

УДК 622.82:54-3

DOI: 10.15587/2312-8372.2020.191902

АНАЛИЗ МЕТАМОРФИЗМА И СКЛОННОСТИ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ К САМОВОЗГОРАНИЮ

Антощенко Н. И., Тарасов В. Ю., Захарова О. И., Золотарева Е. В., Петров А. Д.

АНАЛІЗ МЕТАМОРФІЗМУ ТА СХИЛЬНОСТІ КАМ'ЯНОГО ВУГІЛЛЯ ДО САМОЗАЙМАННЯ

Антощенко М. І., Тарасов В. Ю., Захарова О. І., Золотарьова О. В., Петров А. Д.

ANALYSIS OF METAMORPHISM AND TENDENCY OF BLACK COALS TO SPONTANEOUS COMBUSTION

Antoshchenko M., Tarasov V., Zakharova O., Zolotarova O., Petrov A.

В настоящее время, на основе базовых генетических признаков метаморфизма, отсутствует достоверная нормативная база определения опасных свойств шахтопластов, в том числе склонности углей к самовозгоранию. Трудности в систематизации заключаются в отсутствии хотя бы одного классификационного параметра, что определяет необходимость дополнительного анализа физико-химических свойств каменных углей разных стадий метаморфизма и летучих продуктов их термического разложения, как объекта исследования.

Благодаря полученным функциональным зависимостям, характеризующие элементный состав каменных углей во всем диапазоне ряда метаморфизма, обеспечивается возможность оценить классификационные показатели каменных углей. Полученный результат показал, что изменение свойств углей в результате преобразований внутренней структуры могут принимать максимальные или минимальные значения. По монотонному и одностороннему изменению компонентов C^0 , O^0 , и N^0 невозможно судить об изменении свойств углей от элементного содержания этих компонентов. Характер зависимости H^0 от V^{daf} и удельного веса (Kd) дает основание предположить о приобретении новых свойств углями после снижения V^{daf} менее 30–25 %, а удельного веса при $Kd > 1,3$

Отмечено, что угли с одинаковыми свойствами, могут в одних случаях характеризоваться разными величинами классификационных показателей (V^{daf} , $V_{об}^{daf}$, C^{daf} , Kd), в других – угли с разными значениями классификационных показателей обладать одинаковыми свойствами. Сложный и неоднозначный характер носят изменения физико-механических и теплотворных свойств углей от V^{daf} и C^{daf} . Это является косвенным доказательством изменения внутренней структуры углей в процессе их геологического преобразования.

Перестройка внутренней структуры углей привела к изменению их электромагнитных характеристик.

Предлагается при установлении склонности углей к самовозгоранию по генетическим и технологическим параметрам использовать современные знания в области геологии, исторической геологии и палеонтологии, физики, химии, термодинамики, а также опыт промышленного применения углей.

Ключевые слова: метаморфизм, эндогенный пожар, самовозгорание каменного угля, геолого-генетические факторы, элементный состав.

В даний час, на основі базових генетичних ознак метаморфізму, відсутня достовірна нормативна база визначення небезпечних властивостей шахтопластів, в тому числі схильності вугілля до самозаймання. Труднощі в систематизації полягають у відсутності хоча б одного класифікаційного параметра, що визначає необхідність додаткового аналізу фізико-хімічних властивостей кам'яного вугілля різних стадій метаморфізму і летючих продуктів їх термічного розкладання, як об'єкту дослідження.

Завдяки отриманим функціональним залежностям, які характеризують елементний склад кам'яного вугілля в усьому діапазоні ряду метаморфізму, забезпечується можливість оцінити його класифікаційні показники. Отриманий результат показав зміну властивостей вугілля, які в результаті перетворення внутрішньої структури можуть приймати максимальні або мінімальні значення. За монотонного і одностороннього характеру зміни вмісту компонентів C^o , O^o , і N^o неможливо робити висновки щодо залежності властивостей вугілля від елементного вмісту цих компонентів. Характер залежності H^o від V^{daf} і питомої ваги (K_d) дає підставу передбачити набуття нових властивостей вугіллям після зниження V^{daf} менш 30–25 %, а питомої ваги при $K_d > 1,3$

Відзначено, що вугілля з однаковими властивостями в одних випадках характеризуються різними величинами класифікаційних показників (V^{daf} , $V_{оо}^{daf}$, C^{daf} , K_d), в інших випадках – вугілля з різними значеннями класифікаційних показників можуть мати однакові властивості. Складний і неоднозначний характер носять зміни фізико-механічних і теплотворних властивостей вугілля від V^{daf} і C^{daf} . Це є непрямим доказом зміни внутрішньої структури вугілля в процесі геологічного перетворення. Перебудова внутрішньої структури вугілля змінює значення електромагнітних характеристик. Пропонується при встановленні схильності вугілля до самозаймання за генетичними і технологічними параметрами використовувати сучасні знання в галузі геології, історичної геології та палеонтології, фізики, хімії, термодинаміки, а також досвід промислового застосування вугілля.

Ключові слова: метаморфізм, ендогенна пожежа, самозаймання кам'яного вугілля, геолого-генетичні чинники, елементний склад.

1. Введение

Самовозгоранию, в разной степени, подвержены угли всех стадий метаморфизма [1]. В общем случае под этим термином понимается совокупность эндогенных процессов, с которыми связаны изменения в структуре, минеральном и химическом составе горных пород (углей) в условиях, отличающихся от их первоначального состояния. Образование метаморфических пород в целом [2] и ископаемых углей в частности [3, 4] практически не отличаются между собой. Условно можно считать, что процессы метаморфизма происходили при температурах 200–650 °С на глубине 10–40 км [5]. Главными факторами метаморфизма являются температура, давление, состав и химическая активность растворов и флюидов. Метаморфические процессы разнообразны по форме и характеру преобразования пород, которые классифицируются с учетом отдельных факторов (термодинамических, физико-химических и др.) и геологических условий. Предложено множество классификаций метаморфических процессов [6], основанных на различных принципах и приведенных к многочисленным названиям типов и видов.

Особое место среди этих классификаций занимает метаморфизм углей. То есть необратимый процесс карбонизации, который характеризуется изменением химического состава, физических свойств и внутреннего строения ископаемых углей под воздействием температуры и давления [2–4].

Разнообразие геолого-генетических факторов явилось причиной образования углей, обладающих различными физико-химическими, технологическими и другими свойствами [4].

К классификационным параметрам, существующим во всем ряду степени метаморфизма углей, относятся:

- содержание основных компонентов органической массы [4, 8];
- весовой и объемный выходы продуктов термического разложения углей без доступа воздуха [13, 16];
- наличие влаги [7, 9, 11];
- теплотворная способность [15];
- механическая прочность [3, 12] и другие.

Наряду с указанными, имеются параметры, которые характерны только для отдельных диапазонов ряда степени метаморфизма. К ним относятся выход смолы, толщина пластического слоя, индекс вспучивания и т. д.

Практический опыт показал, что все существующие классификации (химические, генетические, промышленные) направлены на выявление потребительских свойств ископаемых углей [17].

Довольно точную промышленную классификацию [20] удалось разработать благодаря исследованиям в области геологии, исторической геологии и палеонтологии, физики, химии, термодинамики, статистике, а также большому практическому опыту промышленного использования углей.

Установленные этой классификацией особенности изменения элементного состава и свойств углей под воздействием геологических преобразований, до настоящего времени, в недостаточной степени используются при решении

вопросов, относящихся к безопасному ведению горных работ в шахтах. В частности, игнорируются многие параметры, характеризующие степень метаморфизма углей. Сложилась практика, когда для этих целей, в большинстве случаев, применяют один показатель – массовый выход летучих веществ (V^{daf}) при термическом разложении каменных углей.

Для характеристики антрацитов параллельно с V^{daf} применяют объемный выход летучих веществ $V_{об}^{daf}$ и логарифм удельного электросопротивления l_{gc} . Эти показатели не могут быть использованы для выделения каких-либо свойств углей на более низких стадиях метаморфизма. На таких стадиях угли можно сравнивать с диэлектриками, а на высоких (антрациты) – с проводниками [9–11].

Использование ограниченного количества параметров, характеризующих степень метаморфизма углей, привело к отнесению всех шахтопластов Донбасса (Украина), кроме антрацитов, согласно нормативному документу [21], склонными к самовозгоранию. При всем многообразии элементного состава углей и их свойств в ряду метаморфизма показатели классифицированы по степени эндогенной пожароопасности всего на три группы. Четкие границы между группами по эндогенной пожароопасности на основании генетических признаков не установлены, так как отсутствует нормативная база их определения.

Эту ситуацию подтверждают исследования [3, 6, 7] по установлению групп углей по степени углефикации с применением трех показателей – V^{daf} , марки угля (M) и карбонизации (C_n). Показатель карбонизации характеризует элементный состав, который определяется как количественное отношение содержания углерода к сумме кислорода и водорода, рассчитанных на сухую и беззольную массу. Следует отметить, что выбранные показатели (V^{daf} , M и C_n) частично коррелируют между собой и каждый из них не в полной мере отражает преобразование углей в процессе метаморфизма. Кроме указанных параметров было рассмотрено содержание серы и дисульфидов железа (пирита и марказита), мощность разрабатываемых пластов, их строение и углы падения, тектоническая нарушенность. По указанным показателям выделено восемь характерных зон относительного распределения количества шахтопластов самовозгорающихся углей в зависимости от степени проявления главных факторов на 560 объектах [22]. Повышенной эндогенной пожароопасностью обладали, при прочих разных условиях, угли марок Д, Ж, К, ОС и Т. Установлено также, что при отработке пластов, содержащих эти же марки углей, эндогенная пожароопасность отсутствовала [7, 22].

Приведенные факты свидетельствуют о недостатках нормативного документа [21] в части установления только трех групп шахтопластов по их эндогенной пожароопасности. Результаты литературного анализа указывают на актуальность изучения влияния степени метаморфизма углей на их самовозгораемость с привлечением большего количества генетических и технологических факторов, непосредственно влияющих на возникновение эндогенных пожаров в угольных шахтах. Решения этой задачи будет способствовать усовершенствованию нормативной базы по созданию безопасных условий в угольных шахтах.

Таким образом, *объектом исследования* являются каменные угли разных стадий метаморфизма.

Целью исследования является определение общих методологических подходов к выбору классификационных параметров оценки степени метаморфизма углей при установлении их склонности к самовозгоранию.

2. Методика проведения исследований

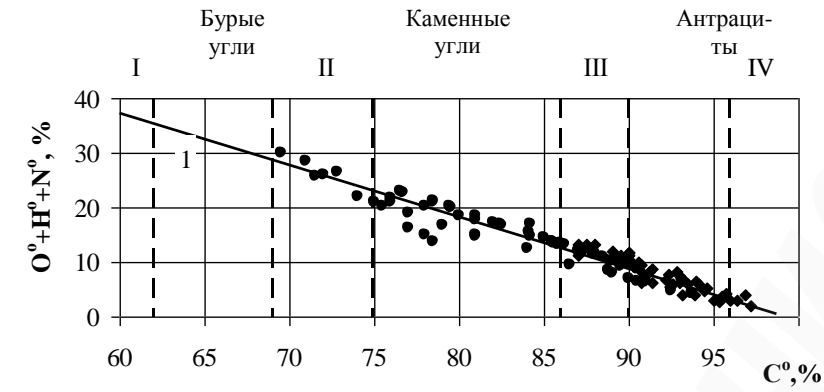
Используя классическое определение метаморфизма [3], на основании известных классификаций промышленного использования углей [20], можно установить комплекс показателей, наиболее полно определяющих склонность ископаемых углей к самовозгоранию.

Методика предусматривает установление изменения классификационных параметров степени метаморфизма, характерных для всего ряда углефикации. Параллельно выявить показатели, существующие только в некоторых диапазонах ряда степени метаморфизма. Сравнение изменения показателей в отдельных интервалах позволит произвести более детальную градацию свойств углей по их склонности к самовозгоранию.

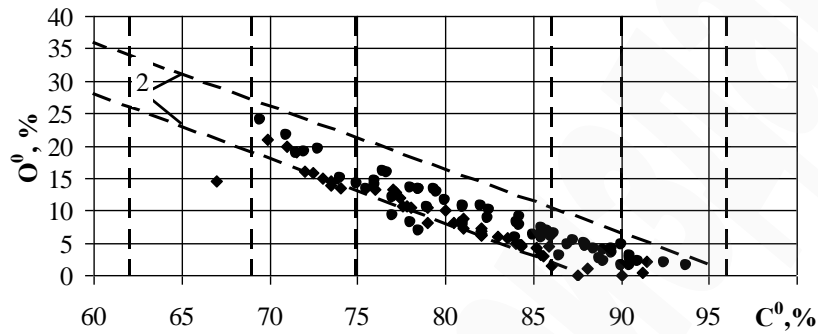
3. Результаты исследований и обсуждение

Проведены исследования элементного состава, как одного из основных показателей степени преобразования, ископаемых углей под воздействием геологических процессов. Главными составляющими органической массы является углерод (C^0), кислород (O^0), водород (H^0) и азот (N^0). В незначительных количествах (0,001–0,243 %) в виде различных соединений может содержаться фосфор (P^0). Рассеянные и редкие элементы встречаются в углях различных стадий в виде солей, входящих в органическую и минеральную части угля [9, 16].

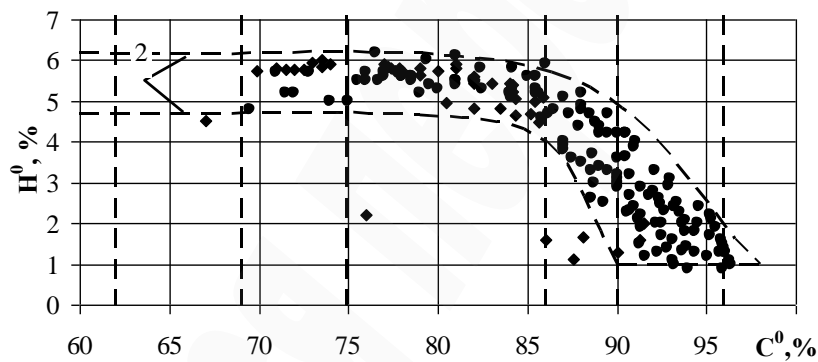
При переходе от бурых углей к антрацитам содержание углерода увеличивается от 50 до 97 %. Параллельно с этим процессом происходит уменьшение кислорода с 20–28 до 1 % и водорода с 4,4–6,3 до 1 %. Содержание азота в начале и конце ряда метаморфизма составляет до 1 %, а в средней его части – до 2 % [23]. Изменение соотношения между основными органическими составляющими ископаемых углей под влиянием метаморфических процессов подтверждается графиком (рис. 1).



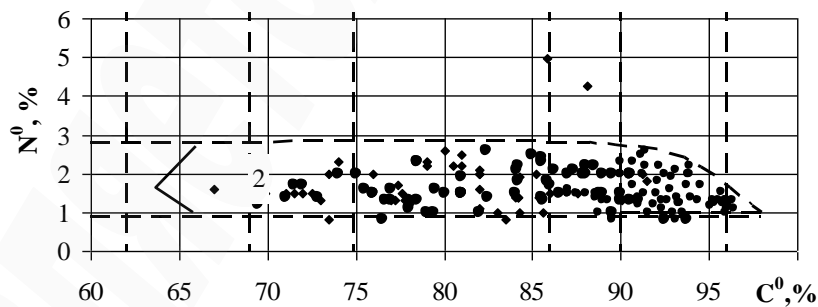
a



б



в



г

Рис. 1. Зависимость изменения соотношения элементов угля органической массы [22–26]:
a – соотношение между содержанием карбона и смесью других компонентов (O^0, H^0, N^0);
б – соотношение между содержанием карбона и кислорода; *в* – соотношение между содержанием карбона и водорода; *г* – соотношение между содержанием карбона и азота; I, II, III, IV – диапазоны изменения свойств угля;
 1 – линейная интерполяция экспериментальных данных; 2 – границы изменения компонентов; • – экспериментальные данные

Однозначно, практически функционально, наблюдается рост содержания углерода и снижение суммы других элементов (O^0 , H^0 и N^0). Следует отметить разный характер уменьшения отдельных составляющих суммы компонентов. Убывание кислорода происходит во всем диапазоне ряда метаморфизма. Содержание водорода остается практически постоянным при переходе от бурых углей к каменным. Заметное снижение содержания водорода наблюдается в каменных углях высокой степени метаморфизма ($C^0 > 87\%$) и антрацитах (рис. 1, в).

Подтверждением такого характера изменения содержания водорода в процессе углефикации является график его связи с кислородом (рис. 2).

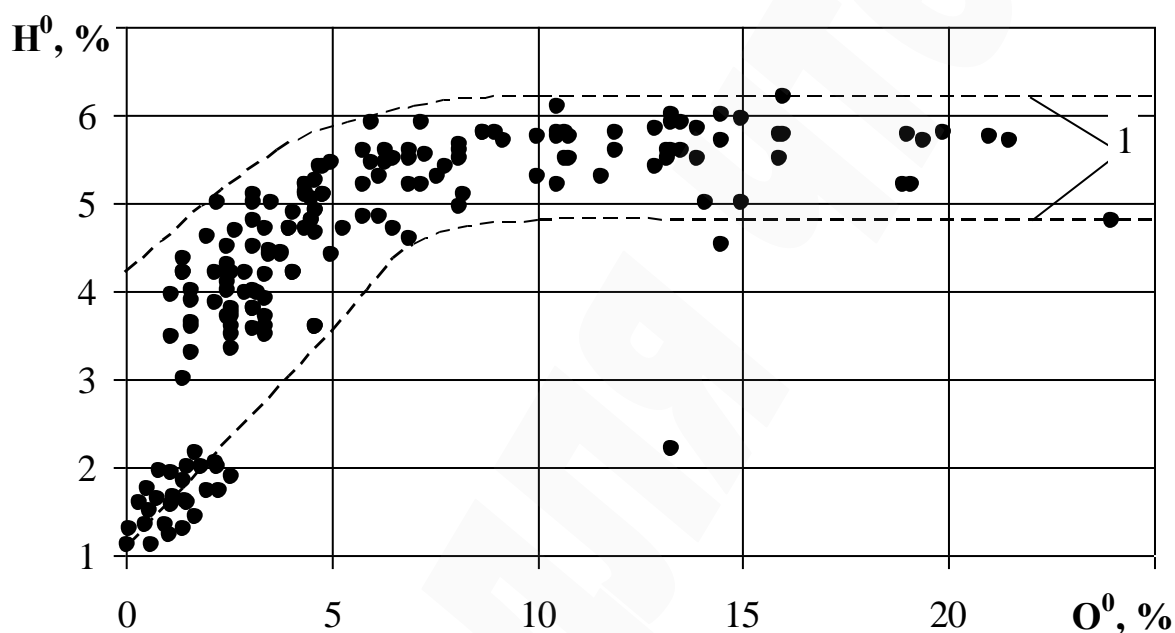


Рис. 2. Взаимозависимость содержания водорода (H^0) и кислорода (O^0) в органической (горючей) массе углей согласно [22–26]: 1 – границы изменения рассматриваемых параметров; • – экспериментальные данные

Заметное снижение водорода начинает проявляться при содержании кислорода менее 5%. Очевидно, такая зависимость обусловлена вступлением водорода на этой стадии метаморфизма в соединения, выносящиеся или не учитываемые в органической (горючей) массе.

Содержание азота оставалось практически постоянным (как правило, не превышая 2–3%) и только на стадии антрацитов высокой степени метаморфизма ($C^0 > 95\%$) заметно его существенное снижение (рис. 1, г).

Рассматривая соотношения органических составляющих с позиции склонности каменных углей к самовозгоранию следует отметить разный характер изменения O^0 и H^0 при содержании углерода до 87% и выше этого значения.

При содержании углерода в диапазоне 70–87%, снижение содержания кислорода происходит примерно с одинаковой интенсивностью, а содержание водорода оставалось постоянным и составляло 4–6%. Эти данные

свидетельствуют, что при содержании углерода примерно около 87 % происходят качественные изменения во внутреннем строении углей.

Влага не учитывается в органической массе, но существенно влияет на процессы самовозгорания углей. Результаты обработки данных [22] свидетельствуют, что при переходе от бурых углей к каменным содержание влаги уменьшается до 1–3 %, а затем увеличивается у антрацитов до 4–5 %, иногда достигая 7–8 %. Аналогичные результаты (рис. 3) получены при обработке других экспериментальных данных [22–26].

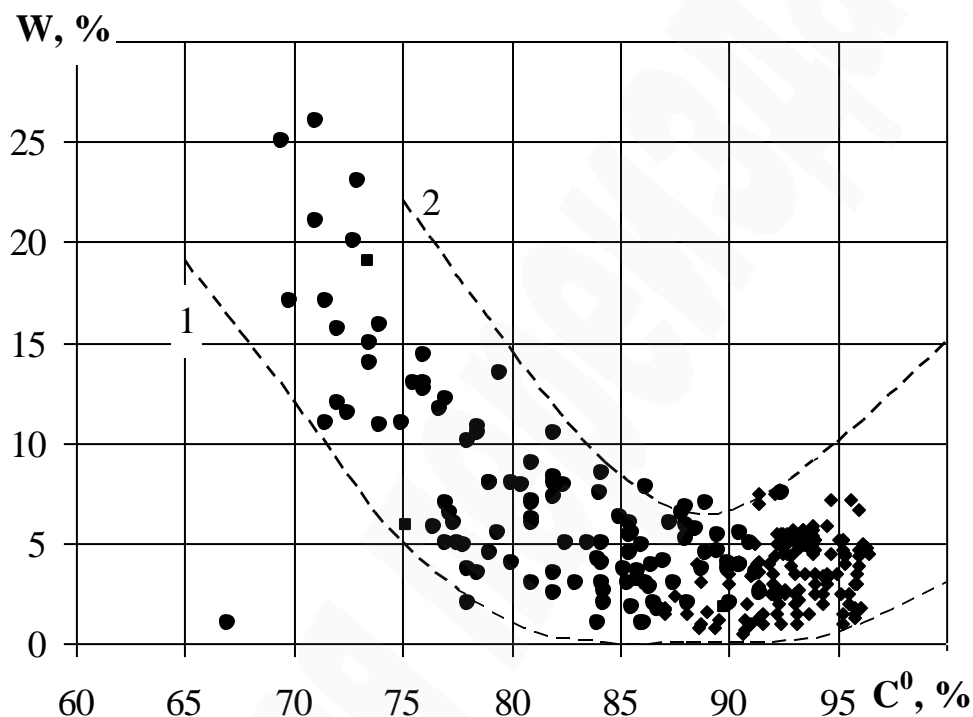


Рис. 3. Зависимость рабочей влаги углей (W) от содержания углерода (C^0) согласно [22–26]: 1, 2 – границы изменения рассматриваемых параметров;
• – экспериментальные данные

Это указывает на разное преобразующее влияние факторов давления, температуры и времени на отдельных стадиях метаморфизма. При переходе от торфа к бурым углям и при равном содержании углерода (рис. 1, диапазон I) главными отличительными признаками являются только содержание влаги и кислорода. В торфе содержание влаги составляет 75 %, в бурых углях 60 % и менее, кислорода, соответственно 31–40 % и 18–26 % [23]. На этой стадии степень преобразования углей определяется количеством удаленной влаги и кислорода из бурого угля под воздействием внешних условий.

При потере бурым углем до 90 % влаги появляются свойства, присущие каменным углям (спекаемость, коксуемость, выход смолы и т. д.). Этой стадии ориентировочно соответствует диапазон II изменения углерода (до 75 %) в органической (горючей) массе угля (рис. 1).

На стадии каменных углей, наряду с преобразованием внутренней структуры

органической массы и изменением ее элементного состава, происходит дальнейшее удаление связанной и свободной влаги. Этим объясняется пониженная влажность углей. При переходе от каменных углей к антрацитам приобретенные свойства теряются, но появляются новые, которые свидетельствуют о существенном структурно-молекулярном преобразовании составляющих уголь компонентов. К ним следует отнести изменение механической прочности, плотности, электрических свойств и т. д. Приобретение новых свойств произошло благодаря не только изменению состава органической массы. Увеличение процентного содержания углерода происходило, в основном, за счет уменьшения (с 6 до 1 %) водорода в органической (горючей) массе (рис. 1, диапазон III). Удаление водорода на этой стадии могло происходить после его вступления, под воздействием давления и температуры, в соединения, выносящиеся или не учитываемые в органической (горючей) массе.

В пользу решающего влияния определенного сочетания параметров (давления, температуры, времени) свидетельствует факт повышения влаги в антрацитах. В результате глубокого внутреннего изменения структуры углей на этой стадии метаморфизма происходило не только удаление свободной влаги, но и дополнительное выделение пирогенетической и гидратной влаги.

Повышение содержания влаги в антрацитах не противоречит общей тенденции процессов метаморфизма к увеличению содержания углерода и снижению других компонентов. Увеличение влажности антрацитов вызвано не прекращением процессов по ее удалению, а явилось результатом внутренней перестройки вещества на этой стадии углеобразования. Доказательством этого служит существенное уменьшение влаги по сравнению с антрацитами в графите и естественном коксе [7].

При техническом анализе каменных углей и антрацитов полностью удаляется связанная и свободная влага при нагревании до 105–110 °С. Этот процесс, очевидно, больше связан со свойствами воды, чем со свойствами углей и степенью их метаморфизма.

Пирогенетическая и гидратная влага могут быть удалены из угля только при температуре 300–550 °С и более [27]. Этот процесс во многом зависит от внутренней структуры углей, связанной с их степенью метаморфизма.

Приведенные факты свидетельствуют о том, что зная соотношение между видами влаги можно судить о степени метаморфизма углей и их свойствах.

Факторы давления, температуры и времени на поздней стадии углеобразования являются определяющими. Например, элементный состав антрацитов высокой степени метаморфизма ($C^0 > 97\%$) близок к составу графита и естественного кокса [2–4]. Но эти вещества обладают совершенно различными свойствами, обусловленные изменением их внутренней структуры под воздействием определенного сочетания указанных факторов.

Анализ изменения элементного состава ископаемых углей показал, что согласно этому фактору их можно разделить только на две группы – каменные угли и антрациты. Граница такого разделения определяется содержанием углерода 87 %. Этому показателю ориентировочно соответствуют содержание кислорода менее 5 % и водорода менее 4 %, а содержание рабочей влаги

увеличивается от 1–3 % до 7–8 %. Установить другие границы интервалов изменения свойств углей по их элементному составу, в том числе определить степень склонности к самовозгоранию, не представляется возможным.

В процессе метаморфического преобразования изменение состава основных компонентов органической массы зависит в некоторой степени от выхода летучих веществ (V^{daf}) при термическом разложении углей без доступа воздуха (рис. 4).

Показатель V^{daf} является основным критерием, согласно всем действующим в настоящее время нормативным документам, для определения опасных свойств шахтопластов, появившихся в процессе метаморфических преобразований. В данном случае ставится знак равенства между значением одного параметра V^{daf} и значением физико-механических, электромагнитных, пластометрических, химических и других свойств угля под воздействием метаморфических процессов.

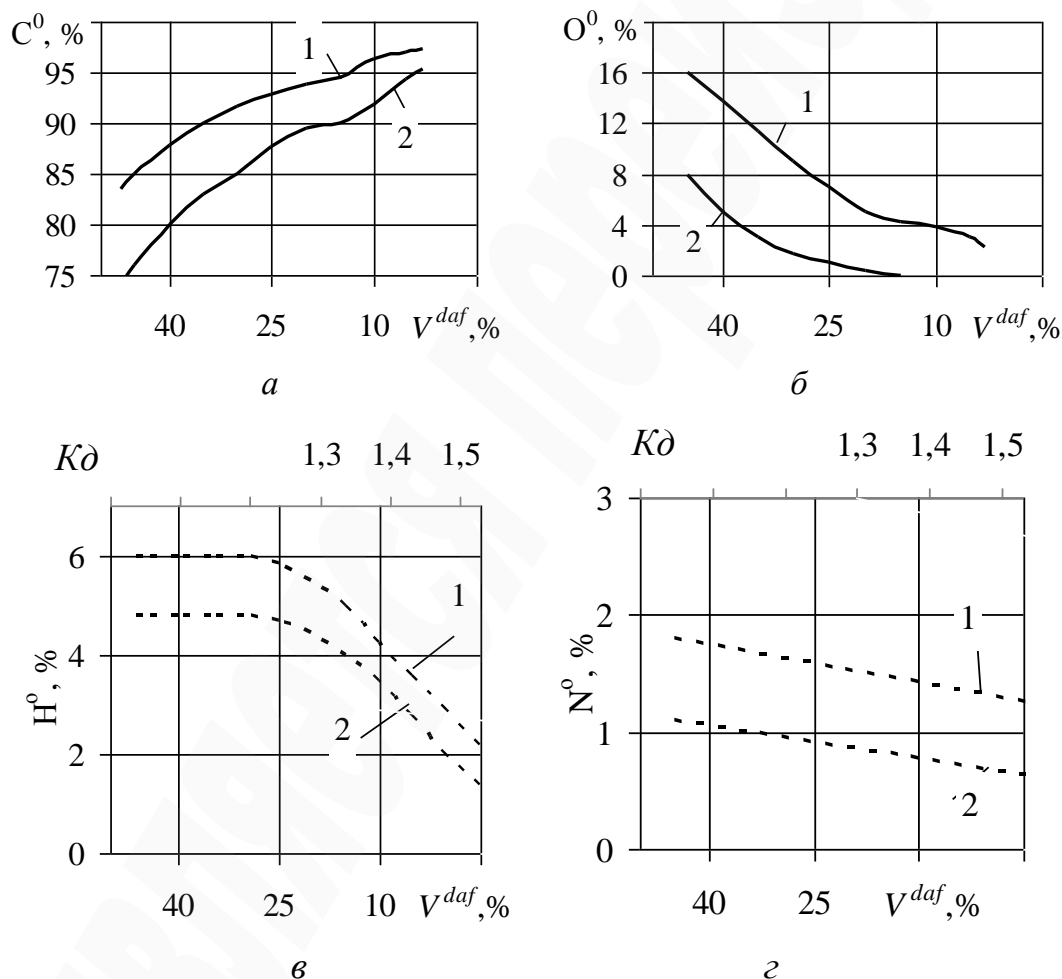


Рис. 4. Изменение состава основной органической массы углей Донбасса (C^0 , O^0 , H^0 , N^0) от выхода летучих веществ (V^{daf}) и удельного веса (Kd) согласно [28]:
 а – зависимость содержания карбона от выхода летучих; б – зависимость содержания кислорода от выхода летучих; в – зависимость содержания водорода от выхода летучих и удельного веса; г – зависимость содержания азота от выхода летучих и удельного веса; 1, 2 – верхняя и нижняя границы изменения параметров

Склонность углей к самовозгоранию является одним из наиболее опасных свойств, которое проявляется в процессе ведения горных работ. Степень преобразования органической массы каменных углей в этом случае оценивается неоднозначно показателем V^{daf} . Одному его значению может соответствовать разное процентное содержание, довольно в широком (до 8 %) диапазоне изменения основных компонентов органической массы.

Для характеристики антрацитов в настоящее время используется объемный выход летучих веществ $V_{об}^{daf}$ и логарифм удельного электросопротивления $lg\sigma$. В работе [10] эти показатели заменены применением удельного веса (Kd) органической массы (рис. 4).

Введение дополнительных классификационных показателей было вызвано тем, что при переходе от углей слабоспекающихся марок к антрацитам, в сравнительно узких границах изменения V^{daf} , свойства углей претерпевают резкие изменения. Применением этих показателей степени метаморфизма ограничивается вся характеристика свойств углей при решении задач безопасной отработки угольных шахтопластов.

Преобладающее применение общего весового выхода летучих веществ при термическом разложении неоправданно с позиций классического определения понятия «метаморфизм углей». Показатель подразумевает изменения внутреннего строения, химического состава и физических свойств под воздействием температуры и давления при геологических процессах.

Летучими веществами считаются паро- и газообразные продукты разложения органической массы и некоторых минеральных примесей, которые не имеют непосредственного отношения к предшествующему процессу метаморфизма. В рассматриваемом случае V^{daf} является только косвенным показателем изменений состава органической массы, происходящих в углях, который не определяет однозначно содержание основных компонентов (C^0 , O^0 , H^0 , N^0).

При термическом разложении каменных углей и антрацитов без доступа воздуха значение V^{daf} сокращается с 47 до 5 %. При этом содержание углерода увеличивается от 75 до 97 %, а одному значению V^{daf} соответствует колебания C^0 до 8 %. Содержание остальных основных компонентов (O^0 , H^0 , N^0) при увеличении C^0 сокращается. Содержание кислорода уменьшается с 16 до 0 %, одному значению V^{daf} могут соответствовать значения содержания O^0 в интервале до 8 %. В меньшем диапазоне изменяется содержание H^0 и N^0 . Одному значению V^{daf} соответствует (рис. 4, в, г) диапазон изменения H^0 и N^0 величиной в один процент [28]. Содержание H^0 в 5–6 % остается постоянным при снижении V^{daf} до 25 %, а затем происходит уменьшение его содержания до 1–2 % с последующей стабилизацией на этом уровне (рис. 4, в). Содержание азота в диапазоне 1–2 % монотонно убывает (рис. 4, г). Приведенные факты указывают на разный характер изменения содержания основных компонентов в органической массе (C^0 , O^0 , H^0 , N^0) в зависимости от V^{daf} .

По монотонному и одностороннему изменению компонентов C^0 , O^0 и N^0 (рис. 4, а, б, г) невозможно судить об изменении свойств углей от элементного содержания этих компонентов. Характер зависимости H^0 от V^{daf} и удельного веса (Kd) дает основание предположить о приобретении новых свойств углями после снижения V^{daf} менее 30–25 %, а удельного веса при $Kd > 1,3$ (рис. 4, в).

Используя в качестве критерия оценки степени метаморфизма углей два параметра (V^{daf} и $K\delta$), весь процесс углеобразования позволяет условно разделить на три стадии. Первая при $V^{daf} > 30-25\%$, вторая – $V^{daf} < 30-25\%$ и третья при $K\delta > 1,3$. Такое деление не дает представления об изменении свойств углей на этих стадиях.

Дополнительную информацию представляет анализ изменения содержания конкретных газов термического разложения углей (H_2 , CH_4 , CO , CO_2) в общем их объеме от V^{daf} или $V_{об}^{daf}$ (рис. 5).

Содержание водорода (H_2) в продуктах термического разложения с уменьшением V^{daf} пропорционально увеличивается, а при $V_{об}^{daf} < 150\text{ см}^3/\text{г}$ наблюдается некоторое его снижение (рис. 5, а).

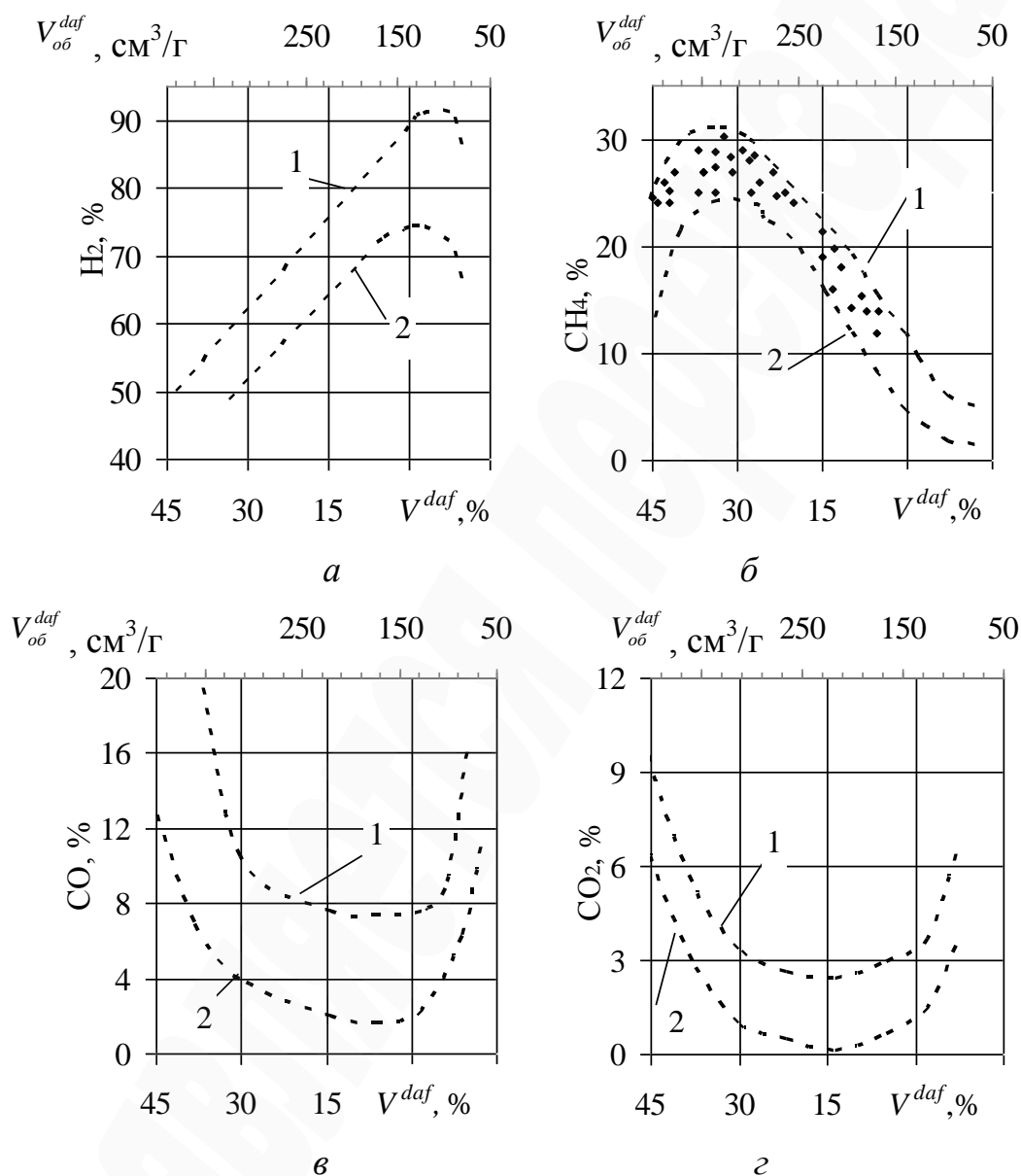


Рис. 5. Зависимости содержания газов термического разложения углей от весового (V^{daf}) и объемного ($V_{об}^{daf}$) выхода летучих веществ согласно [28]: а – водорода; б – метана; в – оксида углерода (II); г – оксида углерода (IV); 1,2 – верхняя и нижняя границы изменения параметров; • – экспериментальные данные [22, 29]

Последовательное увеличение, а затем уменьшение в продуктах разложения углей можно отметить также содержание метана (CH_4), но характер этой зависимости существенно отличается от изменения содержания водорода (рис. 5, б). Рост содержания CH_4 происходит при $V^{daf} < 30\%$, а при $V^{daf} > 30\%$ – снижение.

Несколько иной вид имеют зависимости содержания CO и CO_2 . При $V^{daf} < 30\%$ происходит снижение содержания в некотором диапазоне, а при $V^{daf} > 30\%$ происходит их стабилизация, а при $v_{об}^{daf} < 150 \text{ см}^3/\text{г}$ – увеличение (рис. 5, в, г).

Сопоставление графиков изменения химического состава углей и продуктов их термического разложения без доступа воздуха (рис. 4, 5) показали, что угли с одинаковым элементным составом могут относиться к разной степени преобразования под воздействием метаморфических процессов. И, наоборот, угли разной степени метаморфизма, могут иметь одинаковый химический состав.

Сложный и неоднозначный характер носят изменения физико-механических и теплотворных свойств углей от V^{daf} и C^{daf} (рис. 6).

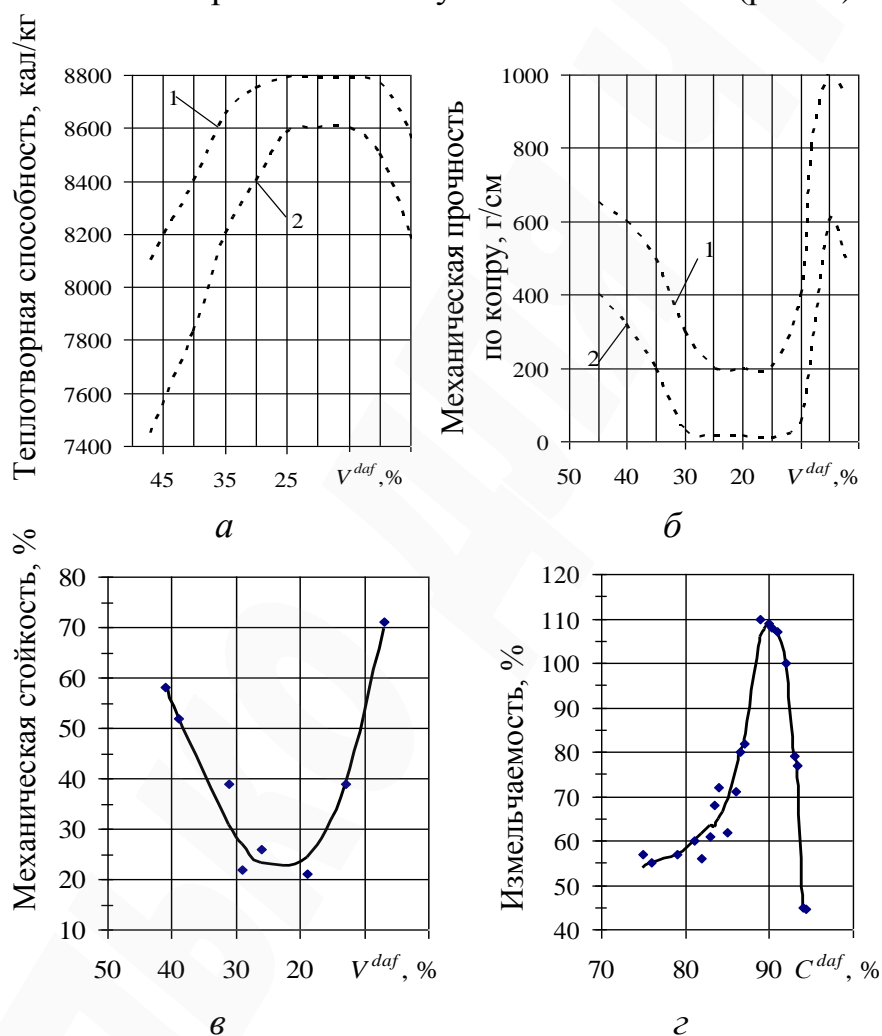


Рис. 6. Изменение физико-механических свойств углей [7, 12, 28]:

- a* – зависимость теплотворной способности от выхода летучих веществ;
- б* – зависимость механической прочности по копру от выхода летучих веществ;
- в* – зависимость механической стойкости от выхода летучих веществ;
- г* – зависимость измельчаемости от содержания углерода на сухое беззольное состояние; 1, 2 – верхняя и нижняя границы изменения параметров

Это является косвенным доказательством изменения внутренней структуры углей в процессе их геологического преобразования. Перестройка внутренней структуры углей привела к изменению их электромагнитных характеристик (рис. 7).

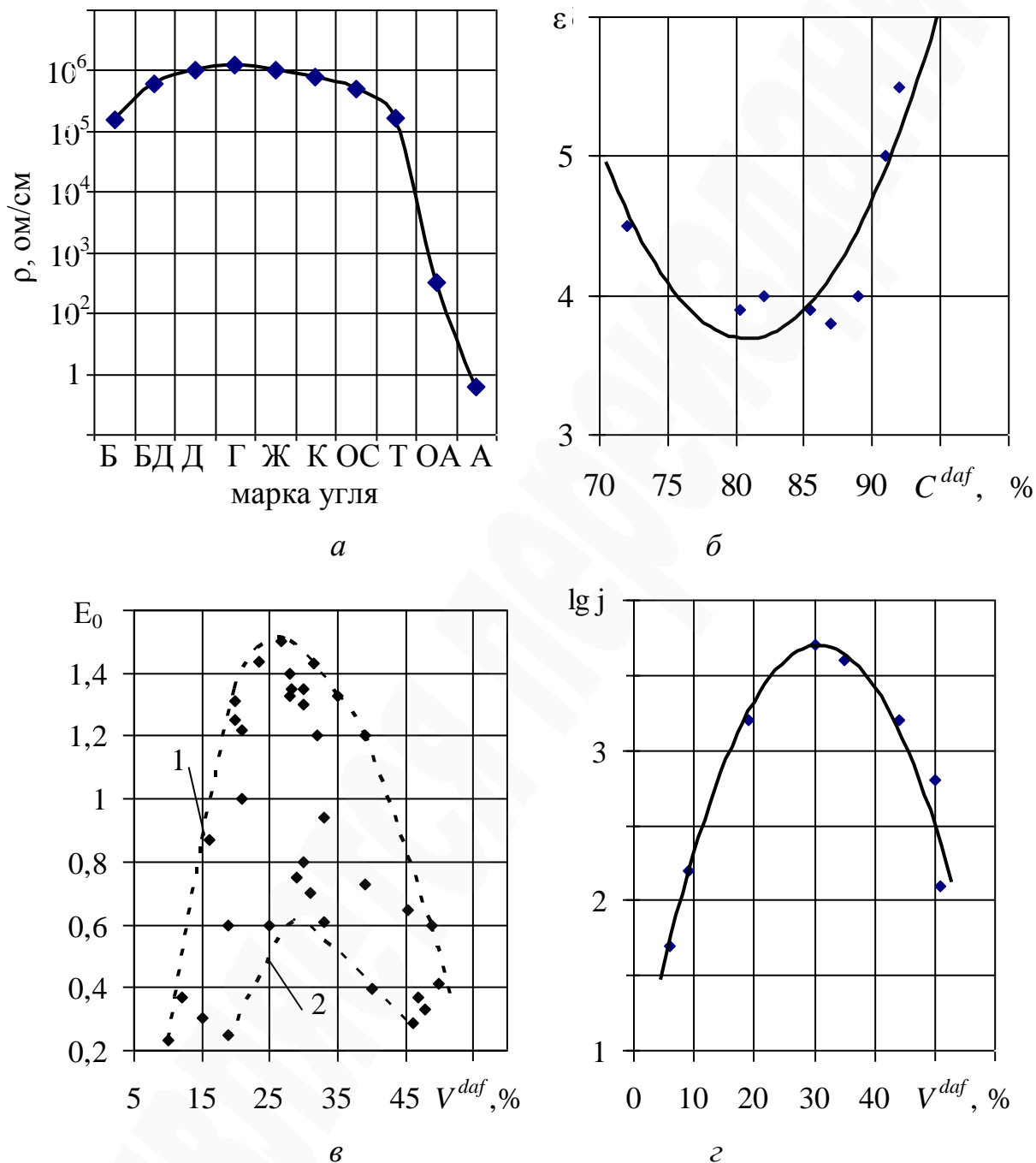
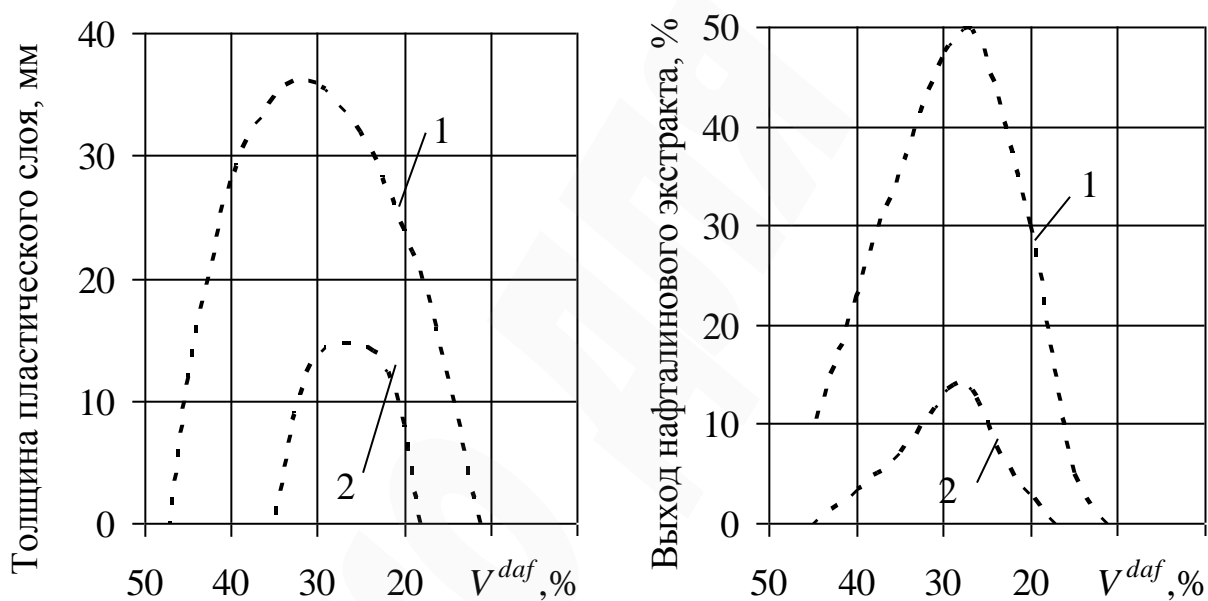


Рис. 7. Зависимость электромагнитных параметров от влияющих факторов [7–11]:
а – удельного электросопротивления от марки углей; *б* – диэлектрической проницаемости от содержания углерода на сухое беззольное состояние; *в* – удельной напряженности электрического поля пылевого потока от выхода летучих веществ; *г* – логарифма интенсивности эмиссии электронов высоких энергий от выхода летучих веществ; 1, 2 – верхняя и нижняя границы изменения параметров

Изменение свойств углей (рис. 6, 7) показывает, что угли в результате преобразований внутренней структуры могут принимать максимальные или минимальные значения. Исходя из вида кривых, угли с одинаковыми свойствами, могут в одних случаях характеризоваться разными величинами классификационных показателей (V^{daf} , $V_{об}^{daf}$, C^{daf} , М), в других – угли с разными значениями классификационных показателей обладают одинаковыми свойствами.

В современной нормативной базе наиболее применяемым для характеристики опасных свойств углей, появившихся в процессе метаморфических преобразований, является классификационный параметр V^{daf} . Показатель выхода летучих не является универсальным, так как в диапазоне его возможного изменения ($\approx 48-1\%$) отсутствуют некоторые показатели, которые характеризуют специфические свойства углей. Примером таких показателей (рис. 8) является толщина пластического слоя (y) и выход нафталинового экстракта (ε). Наличие таких показателей указывает на возможность существования отдельных диапазонов ряда степени метаморфизма углей, обладающих только характерными опасными свойствами.



а.....б

Рис. 8. Зависимость технологических свойств угля от влияющих факторов:
 а – зависимость толщины пластического слоя от выхода летучих веществ;
 б – зависимость выхода нафталинового экстракта от выхода летучих;
 1, 2 – верхняя и нижняя границы изменения параметров

Трудности в систематизации углей для любых целей, в том числе и для установления их склонности к самовозгоранию, заключаются в отсутствии хотя бы одного классификационного параметра, который отвечал следующим требованиям:

- существовал во всем диапазоне ряда метаморфизма;
- изменялся в одном направлении без достижения минимумов и максимумов;

– имел минимальный разброс экспериментальных данных около усредняющих линий и находился в пределах погрешности их изменения.

Этим требованиям не соответствует ни один рассмотренный параметр (рис. 4–8). Приведенные графики показывают, что на отдельных этапах углеобразования показатели могут оставаться практически постоянными, поэтому их значения теряются как классификационные. Например, при весовом выходе летучих (V^{daf}) менее 9 % этот показатель остается практически постоянным, хотя другие ($V_{об}^{daf}$ и $K\delta$) – изменяются в широком диапазоне (рис. 9).

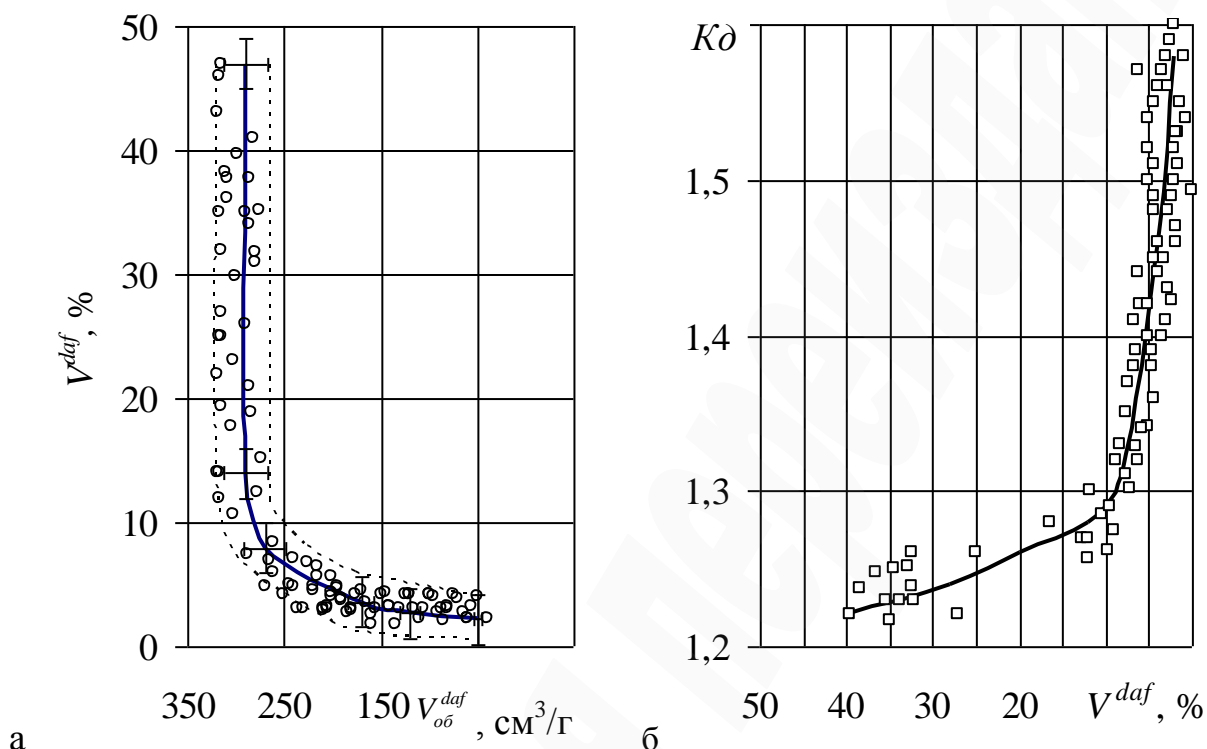


Рис. 9. Взаимосвязь некоторых классификационных параметров степени метаморфизма углей [28]: *а* – зависимость выхода летучих веществ от объемного выход летучих веществ; *б* – зависимость удельного веса от выхода летучих веществ; 1,2 – верхняя и нижняя границы изменения параметров; • – экспериментальные данные

Основными составляющими летучих продуктов термического разложения углей (V^{daf} и $V_{об}^{daf}$) является H_2 , CH_4 , CO и CO_2 . Рассматривая общий вес или объём этих газов невозможно однозначно судить о химическом составе исходного материала углей и их свойствах, так как доля каждого из образующихся компонентов непостоянна. Для углей Донецкого бассейна доля водорода составляет 45–86 %, метана 1,5–32,5 %, оксиды углерода (II) и (IV), соответственно 2,0–19,5 % и 0,5–9,0 % [28]. Учитывая разные физические и химические свойства указанных газов и непостоянство их соотношений, параметры V^{daf} и $V_{об}^{daf}$ не могут, в полной мере, характеризовать свойства совокупности газов образующихся при термическом разложении углей и тем более исходного материала (углей).

4. Выводы

1. Результаты исследования показали, что в настоящее время, на основе базовых генетических признаков метаморфизма, отсутствует достоверная нормативная база определения опасных свойств шахтопластов, в том числе склонности углей к самовозгоранию. Показано, что для установления возможного направления использования ископаемых углей в промышленности применяется более двух десятков классификационных показателей, характеризующих процессы метаморфизма, но для установления всех опасных свойств шахтопластов в современной нормативной базе используется не более трех показателей. Это не позволяет научно-обоснованно производить градацию шахтопластов по степени их склонности к самовозгоранию по генетическим признакам.

2. Предлагается при установлении склонности углей к самовозгоранию по генетическим признакам использовать современные знания в области геологии, исторической геологии и палеонтологии, физики, химии, термодинамики, а также опыт промышленного применения углей. Показано, что наиболее подходящей базой для установления комплекса классификационных показателей самовозгораемости углей по генетическим признакам является промышленная классификация, в которой использовано десять исходных параметров: влагоемкость, теплота сгорания на влажное беззольное состояние, выход летучих веществ и смолы полукоксования, толщина пластического слоя, индекс Рога, содержание фюзенизированных компонентов на чистый уголь, анизотропия отражения витринита, показатель отражения витринита и свободного вспучивания.

Литература

1. Zhu, H., Sheng, K., Zhang, Y., Fang, S., Wu, Y. (2018). The stage analysis and countermeasures of coal spontaneous combustion based on “five stages” division. *PLOS ONE*, 13 (8), e0202724. doi: <http://doi.org/10.1371/journal.pone.0202724>
2. Muraoka, H., Uchida, T., Sasada, M., Yagi, M., Akaku, K., Sasaki, M. et. al. (1998). Deep geothermal resources survey program: igneous, metamorphic and hydrothermal processes in a well encountering 500 °C at 3729 m Depth, Kakkonda, Japan. *Geothermics*, 27 (5-6), 507–534. doi: [http://doi.org/10.1016/s0375-6505\(98\)00031-5](http://doi.org/10.1016/s0375-6505(98)00031-5)
3. Lahiri, A. (1951). Metamorphism of coal. *Economic Geology*, 46 (3), 252–266. doi: <http://doi.org/10.2113/gsecongeo.46.3.252>
4. Qin, Z. (2018). New advances in coal structure model. *International Journal of Mining Science and Technology*, 28 (4), 541–559. doi: <http://doi.org/10.1016/j.ijmst.2018.06.010>
5. Peacock, S. M. (2003). Thermal structure and metamorphic evolution of subducting slabs. *Geophysical Monograph-American Geophysical Union*, 138, 7–22. doi: <http://doi.org/10.1029/138gm02>
6. Li, H., Zou, X., Mo, J., Wang, Y., Chen, F. (2018). Coal Deformation, Metamorphism and Tectonic Environment in Xinhua, Hunan. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 6 (9), 170–182. doi: <http://doi.org/10.4236/gep.2018.69013>
7. Zhuravlev, Y. N., Porokhnov, A. N. (2019). Computer simulation of coal

organic mass structure and its sorption properties. *International Journal of Coal Science & Technology*, 6 (3), 438–444. doi: <http://doi.org/10.1007/s40789-019-0256-3>

8. Ahamed, M. A. A., Perera, M. S. A., Matthai, S. K., Ranjith, P. G., Dongyin, L. (2019). Coal composition and structural variation with rank and its influence on the coal-moisture interactions under coal seam temperature conditions – A review article. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 180, 901–917. doi: <http://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.06.007>

9. Tian, H. Y., Li, Y., Zhang, Y. D., Liu, Q. S., Zhi, K. D., He, R. X., Zhang, X. R. (2014). Fundamental Study on Steam Gasification Reactivity of Typical Different Metamorphic Grade Coals. *Advanced Materials Research*, 953-954, 1201–1204. doi: <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.953-954.1201>

10. Pymonenko, D. (2019). Relationship between the indices of physical and mechanical properties of coal and rock, gas saturation and tectonic dislocation of Donbas. *E3S Web of Conferences*, 109, 00076. doi: <http://doi.org/10.1051/e3sconf/201910900076>

11. González Valdes, L., Friis Aage, V., Nowak-Woźny, D. (2018). Dielectric properties of coal ash. *Zeszyty Energetyczne*, 5.

12. Vasilenko, T. A., Kirillov, A. K., Sobolev, V. V., Doroshkevich, A. S., Pronskii, E. A. (2017). Izmenenie elektrofizicheskikh parametrov uvlazhnennogo kamennogo uгля pri magnitoimpulsnom vozdeistvii. *Fiziko-tekhnicheskie problemy gornogo proizvodstva*, 19, 5–18.

13. Vasilkovskiy, V., Minieiev, S., Kaluhina, N. (2019). Bonding energy and methane amount at the open surface of metamorphic coal. *E3S Web of Conferences*, 109, 00108. doi: <http://doi.org/10.1051/e3sconf/201910900108>

14. Cheng, Z., Li, L.-H., Zhang, Y.-N. (2019). Laboratory investigation of the mechanical properties of coal-rock combined body. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*. doi: <http://doi.org/10.1007/s10064-019-01613-z>

15. Ivanov, V. P. (2015). Promyshlenno-energeticheskaia klassifikaciia dlia ocenki racionalnogo ispolzovaniia uglei. *Izvestiia Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov*, 326 (7), 104–111.

16. GOST 25543-88. *Brown coals, hards coals and anthracites. Classification according to genetic and technological parameters* (1988). Gosudarstvennii standart Soiuza SSR. Moscow: Izd-vo standartov, 19.

17. Kalandarashvili, A. O. (2017). Izmenenie elektricheskikh svoistv kamennogo uгля pri nagrevanii tokom. *Nauchnoe i obrazovatelnoe prostranstvo: perspektivy razvitiia*, 112–115.

18. Pashkovskii, P. S., Kostenko, V. K., Zaslavskii, V. P., Khorolskii, A. T., Zabolotnii, A. G. et. al. (1997). *KD 12.01.401-96 Endogennye pozhary na ugolnykh shakhtakh Donbassa. Preduprezhdenie i tushenie. Instrukciia*. Doneck: NIIGD, 68.

19. Antoschenko, N. I. (2006). *Metan v ugolnykh plastakh ot obrazovaniia do vydeleniia*. Alchevsk: DonGTU, 267.

20. Mironov, K. V. (1982). *Spravochnik geologa-ugolshchika*. Moscow: Nedra, 311.

21. Sharma, A., Sakimoto, N., Anraku, D., Uebo, K. (2014). Physical and Chemical Characteristics of Coal-binder Interface and Carbon Microstructure near Interface. *ISIJ International*, 54 (11), 2470–2476. doi: <http://doi.org/10.2355/isijinternational.54.2470>

22. Nikolskogo, B. P. (Ed.) (1967). *Spravochnik khimika. Vol. 6. Syre i produkty promyshlennosti organicheskikh veschestv*. Leningrad: Khimiia, 1012.
23. Larikov, N. N. (1985). *Teplotekhnika*. Moscow: Stroizdat, 432.
24. Wojtacha-Rychter, K., Smoliński, A. (2017). Sorption characteristic of coal as regards of gas mixtures emitted in the process of the self-heating of coal. *E3S Web of Conferences*, 19, 01010. doi: <http://doi.org/10.1051/e3sconf/20171901010>
25. Zheng, Q. R., Zeng, F. G., Zhang, S. T. (2011). Characteristics and Mechanisms of Gaseous Organic Compound Generation during Coking. *Applied Mechanics and Materials*, 71-78, 4710–4716. doi: <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.71-78.4710>
26. Ban, Y. P., Li, Y., Tang, Y. H., Wang, J., Liu, Q. S., Zhi, K. D. et. al. (2014). Low-Temperature Oxidation Gas Products and Spontaneous Combustion Tendency of Shengli Lignite. *Advanced Materials Research*, 953-954, 1210–1214. doi: <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.953-954.1210>
27. Yu, Y., Jiang, H., Mi, Y., Gu, H., Gong, D., Qian, J. (2017). Effect of hydrothermal dewatering on the moisture content of brown coal. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 40 (3), 358–363. doi: <http://doi.org/10.1080/15567036.2017.1419516>
28. *Geologo-uglekhimicheskaja karta Doneckogo basseina. DonUGI. Vyp. VIII* (1954). Moscow: Ugletekhizdat, 430.
29. Abiev, Z. A., Rodionov, V. A., Zhikharev, S. Ia., Pikhkonen, L. V. (2018). Issledovanie vzryvchatykh svoystv kamennougolnoi pyli glubokikh shakht Kuzneckogo basseina. *Izvestiia TulGU. Nauki o Zemle*, 1. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-vzryvchatyh-svoystv-kamennougolnoy-pyli-glubokih-shaht-kuznetskogo-basseyna> Last accessed: 08.12.2019

The object of this study is coals of different stages of metamorphism and the volatile products of their thermal decomposition. Currently, based on the basic genetic signs of metamorphism, there is no reliable regulatory framework for determining the hazardous properties of mine plastics, including the propensity of coal for spontaneous combustion. Difficulties in systematization consist in the absence of at least one classification parameter, which determines the need for an additional analysis of the physicochemical properties of coals of different stages of metamorphism and the volatile products of their thermal decomposition as an object of study.

Thanks to the obtained functional dependences characterizing the elemental composition of fossil fuels in the entire range of a series of metamorphism, it is possible to evaluate the classification indices of fossil fuels. The result shows that changes in the properties of coal as a result of transformations of the internal structure can take maximum or minimum values. It is impossible to judge the change in the properties of coals from the elemental content of these components by the monotonous and one-sided changes in the components C^0 , O^0 , and N^0 . The nature of the dependence of H^0 on V^{daf} and specific gravity (Kd) suggests that coals acquire new properties after V^{daf} decreases by less than 30–25 %, and specific gravity at $Kd > 1.3$

It is noted that coals with the same properties can in some cases be

characterized by different values of the classification indicators (V^{daf} , C^{daf} , Kd), in others— coals with different values of the classification indicators have the same properties. The changes in the physicochemical and calorific value of coal from V^{daf} and C^{daf} are complex and ambiguous. This is indirect evidence of changes in the internal structure of coals in the process of their geological transformation. The restructuring of the internal structure of coal led to a change in their electromagnetic characteristics.

It is proposed, when establishing the propensity of coal for spontaneous combustion by genetic and technological parameters, to use modern knowledge in the field of geology, historical geology and paleontology, physics, chemistry, thermodynamics, as well as experience in the industrial use of coal.

Keywords: metamorphism, endogenous fire, spontaneous combustion of coal, geological and genetic factors, elemental composition.