

ПОШУК НОВИХ ПОКАЗНИКІВ ДЛЯ ОЦІНЮВАННЯ СХИЛЬНОСТІ ВУГІЛЛЯ ДО САМОЗАЙМАННЯ

Проведено численні дослідження структури (на мікробіологічному і надмолекулярному рівні) та поведінки у процесах термічної деструкції вугілля Донецького басейну з різною схильністю до самозаймання. Запропоновано нові показники для більш точної оцінки схильності вугілля до самозаймання: вміст найважливіших біомаркерів бактерій (стеранів, гопанів, дитерпеноїдів) та дибензотіофену, показники надмолекулярної організації вугілля та максимальна швидкість втрати маси в процесі термічної деструкції.

Нині перед вугільною галуззю поставлено одне з основних завдань - поліпшення умов і підвищення безпеки праці на діючих вугільних підприємствах. У комплексі пов'язаних із цим науково-технічних проблем одне з найважливіших місць займає проблема запобігання самозайманню вугілля та осадових порід. Вирішення цієї проблеми гарантує підвищення безпеки праці підземних гірників, істотно зменшує кількість складних і небезпечних аварій на вугільних шахтах, запобігає великим матеріальним збиткам та різко зменшує забруднення навколишнього техногенного і природного середовища.

За останнє десятиріччя у вугільних шахтах щорічно виникало від 15 до 40 ендегенних пожеж (унаслідок самозаймання вугілля або вуглесто-глинистих порід). На території Донбасу є близько 1100 порідних відвалів, у яких закладено понад 1 млрд м³ породи, що займає площу 5526 гектарів. З відвалів (териконів) вітер здуває сотні тисяч тонн пилу, приблизно третя частина яких (близько 360) є горючими. З відвалів у процесі горіння в атмосферу виділяється близько двох десятків шкідливих речовин: оксид вуглецю, вуглекислий газ, сірчистий газ, сірчаний ангідрид, сірководень, сірковуглець, сірководоксид, оксиди азоту, сірчана кислота, ціановодень, аміак, ціаніди, тіоціанати та ін. [1].

Проблема запобігання самозайманню існує як при підземному, так і при відкритому способах розробки родовищ, а вирішення її ускладнюється непередбачуваністю та слабкою вивченістю цього процесу. Нині існує кілька теорій самозаймання вугілля, у яких виникнення цього негативного явища пов'язують із наявністю різних мінеральних та органічних сполук, які каталізують процес окиснення та самозаймання у твердих горючих копалинах і гірських породах.

Піритна теорія - згідно з цією теорією, самозаймання відбувається в результаті окиснення

піриту, але в даний час встановлено, що пірит не головна причина.

Теорія вугільно-кисневих комплексів - спалахування вугілля, за цією теорією, є фізико-хімічним процесом, що виникає в промисловій обстановці, та відбувається в чотири стадії: розігрівання - випаровування - інтенсивне окиснення - самозаймання.

Також за останні роки було запропоновано нові теорії та припущення щодо явища самозаймання. Вченими проф. М. П. Зборщиком та проф. В. В. Осокініним було виконано комплекс мікробіологічних досліджень та встановлено, що в шахтних водах Донбасу є паличкоподібні тіонові бактерії (*Th. ferrooxidans*) [1-3], під дією яких виділяється елементна сірка з гірської породи, що містить пірит. Було запропоновано нову методику для запобігання саморозігріванню гірських порід: цілеспрямований вплив на середовище перебування тіонових бактерій та пригнічення їхньої активності. Для цього використовувалися розчини та суспензії гідроксидів та карбонатів Na, K, Ca із запропонованням нових способів профілактики та гасіння відвалів породи [3].

Іншою групою фахівців та вчених (проф. В. І. Ніколін, д. т. н. А. В. Агафонов та ін.) було зроблено нове відкриття, засноване на експериментально встановленій особливості зруйнованих порід «віддавати» материнську воду з пор розміром більш ніж 10⁻⁷ м при розвантаженні [4, 5]. Було обґрунтовано нову гіпотезу природи самозаймання вугілля, яка базується на реальності розвитку деформації генетичного повернення при розвантаженні, яке супроводжується виділенням хімічно активних розчинів [5].

Проте, незважаючи на більш ніж сторічний період вивчення, на розробку протягом останніх сорока років нормативних рішень щодо прогнозування та запобігання ендегенним пожежам,

природа самозаймання вугілля, на жаль, як і раніше, недостатньо вивчена [6, 7]. Щоб розробити та запропонувати методи запобігання процесам самозаймання вугілля, необхідно насамперед встановити причини їх виникнення, а починати такого роду дослідження необхідно з детального вивчення структури вугілля, схильного до самозаймання.

Відомо, що схильність до ендегенної пожежонебезпеки проявляється особливо інтенсивно при розробці низькометаморфзованого кам'яного вугілля [5] (розглядається тільки кам'яне вугілля Донбасу), тому в цій роботі для дослідження відібрані зразки саме низькометаморфзованого вугілля Донецького басейну з різною схильністю до самозаймання.

Мета роботи - встановлення нових відмінностей у структурі, надмолекулярній організації та поведінці в процесах термічної деструкції вугілля марки Д Донецького басейну з різною схильністю до самозаймання. Для досягнення поставленої мети було використано такі методи аналізу: елементний, технічний та петрографічний аналіз вугілля, аналіз золи, екстракція, ГХ-мас-спектрометрія, рентгеноструктурний аналіз та дериватографічні дослідження.

Дані петрографічного аналізу засвідчують (табл. 1), що схильне до самозаймання вугілля (СДС) відрізняється нижчим показником відзеркалення вітриніту (R_{of}), вищим умістом інертиніту, мікролітотипів з тонкодисперсним піритом порівняно з несхильним до самозаймання вугіллям.

Технічний та елементний аналізи досліджуваних зразків показують, що СДС вугілля відрізняється меншою зольністю (A^d), вищим значенням вологості (W^a) та виходу летких речовин (V^{daf}). Також СДС вугілля має більший уміст водню (H^{daf}), сумарний уміст гетероатомів ($(O+S+N)^{\text{daf}}$), уміст вуглецю (C^{daf}) нижчий порівняно з несхильним до самозаймання вугіллям (НДС) (табл. 1).

Аналіз золи досліджуваного вугілля (табл. 2) засвідчує вплив умісту мінеральних компонентів на схильність вугілля до раптового займання. Для СДС вугілля уміст оксидів кремнію, оксидів заліза значно перевищує уміст цих мінеральних компонентів у золі НДС вугілля, а уміст оксидів кальцію і магнію нижчий для СДС вугілля [8].

Таблиця 2. Склад золи вугілля Донецького басейну з різною схильністю до самозаймання

№	Схильність до самозаймання	Склад золи, %		
			SiO ₂	CaO + MgO
1	НДС	33,3	25,0	12,8
2	СДС	40,0	42,8	5,6
3	НДС	12,5	38,4	30,3
4	СДС	28,6	57,5	6,3

Як раніше було встановлено [1-3], частота ендегенних пожеж пов'язана з природною вологістю вугілля, оскільки вода сприяє самозайманню вугілля та осадових порід, що містять пірит. Вирішальну роль у процесах саморозігрівання виконує не газоподібний кисень повітря, а розчинений у воді кисень, що повністю узгоджується з одержаними нами даними про підвищену вологість та високий уміст піриту в зразках досліджуваного вугілля, схильного до самозаймання.

Також для досліджуваних зразків було проведено екстракційний аналіз з використанням дихлорметанового розчинника, при цьому було виділено фракції асфальтенів, ароматичних, насичених вуглеводнів та полярних гетеросполук. Фракції насичених та ароматичних вуглеводнів аналізували методом ГХ-мас-спектрометрії з ідентифікуванням таких груп компонентів: алкани, нафталін, фенантрен, біфеніли та їхні похідні, дибензотіофен, дибензофуран та ін. (табл. 3); хроматограми досліджуваного вугілля з різною схильністю до самозаймання наведено на рис. 1, 2. Як видно з таблиці, для СДС вугілля характерний високий вміст насичених та ароматичних дитерпеноїдів, метил- та триметилбіфенілу, вміст дибензотіофену, що є одним з основних компонентів органічної сірки вугілля; проте вміст нафталіну та його похідних нижчий для схильного до самозаймання вугілля.

З величезної кількості ідентифікованих у результаті екстракції компонентів в особливу групу виділені біомаркери - сполуки, співвіднесені з певними структурними групами вихідного біологічного матеріалу - стерани, гопани, дитерпеноїди [9]. Вміст в екстрактах гопанів (біомаркерів бактерій) характеризує активізацію мікробіологічної діяльності анаеробних бактерій, зокрема сульфатредуючих, у солоній морській воді. Вміст стеранів відображає ступінь консервації залишків продуктів фотосинтезу

Таблиця 1. Характеристика вугілля Донецького басейну з різною схильністю до самозаймання

№ зразка	Схильність до самозаймання	R_{of} , %	Мікролітотипи з тонкодисперсним піритом, об. %	W^a	A^d	V^{daf}	C^{daf}	H^{daf}	$(O+S+N)^{\text{daf}}$
1	НДС	0,71	5	2,4	2,4	35,6	79,3	4,94	15,8
2	СДС	0,55	10	4,0	1,6	37,3	78,4	4,95	16,7
3	НДС	0,57	50	2,7	9,9	41,8	77,9	5,30	16,8
4	СДС	0,49	56	3,9	4,6	46,2	76,1	5,43	18,5

вищих рослин. Для вугілля, що формується у присутності морської води, яка обмежує надходження кисню, характерна глибока консервація рослинного матеріалу. Аналізуючи дані ГХ-мас-спектрометрії, слід зазначити, що відношення стеранів до гопанів нижче для вугілля, схильного до самозаймання. Цей факт свідчить про певні мікробіологічні умови формування більш реакційноздатної структури цього вугілля на стадії діагенезу порівняно з НДС вугіллям.

Таблиця 3. Результати ГХ-мас-спектрометрії, $\mu\text{g/g}$ Сорб

№ піка	Ідентифіковані компоненти	Зразки вугілля			
		1	2	3	4
		НДС	СДС	НДС	СДС
1	Сума n-Алкани (n-Alkanes)*	60,06	27,93	36,54	73,36
2	Прістани / n-C ¹⁷	5,58	6,82	6,40	2,34
3	Фітани / n-C ¹⁸	1,10	1,41	1,71	0,93
4	Діастерани	1,36	0,75	5,73	13,35
5	Стерани (Steranes)*	6,29	4,24	21,03	48,43
6	Гопани (Hopanes)*	34,22	24,52	37,80	97,16
7	Стерани / Гопани	0,24	0,22	0,63	0,57
8	Дитерпеноїди (Насич.) (Diterpenoids)*	3,87	4,76	4,87	8,04
9	Дитерпеноїди (Аром.)	8,88	17,24	26,94	29,34
10	Нафталін (Na)*	1,60	1,34	4,26	1,17
11	Метил-нафталін (MNa)*	18,39	15,08	33,25	11,22
12	Диметил-нафталін (DMNa)*	45,25	45,82	67,23	39,91
13	Триметил-нафталін (TMNa)*	50,89	29,70	65,84	64,55
14	Фенантрен (Ph)*	11,10	15,69	35,82	14,93
15	Метил-фенантрен (MPh)*	29,02	28,67	64,26	46,09
16	Метил-біфеніл (MB)*	6,40	8,61	14,45	16,25
17	Диметил-біфеніл (DMB)*	21,17	20,37	31,85	45,18
18	Триметил-біфеніл (TMB)*	17,04	18,90	40,68	55,45
19	Дибензофуран (DBF)*	4,71	5,03	16,03	14,74
20	Дибензотіофен (DBT)*	6,77	9,09	17,91	20,34

* Позначення відповідають скороченням на хроматограмах (рис. 1, 2).

Дослідження надмолекулярної організації за даними рентгенофазового аналізу показали [10], що СДС вугілля відрізняється меншою товщиною пакета вуглецевих сіток (L_c) та більшою його протяжністю (L_a). Показник деформації вуглецевих пакетів (L_a/L_c) має вище значення для схильного до самозаймання вугілля, що свідчить

про більший ступінь конформації основних структурних одиниць цього вугілля. Таким чином, було зроблено висновок, що структура СДС вугілля менш упорядкована, воно здатне більш активно вступати в реакції окиснення і це накладає відбиток на їхню поведінку у процесах саморозігрівання та термічної деструкції.

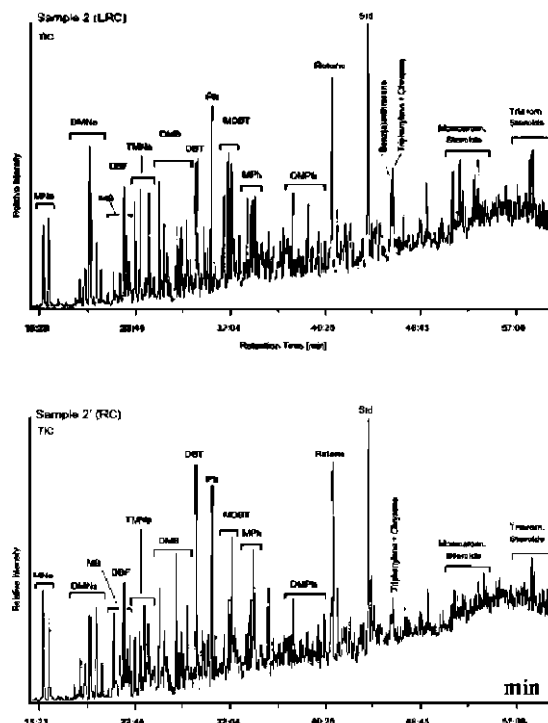


Рис. 1. Хроматограми фракцій ароматичних вуглеводнів для НДС (2) та СДС (2') вугілля

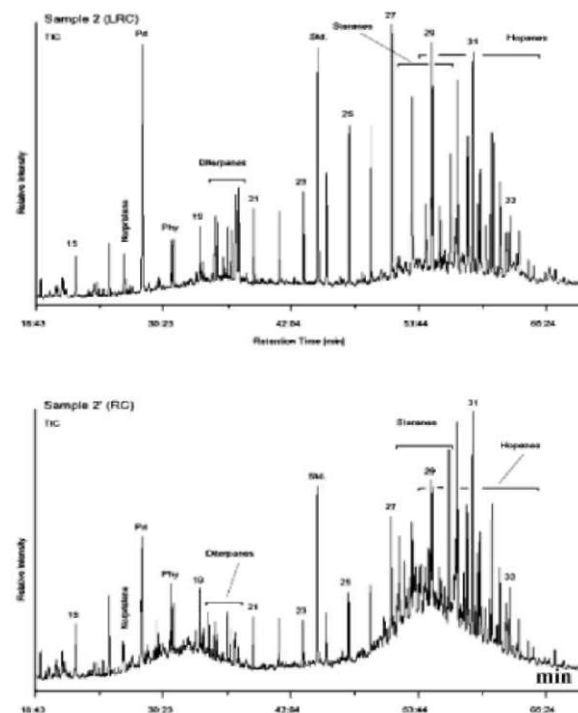


Рис. 2. Хроматограми фракцій насичених вуглеводнів для НДС (2) та СДС (2') вугілля

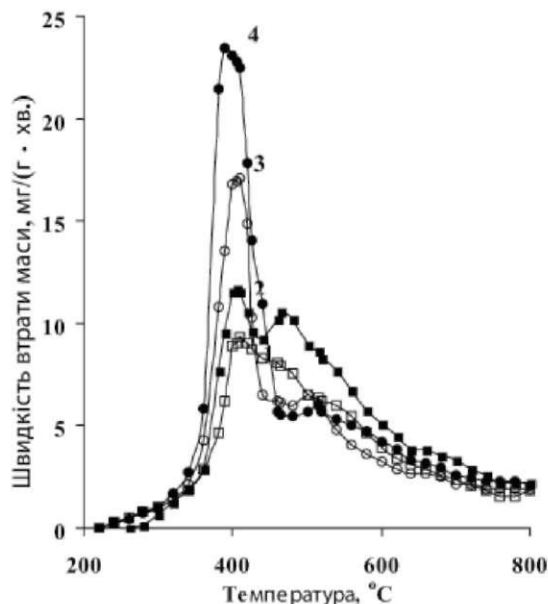


Рис. 3. Температурна залежність зміни швидкостей втрати маси вугілля: 1, 3 - вугілля, не схильне до самозаймання; 2, 4 - вугілля, схильне до самозаймання

Щоб поглибити уявлення про закономірності процесу термічної деструкції вугілля з різною схильністю до самозаймання, у цій роботі прове-

дено дериватографічне дослідження. Температурна залежність зміни поточних швидкостей втрати маси у процесі нагрівання твердих палив, що одержані шляхом графічного диференціювання кривих втрати маси (ТГ) та перераховані на суху масу вугілля, показує, що максимальна швидкість втрати маси значно вища для вугілля, схильного до самозаймання (рис. 3). Також для СДС вугілля спостерігається зрушення температури максимуму втрати маси в більш низькотемпературну область (до 390-400 °С) порівняно зі зразками вугілля, не схильного до самозаймання (≈ 415 °С) [10].

Одержані в роботі результати показали нові відмінності (зокрема на мікробіологічному рівні) в структурі вугілля з різною схильністю до самозаймання. Вміст найважливіших біомаркерів бактерій (стеранів, гопанів, пристанів, дитерпеноїдів), вміст дибензотіофену, показники надмолекулярної організації вугілля та максимальна швидкість втрати маси можуть бути використані як додаткові показники схильності вугілля до самозаймання. Одержані дані є вельми корисними при прогнозуванні ендегенних пожеж вугільних пластів, їхньому запобіганні та підвищенні ефективності природоохоронних процесів у вугледобувній промисловості.

1. Зборщик М. П., Осокин В. В. Предотвращение самовозгорания горных пород. - К.: Техника, 1990. - 176 с.
2. Зборщик М. П., Осокин В. В. Предотвращение экологически вредных проявлений в породах угольных месторождений. - Д.: ДонНТУ, 2002. - 178 с.
3. Зборщик М. П., Осокин В. В. Горение пород угольных месторождений и их тушение. - Д.: ДонНТУ, 2000. - 180 с.
4. Николин В. И., Малеев Н. В., Явруян А. Ю. Новая гипотеза природы самовозгорания углей, основанная на развитии деформаций генетического возврата при разгрузке // Горноспасательное дело: Сб. науч. тр. НИИГД. - Донецк, 2004. - С. 160-167.
5. Николин В. И., Подкопаев С. В., Савченко П. И. Экспериментальное изучение зависимости деформаций генетического возврата от сохранения влажности образцов // Проблемы экологии. - 2002. - № 1. - С. 80-85.
6. Линденау Н. И., Маевская В. М., Крылов В. Ф. Происхождение, профилактика и тушение эндогенных пожаров в угольных шахтах. - М.: Недра, 1977. - 320 с.
7. Окисление и самовозгорание твердого топлива / Саранчук В. И., Русчев Д., Семененко В. К. и др. - К.: Наукова думка, 1994. - 264 с.
8. Смирнов М. В., Ридзель Е. К., Турчаніна О. Н. Изучение структуры углей с различной склонностью к самовозгоранию с целью снижения выбросов в атмосферу // Экологія. Людина. Суспільство: Збірка тез доповідей ГХ Міжнар. наук.-практ. конф. - К., 2006. - С. 131-133.
9. Bechtel A., Butuzova L., Turchanina O., Gratzler R. Thermochemical and geochemical characteristics of sulfur coals // Fuel Processing Technology. - 2002. - V. 77-78. - P. 45-53.
10. Mianovski A., Butuzova L., Radko T., Turchanina O. Thermokinetic analysis of the decomposition of Ukrainian coals from the Donetsk Basin // Bulletin of Geosciences. - 2005. - V. 80. - № 1. - P. 39-43.

O. Turchanina

SEARCH OF NEW INDEXES FOR THE ESTIMATION OF INCLINATION OF COAL TO SPONTANEOUS COMBUSTION

The research on the structure (of the microbiological and supermolecular level) and the behavior of the Donetsk basin coal, which has a different inclination to spontaneous combustion, during the process of thermal destruction, has been presented. Content of biomarkers of bacteria (steranes, hopanes, diterpenoids), content of dibenzothiophen, indexes of supermolecular organization of coal and maximal speed of loss of mass in the process of thermal destruction have been proposed as a new indexes for more exact estimation of the inclination of coal to spontaneous combustion.