

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»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Научный руководитель

доктор технических наук, старший научный сотрудник
Эпштейн Светлана Абрамовна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, старший научный сотрудник
Малинникова Ольга Николаевна,
зав. лабораторией геотехнологических процессов
ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр РАН»

кандидат геолого-минералогических наук, доцент
Наставкин Алексей Валерьевич,
доцент Института наук о Земле ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Забайкальский государственный университет», г. Чита

Защита диссертации состоится «23» декабря 2016 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.132.10 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте НИТУ «МИСиС» www.misis.ru.

Автореферат разослан «___» ноября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук

С.А. Эпштейн

Общая характеристика работы

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 корре-

ляционной 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 $(dK_I/dt)_{\max}$ пропорционально уменьшается.

2. На основании термогравиметрических исследований поведения углей в окислительной и инертной среде предложен показатель «дельта масс» (δm , %), характеризующий особенности термической деструкции углей разных видов при окислении. Сопоставление количественных величин δm с показателями активности углей по озону $(dK_I/dt)_{\max}$ 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 38 рисунков и 19 таблиц.

Основное содержание работы

В первой главе приведен аналитический обзор современного состояния нормативного и научно-методического обеспечения оценки склонности углей к окислению. Отмечено, что методы такой оценки основаны на существующих теориях, объясняющих механизм процесса окисления углей, в том числе теории комплекса «кислород-уголь», предложенной В.С. Веселовским, В.Ф. Орешко, А.И. Хрисанфовой и др.; теории Б.В. Тронова, в соответствии с которой адсорбция кислорода происходит преимущественно на фенольных группах; пиритной теорией и ее дальнейшим развитием (Н.Г. Титов, Ю.Б. Войтковский, И.В. Александров и др.), в соответствии с которой тепло, выделяющееся при окислении пирита и сидерита, интенсифицирует процесс взаимодействия угольного вещества с кислородом. В Китае принята классификация углей по общему индексу I , который отражает кинетику окисления углей на низкотемпературной стадии и стадии интенсивного окисления. В классификации Австралии по индексу R_{70} классификационным показателем является скорость саморазогрева угля от 40 до 70 °С в потоке воздуха. В РФ наиболее распространенным является метод, основанный на определении из-

менения концентрации кислорода, взаимодействующего с углем, при комнатной температуре.

В 50-70-х годах прошлого столетия в СССР на основании многочисленных производственных опробований штабелей углей разных марок и исследований закономерностей изменения свойств углей в лабораторных условиях была предложена группировка (классификация) углей по их склонности к окислению. 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 по 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. Анализ литературных данных о влиянии структуры и состава углей на их поведение при окислении показал, что признаки, отражающие склонность углей к окислению должны отражать их химическую и сорбционную активность, интенсивность экзотермических процессов низкотемпературного окисления углей, а также содержание в них различных форм железа. Отмеченное предопределило указанную выше цель работы, для реализации которой было 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 охватывающих 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.

Во второй главе приведена характеристика объектов исследования, в качестве которых были выбраны угли различных месторождений РФ, а также методы определения показателей, характеризующих склонность углей к окислению. Отбор и подготовку проб проводили в соответствии с ГОСТ 10742. Для исследований использовались свежееотобранные пробы углей, условия хранения которых минимизировали контакт с кислородом воздуха.

Перечень проб с указанием бассейнов, марочного состава в соответствии с ГОСТ 25543 и основных характеристик приведен в таблице 1. Выбор углей для проведения исследований был обусловлен, в первую очередь, необходимостью охватить максимальный диапазон стадий метаморфизма углей разных видов (бурых, каменных и антрацита). Состав и свойства исследуемых углей определяли по стандартным методикам: петрографический состав и сумма отошающих компонентов (ΣOK , %) – по ГОСТ Р 55662; значение произвольного показателя отражения витринита ($R_{o,r}$, %) – по ГОСТ Р 55659; содержание влаги в аналитической пробе (W^a , %) – по ГОСТ Р 52917; выход летучих веществ (V^{daf} , %) – по ГОСТ Р 55660; содержание общей серы (S_t^d , %) – по ГОСТ 2059; высшая теплота сгорания (Q_s^{daf} , ккал/кг) – по ГОСТ 147; содержание углерода (C^{daf} , %), водорода (H^{daf} , %) и азота (N^{daf} , %) в пересчете на сухое беззольное состояние – по ГОСТ Р 54244.

По результатам исследований угли характеризуются широким диапазоном содержания золы (от 4,3 до 26,4%) и выхода летучих веществ (от 3,5 до 59,3%). На рисунке 1 приведены данные по изменению теплоты сгорания и атомного отношения водорода к углероду как функции от показателя отражения витринита исследуемых углей. Значение произвольного показателя отражения витринита ($R_{o,r}$, %) отражает степень метаморфизма углей – чем $R_{o,r}$ выше, тем более метаморфизован уголь. Теплота сгорания, являющаяся одним из наиболее чувствительных к окислению показателей качества, повышается с увеличением степени метаморфизма. Атомное соотношение водорода к углероду с увеличением степени метаморфизма снижается, что говорит о повышении степени ароматичности. Полученные данные согласуются с классическими представлениями о структуре и свойствах угля.

Таблица 1 – Характеристика объектов исследований

№ про- бы	Марка	$R_{o,r}$, %	ΣOK , %	A^d , %	V^{daf} , %	Q_s^{daf} , ккал/кг	S_t^d , %	Элементный состав на daf, %		
								С	Н	N
1	СС	1,04	15	11,3	21,9	8063,94	0,16	85,6	4,05	2,17
2	Т	1,80	45	19,6	13,4	8365,08	0,51	88,6	3,92	2,23
3	КО	0,96	27	18,9	23,7	8269,61	0,33	85,2	4,48	2,84
4	Г	0,65	37	17,5	37,6	7960,58	0,51	80,2	4,58	2,25
5	ДРОК1	0,43	30	14,8	41,6	6720,47	0,42	67,2	5,03	2,27
6	ТРОК1	1,52	18	26,4	18,7	8095,95	0,65	86,2	4,10	2,31
7	Д	0,50	30	15,3	38,8	7561,66	0,37	76,8	5,18	2,24
8	ДГ	0,66	35	13,1	35,7	7915,83	0,41	81,1	5,17	2,26
9	2Б	0,30	37	4,3	47,5	6523,64	0,23	69,6	5,01	1,76
10	А	3,58	6	4,3	3,5	8761,95	1,56	92,4	1,62	1,15
11	3Б	0,33	9	13,3	44,9	7300,56	1,79	73,9	4,93	2,24
12	1Б	0,30	21	11,5	59,3	6453,93	0,34	66,2	5,31	1,26
13	3Б	0,38	25	17,9	48,8	7128,24	0,61	74,5	5,44	1,59
15	Д	0,51	14	23,1	45,9	7659,14	1,01	75,7	5,77	1,60
32	1ГЖ	0,72	4	6,2	39,1	8491,85	0,44	88,3	6,17	1,55
33	3Б	0,38	11	12,6	50,5	6606,03	0,36	72,6	5,23	0,91
34	3Б	0,31	29	12,7	53,0	6612,86	0,47	74,8	4,88	0,93
35	3Б	0,33	19	18,9	44,2	6690,40	0,43	75,9	4,85	0,44
36	ГЖ	0,53	30	4,4	45,6	8105,63	0,28	84,3	6,00	1,29
37	Г	0,56	6	5,7	44,0	8153,00	0,42	84,4	6,03	1,31
38	2Б	0,27	6	7,4	50,1	6480,21	0,40	72,6	4,94	0,57
39	2Б	0,25	10	4,3	49,0	6674,63	0,22	74,5	5,01	0,48
41	2Б	0,26	3	5,6	49,1	6915,34	0,23	76,2	5,27	0,61

Примечание - угли №№1-8 – Кузнецкий бассейн, №№9,38-41 - Канско-Ачинский бассейн, №10 – Восточный Донбасс, №№11,13,15 – Иркутский бассейн; №12 – Ханкайский бассейн, №№32,36-37 - Улугхемский бассейн, №№33-35 –Харанорское месторождение

Анализ литературных и патентных источников, а также данные о закономерностях окисления углей, позволяют разделить признаки, определяющие склонность углей к окислению, на несколько основных групп:

- 1 – генетические признаки, связанные с происхождением и преобразованием угольного вещества и его метаморфизмом;
- 2 – химическая активность углей по отношению к окислителям;
- 3 – эффективные кинетические параметры, характеризующие интенсивность экзотермических процессов, приводящих к разогреву углей;

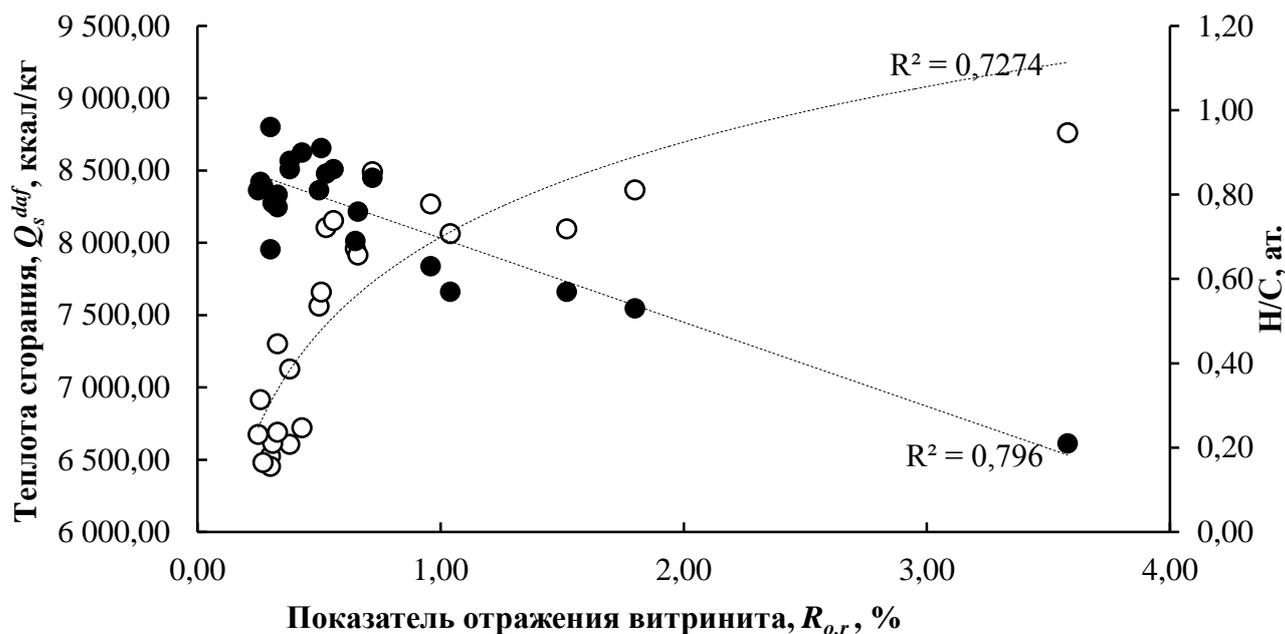


Рисунок 1 – Изменение атомного соотношения водорода к углероду (Н/С ат.) и высшей теплоты сгорания (Q_s^{daf} , ккал/кг) в ряду метаморфизма углей (○ – Q_s^{daf} , ккал/кг; ● – Н/С ат.)

4 – признаки эндогенной и экзогенной нарушенности углей, определяющие доступ окислителя к их свободной поверхности.

Генетические признаки и технологические характеристики углей определяли в соответствии с ГОСТ 25543, регламентирующим разделение углей на различные виды, классы, категории, типы и подтипы, с присвоением определенной марки.

Для количественной оценки химической активности углей было предложено использовать кинетические параметры, характеризующие их взаимодействие с озоном при комнатной температуре. Применение озона в качестве окислителя позволяет проводить процесс при более мягких условиях: умеренных (в том числе комнатных) температурах и за сравнительно короткое время. Метод определения активности углей по отношению к озону был реализован на базе экспериментальной установки, разработанной в Научно-исследовательском физико-химическом институте имени Л. Я. Карпова при участии Института физики атмосферы РАН им. А.М. Обухова. Установка состоит из генератора озона, фильтродержателя, полупроводникового сенсора, регулятора расхода газа, ротаметра и сенсорного анализатора озона. Она обеспечивает следующие параметры эксперимента: концентрацию озона – 250 мкг/м³; погрешность задания и измерения концентрации озона – 5%; массу пробы угля аналитической крупности – 0,04 г; объемный расход воздуш-

ного потока - $3 \cdot 10^3$ см³/мин. Расчет кинетических показателей, отражающих химическую активность углей, был основан на предположении, что гибель озона на поверхности углей происходит либо за счет убывания числа активных центров на поверхности угля (хемосорбция и окисление), либо без изменения состояния поверхности (каталитическое разложение озона). В результате окисления необратимо сокращается число активных центров, что позволяет оценивать химическую активность образцов к окислению по их способности к необратимой сорбции озона. Для оценки активности углей к озону, характеризующей их склонность к окислению (в рамках кинетической модели, разработанной ранее Каминским В.А., Обвинцевой Л.А.), и описания кинетики потери активности углей под воздействием озона были введены следующие параметры: начальная интегральная активность образцов по отношению к озону $K_L(t)$ и скорость убывания активности по отношению к озону $dK_L(t)/dt$. Величина $K_L(t) = \ln(C_0 / C_L(t))$, где C_0 - концентрация озона, задаваемая генератором, $C_L(t)$ - концентрация озона, измеренная на выходе из реакционной ячейки; $K_L(0) = \ln(C_0 / C_L(0))$ определяли при $t=0$. Скорость убывания активности по отношению к озону $dK_L(t)/dt$ определяли в течение всего эксперимента. В качестве величины, характеризующей склонность углей к окислению, была выбрана максимальная скорость изменения $K_L(t)$, а именно $(dK_L/dt)_{\max}$.

Для изучения особенностей термохимических превращений углей при окислении использовали метод термогравиметрии, реализуемый на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449C Jupiter с вакуумно-плотной конструкцией камеры. Съемка производилась в 2-х различных средах: в инертной (продувка аргоном) и воздушной (продувка воздухом) в диапазоне температур от 30 до 900 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин. При обработке данных использовали программное обеспечение Proteus фирмы Netzsch.

В качестве показателя, отражающего сорбционные свойства углей, использовали содержание в их составе суммарных кислых (СК) групп, представляющих собой сумму карбоксильных и фенольных групп. Для количественной оценки содержания суммарных кислых групп был разработан метод потенциометрического титрования растворов, полученных спирто-щелочной экстракцией углей. Аппаратурное обеспечение методики реализуется с помощью автоматического титратора «Титрион» совместно с анализатором жидкости «Эксперт-001» и привлечением программного обеспечения «Тит-

рион». Сущность метода определения суммарного содержания фенольных и карбоксильных гидроксидов 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 гидроксидов, определяют их суммарное содержание.

Для количественной оценки интенсивности экзотермических процессов окисления углей использовали метод изотермической калориметрии. Измерения проводили на приборах серии «ГАМ Air», представляющих собой восьмиканальный изотермический калориметр, регистрирующий тепловые эффекты в милливаттном диапазоне. При определении кинетических показателей, характеризующих процесс низкотемпературного (при 40 °С) окисления углей, 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, использовали: максимальное значение теплового потока (W_{40}) (мВт/г) и скорость его нарастания (W_{40}/T_w) (мВт/г·ч), где T_w - время достижения максимального значения теплового потока (ч).

Минеральные и валентные формы железа определяли методом мессбауэровской спектроскопии. В работе для получения мессбауэровских спектров углей использовался спектрометр MS-1104Em с источником излучения γ -квантов Co^{57} в матрице родия. По полученным параметрам спектра (изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление), определяли валентность железа, его координацию, характер искажения координационного полиэдра. По площадям спектров от минеральных и валентных форм железа устанавливается распределение между ними в относительных %.

Для количественной оценки нарушенности углей использован ранее разработанный метод термостимулированной акустической эмиссии (ТАЭ). В настоящей работе, результаты метода ТАЭ были использованы для оценки достоверности полученных в работе результатов ранжирования углей.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований по определению количественных значений показателей, характеризующих склонность углей к окислению.

На рисунке 2 представлено изменение концентрации озона (C_{O_3} , мкг/м³) в процессе обработки им проб углей. Кинетические кривые изменения кон-

центрации озона при прохождении через слой угля имеют тенденцию к росту, т.е. к увеличению пропускной способности озона угольным веществом.

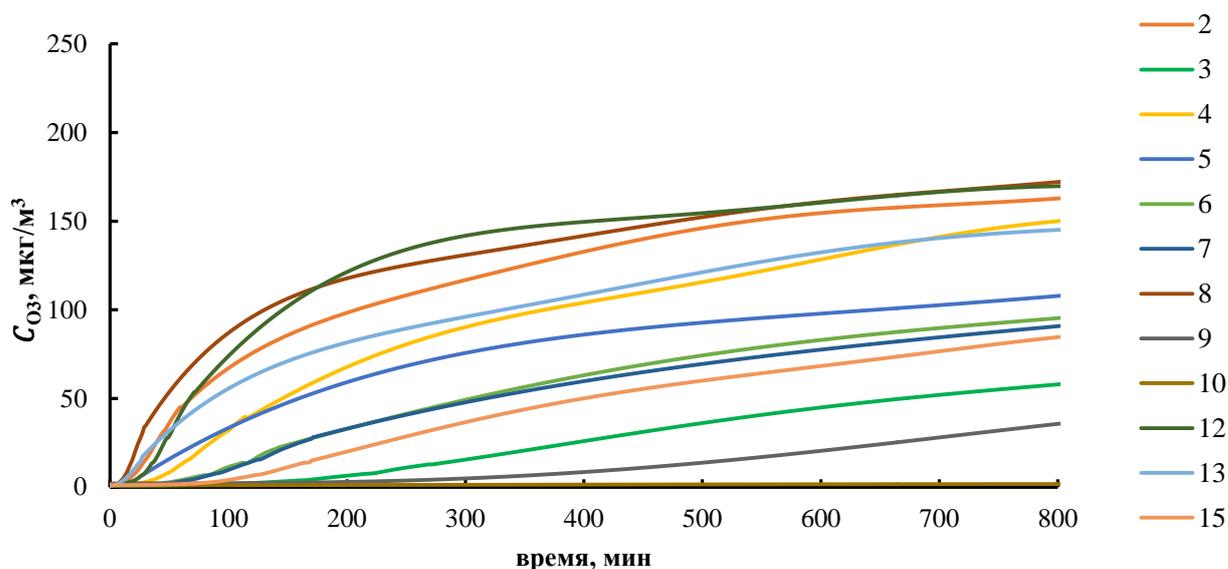


Рисунок 2 – Типовые кинетические кривые изменения концентрации озона после прохождения слоя углей

Значения начальной активности K_L для всех углей достаточно близки (от 4,80 до 5,95), а скорости изменения активности существенно различаются. Один и тот же показатель максимальной скорости потери активности $(dK_L/dt)_{\max}$ соответствует углям разной степени метаморфизма. Сопоставление показателя $(dK_L/dt)_{\max}$ с содержанием в углях углерода позволило установить, что все исследованные угли разделяются на 2 группы (рисунок 3):

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 максимальной скорости составляет 0,040- 0,153;

2 – каменные угли, для которых характерна подобная зависимость $(dK_L/dt)_{\max}$ от содержания углерода, однако с гораздо более широким диапазоном $(dK_L/dt)_{\max}$ (от 0,014 до 0,190).

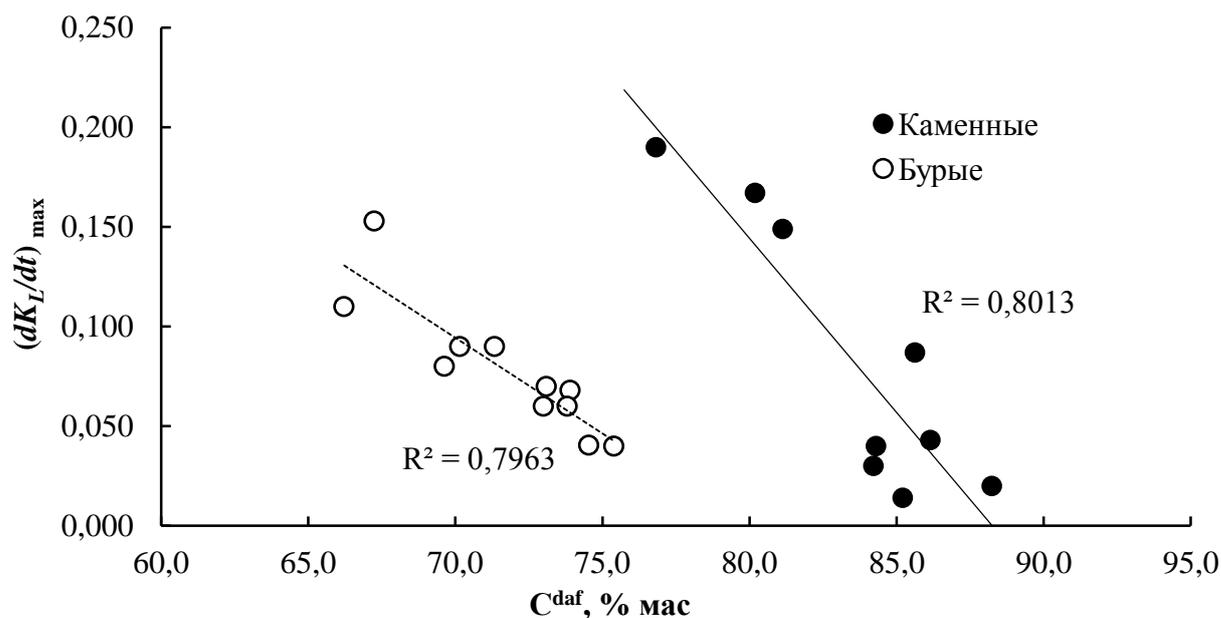


Рисунок 3 – Взаимосвязь между показателем химической активности углей по озону и содержанием в них углерода

Аналогичное разделение углей демонстрируют результаты термогравиметрического (ТГ) анализа углей (рисунок 4). Сопоставление ТГ-кривых, полученных при ТГ анализе углей в инертной и окислительной средах, показало, что для каменных углей наблюдается эффект относительного приращения массы в области температур от 200 до 300 °С при проведении эксперимента в окислительной среде. Более того, во всех случаях (кроме антрацита и угля марки ТРОК), в этом интервале температур было обнаружено значительное превышение массы образца по сравнению с экспериментом в инертной среде (рисунок 4). Другой характер поведения демонстрируют бурые угли. Экспериментальные кривые, полученные в окислительной среде, не продемонстрировали относительного прироста массы ни в одном из случаев. Более того, для всех образцов бурых углей потеря массы во всем исследованном температурном интервале в окислительной среде по сравнению с инертной намного больше. Рассчитанные для всех углей разницы между максимальным значением изменения массы в окислительной и инертной среде («дельта масс», δm , %) вплоть до 300-400 °С приведены в таблице 2.

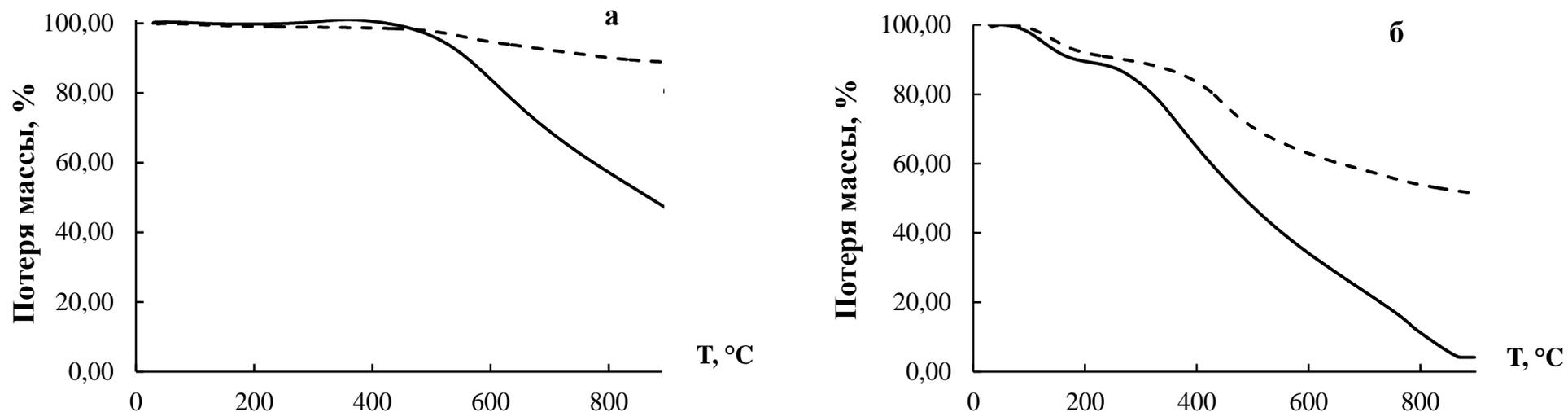


Рисунок 4 - Типичные ТГ-кривые каменного угля (*a*) и бурого угля (*б*) в инертной (- - -) и окислительной (—) средах

Таблица 2 – Значения δm для исследованных углей (положительное значение δm – масса угля в окислительной среде больше, чем в инертной; отрицательное значение δm –соответственно меньше)

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

Полученные результаты по термогравиметрическому исследованию углей в разных средах позволили объяснить особенности взаимодействия углей разных видов с озоном, приведенные в предыдущем разделе. На рисунке 5 представлены результаты сопоставления значений δm и соответствующих значений $(dK_L/dt)_{\max}$ для всех исследованных углей. 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 окисленных углей (№5 и №6) оказалось невозможно установить направление преимущественно протекающего процесса из-за неоднозначных результатов, связанных, скорее всего, с разной степенью окисленности исследованных углей.

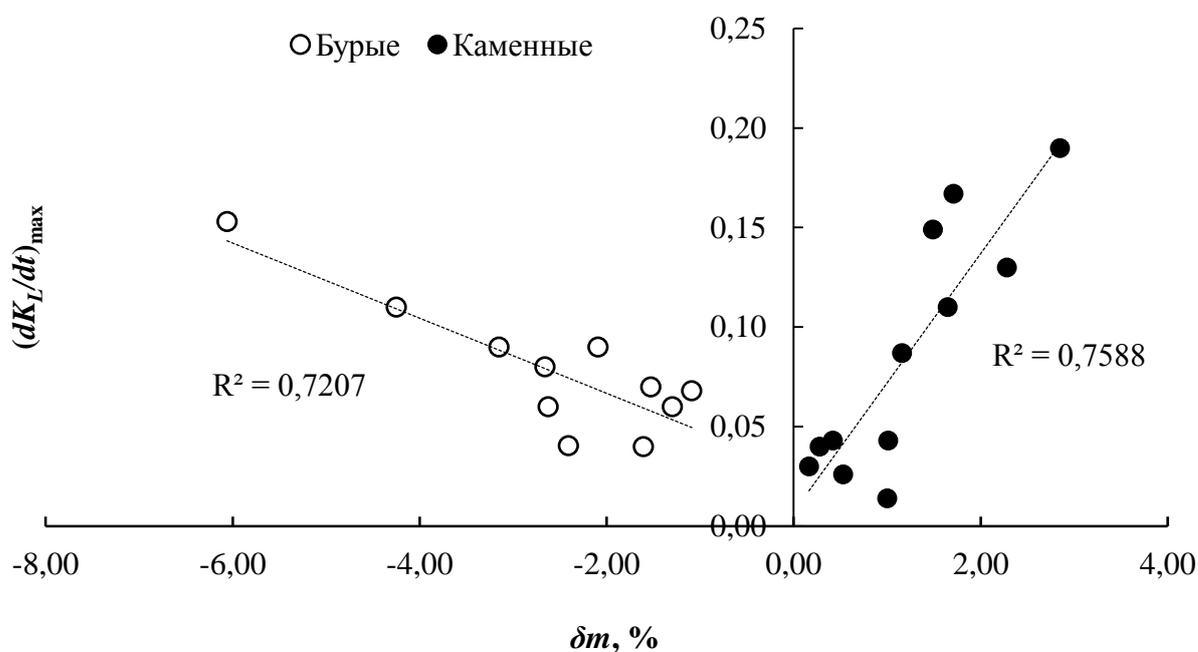


Рисунок 5 – Взаимосвязь между показателем химической активности углей по озону $(dKL/dt)_{\max}$ и параметром $\delta m, \%$

На рисунке 6 представлены данные о содержании суммарных кислых групп групп ($СК^{daf}$, мг-экв/г) в ряду метаморфизма исследуемых углей. Количество активных групп в углях убывает в ряду метаморфизма углей неравномерно, резко снижаясь в ряду бурых углей от 4,9 до 2,5 мг-экв/г и плавно в ряду каменных углей вплоть до антрацита.

Результаты изотермической калориметрии углей представлены в таблице 3.

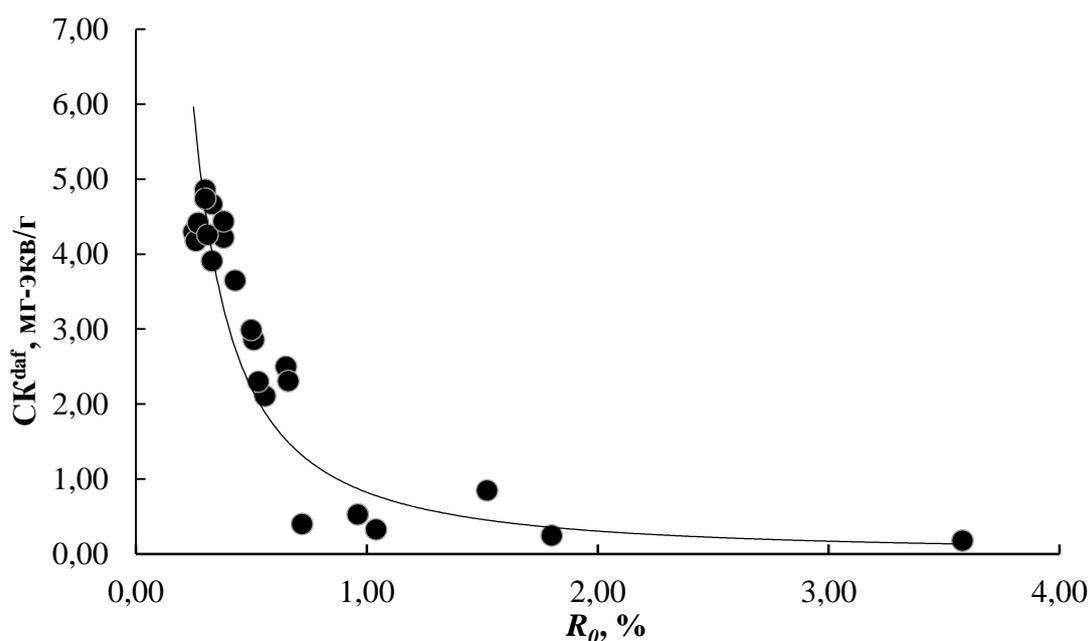


Рисунок 6 – Изменение содержания активных групп (СК^{daf}, мг-экв/г в ряду метаморфизма исследованных углей

Таблица 3 - Кинетические показатели изотермической калориметрии углей при 40 °С

№ пробы	Максимальная скорость тепловыделения W_{40} , мВт/г	Время достижения максимального теплового потока T_w , ч	Скорость 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	0,73	0,071
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

Показано, что значение максимальной величины теплового потока W_{40} (мВт/г) закономерно снижается в ряду метаморфизма углей при их окислении при 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 окислении углей, существенно различаются для углей, имеющих одну марку, отобранных в одном бассейне, либо месторождении, либо из разных пластов одного разреза.

С помощью мёссбауэровской спектроскопии были выявлены непосредственно присутствующие в углях железосодержащие фазы, в том числе сульфиды и карбонаты. По результатам мёссбауэровской спектроскопии, наибольшее содержание сидерита и пирита отмечено в каменных углях №№1-4, 8, 10, 15, 32, 36-37; в окисленном каменном угле №6 обнаружен тонкодисперсный оксид железа.

В четвертой главе приведены результаты исследований влияния низкотемпературного окисления углей на изменение их качества.

Для оценки изменений базовых характеристик углей при низкотемпературном окислении была разработана методика тепловой обработки проб углей аналитической крупности в условиях свободного доступа воздуха при температуре 50 °С. После 72 часов термообработки в углях определяли: содержание влаги в аналитической пробе (W^d , %), выход летучих продуктов (V^d , %), содержание общей серы (S_t^d , %), углерода (C^d , %), водорода (H^d , %) и азота (N^d , %), теплоту сгорания (Q_s^d , ккал/кг) на сухое состояние, а также содержание суммарных кислот (СК, мг-экв/г). Результаты определения изменения теплоты сгорания углей после низкотемпературного окисления приведены в таблице 5. Абсолютное расхождение между показателями теплоты сгорания до и после окисления (ΔQ_{50}^d , ккал/кг) использовали для ранжирования углей по их склонности к окислению (таблица 6). Учитывая установленные различия в механизме окисления бурых и каменных углей, их ранжирование по склонности к окислению было проведено отдельно. Следует отметить, что и для каменных и для бурых углей регистрировали как уменьшение теплоты сгорания после низкотемпературного окисления (минус перед значением ΔQ_{50}^d), так и ее увеличение (положительное значение ΔQ_{50}^d). Анализ литературных данных, проведенный в работе, показал, что теплота сгорания

углей является одним из наиболее чувствительных к окислению показателей их качества. Именно снижение теплоты сгорания, как основного показателя качества энергетических углей, учитывали при ранжировании углей на разные группы.

Таблица 5 – Ранжирование углей по склонности к окислению

Группа	Номер угля по таблице 1 и марка	ΔQ_{50}^d , 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		

В пятой главе даны 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 ΔQ_{50}^d после окисления. 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. Полученные в работе количественные показатели, отражающие склонность углей к окислению, помещены в таблицу 6, сформированную аналогично таблице 5.

Таблица 6 – Количественные показатели для ранжирования углей по склонности к окислению

№ и марка	Группа	$R_{o,r}$, %	$СК^{daf}$, мг-экв/г	$(dK_L/dt)_{max}$	W_{40}/T_W , мВт/г*ч	k_{td}
Бурые						
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
Каменные						
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 ($СК^{daf}$), меньшей величиной скорости теплового потока (W_{40}/T_W) и в целом более высокими значениями показателя активности по озону $(dK_L/dt)_{max}$. 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 №№39-41 и №№33-35) имеют разную склонность к окислению и характеризуются разными показателями химической и сорбционной активности. 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, что скорей всего связано с преимущественным протеканием процессов

необратимой сорбции озона этими углями. Для характеристики склонности каменных углей к окислению содержание в них активных групп является в большей степени информативным показателем. Также как и для бурых углей, большая склонность углей к окислению проявляется для углей разных марок; 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 таблице 6 приведены также значения показателя k_{id} , характеризующего эндогенную нарушенность углей, которые были получены методом термостимулированной акустической эмиссии совместно с Е.А.Новиковым. Этот показатель хорошо согласуется с предложенным ранжированием углей по их склонности к окислению: и для бурых, и для каменных углей, этот показатель выше для более склонных к окислению углей. 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 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 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.

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.

Полученные в диссертации 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», регламентирующих методы определения признаков окисления углей и оценки на их основе предельных сроков хранения продукции.

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 веще-

ства; 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 мёсбауэровской 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 ис-

пользовано предприятиями для планирования качества добываемых углей, прогноза снижения их потребительских свойств, а также для организации 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.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. 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 нем термоударным воздействием // Горный информационно - аналитический бюллетень. - 2013. - № 8. - С. 90–96.

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

3. 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.

4. 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».

5. 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.

6. 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.