

УДК 622.822.22:004942



**С. П. ГРЕКОВ,**  
доктор техн. наук  
(НИИГД «Респиратор»)



**П. С. ПАШКОВСКИЙ,**  
доктор техн. наук  
(НИИГД «Респиратор»)



**В. П. ОРЛИКОВА,**  
инж.  
(НИИГД «Респиратор»)

## Тепловой эффект окисления углей и эндогенная пожароопасность

Предложен новый показатель, характеризующий эндогенную пожароопасность, – скорость тепловыделения углей. Дана его зависимость от степени метаморфизма углей и показана непосредственная связь с частотой эндогенных пожаров.

**Ключевые слова:** самовозгорание, пожар, химическая активность, теплота окисления.

**Контактная информация:** [obep.niigd@list.ru](mailto:obep.niigd@list.ru)

Известно, что тепловой эффект реакции окисления вещества независимо от пути реакции определяется только начальным и конечным состоянием и составляет для случая окисления углерода  $3,93 \cdot 10^5$  Дж/моль (94 ккал/моль) при условии, что процесс протекает, если объем и давление постоянны.

В экспериментальных условиях с углями различных пластов Донбасса тепловой эффект реакции взаимодействия кислорода с углем, по данным [1], изменялся от  $2,7 \cdot 10^5$  до  $27 \cdot 10^5$  Дж/моль. Это позволило автору [1] сделать вывод, что принимать фиксированное значение теплоты реакции окисления при оценке процессов самонагрева угля неправомерно. Анализируя сведения о тепловых эффектах окисления угля, автор [1] пришел к выводу, что между склонностью угля к самовозгоранию и теплотой реакции окисления прямой функциональной связи не существует. Угли, при выемке которых происходило большое количество эндогенных пожаров, отличаются повышенным количеством выделившейся теплоты при окислении. Например, самую высокую теплоту реакции окисления имеет уголь пожароопасного пласта  $m_3$  шахты им. Г. Г. Капустина. Высокая теплота реакции окисления также и у пожароопасных углей пластов  $l_3$  шахты им. Ю. А. Гагарина,  $l_1$  шахты им. В. И. Ленина (Макеевка) и  $l_1$  шахты «Юнком», а теплота реакции окисления несамовозгорающегося антрацита шахты «Донецкая» выше, чем теплота реакции самовозгорающихся углей шахт им. В. И. Бажанова и «Чайкино».

Подводя итог исследованию теплоты реакции окисления угля, автор [1] сделал вывод, что по абсолютному значению теплоты окисления нельзя характеризовать степень склонности угля к самовозгоранию. Однако, поскольку его значение для различных углей колеблется в широких пределах, теплоту реакции необходимо учитывать при оценке тепловых процессов самовозгорания угля.

Существующая методика определения тепловых эффектов окисления угля требует довольно сложных экспериментальных исследований, поэтому на практике значение теплоты реакции окисления угля принимают среднее, равное  $3,76 \cdot 10^5$  Дж/моль, что нельзя считать правомерным.

Ископаемые угли в отличие от чистого углерода, для которого тепловой эффект постоянен, отличаются наличием минеральных при-

Таблица 1

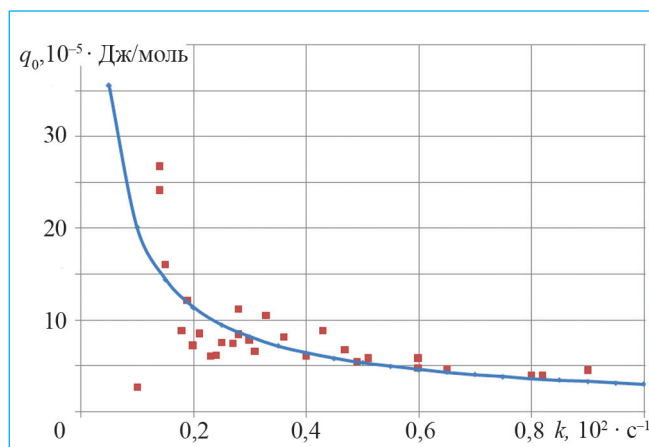
| Шахта                   | Индекс пласта | Доля горючих веществ $V^r, \%$ | Выделившаяся теплота, Дж | Теплота реакции окисления $q_0, 10^{-5} \cdot \text{Дж/моль}$ | Константа скорости окисления $k, 10^2 \cdot \text{с}^{-1}$ | Скорость тепловыделения $q_0, 10^{-3} \cdot \text{Дж/(моль}\cdot\text{с)}$ |
|-------------------------|---------------|--------------------------------|--------------------------|---|--|--|
| «Комсомолец Донбасса»   | $l_3$         | 30                             | 0,41                     | 6,6   | 0,31   | 2,1  |
| Им. А. И. Гаевого       | $l_3$         | 22                             | 0,43                     | 6,1   | 0,40   | 2,5  |
| Им. Ю. А. Гагарина      | $l_3/l_1$     | 25/25                          | 0,71/0,21                | 26,7/5,5  | 0,14/0,49  | 3,7/2,7  |
| Им. М. И. Калинина      | $l_3$         | 20                             | 0,26                     | 16,1  | 0,15   | 2,4  |
| «Северная»              | $l_3/l_1$     | 20/25                          | 0,42/0,33                | 11,2/8,9  | 0,28/0,43  | 3,1/3,0  |
| «Южная»                 | $l_1$         | 25                             | 0,43                     | 5,8   | 0,51   | 3,0  |
| «Торецкая»              | $l_3$         | 28                             | 0,27                     | 7,6   | 0,25   | 1,9  |
| Им. А. Ф. Засядько      | $m_3/l_1$     | 36/34                          | 0,23/0,33                | 25,9/8,4  | 0,23/0,28  | 5,9/2,4  |
| Им. Челюскинцев         | $m_3$         | 33                             | 0,47                     | 4,6   | 0,65   | 3,0  |
| «Куйбышевская»          | $l_4$         | 36                             | 0,37                     | 4,5   | 0,9  | 4,1  |
| Им. А. А. Скочинского   | $h_6$         | 31                             | 0,25                     | 3,9   | 0,82   | 3,2  |
| Им. Г. Г. Капустина     | $m_3$         | 34                             | 2,46                     | 5,8   | 0,6  | 3,5  |
| Им. В. И. Ленина        | $l_1$         | 23                             | 1,02                     | 24,1  | 0,14   | 3,4  |
| Им. К. И. Поченкова     | $m_3/l_1$     | 34/25                          | 0,41/0,19                | 10,5/4,8  | 0,33/0,6   | 3,5/2,9  |
| «Калиновская-Восточная» | $l_1$         | 26                             | 0,23                     | 2,7   | 1,1  | 2,9  |
| Им. В. М. Бажанова      | $m_3$         | 27                             | 0,29                     | 8,2   | 0,36   | 3,0  |
| «Чайкино»               | $m_3$         | 30                             | 0,30                     | 6,8   | 0,47   | 3,2  |
| «Александровская»       | $l_1$         | 9                              | 0,45                     | 7,2   | 0,2  | 1,4  |
| «Булавинская»           | $l_3/l_1$     | 10/9                           | 0,53/0,27                | 7,6/12,2  | 0,25/0,19  | 1,9/2,3  |
| «Ольховатская»          | $l_3$         | 8                              | 0,46                     | 8,9   | 0,18   | 1,6  |
| «Юнком»                 | $l_1$         | 15                             | 0,65                     | 7,8   | 0,3  | 2,3  |
| «Красный Октябрь»       | $l_1$         | 15                             | 0,46                     | 7,9   | 0,3  | 2,4  |
| «Полтавская»            | $l_1/l_3$     | 7/8                            | 0,41/0,42                | 6,1/6,2   | 0,23/0,24  | 1,4/1,5  |
| «Углегорская»           | $m_3$         | 9                              | 0,49                     | 8,5   | 0,21   | 1,8  |
| «Красный Профинтерн»    | $l_3$         | 14                             | 0,43                     | 7,5   | 0,27   | 2,0  |
| «Донецкая»              | $h_4$         | 17                             | 0,46                     | 4,0   | 0,8  | 3,2  |

месей в тонко рассеянном состоянии либо в виде отдельных кристаллов разной формы и размера. Среди минеральных примесей встречаются терригенные включения и минеральные новообразования. Терригенные примеси содержат зерна кварца, обломки кальцита, включения апатита, сфена, циркона, пластины слюды, которые равномерно распределены в веществе угля. К минеральным новообразованиям относятся сидерит, пирит, каолинит, возникшие в торфообразующем слое в результате химического взаимодействия соединений, растворенных в воде. Кроме того, в углях встречаются гипс, целестин, образующиеся в трещинах сформировавшегося угольного пласта. Между минеральными примесями и веществом угля существует тесная генетическая связь, а также их определенная отнесенность к отдельным угольным пластам. Таким образом, из-за разнообразного состава примесей в ископаемых углях и различной степени их

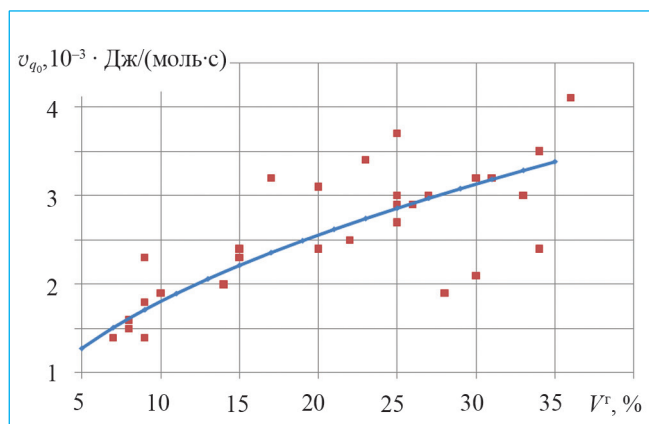
углефикации теплота реакции окисления отличается.

Чтобы определить инкубационный период и склонность углей к самовозгоранию, провели экспериментальные исследования углей, содержащих от 7 до 35 % летучих горючих: измеряли суммарные тепловые эффекты окисления и тепловые, отнесенные к единице поглощенного кислорода. Последние не зависят от диффузионных или кинетических особенностей сорбции кислорода, размеров поверхности, массы угля и его фракционного состава, в то время как на суммарный тепловой эффект эти факторы влияют.

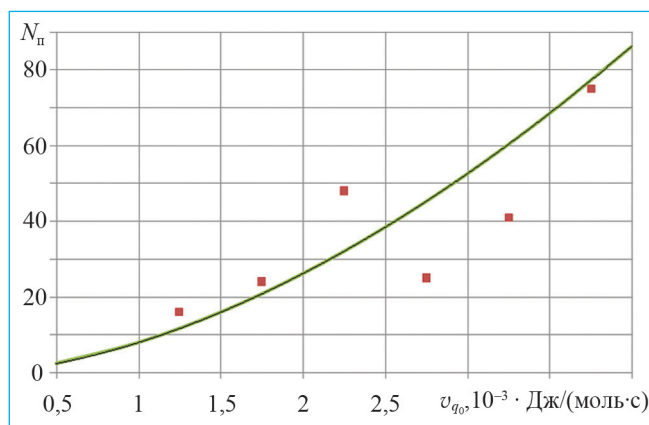
Для измерения тепловых эффектов окисления углей молекулярным кислородом использовали усовершенствованный вариант проточной системы с импульсным дозированием кислорода. Установку смонтировали на базе серийного хроматографа ЛХМ-8МД и дифференциального микрокало-



**Рис. 1.** Зависимость теплоты реакции окисления  $q_0$  от константы скорости окисления  $k$ .



**Рис. 2.** Зависимость скорости тепловыделения  $v_{q_0}$  от степени метаморфизма угля  $V^r$ .



**Рис. 3.** Зависимость количества пожаров  $N_p$  от скорости тепловыделения угля  $v_{q_0}$ .

риметра ДАК-1-1. Строго дозированное количество кислорода через дозатор хроматографа вводили в реакционный сосуд с исследуемым углем, который находился в измерительной ячейке микрокалориметра. Кислород, прошедший через слой угля, частично поглощался, а непрореагировавший элюировался газом-носителем и фиксировался детектором хроматографа. Количество теплоты, выделившейся в результате взаимодействия кислорода с углем, измеряли микрокалориметром. Результаты исследования теплоты окисления различных углей Донбасса представлены в табл. 1.

Из анализа табл. 1 следует, что высокие значения теплоты реакции окисления  $q_0$  характерны для углей с более низкими константами скорости окисления  $k$ . И наоборот, низкие значения  $q_0$  наблюдаются для углей с высокими значениями  $k$ .

На рис. 1 показаны экспериментальные данные зависимости теплоты от константы скорости реакции взаимодействия кислорода с углем для углей разной степени метаморфизма от тощих до длиннопламенных. Построенная по этим данным зависимость имеет вид

$$q_0 = a k^{-0,82}, \quad (1)$$

где  $a$  – постоянное число, равное 6980.

Анализируя данные рис. 1, показывающие довольно тесную связь  $q_0$  с  $k$ , можно предположить, что их произведение (скорость тепловыделения  $v_{q_0}$ ) – новая характеристика угля, определяющая его склонность к самовозгоранию. Для подтверждения обратимся к методике определения склонности угля к самовозгоранию [2, 3], в которой комплексный показатель склонности угля к самовозгоранию  $t$  определяется зависимостью

$$t = \rho c_V T_0 / (q_0 C k) \ln(T_{кр} / T_0), \quad (2)$$

где  $\rho$  – плотность угля,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;

$c_V$  – удельная теплоемкость угля при постоянном объеме,  $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ ;

$T_0$  и  $T_{кр}$  – начальная и критическая температура угля,  $\text{К}$ ;

$q_0$  – теплота реакции окисления,  $\text{Дж}/\text{моль}$ ;

$C$  – концентрация кислорода,  $\text{моль}/\text{м}^3$ ;

$k$  – константа скорости окисления угля,  $\text{с}^{-1}$ .

Из формулы (2) следует, что комплексный показатель склонности угля к самовозгоранию  $t$  обратно пропорционален произведению  $q_0 k$ , т. е. скорости тепловыделения  $v_{q_0}$ . Таким образом, при изучении эндогенной пожароопасности необходимо обращать внимание не на отдельно взятые и опре-

деленные в лабораторных условиях  $q_0$  и  $k$ , а на их произведение, т. е. на  $v_{q_0}$ .

В экспериментальных исследованиях использовали угли различного генетического типа и марок от Д до Т. Найденные скорости тепловыделения отличались между собой не более, чем в 1,6 раза. Предположили, что такая разность вызвана различной стадией метаморфизма углей. Для этого построена зависимость (рис. 2) и получено эмпирическое выражение, позволяющее по имеющимся на шахтах данным о доле горючих веществ вычислить скорость тепловыделения:

$$v_{q_0} = a (V^r)^{0,5}, \quad (3)$$

где  $a$  – постоянное число, равное 572.

Поскольку объективные критерии достоверности методов определения активности углей к самовозгоранию [1] отсутствуют, в качестве такого критерия авторы статьи предлагают использовать зависимость между количеством возникших пожаров и скоростью тепловыделения из углей. Предполагается, что зависимость должна свидетельствовать об объективности предложенного показателя и его связи с самовозгоранием угля. При этом учитывали, что скорость тепловыделения не характеризует опасность самовозгорания угля однозначно. Чтобы повышенная скорость тепловыделения могла реализоваться в эндогенный пожар, необходимы условия для образования скопления отбитого и разрыхленного угля, доступа к нему кислорода и условий теплоотдачи в окружающую среду.

Очевидно, что на пластах, где произошел хотя бы один эндогенный пожар, такие условия существовали. Влияние скорости

| Шахта  | Индекс пласта | Доля горючих веществ $V^r$ , % | Скорость тепловыделения $v_{q_0} \cdot 10^{-3}$ , Дж/(моль·с) | Количество эндогенных пожаров за последние 20 лет |
|--|---------------|--------------------------------|---|---|
| Им. В. И. Ленина                             | $l_5$         | 32                             | 3,24  | –   |
|  | $l_4$         | 32                             | 3,24  | 1   |
|  | $l_3$         | 29                             | 3,08  | 8   |
|  | $l_2^1$       | 28                             | 3,03  | 5   |
|  | $k_7^1$       | 27                             | 2,97  | –   |
|  | $k_7$         | 28                             | 3,03  | 1   |
|  | $k_4^1$       | 21                             | 2,62  | 2   |
|  | $k_4$         | 22                             | 2,68  | –   |
| Им. Ю. А. Гагарина                           | $m_2$         | 25                             | 2,86  | 1   |
| «Комсомолец Донбасса»                        | $m_3$         | 26                             | 2,92  | –   |
|  | $l_3$         | 30                             | 2,1   | 10  |
| Им. М. И. Калинина                           | $l_5$         | 20                             | 2,56  | 4   |
|  | $l_4$         | 19                             | 2,50  | 1   |
|  | $k_7$         | 17                             | 2,36  | 12  |
| Им. К. А. Румянцева                          | $k_7$         | 18                             | 2,43  | 1   |
|  | $l_8$         | 20                             | 2,56  | 2   |
|  | $l_5$         | 22                             | 2,68  | 5   |
|  | $l_3$         | 23                             | 2,74  | –   |
| «Александр-Запад»                            | $l_1$         | 10                             | 1,81  | 15  |
|  | $l_3$         | 14                             | 2,14  | –   |
|  | $k_7^1$       | 8                              | 1,62  | –   |
|  | $h_{10}$      | 9                              | 1,72  | –   |
| «Торецкая»                                   | $l_4$         | 32                             | 3,24  | 1   |
| Им. С. Тюленина                              | $k_2^H$       | 19                             | 2,49  | –   |
| «Победа»                                     | $h_8^1$       | 33                             | 3,29  | –   |
|  | $l_3^1$       | 32                             | 3,24  | –   |
|  | $k_2^H$       | 34                             | 3,33  | –   |
| Им. XXV съезда КПСС                          | $k_2^2$       | 26                             | 2,92  | 2   |
|  | $n_1$         | 39                             | 3,57  | –   |
| Им. Ильича                                   | $l_2^1$       | 20                             | 2,56  | 1   |
| «Вергилевская»                               | $l_4$         | 9                              | 1,72  | 1   |
| Им. И. В. Чеснокова                          | $l_8$         | 30                             | 3,13  | 3   |
| «Панфиловская»                               | $k_8$         | 37                             | 3,48  | –   |
|  | $m_3$         | 42                             | 3,71  | –   |
| «Бутовка-Донецкая»                           | $n_1$         | 38                             | 3,53  | 2   |
| Им. А. Ф. Засядько                           | $m_3$         | 36                             | 5,9   | 3   |
|  | $k_8$         | 30                             | 3,13  | –   |
|  | $l_4$         | 34                             | 3,33  | –   |
|  | $l_1$         | 34                             | 2,4   | 4   |
| «Красногвардейская»                          | $l_1$         | 32                             | 3,24  | 13  |
| Святителя Василия Великого (бывшая «Горняк») | $l_7$         | 38                             | 3,53  | 14  |
|  | $l_8^1$       | 38                             | 3,53  | –   |

Окончание табл. 2

| Шахта                | Индекс пласта | Доля горючих веществ $V^r$ , % | Скорость тепловыделения $v_{q_0}$ , $10^{-3} \cdot \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ | Количество эндогенных пожаров за последние 20 лет |
|----------------------|---------------|--------------------------------|--|---|
| «Кураховка»          | $k_8$         | 41                             | 3,66   | 7   |
| Им. Г. Г. Капустина  | $m_3$         | 34                             | 3,50   | 29  |
| «Новодружеская»      | $k_8^H$       | 42,1                           | 3,71   | 15  |
|                      | $k_8^B$       | 42,1                           | 3,71   | –   |
| «Матросская»         | $m_3^B$       | 41                             | 3,66   | –   |
| «Кременная»          | $k_8^H$       | 38                             | 3,53   | 8   |
|                      | $l_1^1$       | 40                             | 3,62   | 2   |
| «Никанор-Новая»      | $l_4$         | 9                              | 1,72   | 2   |
| Им. Артема           | $l_2^1$       | 13                             | 2,06   | 17  |
|                      | $l_1^0$       | 14                             | 2,14   | 1   |
| «Углегорская»        | $k_7^1$       | 7                              | 1,51   | –   |
|                      | $l_1$         | 8                              | 1,62   | 16  |
| «Булавинская»        | $l_1$         | 8                              | 1,62   | 5   |
| Им. К. Маркса        | $k_4^H$       | 14                             | 2,14   | 1   |
|                      | $m_9^1$       | 19                             | 2,50   | 1   |
| «Юнком»              | $k_8$         | 10                             | 1,81   | 1   |
| «Коммунист»          | $g_8$         | 5                              | 1,28   | –   |
| Им. XVII съезда КПСС | $k_2^2$       | 8                              | 1,62   | –   |
|                      | $i_3$         | 20                             | 2,56   | –   |
| «Западная № 1»       | $i_3$         | 25                             | 2,86   | –   |
| «Донецкая»           | $k_2^H$       | 28                             | 3,03   | –   |
| «Центральная»        | $k_3^B$       | 24                             | 2,80   | –   |
| «Краснодонецкая»     | $m_8^1$       | 4                              | 1,14   | –   |

тепловыделения углей на этих пластах должно было проявиться в интенсивности возникновения пожаров.

Сопоставление значений скорости тепловыделения углей, по-

лученных при исследовании 66 шахтопластов Донецкого бассейна, с фактическим количеством эндогенных пожаров (табл. 2), возникших за последние годы на этих пластах, позволило устано-

вить между ними корреляционную зависимость (рис. 3). Сопоставление закономерно, так как химическая активность углей в пределах одного шахтного поля изменяется незначительно. Корреляционная зависимость имеет вид

$$N_{\text{п}} = 5,5 \cdot 10^{-5} (v_{q_0})^{1,72}, \quad (4)$$

где  $N_{\text{п}}$  – количество возникших эндогенных пожаров.

**Выводы.** Предложен новый объективный показатель, характеризующий эндогенную пожароопасность – скорость тепловыделения угля – и дана его зависимость от степени метаморфизма угля. Показана непосредственная связь количества пожаров от скорости тепловыделения. Полученные результаты рекомендуется использовать при определении склонности угля к самовозгоранию.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пашковский П. С. Эндогенные пожары в угольных шахтах / П. С. Пашковский. – Донецк: Ноулидж, 2013. – 791 с.
2. Пашковский П. С. Определение склонности углей к самовозгоранию / П. С. Пашковский, С. П. Греков, Я. Цыганкевич, И. А. Шайтан // Горноспасательное дело: сб. науч. тр. / НИИГД. – Донецк, 2000. – С. 10 – 16.
3. Греков С. П. Графоаналитический способ определения инкубационного периода самовозгорания угля / С. П. Греков, Б. И. Кошовский, А. А. Всякий // Уголь Украины. – 2010. – № 11. – С. 34 – 36.