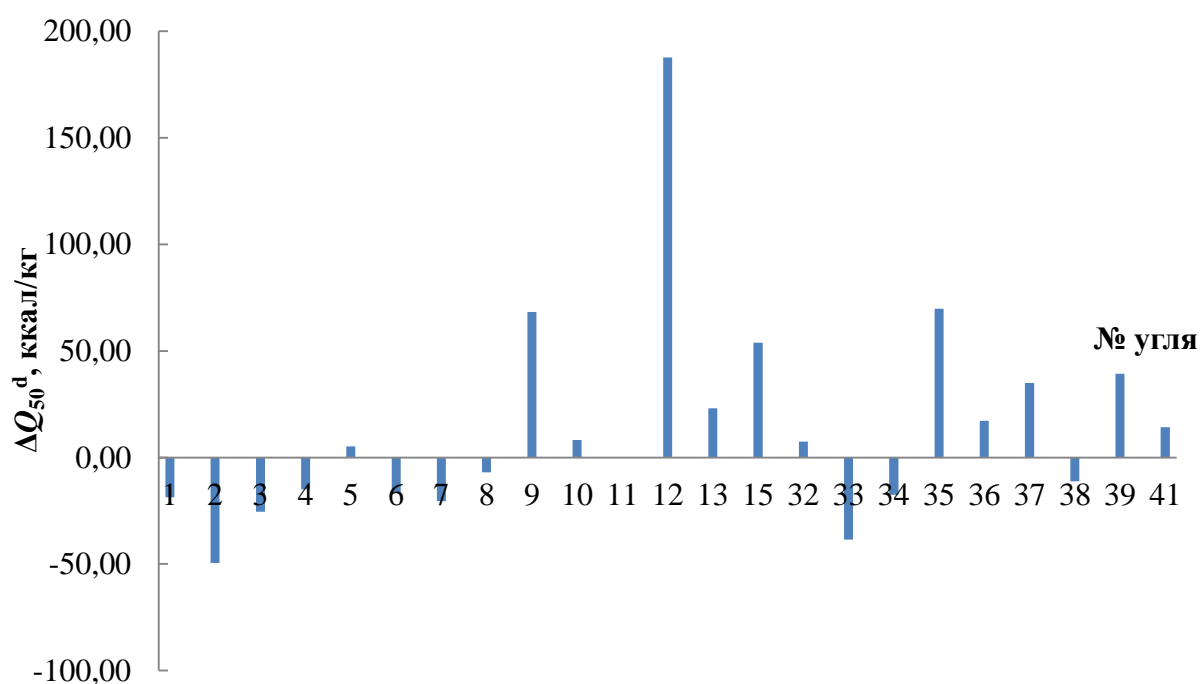
Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
12	без ТО	22,60	51,9	0,69	3,69	4,25	3,56	60,8	4,62	1,10	0,34	5935,89
	50	4,62	54,9	0,68	3,15	3,25	2,57	57,7	4,58	1,22	0,37	5748,23
13	без ТО	13,30	40,6	0,20	3,11	3,47	3,27	61,2	4,47	1,30	0,61	5931,60
	50	3,75	41,9	0,16	3,22	3,20	3,04	59,0	4,33	1,57	0,61	5908,52
15	без ТО	4,36	35,3	0,04	1,19	2,20	2,16	58,3	4,44	1,23	1,01	5979,89
	50	2,05	35,5	-	1,24	2,16	2,16	57,8	4,38	1,42	1,01	5926,02
32	без ТО	0,56	-	0,00	-	0,37	0,37	82,9	5,79	1,45	0,44	7968,89
	50	0,87	-	-	-	1,21	1,21	82,2	5,61	1,34	-	7961,39
33	без ТО	23,56	-	0,48	-	3,88	3,40	63,5	4,58	0,80	0,36	5776,95
	50	20,29	-	0,70	-	3,75	3,05	65,8	4,14	0,79	-	5815,43
34	без ТО	11,76	-	0,46	-	3,72	3,26	65,2	4,27	0,81	0,47	5770,50
	50	12,94	-	0,55	-	4,47	3,92	65,4	4,17	0,57	-	5787,96
35	без ТО	15,07	-	0,55	-	3,79	3,24	61,5	3,93	0,36	0,43	5425,73
	50	13,45	-	0,81	-	4,38	3,57	60,7	3,88	0,46	-	5356,00
36	без ТО	1,57	-	0,03	-	2,20	2,17	80,6	5,74	1,23	0,28	7753,39
	50	2,00	-	0,07	-	2,51	2,44	81,6	5,69	1,10	-	7736,17
37	без ТО	1,60	-	0,04	-	1,99	1,95	79,6	5,69	1,24	0,42	7687,46
	50	2,02	-	0,17	-	1,68	1,51	80,4	5,68	1,38	-	7652,58
38	без ТО	21,28	-	0,56	-	4,10	3,54	67,3	4,59	0,53	0,40	6003,07
	50	20,58	-	0,67	-	3,47	2,80	68,4	4,50	0,58	-	6014,19
39	без ТО	21,56	-	0,51	-	4,11	3,60	71,3	4,79	0,46	0,22	6387,31
	50	20,27	-	0,58	-	4,60	4,02	71,4	4,84	0,48	-	6348,08
41	без ТО	18,37	-	0,42	-	3,94	3,52	72,0	4,98	0,58	0,23	6530,53
	50	17,79	-	0,54	-	4,35	3,81	72,1	4,93	0,68	-	6516,36

Примечание – «-» - не определяли



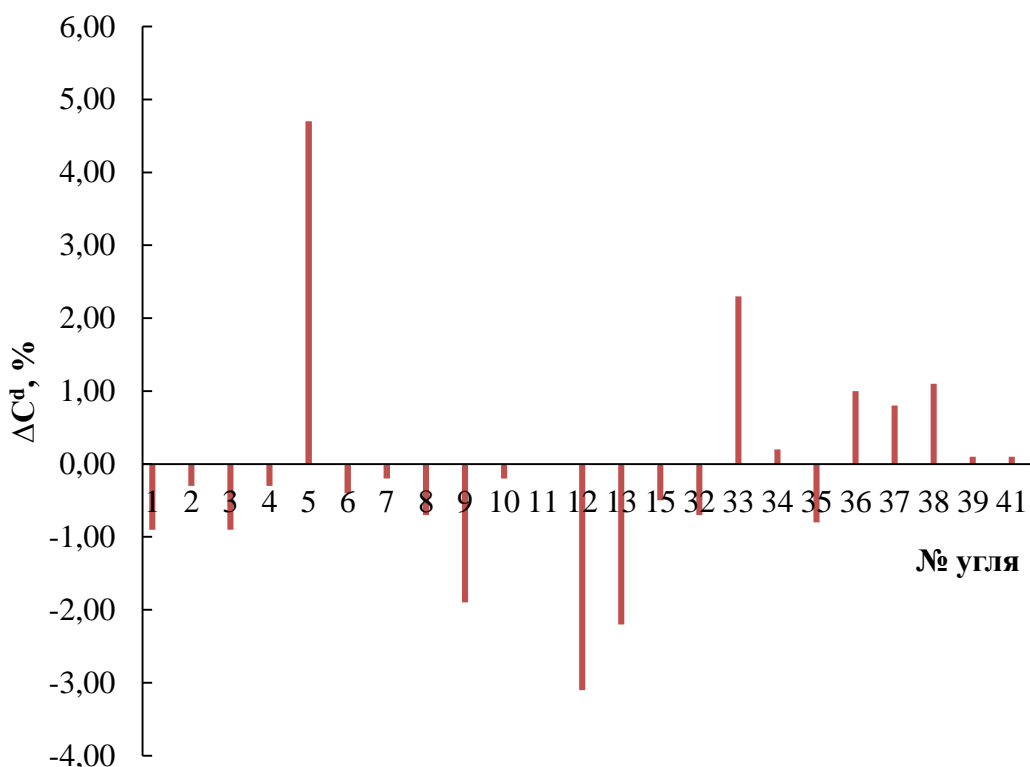
На рисунке 4.1 представлены результаты изменения высшей теплоты сгорания ( $\Delta Q_{50}^d$ , ккал/кг) после ТО при 50 °С. Положительные значения  $\Delta Q_{50}^d$  соответствуют уменьшению высшей теплоты сгорания. Окисление углей при 50 °С приводит к уменьшению теплоты сгорания большинства бурых углей (за исключением углей №№ 33, 34 и 38), а также некоторых каменных углей (№№ 15, 32, 36 и 37). При этом наиболее существенное снижение высшей теплоты сгорания наблюдается для бурых углей и достигает 187,66 ккал/кг для угля 1Б (№12).



**Рисунок 4.1** – Изменение высшей теплоты сгорания углей ( $\Delta Q_s^d$ , ккал/кг на сухое состояние) после термоокислительной обработки при температуре 50 °С

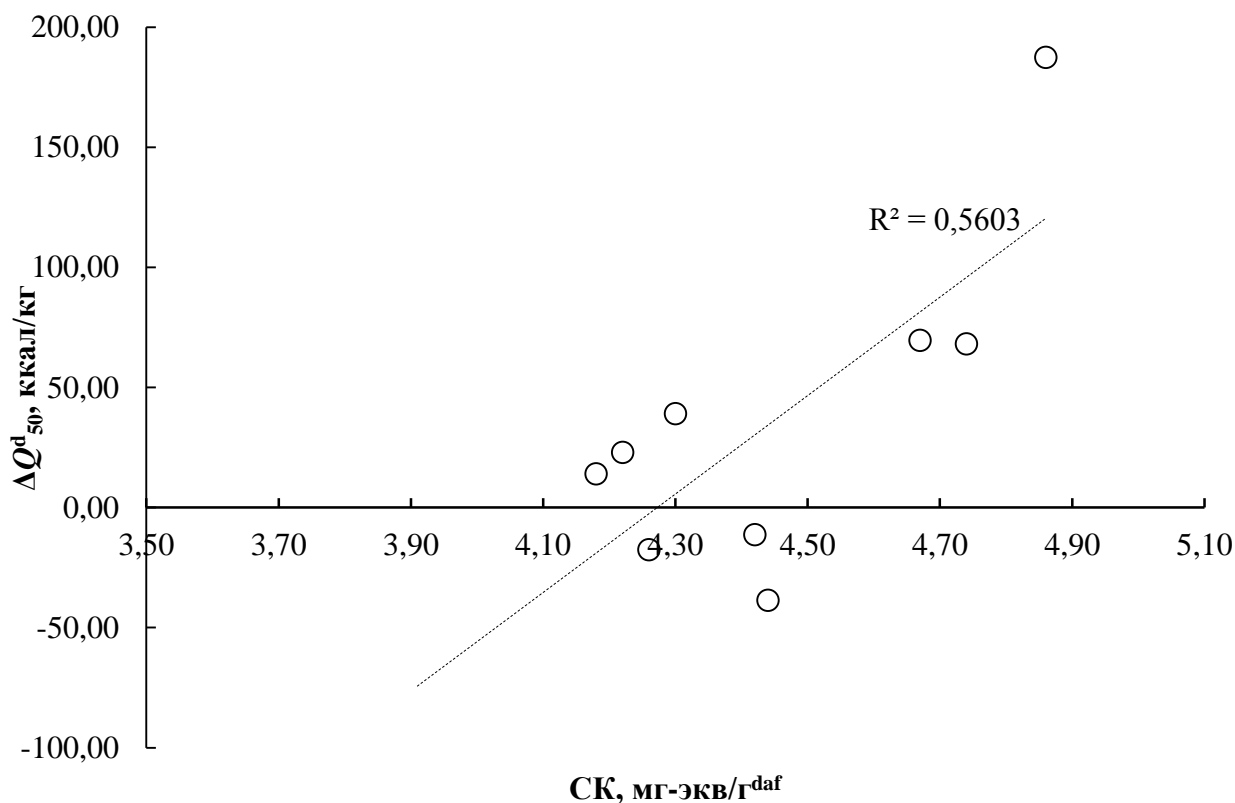
Аналогичные сопоставления были проведены по изменению содержания углерода в углях после окисления (рисунок 4.2). Для большинства бурых углей окисление приводит к снижению содержания углерода, кроме образцов 33 и 38. Для бурых углей №39 и 41 содержание углерода после окисления практически не изменяется. Заметное снижение

содержания углерода отмечено для каменных углей (№ 3, 8 и 15), а для остальных каменных углей этот показатель меняется незначительно.



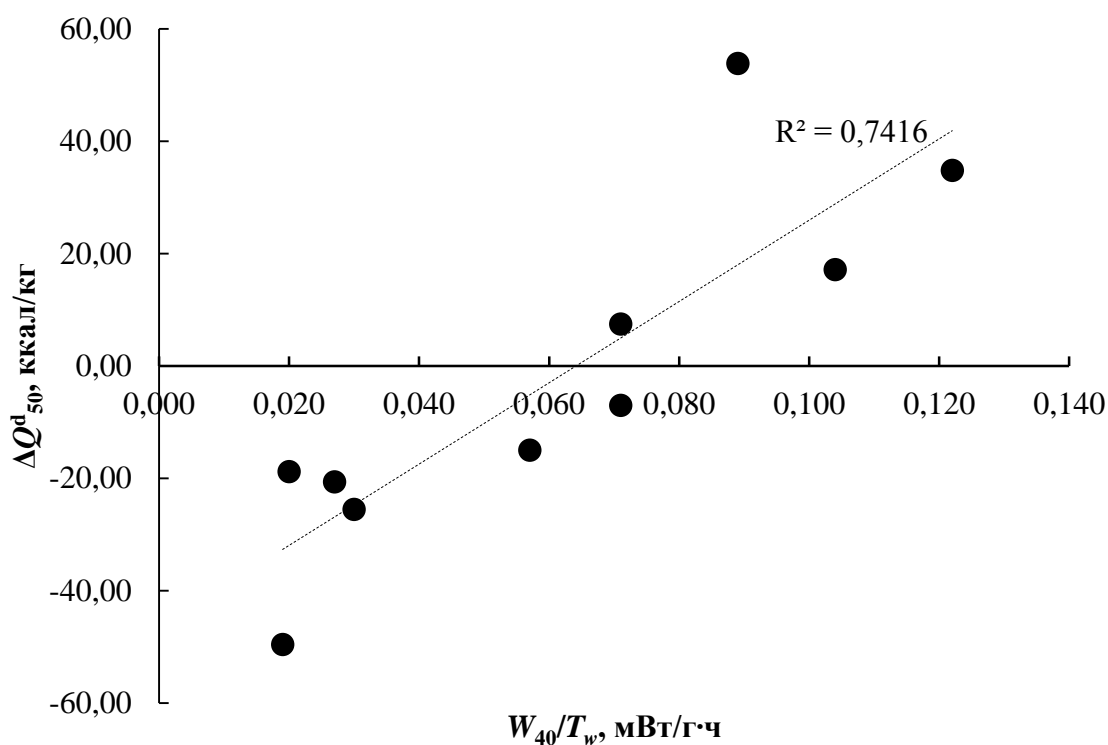
**Рисунок 4.2** – Изменение содержания в углях углерода ( $\Delta C^d$ , % на сухое состояние) после термоокислительной обработки при температуре 50 °С (Отрицательные значения  $\Delta C^d$  соответствуют уменьшению содержания углерода, положительные – увеличению)

Были проведены сопоставления между содержанием активных групп в углях (СК) и степенью снижения теплоты сгорания после окислительной обработки (рисунок 4.3). Полученные закономерности показывают, что содержание в бурых углях суммарных кислых групп в значительной степени определяет снижение теплоты сгорания углей после окисления. Для каменных углей такая закономерность не обнаружена.



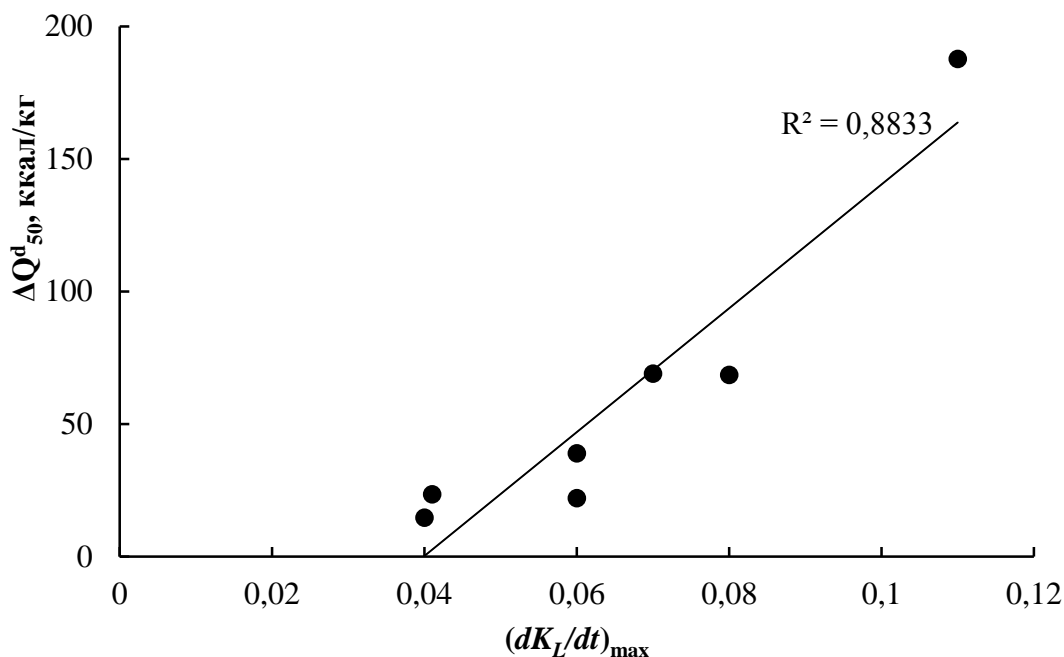
**Рисунок 4.3** – Влияние содержания в углях СК-групп на изменение теплоты сгорания бурых углей после окисления при 50 °С

Также были проведены сопоставления между изменением теплоты сгорания после окислительной обработки и соответствующими значениями скоростей нарастания теплового потока ( $W_{40}/T_w$ ), рассчитанных по результатам измерений методом изотермической калориметрии. Для бурых углей не выявлена зависимость между этими показателями. Напротив, для каменных углей снижение теплоты сгорания после окислительной низкотемпературной обработки (рисунок 4.4) тем больше, чем выше скорость нарастания теплового потока ( $W_{40}/T_w$ ).



**Рисунок 4.4** – Влияние скорости нарастания теплового потока на изменение теплоты сгорания каменных углей после окисления при 50 °С

Хорошая корреляция между показателем активности бурых углей по озону  $(dK_L/dt)_{\max}$  и степенью снижения их теплоты сгорания после низкотемпературного окисления (рисунок 4.5) свидетельствует об информативности показателя  $(dK_L/dt)_{\max}$  для характеристики склонности бурых углей к окислению. Для каменных углей такие закономерности установить не удалось.



**Рисунок 4.5** – Влияние активности бурых углей по озону на уменьшение теплоты сгорания после окисления при 50 °С

#### **4.2 Ранжирование углей по результатам изменения их качества после окисления**

Высшую теплоту сгорания углей ( $Q_s^d$ , ккал/кг) использовали как показатель, относительно изменения которого судили о склонности углей к окислению. Информативность и чувствительность этого показателя к окислению была показана в главе 1. В таблице 4.2 в соответствии с величиной изменения показателя высшей теплоты сгорания после низкотемпературной обработки при 50 °С относительно исходного угля ( $\Delta Q_{50}$ , ккал/кг) проведено ранжирование исследованных углей. Учитывая различия в механизме окисления углей разных видов, бурые и каменные угли предлагается ранжировать отдельно. Окисленные каменные угли не внесены в таблицу 4.2, так как их ограниченное количество в исследованиях не позволяет оценить особенности их поведения. Также из-за отсутствия достаточного количества образцов антрацита он помещен в группу каменных углей. При ранжировании бурых углей было выделено 2 группы по склонности к окислению – весьма склонные и склонные к окислению. В качестве границы между группами была принята величина потери

калорийности  $\Delta Q_{50}=60$  ккал/кг. При ранжировании каменных углей аналогично было выделено 2 группы углей – более склонные и менее склонные к окислению. В качестве границы в этом случае было принято положительное значение  $\Delta Q_{50}$ .

Из таблицы 4.2 хорошо видно, что в группе 1.1 (весьма склонных к окислению) находятся бурые угли разных марок. В тоже время, угли тех же марок входят в менее опасную группу 1.2, при этом часть углей не теряет в условиях низкотемпературного окисления калорийность. Для каменных углей в группу 2.1 (более склонных к окислению) попадают угли марок Д, Г и ГЖ; другие угли тех же марок находятся в менее опасной по потере качества группе.

**Таблица 4.2** – Ранжирование углей по склонности к окислению

Группа	Номер угля по таблице 1 и марка	$\Delta Q$ , ккал/кг
Бурые угли		
1.1. Весьма склонные	12 (1Б)	187,78
	35 (3Б)	69,01
	9 (2Б)	68,61
1.2. Склонные	39 (2Б)	38,93
	13 (3Б)	23,48
	11 (3Б)	22,00
	41 (2Б)	14,64
	38 (2Б)	-11,19
	34 (3Б)	-16,08
	33 (3Б)	-38,43
Каменные угли и антрацит		
2.1. Более склонные	15 (Д)	53,98
	37 (Г)	34,42
	36 (ГЖ)	16,83
2.2. Менее склонные*	32 (1ГЖР)	7,61
	8 (ДГ)	-6,53
	4 (Г)	-14,49
	1 (СС)	-19,21
	7 (Д)	-20,63
	3 (КО)	-25,26
	2 (Т)	-49,66
Антрацит	10 (А)	7,98
*Без потери калорийности		

Принципиальное отличие предлагаемого ранжирования углей по сравнению с существующей в [3-5] группировкой (классификацией) заключается в том, что бурые угли выделены в две отдельные группы. Так как в указанных документах все антрациты вынесены в отдельную группу «наиболее устойчивые к окислению», в дальнейшем подобную группу можно будет добавить дополнительно.

#### **Выводы к главе 4:**

1. Для оценки изменения характеристик углей при окислении разработана методика низкотемпературной обработки проб углей аналитической крупности при температуре 50 °С. По результатам оценки основных показателей качества углей до и после окисления определяли их изменение относительно исходных (необработанных) углей. Абсолютные расхождения между показателями высшей теплоты сгорания углей на сухое состояние ( $\Delta Q_{50}$ , ккал/кг) использовали как базовый показатель, отражающий степень потери качества углями после окисления.

2. Проведено сопоставление изменения теплоты сгорания углей  $\Delta Q_{50}$  с количественными показателями, отражающими склонность углей к окислению. Установлена хорошая корреляция между содержанием суммарных кислых групп в бурых углях и их активностью по озону с изменением (снижением) теплоты сгорания после окисления  $\Delta Q_{50}$ . Для каменных углей наиболее информативным показателем, хорошо согласующимся с величиной  $\Delta Q_{50}$ , является скорость нарастания теплового потока  $W_{40}/T_w$ .

3. На основании полученных данных об изменении теплоты сгорания углей  $\Delta Q_{50}$  проведено их ранжирование на разные группы по склонности к окислению. Принципиальное различие предлагаемого ранжирования углей по сравнению с существующей группировкой (классификацией) заключается в том, что бурые угли выделены в две отдельные группы, а антрациты оставлены в группе каменных углей.

## Глава 5. Рекомендации по использованию полученных результатов для управления качеством углей при добыче и хранении

Полученные в предыдущей главе результаты по низкотемпературному окислению углей позволили ранжировать их по группам в соответствии с показателем изменения их теплоты сгорания  $\Delta Q_{50}$  после окисления. Однако, как было отмечено в главе 1, для корректного и надежного отнесения углей к разным группам по склонности к окислению необходимо использовать комплекс количественных показателей, на основании которых это ранжирование будет осуществляться на практике. В работе были получены количественные показатели, отражающие склонность углей к окислению, а именно:

- показатель отражения витринита, петрографический состав, выход летучих веществ, теплота сгорания углей, содержание углерода и другие характеристики, которые позволили подтвердить марку углей по ГОСТ 25543;

- содержание суммарных кислых групп (СК)<sup>daf</sup> в углях, отражающих их сорбционные свойства;

- активность углей по озону  $(dK_L/dt)_{\max}$ , характеризующая максимальную скорость потери активности углей при взаимодействии с озоном;

- эффективные кинетические параметры, характеризующие интенсивность экзотермических процессов при окислении углей. Наиболее информативным показателем является скорость нарастания теплового потока  $(W_{40}/T_w)$ , рассчитанная по результатам измерений при изотермической калориметрии углей при 40° С;

- содержание в углях минеральных и валентных форм железа.

Все указанные показатели помещены в таблицу 5.1, сформированную аналогично таблице 4.2.



**Таблица 5.1** –Количественные показатели для ранжирования углей по склонности к окислению

№ и марка	Группа	R <sub>о,г</sub> , %	СК <sup>daf</sup> , мг-экв/г	(dK <sub>L</sub> /dt) <sub>max</sub>	W <sub>40</sub> /T <sub>w</sub> , мВт/г*ч	ktd
<b>Бурые</b>						
12 (1Б)	1.1. Весьма склонные	0,30	4,86	0,110	0,032	2,90
35 (3Б)		0,33	4,67	0,070	0,087	2,95
9 (2Б)		0,30	4,74	0,080	0,068	2,99
39 (2Б)	1.2. Склонные	0,25	4,30	0,060	0,652	2,26
11 (3Б)		0,33	3,91	0,068	0,093	2,10
13 (3Б)		0,38	4,22	0,041	0,112	1,96
41 (2Б)		0,26	4,18	0,040	2,312	2,39
38 (2Б)		0,27	4,42	0,090	0,184	2,30
34 (3Б)		0,31	4,26	0,060	0,100	2,30
33 (3Б)		0,38	4,44	0,090	0,103	2,49
<b>Каменные</b>						
15 (Д)	2.1. Более склонные	0,51	2,86	0,026	0,089	1,17
37 (Г)		0,56	2,11	0,040	0,122	1,02
36 (ГЖ)		0,53	2,30	0,030	0,104	0,90
32 (1ГЖР)	2.2. Менее склонные*	0,72	0,40	0,110	0,071	0,81
8 (ДГ)		0,66	2,31	0,149	0,071	0,62
4 (Г)		0,65	2,50	0,167	0,057	0,30
1 (СС)		1,04	0,33	0,087	0,02	0,45
7 (Д)		0,50	2,99	0,190	0,027	0,55
3 (КО)		0,96	0,53	0,014	0,03	0,69
2 (Т)		1,80	0,25	0,130	0,019	0,74
10 (А)	3,58	0,18	0,043	0,07	0,56	
*Без потери калорийности						

Бурые угли, теплота сгорания которых существенно снижается в результате окисления, характеризуются большим содержанием в своем составе активных групп (СК<sup>daf</sup>), меньшей величиной скорости нарастания теплового потока (W<sub>40</sub>/T<sub>w</sub>) и в целом более высокими значениями показателя активности по озону (dK<sub>L</sub>/dt<sub>max</sub>). В группе весьма склонных к окислению находятся бурые угли разных марок. Следует отметить, что бурые угли одной и той же марки и даже приуроченные к одному бассейну (например, угли Канско-Ачинского бассейна №39-41 и Харанорского месторождения №33-35) относятся к разным группам по склонности к окислению. При анализе результатов, полученных для каменных углей, показано, что склонность их к окислению, определяется, в первую очередь, более высокой

интенсивностью экзотермических процессов на фоне более низких значений активности по озону. Последнее, скорее всего, связано с преимущественным протеканием процессов необратимой сорбции озона каменными углями. Для характеристики склонности каменных углей к окислению содержание в них активных групп является в большей степени информативным показателем. Также как и бурые угли, каменные угли одной и той же марки характеризуются разной склонностью к окислению. Анализ состава минеральной части углей методом мёссбауэровской спектроскопии не позволил выявить изменений в содержании форм железа после низкотемпературного окисления. Это скорее всего связано с тем, что в лабораторных условиях такая рассеянная минерализация не приводит к существенному окислению железа. При нахождении пирита и сидерита в виде агрегатов в условиях промышленного хранения углей, особенно бурых, в которых содержание влаги существенно выше, чем в каменных и антраците, окисление сульфидов и карбонатов железа может приводить к возникновению дополнительного тепла, инициирующего процессы окисления углей.

В таблицу 5.1 включены результаты работы [113], посвященные развитию метода термостимулированной акустической эмиссии для оценки нарушенности образцов углей [107, 112]. Количественный показатель  $k_{td}$ , рассчитанный по результатам ТАЭ, характеризующий нарушенность исследованных углей, хорошо согласуется с предложенным ранжированием их по склонности к окислению. Как для бурых, так и для каменных углей этот показатель тем выше, чем более они склонны к окислению.

В 2016 г. Акционерным обществом «Сибирская Угольная Энергетическая Компания» (АО «СУЭК») при участии автора была проведена апробация методики определения склонности углей к окислению при взаимодействии с озоном. Полученные результаты определения активности этих углей по озону, а также остальных показателей, характеризующих склонность углей к окислению, позволили уточнить для

бурых углей Харанорского месторождения (в настоящей работе угли №33-35), добываемых на разных участках месторождения, предельные сроки хранения без существенной потери качества.

Таким образом, предложенный комплекс показателей и методы их определения позволяют получать надежную информацию о склонности углей разных видов к окислению и корректно ранжировать их по разным группам.

В главе 1 было отмечено, что система управления качеством продукции в настоящий момент включает в себя ряд нормативных документов, в том числе правил безопасности (ПБ), руководящих документов (РД) и др. В этих документах склонность углей к окислению лежит в основе мероприятий по безопасному складированию, планированию потерь, перемещению, а также использованию углей в зависимости от установленных сроков хранения. Принадлежность углей к различным группам определяет технические, технологические и организационные мероприятия, направленные на повышение качества добываемого сырья и эффективности его использования. Управление качеством углей начинается на стадии их разведки и планирования запасов. Разработанные методы оценки склонности углей к окислению позволят прогнозировать на этих стадиях качество добываемого сырья и его изменение в условиях техногенных воздействий, планировать потери, а также корректировать условия добычи, обогащения, хранения и переработки углей в соответствии с существующими нормативными документами разного уровня.

Ранее отмечено, что в настоящее время не менее важной проблемой является отсутствие нормативных документов, регламентирующих методы определения признаков окисления углей и оценки на их основе предельных сроков хранения продукции. Полученные в работе результаты были использованы для разработки двух Национальных стандартов РФ: ГОСТ Р 57017-2016 «Общее руководство по определению сроков хранения углей» и ГОСТ Р 57012-2016 «Стандартная практика по определению признаков окисления и самовозгорания углей».

ГОСТ Р 57012-2016 распространяется на рядовые бурые и каменные угли, антрациты, а также на продукты их рассортировки и обогащения. Стандарт устанавливает общие требования по определению признаков окисления и самовозгорания углей при их хранении и транспортировке. Основными признаками окисления и самовозгорания углей в соответствии с ГОСТ Р 57012-2016 является изменение показателей, характеризующих физические и химические свойства углей, такие как:

- изменение гранулометрического состава углей в сторону увеличения выхода мелких классов и уменьшения выхода крупных классов;
- увеличение массовой доли общей влаги;
- повышение массовой доли гигроскопической влаги;
- снижение содержания общей и пиритной серы;
- увеличение выхода летучих веществ (на сухое беззольное состояние);
- повышение окисленности;
- снижение высшей теплоты сгорания (на сухое беззольное состояние);
- уменьшение содержания углерода и водорода на сухое беззольное состояние);
- снижение показателей спекаемости углей.

Наиболее информативным признаком окисления углей на ранних стадиях процесса является снижение высшей теплоты сгорания (на сухое беззольное состояние).

Стандарт дополнительно предусматривает, что при оценке признаков самовозгорания углей при хранении необходимо использовать правила и мероприятия, регламентированные в [3,4], по выявлению очагов самовозгорания путем определения температур в штабеле, появлению запаха гари и т.д.

Также этот стандарт регламентирует методы, в соответствии с которыми следует оценивать признаки окисления и самовозгорания углей.

ГОСТ Р 57017-2016 «Общее руководство по определению сроков хранения углей». Стандарт распространяется на рядовые бурые и каменные

угли, антрациты, а также продукты их рассортировки и обогащения (далее – угольная продукция), использующиеся как энергетическое топливо на тепловых электростанциях, для пылевидного и слоевого сжигания в стационарных котельных установках, слоевого сжигания в отопительных печах объектов социально-бытового назначения. Стандарт устанавливает общие требования по определению сроков хранения угольной продукции в зависимости от изменения ее качественных характеристик. Стандарт не распространяется на угольную продукцию, хранящуюся на складах шахт, карьеров, обогатительных фабрик и сортировок.

В соответствии с ГОСТ Р 57017-2016 срок хранения углей - период времени, в течение которого угольная продукция при соблюдении установленных условий хранения сохраняет показатели качества, указанные в нормативной или технологической документации. Стандарт устанавливает следующие мероприятия:

1. Сроки хранения угольной продукции исчисляются от времени окончания закладки штабеля.

2. Показатели качества угольной продукции, соответствующие началу ее хранения, определяют по результатам входного контроля, либо по документации, предоставленной поставщиком (удостоверение качества, товаросопроводительные документы, сертификат соответствия и т.д.).

3. Подготовку проб для контроля качества угольной продукции осуществляют по ГОСТ 10742. Отбор проб при расхождении штабеля производят в соответствии с нормативными или технологическими документами, действующими на предприятии.

4. При хранении угольной продукции, в зависимости от конкретных климатических условий и окисления, ее качество может изменяться. В связи с этим могут изменяться и предельные сроки хранения угольной продукции. Показателями качества, определяющими свойства угольной продукции при хранении, являются:

- выход классов крупности, %, γ;

- массовая доля общей влаги, %,  $W_t^r$ ;
- выход летучих веществ, в пересчете на сухое беззольное состояние, %,  $V^{daf}$ ;
- высшая теплота сгорания в пересчете на сухое беззольное состояние топлива, МДж/кг,  $Q_s^{daf}$ ;
- низшая теплота сгорания в рабочем состоянии топлива, МДж/кг,  $Q_i^r$ ;
- толщина пластического слоя (для каменных углей), мм, у.

Потребитель может устанавливать дополнительные показатели для контроля свойств угольной продукции при хранении в соответствии с ГОСТ 33130.

5. Периодичность проверки показателей качества угольной продукции определяется потребителем. Отбор и подготовка проб осуществляются в процессе расходования продукции.

6. Результаты определения качественных характеристик продукции в процессе ее хранения могут учитываться при определении норм расхода топлива на предприятии. При этом в первую очередь следует учитывать изменения массовой доли влаги, зольности, высшей теплоты сгорания в пересчете на сухое беззольное состояние топлива и низшей теплоты сгорания в рабочем состоянии топлива.

7. Окончание срока хранения определяют в соответствии с технологическим регламентом использования угольной продукции при отсутствии признаков, указывающих на опасность самовозгорания.

Введение в действие разработанных стандартов позволит оперативно оценивать изменение качества углей и принимать организационные и технологические решения по сокращению потерь и сохранению потребительских свойств углей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации, представляющей собой научно-квалификационную работу, на основе проведенных автором экспериментальных и теоретических исследований влияния генетических и структурно-химических характеристик углей разных видов на особенности их взаимодействия с кислородом, решена актуальная задача научного и методического обоснования оценки склонности углей к окислению, имеющая большое значение для управления их качеством при добыче и хранении.

**Основные научные результаты, выводы и рекомендации, полученные лично автором:**

1. Показано, что недостатком существующей группировки углей по склонности к окислению является отсутствие научно обоснованных критериев разделения их на группы, а также соответствующих количественных показателей и методов их определения. Анализ литературных и патентных источников, а также данные о закономерностях окисления углей, позволяет разделить признаки, определяющие склонность углей к окислению, на 4 основные группы: 1 – генетические признаки, связанные с происхождением угольного вещества; 2 – химическая активность углей по отношению к окислителям; 3 – эффективные кинетические параметры, характеризующие интенсивность экзотермических процессов, приводящих к разогреву углей; 4 – эндогенная и экзогенная нарушенность углей.

2. Обоснованы и разработаны методы количественной оценки комплекса показателей, характеризующих склонность углей к окислению. Для оценки химической активности углей предложено использовать кинетические параметры, характеризующие их взаимодействие с озоном при комнатной температуре. Сорбционную активность углей предложено определять по количеству суммарных кислых групп методом потенциометрического титрования спирто-щелочных растворов, полученных при экстракции углей. Для определения эффективных кинетических параметров, характеризующих интенсивность экзотермических процессов окисления углей предложено

использовать метод изотермической калориметрии при температуре 40 °С, а для определения содержания минеральных и валентных форм железа - метод мёссбауэровской спектроскопии.

3. Проведены экспериментальные исследования по определению количественных значений показателей, отражающих склонность углей разных видов к окислению. Установлены различия в механизме окисления бурых и каменных углей. Показано, что при низкотемпературном окислении бурых углей протекают преимущественно процессы деструкции угольного вещества, а при окислении каменных углей - хемосорбции.

4. Экспериментальные исследования по установлению влияния низкотемпературного окисления углей на изменение их качества показали удовлетворительную корреляцию между изменением высшей теплоты сгорания углей после окисления и показателями, характеризующими их склонность к окислению. На основании результатов изменения теплоты сгорания после низкотемпературного окисления углей проведено их ранжирование по склонности к окислению.

5. Предложены количественные показатели для ранжирования углей по их склонности к окислению. Установлено, что угли одной марочной принадлежности, приуроченные к одному бассейну или месторождению или отобранные на разных участках одного разреза, могут относиться к разным группам по склонности к окислению.

6. Применение полученных в работе результатов позволит повысить надежность информации о качестве угольной продукции, что может быть использовано предприятиями для планирования качества добываемых углей, для учета потерь продукции, организации ее хранения и транспортировки.

7. Введение в действие разработанных с использованием полученных результатов стандартов позволит оперативно оценивать изменение качества углей и принимать организационные и технологические решения по сокращению потерь и сохранению потребительских свойств угольной продукции.



## Список использованной литературы

1. ГОСТ 15467-79. Управление качеством продукции. Основные понятия. Термины и определения. – М.: Изд-во стандартов, 1991. - 28 с.
2. Международный стандарт ИСО 8402:1994. Управление качеством и обеспечение качества. Словарь. - М., 2001.
3. РД 34.44.101-96 (СО 34.44.101-96) «Типовая инструкция по хранению углей, горючих сланцев и фрезерного торфа на открытых складах электростанций» // Утвержден: РАО ЕЭС России, 12.01.1996. Введ.: 01.01.1997. Издан: СПО ОРГРЭС (1997 г.) – 37 с.
4. ПБ 05-580-03 Правила безопасности при обогащении и брикетировании углей (сланцев) // Утвержден: постановление Госгортехнадзора России от 30.05.03 № 46. Введ.: 02.07.03. Издан: Российская газета, № 120/1, 21.06.03. – 269 с.
5. Угли СССР. Справочник / Ульянов И.А., Солдатенков А.П., Дмитриев В.К. и др., В.К. Дмитриев и др. - 2-е дополненное и переработанное изд. - М.: Недра, 1975. - 308 с.
6. John C. Crelling, Raymond H. Schrader, Louis G. Benedict. Effects of weathered coal on coking properties and coke quality // Fuel. 1979. Vol. 58. I.7. p. 542-546.
7. X.F. Xian, H.T. Wang and D.Y. Jiang, The summarization of the investigation on coal mine fire prevention and fire extinguishing techniques in China. Engineering Science. 3 (2001) 28-32.
8. X.C. Li, W.J. Li and S.Z. Zhang, Coal Mine Safety in China. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 1998.
9. De-ming Wang, Qi Xu-yao, Zhong Xiao-xing, Gu Jun-jie. Test method for the propensity of coal to spontaneous combustion // Procedia Earth and Planetary Science. 2009. Vol.1. I.1. p. 20-26.
10. W.E. Vance, X.D. Chen and S.C. Scott, The rate of temperature rise of subbituminous coal during spontaneous combustion in an adiabatic device: the

effect of moisture content and drying methods. *Combustion and Flame*. 106 (1996) 261-270.

11. X.D. Chen, *The Spontaneous Heating of Coal—Large scale laboratory assessment Self-healing and supporting theory* [PhD. Thesis]. New Zealand: University of Canterbury

12. C. Semsogut and I. Cinar, *Research on The Tendency of Ermenek District Coals to Spontaneous Combustion*. *Mineral resources Engineering*. 4 (2000) 421-427.

13. Beamish, BB and Sainsbury. W. *Development of a Site Specific Self-Heating Rate Prediction Equation for a High Volatile Bituminous Coal in Aziz, N* (ed), *Coal 2008: Coal Operators' Conference*, University of Wollongong & the Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 2008, p. 161-165.

14. B.Basil Beamish, Modher A Barakat, John D.St George. *Adiabatic testing procedures for determining the self-heating propensity of coal and sample ageing effects* // *Thermochimica Acta*. 2000. Vol.362. I.1–2. p. 79-87.

15. D. Humphreys, D. Rowlands, J.F. Cudmore. *Proc. Ignitions, Explosions and Fires in Coal Mines Symposium*, The AusIMM Illawarra Branch, 1981, p. 5-1 - 5-19.

16. B. Basil Beamish, Garth R. Hamilton. *Effect of moisture content on the  $R_{70}$  self-heating rate of Callide coal* // *International Journal of Coal Geology*. 2005. Vol.64. I.1–2. p. 133-138.

17. Qi X., Xin H., Wang D., Qi G. *A rapid method for determining the  $R_{70}$  self-heating rate of coal* // *Thermochimica Acta*. 2013. Vol. 571. p. 21–27.

18. Beamish, B. B and Arisoy, A,. *Effect of mineral matter on coal self-heating rate* // *Fuel*. 2008. Vol.87. p.125-130.

19. Линденау, Н.И. *Происхождение, профилактика и тушение эндогенных пожаров в угольных шахтах* / Н.И. Линденау, В.М. Маевская, В.Ф. Крылов. – М.: Недра, 1977. - 319 с.

20. Саранчук, Виктор Иванович. *Окисление и самовозгорание угля* / В. И. Саранчук. - Киев : Наукова думка, 1982. - 166 с.

21. Тронов В. В. Фенольная теория окисления углей // Журнал прикладной химии. 1940. Т. 13.– с. 18-24.
22. Скочинский А.А., Макаров С.З. Исследование о применении антипирогенов при борьбе с рудничными пожарами. /А.А. Скочинский, С.З. Макаров // М.-Л.: АН СССР, 1947. - 230 с.
23. Орешко В.Ф. Об окислении и самовозгорании ископаемых углей. / М. - 1953. - 475 с.
24. Касаточкин В.И., Ларина Н.К. Исследование кинетики и механизма окисления ископаемых углей. // В кн. Труды ИГД АН СССР. Т. XIV. - .М.:Изд-во АН СССР. – 1960. - с 98-107.
25. Еремин И.В. Изменение петрографических особенностей углей при окислении их в естественных условиях / И.В. Еремин. – М.: Издательство Академии Наук СССР, 1956. – 82 с.
26. Кучер Р.В., Компанец В.А., Бутузова Л.Ф. Структура ископаемых углей и их способность к окислению/ Кучер Р.В., Компанец В.А., Бутузова Л.Ф. // Киев: Наукова думка, 1980. – 168 с.
27. Rusin A Odgazowanie wegla utlenionego. / Koks, smola, gaz. 1973. 18. №1. s.6-10.
28. Хрисанфова А.И. Начальная стадия окисления каменных углей//В кн.: Химия и генезис твердых горючих ископаемых. – М.: Издательство Академии Наук СССР. – 1953. – с. 142-161.
29. Миронов, К.В. Справочник геолога-угольщика. – 2-е изд., перераб. и доп./ К.В. Миронов. – М.:Недра. - 1991. – 363 с.
30. Гапеев, А.А. Твердые горючие ископаемые (каустобиолиты) / А.А.Гапеев. – М.: Государственное издательство геологической литературы, 1949. – 335 с.
31. Миронов, К.В. Разведка и геолого-промышленная оценка угольных месторождений / К.В.Миронов. – М.:Недра, 1977. – 253 с.
32. Веселовский В.С. Химическая природа горючих ископаемых/ В.С. Веселовский. - М.:Академия наук СССР. – 1955. - 425 с.

33. John L. Cox and Charles R. Nelson. Coal weathering: causes, effects and implications. Gas Research Institute. 8600 West Bryn Mawr Avenue.
34. J. F. Fryer, A. J. Szladow. Storage of Coal Samples, Info. / Alberta Research Council Series No. 66. 1 (1973).
35. Русчев Д.Д. Химия твердого топлива / Д.Д. Русчев. – Л.:Химия. – 1976. - 256 с.
36. Москаленко Т.В., Михеев В.А., Ворсина Е.В. Повышение извлечения гуминовых веществ из бурого угля Харанорского месторождения направленным окислением // Современные наукоемкие технологии. – 2016. – № 2-3. – с. 435-440,
37. M.Stopes, R.W.Wheeler. // Fuel. 1923. p.122.
38. Духан В.Н. Мастер коксового производства / В.Н.Духан. – М.:Металлургия. - 1964. — 272 с.
39. Кухаренко Т.А. Химия и генезис ископаемых углей / Т. А. Кухаренко. - М.:Государственное научно-техническое издательство литературы по горному делу. – 1960. – 156 с.
40. Гофтман М.В. Прикладная химия твердого топлива/ М. В. Гофтман, - М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии. - 1963. – 598 с.
41. Jiakun Tan, Long Liang, Yaoli Peng, Guangyuan Xie. Grinding flotation of bituminous coal of different oxidation degrees // International Journal of Mineral Processing. 2015. Vol.142. p. 30-34.
42. Esen Bolat, Selma Sağlam, Sabriye Pişkin. The effect of oxidation on the flotation properties of a Turkish bituminous coal // Fuel Processing Technology. 1998. Vol.55. I.2. p. 101-105.
43. Yuntao Liang, Fuchao Tian, Haizhu Luo, Hui Tang. Characteristics of coal re-oxidation based on microstructural and spectral observation // International Journal of Mining Science and Technology. 2015. Vol.25. I.5. p.749-754.

44. Оренбах М.С. Изменение макропористой структуры углей в процессе подготовки их к горению // Химия твердого топлива, 1968. № 4, с.52-59.
45. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля / М.: МГГУ. – 2003. - 556 с.
46. Кузнецова А.А., Голицын М.В. // В кн. Геология угольных месторождений. - М. - 1971. - с. 226.
47. Вальц, И.Э. Петрография углей СССР / И.Б. Волкова, И.Э. Вальц, О.И. Гаврилова и др. // Л.: Недра. – 1982. - 190 с.
48. Кирюков, В.В. Методы исследования вещественного состава твердых горючих ископаемых / В.В. Кирюков. – Л.:Недра. - 1970. – 240 с.
49. Еремин, И.В. Петрография и физические свойства ископаемых углей / Еремин И.В., Лебедев В.В., Цикарев Д.А. // М.:Недра, 1980. – 263 с.
50. В.Ф. Орешко. К вопросу об исследовании ископаемых углей. Химия и генезис твердых горючих ископаемых//В кн.: Химия и генезис твердых горючих ископаемых. – М.: Издательство Академии Наук СССР. – 1953. – с. 162-176.
51. Александров И.В., Войтковский Ю.Б., Бурков П.А., Камнева А.И. Фазообразование железосодержащих компонентов каменных углей в электрическом поле самонагревающихся скоплений. // Тезисы докладов Научно-практического семинара по электрофизике горения (11-15 мая 1987 г.). - Караганда : Б. и., 1987. - 109 с.
52. Агроскин, А.А. Химия и технология угля//А.А. Агроскин и др.. – М.- Недра. – 1969 г. – 240 с.
53. Arisoy A., Beamish B. Mutual effects pyrite and moisture on coal self-heating rates and reaction rate data for pyrite oxidation // Fuel. 2015. Vol.139. p. 107-114.
54. Вялов В. И., Гамов М. И., Эпштейн С. А. Изучение окисленности и минеральных примесей углей при петрографических и электронно-

микроскопических исследованиях // Химия твердого топлива. 2013. № 2. с. 57–61.

55. Подгаецкий А.В., Эпштейн С.А., Минаев В.И. О роли железосодержащих минеральных компонентов в формировании свойств углей//Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал).-2012.-№ 7.-С. 306-318

56. Эпштейн С. А., Монгуш М. А., Нестерова В. Г. Методы прогноза склонности углей к окислению и самовозгоранию // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2008. №12. с. 211-216.

57. Qi Xuyao, Deming Wang, James A. Milke, Xiaoxing Zhong. Crossing point temperature of coal // Mining Science and Technology (China). 2011. Vol. 21. I.2. p.255-260.

58. Wantaek Jo, Hokyung Choi , Sangdo Kim, Jiho Yoo, Donghyuk Chun, Youngjoon Rhim, Jeonghwan Lim, Sihyun Lee. A comparison of spontaneous combustion susceptibility of coal according to its rank // Korean Journal of Chemical Engineering. 2013. Vol. 30, I.5. p.1034-1038.

59. Wiwik Sujanti, Dong-Ke Zhang, Xiao Dong Chen, Low-temperature oxidation of coal studied using wire-mesh reactors with both steady-state and transient methods // Combustion and Flame. 1999. Vol.117. I.3. p. 646-651.

60. D. Chandra, Y.V.S. Prasad. Effect of coalification on spontaneous combustion of coals // International Journal of Coal Geology. 1990. Vol.16. I.1. p. 225-229.

61. Küçük A., Kadioğlu Y., Gülaboğlu M.Ş. A study of spontaneous combustion characteristics of a Turkish lignite: particle size, moisture of coal, humidity of air // Combust. Flame. 2003. Vol.133. I.3. p. 255–261.

62. Humphreys D. R. Adiabatic testing procedures for determining the self-heating propensity of coal and sample ageing effects / ME Thesis, The University of Queensland, Brisbane, Australia, 1979, p. 108.

63. S. C. Banerjee and R. N. Chakravorty. Use of D.T.A. in the study of spontaneous combustion of coal // *Journal of mines, metals, fuels*. 1967. Vol.15. No. 1. p. 1-5.
64. J. Zhan, H. Wang, F. Zhu, S. Song. Analysis on the governing reactions in coal oxidation at temperatures up to 400 °C // *International journal of clean coal and energy*. 2014. Vol.3 p.19–28.
65. G. Qi, D. Wang, K. Zheng, J. Xu, X. Qi, X. Zhong. Kinetics characteristics of coal low-temperature oxidation in oxygen-depleted air // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2015. Vol. 35. p.224–231.
66. Bo Li, Gang Chen, Hui Zhang, Changdong Sheng. Development of non-isothermal TGA–DSC for kinetics analysis of low temperature coal oxidation prior to ignition // *Fuel*. 2014. Vol.118. p. 385-391.
67. Cahyadi, Adi Surjosatyo, Yulianto S. Nugroho. Predicting Behavior of Coal Ignition in Oxy-fuel Combustion // *Energy Procedia*. 2013. Vol.37. p. 1423-1434.
68. Caisheng Dai, Songjiang Ma, Xuepeng Liu, Xiaofang Liu. Study on the pyrolysis kinetics of blended coal in the fluidized-bed reactor // *Procedia Engineering*. 2015. Vol.102. p. 1736-1741.
69. Li X.-R., Koseki H., Iwata Y. A study on spontaneous ignition of bituminous coal // *Thermal Science*. 2009. Vol. 13. No. 1. p.105–112
70. Li X.-R., Lim W.-S., Iwata Y., Koseki H. Safety evaluation of sewage-sludge-derived fuels by comparison with other fuels // *Fire and Materials*. 2009. Vol. 33. No. 4. p. 187–200.
71. Jones J. C. A New test for spontaneous combustion propensity utilising microcalorimetry // *TA Instruments Applications Notes Library*. 2006. Vol. M106. p. 1–2.
72. B. Li, H. Zhang, C. Sheng. Derivation of low-temperature coal oxidation kinetics from non-steady heat generation rate measured by isothermal calorimetry // *Clean Coal Technology and Sustainable Development*, Springer Singapore, Singapore. 2016. p. 553–562.

73. Эпштейн С.А., Гаврилова Д.И., Коссович Е.Л., Адамцевич А.О. Использование тепловых методов для оценки склонности углей к окислению и самовозгоранию // Горный журнал. 2016. № 7. с. 100-104.
74. Методика оценки склонности шахтопластов угля к самовозгоранию / РосНИИГД. – Кемерово. – 1997. – 125 с.
75. Приказ Ростехнадзора от 02.04.2013 N 132 (ред. от 22.06.2016) "Об утверждении Федеральных норм и правил в области промышленной безопасности "Инструкция по определению инкубационного периода самовозгорания угля" (Зарегистрировано в Минюсте России 05.07.2013 N 28997).
76. Кухаренко, Т. А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли / Т. А. Кухаренко. – М.: Недра, 1972. – 216 с.
77. Гаврилова О.И. // В кн. Физические и химические свойства ископаемых углей. Изд АН СССР, М-Л.: Вып. XIV, 1962. с.173.
78. Deming Wang, Xiaoxing Zhong, Junjie Gu, Xuyao Qi. Changes in active functional groups during low-temperature oxidation of coal // Mining Science and Technology (China). 2010. Vol.20. I.1. p.35-40.
79. D Lopez, Y Sanada, F Mondragon. Effect of low-temperature oxidation of coal on hydrogen-transfer capability // Fuel. 1998. Vol.77. I.14. p.1623-1628.
80. Howard H.C. Low-temperature reactions of oxygen on bituminous coal. Trans Am Inst Min Metall Engng, Coal Div 1948:177:523-34.
81. Vassil N. Marinov. Self-ignition and mechanisms of interaction of coal with oxygen at low temperatures. // Fuel. 1977. Vol.56. I.2 p. 153-157.
82. Anthony H. Clemens, Trevor W. Matheson, Donald E. Rogers. Low temperature oxidation studies of dried New Zealand coals // Fuel. 1991. Vol.70. I.2. p. 215-221.
83. Семенова С.А. Озонолиз в исследовании вещественного состава горючих ископаемых Кузнецкого бассейна // Вестник КузГТУ. 2009. №2 с.170-174.



84. Louis D. Friedman. Ozonolysis of Coal, Carbons and Humic Acids. // Pennsylvania State College. - 1951. – 254 p.
85. M. Swteeney. Comparative studies in the ozonolysis of lignin and coal // *Thermochimica Acta*. 1981. Vol. 48. p. 263-275.
86. Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Лунин В.В., Рожкова Н.Н., Янковская А. Нетрадиционные методы модифицирования свойств шунгитов и других углеродсодержащих материалов // *Геология и полезные ископаемые Карелии: Юбилейный сб.* - Петрозаводск: Изд-во ИГ Кар. НЦ РАН, 2006. Т. 9, с. 140-144.
87. Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Лунин В.В., Янковска А., Рожкова Н.Н. Озонирование как метод модифицирования пористой структуры углеродных материалов // *Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии: Материалы Всероссийской научной конференции – М., изд-во МГУ, 2005 – с. 239.*
88. Горленко Л.Е., Емельянова Г.И., Харланов А.Н., Яновска А., Лунин В.В. Низкотемпературное окислительное модифицирование бурых углей и коксов на их основе // *Журнал физической химии*. 2006. Т. 80. № 6. с. 1007-1010.
89. Семенова С.А., Патраков Ю.Ф. Озонирование витринитов углей разной степени метаморфизма в газовой и жидкой средах // *Химия твердого топлива*. 2007. № 1. с. 18-22.
90. Семенова С.А., Патраков Ю.Ф. // *Горный информационно-аналитический бюллетень. Отдельный выпуск № 14*. 2009. Обогащение полезных ископаемых. с. 306.
91. Обвинцева Л.А., Жерников К.В., Сухарева И.П. и др. Взаимодействие озона при низких концентрациях с микроволокнистыми полимерными фильтрами // *Журнал прикладной химии*. 2010. Т. 83, № 9. с. 1545-1551.
92. Цыркина Т.Б., Обвинцева Л.А., Сухарева И.П. и др. // *Труды XVI международной школы-конференции молодых ученых «Состав атмосферы.*

Атмосферное электричество, Климатические эффекты». Москва, 2012, с. 209-211.

93. ГОСТ Р 54237-2010 Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. – М.: Стандартинформ.- 2012. - 11 с.

94. ГОСТ Р 55879-2013 Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии – М.: Стандартинформ, 2014. - 11 с.

95. ГОСТ 30404-2013 Топливо твердое минеральное. Определение форм серы. – М.: Стандартинформ, 2014 г. - 16 с.

96. ГОСТ Р 54240-2010 Топливо твердое минеральное. Определение металлов, экстрагируемых разбавленной соляной кислотой. – М.: Стандартинформ, 2011. - 7 с.

97. ГОСТ 32984-2014 Топливо твердое минеральное. Определение макро- и микроэлементов в золе методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. – М.: Стандартинформ, 2015. - 15 с.

98. Huggins F.E. Overview of analytical methods for inorganic constituents in coal // International Journal of Coal Geology. 2002. Vol. 50. № 1–4. p. 169-214.

99. Huffman G.P, Huggins F.E. Mossbauer studies of coal and coke: quantitative phase identification and direct determination of pyritic and iron sulphide sulphur content // Fuel. 1978. Vol. 57. p. 437–442.

100. Taneja S.P, Jones C.H.W. Mossbauer studies of iron-bearing minerals in coal and coal ash // Fuel. 1984. Vol. 63. p. 695–702.

101. Александров И.В., Войтковский Ю.Б., Яновский А.Г. Моделирование предвоспламенительной стадии самовозгорания твёрдых горючих ископаемых // Химия твердого топлива. 1987. №6. с. 15-22.

102. Вознесенский А.С., Набатов В.В., Куткин Я.О., Новиков Е.А. Структурная диагностика горных пород на основе анализа термоакустической эмиссии // Геодинамика и напряженное состояние недр

Земли. Труды Всероссийской конференции, посвященной 80-летию академика М.В. Курлени, Новосибирск, 2011, Т. I, с.299-304.

103. Шкуратник В.Л., Новиков Е.А. Диагностика структурных нарушений образцов скальных горных пород по параметрам термостимулированной в них акустической эмиссии // Тринадцатая международная конференция «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле», Москва, материалы конференции, ИГЕМ РАН, 2012. – с. 291-294.

104. Shkuratnik V.L., Novikov E.A. Correlation of thermally induced acoustic emission and ultimate compression strength in hard rocks // Journal of Mining Science. 2012, Vol.48. I.4, p. 629-635.

105. Новиков Е. А. Современное состояние исследований в области термоакустической эмиссии горных пород (обзор) // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2012. № 5. с. 394-401.

106. Шкуратник В.Л., Новиков Е.А., Айнбиндер А.Г. О взаимосвязи термостимулированной акустической эмиссии образцов угля со степенью их структурной поврежденности // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2012. № 12. с. 344-348.

107. Новиков Е.А., Шкуратник В.Л., Эпштейн С.А., Нестерова В.Г., Добрякова Н.Н. О возможности оценки окисленности угля по акустической эмиссии, стимулированной в нём термоударным воздействием // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2013. № 8. с. 90-96.

108. Эпштейн С.А., Нестерова В.Г., Минаев В.И., Широчин Д.Л. Влияние термообработки на механические и физико-химические свойства углей разных генотипов // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2008. №5. с. 371-375.

109. Нестерова В.Г., Кораблев А.О. Обоснование методологии определения признаков окисленности каменных углей. // Материалы международной конференции «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» - М., ИПКОН РАН.-2010. - с.75-77.

110. Нестерова В.Г., Пономарев К.Е., Бахтина Ю.С. Об использовании оптического и термоакустоэмиссионного методов для оценки окисленности ископаемых углей. // Горный информационно-аналитический бюллетень.- 2011. №4. с. 180-187.

111. Нестерова В.Г. Разработка методов определения признаков окисления углей на ранних стадиях их эндогенного самовозгорания : автореферат дис. кандидата технических наук : 25.00.16 / Нестерова Валерия Георгиевна; [Место защиты: Моск. гос. гор. ун-т]. - Москва, 2011. - 20 с.

112. Новиков Е.А., Добрякова Н.Н., Шкуратник В.Л., Эпштейн С.А. Методы оценки окисленности углей // Горный журнал. 2015. № 5. с. 30-36.

113. Новиков Е.А., Ошкин Р.О., Шкуратник В.Л., Эпштейн С.А. Способ определения термостойкости углей: Патент RU 2593441 С1. РФ, 2015.

114. Добрякова Н.Н., Минаев В.И., Нестерова В.Г., Эпштейн С.А. Новые подходы к классификации углей по их склонности к окислению // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). Отдельная статья. — 2016, — № 9, (специальный выпуск № 26). — 13 с. — М.: Издательство «Горная книга».

115. Sozonova T.S., Fomenko N.A., Dobryakova N.N., Nesterova V.G. Determination of sorption activity of coals using potentiometric methods // XVIII International Coal Preparation Congress. Proceedings of the Participants of the Youth Section. 2016. p. 60–61.

116. Epshtein S.A., Kossovich E.L., Dobryakova N.N., Obvintseva L.A. New approaches for coal oxidization propensity estimation // XVIII International Coal Preparation Congress / ed. Litvinenko V. Saint-Petersburg, 2016. P. 483–487

117. Беликов, И. Б., Жерников, К. В., Обвинцева, Л. А., Шумский, Р. А.. Анализатор газовых примесей атмосферы на основе полупроводникового сенсора // Приборы и техника эксперимента. 2008. № 6. с. 139–140

118. Каминский В.А., Обвинцева Л.А., Обвинцева Н.Ю. Кинетика разложения озона тонковолокнистым фильтром. // Сборник трудов

международной конференции «Математические методы в технике и технологиях. ММТТ – 29». Саратов 2016. Т. 2. с. 36 – 38.

119. Коровушкин В.В., Эпштейн С.А., Дуров Н.М., Добрякова Н.Н. Минеральные и валентные формы железа и их влияние на окисление и самовозгорание углей // Горный журнал. 2015. № 11. с. 66–70.

120. Кирсанова, Алёна Андреевна. высокофункциональные тяжелые бетоны, модифицированные комплексными добавками, включающими метакаолин : автореферат дис. кандидата технических наук : 05.23.05 / Кирсанова Алёна Андреевна; [Место защиты: Том. гос. архитектур.-строит. ун-т]. - Томск, 2016. - 24 с.

121. Н.И. Кошкин, М.Г. Ширкевич. Справочник по элементарной физике.: изд. 9-е // М. – Наука. - 1982.

122. Гладков Л.И., Лебедев А.Н. Теплоемкость твердого топлива и угольной пыли. Изд. ВТИ, 1948, №8, с. 18-20.

# Приложение А. Методика определения склонности углей к окислению при взаимодействии с озоном

Приложение В

Министерство образования и науки РФ  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Национальный исследовательский технологический университет  
«МИСиС»

УТВЕРЖДАЮ:

проректор по науке и инновациям  
М.Р. Филонов



«19» мая 2015 г.







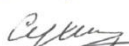


## МЕТОДИКА

Определение склонности углей к окислению при взаимодействии с  
озоном

Москва

2015

### Список исполнителей

Научный руководитель:		
доктор технических наук, профессор		Эпштейн С. А.
доктор химических наук, профессор		Каминский В. А.
кандидат физико-математических наук, доцент по специальности физическая химия		Обвинцева Л. А.
кандидат физико-математических наук, доцент		Обвинцева Н. Ю.
кандидат физико-математических наук без ученой степени, без ученого звания		Козлова Н. В.
без ученой степени, без ученого звания		Добрякова Н. Н.
без ученой степени, без ученого звания		Сухарева И. П.
без ученой степени, без ученого звания		Цыркина Т. Б.
без ученой степени, без ученого звания		Дмитриева М. П.

Настоящая методика распространяется на проведение экспериментальных исследований с образцами углей различных типов, представляющих собой мелкодисперсные фракции, и обработку экспериментальных результатов: первичную и на основе кинетической модели.

Методика устанавливает порядок проведения исследования взаимодействия озона с углями различных типов.

Целью исследования является определение параметров, характеризующих склонность углей к окислению при взаимодействии с озоном.

Идея исследования заключается в сопоставлении количества озона в потоке воздуха, поступающего на образец угля от источника озона, и после прохождения слоя тестируемого образца.

Методика исследования включает:

- 1) Измерение концентрации озона в потоке воздуха на выходе из реакционной ячейки, содержащей образец угля;
- 2) Первичную обработку результатов измерений;
- 3) На основе кинетической модели определение кинетических параметров, характеризующих интегральную активность углей по отношению к озону и склонность к окислению.

#### *1. Измерение концентрации озона в потоке воздуха на выходе из реакционной ячейки*

Особенностью экспериментальной методики является использование для измерения концентрации озона резистивных полупроводниковых сенсоров и разработанного на их основе сенсорного анализатора озона. Высокая чувствительность полупроводниковых сенсоров к озону (доли  $\text{мкг}/\text{м}^3$ ) и быстрое действие (сек) позволяют регистрировать начало пропускания озона исследуемым образцом на уровне десятых долей  $\text{мкг}/\text{м}^3$  и измерять дальнейшее возрастание его концентрации в потоке воздуха.



### 1.1 Описание установки

Исследования проводятся на экспериментальной установке, приведенной на рис. 1.

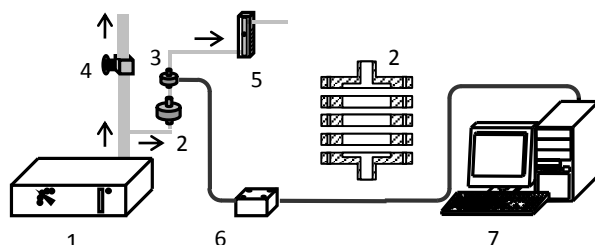


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки. 1 – источник озона, 2 – фильтродержатель, 3 – полупроводниковый сенсор, 4 – регулятор расхода, 5 – ротаметр, 6 – электронный блок, 7 – компьютер

Поток озono-воздушной смеси с концентрацией озона 30, 60, 100, 250  $\text{мкг}\cdot\text{м}^{-3}$  создавали при помощи генератора озона 1 ГС-024-25 ЗАО «ОПТЭК». В генераторе также предусмотрено получение «нуль-газа» - воздуха с содержанием озона менее  $0.3 \text{ мкг}\cdot\text{м}^{-3}$ . Расход газовой смеси, создаваемой генератором, составлял  $3 \text{ л}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Часть этого потока -  $0,05 \text{ л}\cdot\text{мин}^{-1}$  пропускали через реакционную ячейку с исследуемым образцом 2 и сенсор 3. Сенсор помещается во фторопластовую камеру объемом  $1,5 \text{ см}^3$

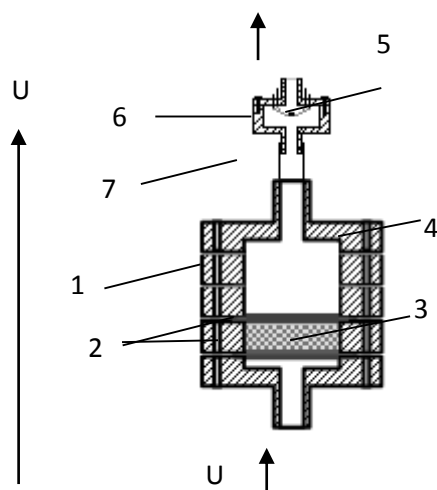


Рисунок 2 – Реакционная ячейка и сенсор. Вид в разрезе: 1 – корпус фильтродержателя, 2 – слои фильтра, 3 – слой угля, 4 – крепеж, 5 - камера сенсора, 6 - сенсор, висящий на тонких подводящих проводах, 7 – соединительная фторопластовая трубка. Стрелками показано направление потока воздуха U

Реакционная ячейка и сенсорная камера приведены в разрезе на рис. 2. Реакционная ячейка представляет собой фторопластовый фильтродержатель, в котором между слоями инертного или пассивированного по отношению к озону тонковолокнистого фильтра находится исследуемый образец угля. Фильтродержатель состоит из нескольких секций, что позволяет менять фильтры и засыпать между ними мелкодисперсные образцы угля, регулируя толщину слоя. Секции скреплены болтами. Диаметр внутреннего отверстия фильтродержателя – 1 см, он герметично соединен с камерой сенсора. Части установки соединены трубками из фторопласта марки Ф-4Д-Э.

Перед проведением экспериментов сигнал сенсора градуируется по заданной концентрации озона. Градуировка заключается в сопоставлении задаваемой от генератора концентрации озона и соответствующего ей

сигнала сенсора. Предварительно определяли фоновый уровень сигнала сенсора. Для этого последовательно проводили измерения с пустым фильтродержателем и с установленным в нем инертным к озону фильтром. В качестве характеристики сигнала сенсора использовали величину изменения сопротивления сенсора – R. В зависимости от типа сенсора градуировочная зависимость может описываться степенной функцией или полиномом. Для использованного в экспериментах сенсора зависимость между изменением концентрации озона и сопротивлением сенсора была линейной. Результат калибровки приведен на рис. 3.

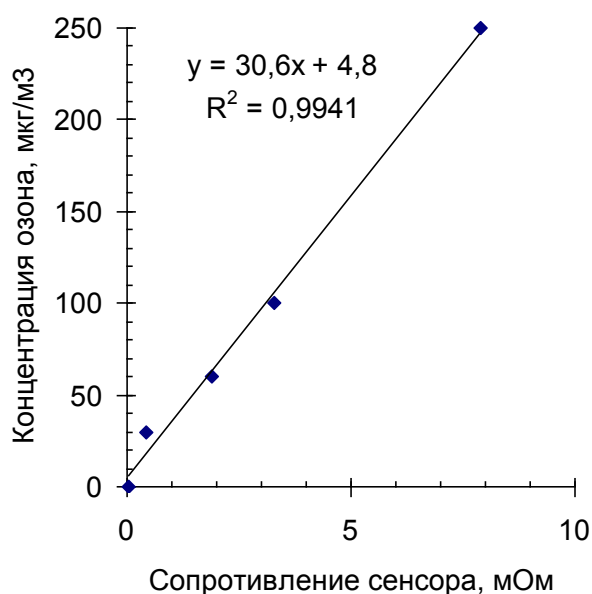


Рисунок 3 – Градуировочная зависимость сенсорного анализатора по озону

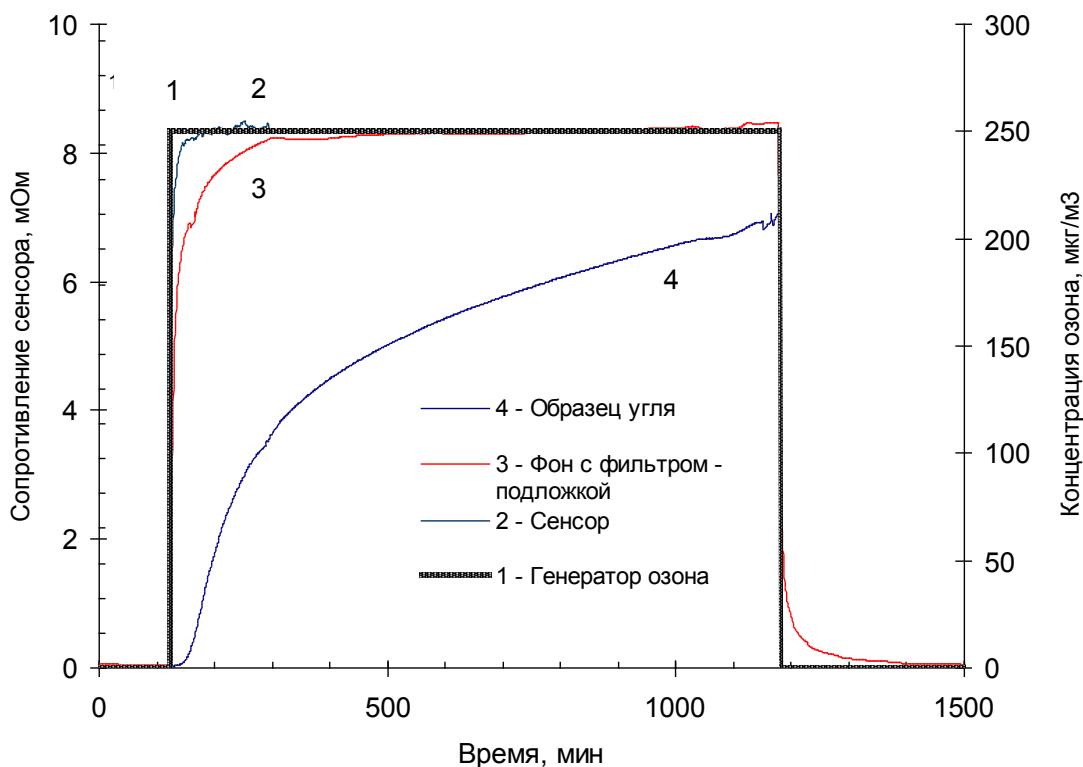


Рисунок 4 – Сопоставление сигналов сенсора от озона на выходе из пустой реакционной ячейки (2), содержащей фильтр (3), и образец угля (4).

Задаваемая генератором концентрация озона в воздухе – 250 мкг/м<sup>3</sup> (1).

Образец угля №7,  $m = 0,04$  г, размер частиц – 0 – 0,1 мм. Толщина слоя угля – менее 5 мм

Погрешность определения концентрации озона, рассчитанная для соотношения сигнал/шум = 1 при величине шума сенсорного газоанализатора 0.5 кОм (завышенной), не превышает 2%. На практике погрешности определения концентрации озона включают также погрешности задания концентрации озона генератором (7%), задания и поддержания расхода газа (5%), поглощение озона элементами установки, а также влияние изменения внешних условий.

Поглощение озона боковыми стенками фильтродержателя, по нашим оценкам, составляет всего 0.07 мкг, что на порядки величины меньше величины поглощения озона образцами угля. Представления о величинах

сигнала сенсора и влиянии на них поглощения за счет фильтра иллюстрирует рис. 3, на котором сопоставлены сигналы сенсора на выходе из пустой реакционной ячейки (1), с фильтром (3), и с образцом угля (4). Концентрация озона на входе в реакционную ячейку - 250 мкг/м<sup>3</sup>. Поглощение озона используемыми в экспериментах образцами фильтров не превышает 0,5 мкг.

### *1.2 Измерение концентрации озона*

Измерения проводятся при обычных условиях окружающей среды. Тестируемую пробу угля взвешивают и помещают в реакционную ячейку. Установка продувается потоком «нуль-газа» от генератора озона в течение 2-х часов. Контролируется стабильность всех характеристик сенсора и окружающей среды. Влажность «нуль-газа» составляет 12 – 16 %. Фоновый уровень сигнала сенсора в «нуль-газе» характеризует начальный участок (120 мин) на кинетических кривых, приведенных на рис. 4.

В момент времени, соответствующий 120 мин от начала отсчета, с помощью генератора задается концентрация озона. В проводимых экспериментах – 250 мкг/м<sup>3</sup>. Изменения концентрации озона во времени представлены кривой (4) на рис.4. Обработка образцов озоном продолжается в течение 18-20 час. Измерения проводятся с дискретностью 0,8 сек. Вся информация записывается в файлы данных. Для обработки представлены данные, усредненные за 1 мин.

## *2 Первичная обработка результатов измерений*

При первичной обработке экспериментальных данных определяются характеристики эффективности взаимодействия озона с углями: степень превращения озона или/и его количество, прореагировавшее с образцом.

### *2.1 Определение степени превращения озона при взаимодействии с образцом угля*

Степень превращения озона –  $x$  – при взаимодействии с образцом угля определяется по формуле:

$$x = \frac{C_{O_3}^0 - C_{O_3}}{C_{O_3}^0}.$$

Здесь,  $C_{O_3}^0$  - начальная концентрация озона, поступающая на образец, задаваемая от генератора озона,  $C_{O_3}$  - концентрация озона, измеряемая сенсорным газоанализатором на выходе из реакционной ячейки.

Изменение степени превращения озона со временем при взаимодействии с образцом угля №7, рассчитанное по данным рис. 4, приведено на рис. 5.

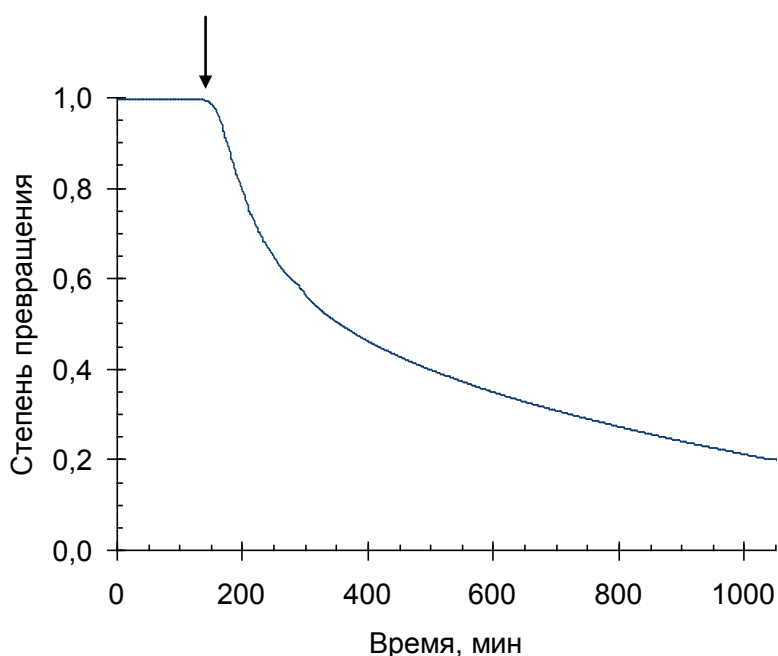


Рисунок 5 – Степень превращения озона при взаимодействии с образцом угля №7. Задаваемая генератором концентрация озона в воздухе –  $250 \text{ мкг/м}^3$  (1). Образец угля №7,  $m = 0,04 \text{ г}$ , размер частиц –  $0 - 0,1 \text{ мм}$ .

Момент пуска озона на 120 мин показан стрелкой

## 2.2 Определение количества озона, прореагировавшего с образцом угля

Количество прореагировавшего с образцом угля озона определяется как площадь между кривыми 3 и 4 на рис. 4, умноженная на объемный

расход воздуха - 50 см<sup>3</sup>/мин. Полученная величина представляет собой разницу между поступающим на тестируемый образец и прошедшим через него количеством озона и служит интегральной характеристикой эффективности взаимодействия озона с указанным образцом. Результаты расчета по данным рис. 4 для всего времени эксперимента приведены на рис. 6.

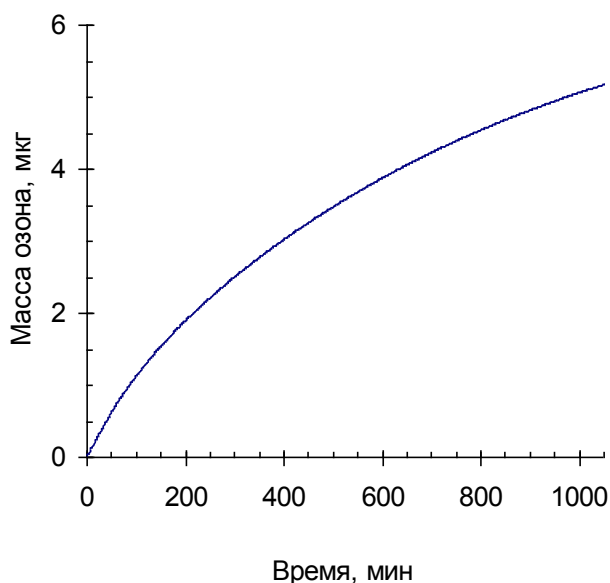


Рисунок 6 – Количество озона в мкг, прореагировавшего с образцом угля №7. Задаваемая генератором концентрация озона в воздухе – 250 мкг/м<sup>3</sup>. Масса образца угля - 0,04 г, размер частиц – 0 – 0,1 мм. Момент пуска озона соответствует началу отсчета времени на графике

### *2.3 Определение кинетических параметров, характеризующих интегральную активность углей к озону и склонность углей к окислению*

Гибель озона на поверхности углей происходит двумя способами - с убыванием числа активных центров – хемосорбция, окисление, - так и без изменения состояния поверхности – каталитическое разложение. В результате окисления необратимо сокращается число активных центров, что позволяет химическую активность образцов к окислению оценивать по их

способности к необратимой сорбции озона. Поэтому приводим методику оценки необратимой сорбции озона.

Для оценки активности углей к озону и их склонности к окислению в рамках кинетической модели, разработанной для описания кинетики потери активности материалов под воздействием озона, вводятся следующие параметры:

1) Интегральная активность образцов угля по отношению к озону -  $K_L(t)$

$$K_L(t) = \ln(C_0 / C_L(t)). \quad (1)$$

Здесь  $C_0$  - концентрация озона, задаваемая генератором,  $C_L(t)$  - концентрация озона, измеренная на выходе из реакционной ячейки.

Функция  $K_L(t)$  учитывает вклад всех процессов гибели озона, как изменяющих число активных центров на поверхности угля, так и не влияющих на состояние поверхности.

2) Скорость убывания активности -  $dK_L(t)/dt$ .

Скорость убывания активности от времени описывается выражением

$$\frac{dK_L(t)}{dt} = -\frac{1}{C_L(t)} \frac{dC_L(t)}{dt} \quad (2)$$

Функция  $dK_L(t)/dt$  характеризует необратимую сорбцию.

Зависимости изменения интегральной активности  $K_L(t)$  от времени, полученные для углей У2, У7, У12 на основе данных эксперимента (рис. 7), приведены на рис. 8. Использованы образцы углей с одинаковой навеской 0,04 г и диаметром частиц менее 0,2 мм. Начальная интегральная активность образцов  $K_L(0) = \ln(C_0 / C_L(0))$  определяется из графика при  $t=0$ . Для рассмотренных образцов получено: У2 – 6.14, У7 – 5.94, У12 – 5.6, см. Таблицу.

Склонность углей к необратимой сорбции, характеризующей склонность к окислению, определяется по скорости изменения интегральной активности  $dK_L(t)/dt$  (характерной является максимальная скорость



изменения  $K_L(t)$ ), либо по изменению интегральной активности  $\Delta K_L$  за контрольное время. Данные для рассматриваемых образцов приведены на рис.9, из которых видно, что образец У7 является наиболее активным, см табл. 1. При этом по начальной активности образцы различаются незначительно.

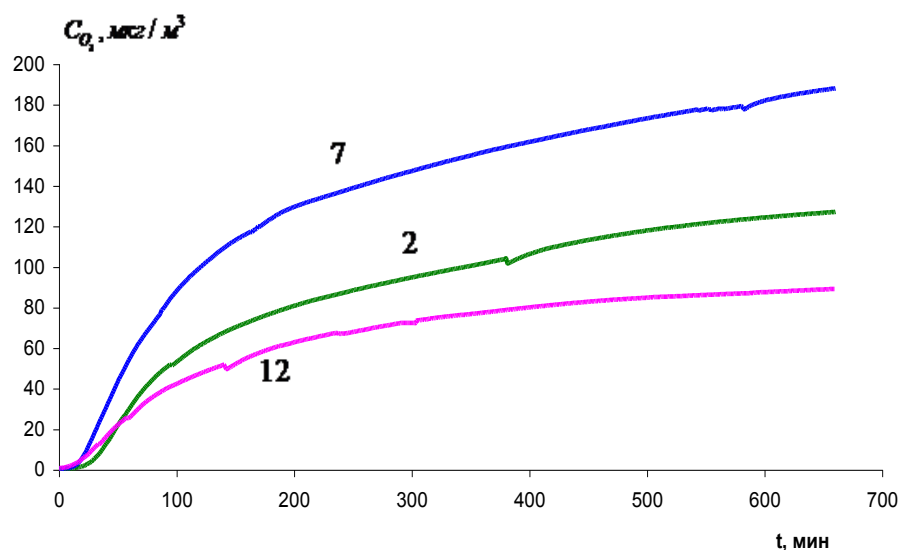


Рисунок 7 – Кинетические кривые изменения концентрации озона во времени после прохождения образцов углей №7, №2, №12.  $m = 0,04$  г, диаметр частиц угля – менее 0,2 мм. Задаваемая генератором концентрация озона - 250 мкг/м³

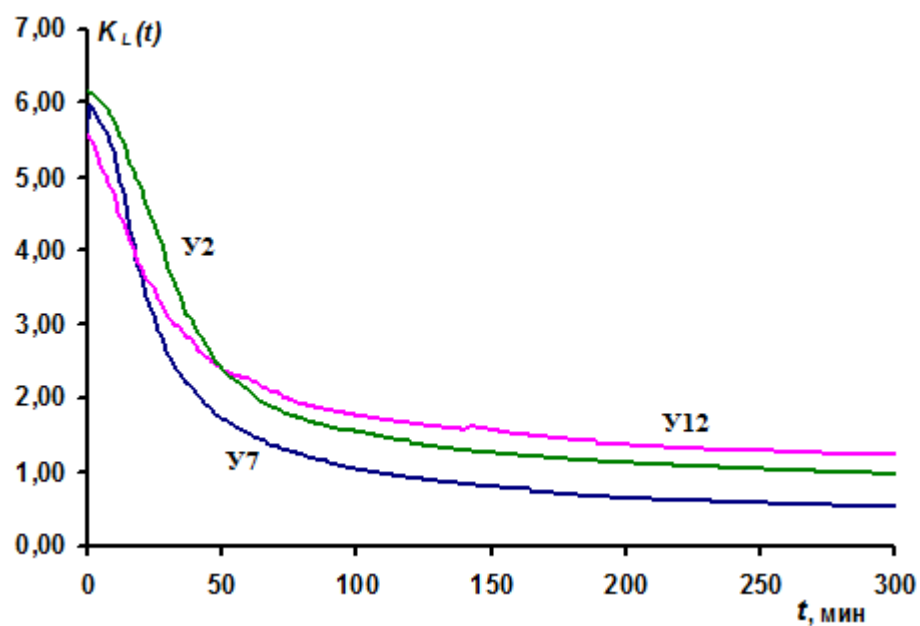


Рисунок 8 – Изменение интегральной активности по отношению к озону во времени образцов углей №7, №2, №12.  $m = 0,04$  г, диаметр частиц угля – менее 0,2 мм. Задаваемая генератором концентрация озона -  $250 \text{ мкг/м}^3$

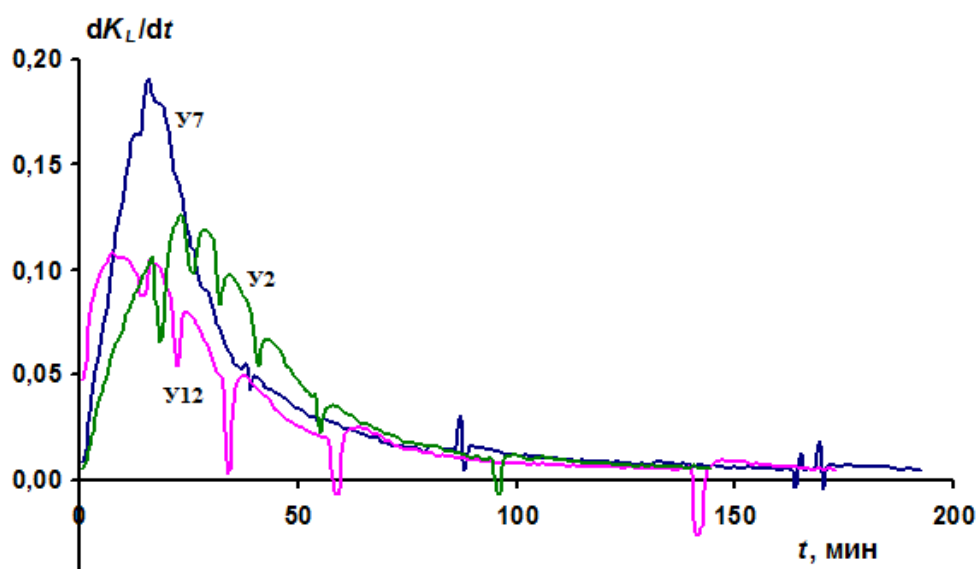


Рисунок 9 – Скорость изменения активности от времени процесса

Таблица 1

Угли	Начальная активность $K_L(t)$	Максимальная скорость изменения активности $dK_L(t)/dt$
У2	6.14	0,123
У7	5,94	0,185
У12	5.6	0,11

Потеря активности образца за конечный промежуток времени  $\Delta t = t_2 - t_1$  определяется из выражения

$$\Delta K_L(t) = \ln \frac{C_L(t_1)}{C_L(t_2)}$$

Таким образом, химическая активность образцов к окислению определяется по способности к необратимой сорбции озона.

### 3 Погрешности измерения концентрации озона

Погрешности измерения концентрации озона сенсорным газоанализатором определяются погрешностью измерения концентрации и достоверностью аппроксимации используемой калибровки.

Измерения сопротивления сенсора проводятся с периодом 0,8 с. На рис. 10 приведены результаты измерения дрейфа сопротивления сенсора (шума) на стационарном участке при секундном усреднении – светлая кривая - и минутном – темная кривая. При расчетах используются ряды с минутным усреднением.

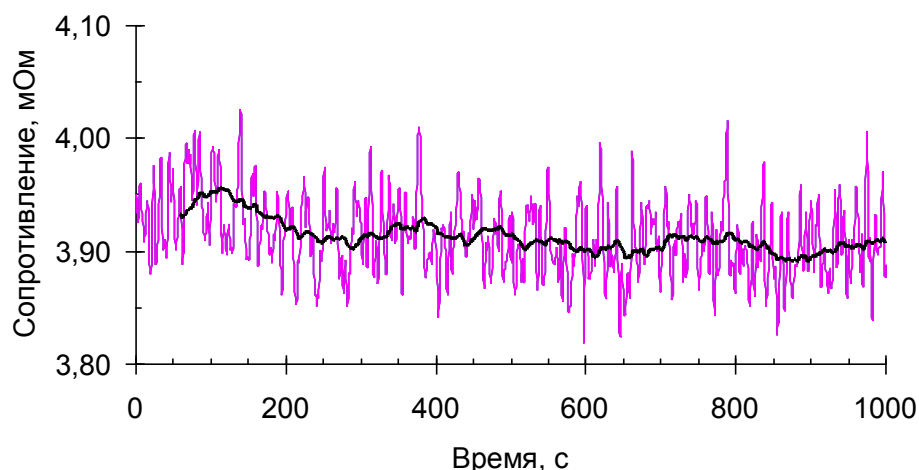


Рисунок 10 – Дрейф сопротивления сенсора на стационарном участке (шум) при секундном усреднении – светлая кривая - и минутном – темная кривая

В таблице 2 приведены рассчитанные на основании данных рис. 11 величины погрешности измерения сопротивления сенсора на стационарном участке при секундном и минутном усреднениях. При секундном усреднении погрешность составляет 5%, а при минутном сглаживании уменьшается до 1,8%.

Таблица 2 – Погрешности измерения сопротивления сенсора при секундном и минутном усреднениях

Усреднение	Доверительный интервал МОм	R среднее $\pm$ $\frac{1}{2}$ шум, МОм	Абсолютная погрешность, МОм	Относительная погрешность
1 с	0,201	3,921 $\pm$ 0,201	0,100	0,0512
1 мин	0,070	3,925 $\pm$ 0,070	0,035	0,0178

Градуировочная зависимость с доверительными интервалами для секундного усреднения приведена на рис. 12.

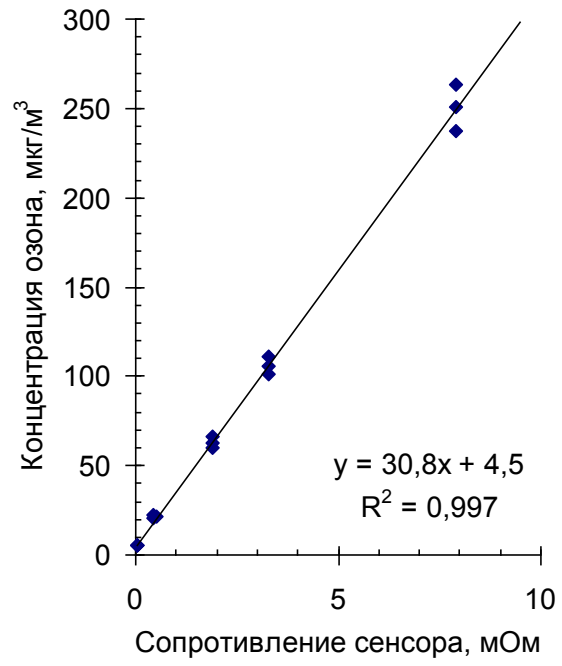


Рисунок 12 – Градуировочная зависимость сенсорного анализатора по озону