

Изобретение относится к угольной промышленности и предназначено для обеспечения безопасных условий труда при разработке и разведке угольных месторождений.

Известен способ оценки склонности угля к самовозгоранию, включающий отбор проб угля, его измельчение и обработку разбавленной 5%-ной азотной кислотой.

В качестве критерия склонности угля к самовозгоранию принимают величину давления, создаваемого оксидом азота, который выделяется в процессе окисления угля.

Активными к самовозгоранию считаются угли, которые после нагревания значительно повышают окисляемость.

Известный метод нельзя применять для углей, имеющих большую зональность и плохую смачиваемость. Нельзя определить степень окисления и нет сходимости между параллельными опытами, поскольку процесс окисления существенно зависит от степени измельчения. Кроме того, существует прямая зависимость между тепловым эффектом реакции окисления угля и его стадией метаморфизма.

Следовательно, в известных способах критерии оценки склонности угля к самовозгоранию (измерение скорости изменения влажности, скорости тепловыделения и др.), зависят от стадии метаморфизма углей; их минеральной и органической составляющей (количественного и качественного состава); внешних факторов (температуры, влажности, наличия газов и т.д.), что существенно снижает надежность и достоверность этих методов.

В основу изобретения поставлена задача разработать способ оценки склонности углей к самовозгоранию, который не зависит от внешних факторов и условий отбора проб углей, а также их стадии метаморфизма, его органической составляющей, зольности, влажности, смачиваемости.

Эта задача решается благодаря тому, что в способе оценки склонности углей к самовозгоранию, включающем отбор проб, их измельчение и обработку, согласно изобретению, измельченный уголь дисперсностью не более 100 мкм обрабатывают экстрагентом, в качестве которого используют смесь равных объемов 0,1 N раствора неорганической кислоты и гидрофильного органического растворителя, при соотношении твердой и жидкой фаз 1:4, перемешивают в течение 20 минут, полученную суспензию отфильтровывают и в фильтрах спектрофотометрически определяют наличие легковыводимых фенолов по полосе поглощения, имеющей максимум при  $\nu = 33200-33100 \text{ см}^{-1}$  ( $\lambda = 301-303 \text{ нм}$ ), при отсутствии полосы поглощения относят уголь к не склонным к самовозгоранию, а при наличии - к склонным, затем определяют значение оптической плотности (d) при  $\nu = 33200-33100 \text{ см}^{-1}$  и относят ее к единице массы (т) угля в г, при

этом, если  $\frac{d}{m} \geq 2,5$ , то уголь относят к углям с повышенной склонностью к самовозгоранию. В качестве экстрагента используют смесь 0,1 N раствора серной (или другой неорганической) кислоты и диметилсульфоксида или диметилформамида при соотношении компонентов 1:1.

Известно, что причиной самовозгорания угля является пирофорное (мелкодисперсное металлическое) железо (см. Войтковский Ю.Б., Александров И.В., Камнева А.И. "Химия твердого топлива", 1984, №2, с. 19-24). Однако выделить, какая часть из общего количества железа, содержащегося в угле, принадлежит к пирофорному, до настоящего времени не удавалось. Судить же о склонности к возгоранию по общему содержанию железа в угле не всегда оправданно, поскольку наличие его в угле еще не является индикатором возгораемости угля (Буркова П.А., Александров И.В. и др. "Химия твердого топлива", 1976, №1, с. 9-14). При этом отмечено (Стадников Г.Л. Самовозгорающиеся угли и породы, их геохимическая характеристика и методы их опознавания. М.: Углетехиздат, 1956, 477 с), что существенная роль в процессе образования пирофорного железа принадлежит органической составляющей угля.

Экспериментальными исследованиями, проведенными в ИнФОРУ АН Украины (Корженевская Н.Г., Хилько С.Л. "Докл. АН Украины, сер. Б, 1989, №2, с. 40-43) показано, что в органической составляющей угля присутствуют легковыводимые фенолы, которые не связаны с его общей макромолекулой. А фенолы, как известно (см. П.Каррер. Курс органической химии. Л.: Госхимиздат, 1960, с. 538), являются сильными восстановителями и способны восстанавливать железо из его солей.

Следовательно, наличие свободных фенолов в органической компоненте угля, несвязанных с его основной макромолекулой, способствует восстановлению железа, находящегося в минеральной составляющей угля до металлического мелкодисперсного (пироворного), т.е. легковыводимые фенолы - условие самовозгорания угля.

По предлагаемому способу легковыводимые фенолы извлекают из угля путем экстракции.

Так как процесс выделения легковыводимых фенолов осуществляется только в кислой среде (см. Н.Г.Корженевская, С.Л.Хилько, Химия твердого топлива, 1989, №5, с. 103-113), то в качестве экстрагента используют неорганическую кислоту и органический растворитель, смешивающийся с водой (гидрофильный). Кроме того, в качестве экстрагента используют смесь 0,1 N раствора неорганической кислоты и диметилсульфоксида или диметилформамида при соотношении 1:1.

При этом, процесс экстракции включает: приведение в контакт (смешение) измельченного угля дисперсностью  $\leq 100 \text{ мкм}$  и экстрагента, а затем механическое разделение полученной суспензии путем фильтрования. И в полученных фильтрах на спектрофотометре определяют наличие легковыводимых фенолов.

Следовательно, процесс экстракции (извлечения фенолов) не зависит от внешних условий отбора проб угля и его свойств (т.е. стадии метаморфизма, зольности, смачиваемости; качественного и количественного состава его органической и минеральной составляющей).

Для извлечения из угля легковыводимых фенолов важным является pH среды экстрагента, Последняя должна быть только кислой, поэтому экстрагента берется 4 части по отношению к углю.

При низком содержании экстрагента (жидкой фазы меньше 4) наблюдается увеличение pH его среды (уменьшение кислотности) в результате полного обмена между ионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  угольной массы и ионами  $\text{H}^+$  экстрагента (см. Н.Г.Корженевская, С.Л.Хилько, В.Г.Самойлик, Химия твердого топлива, 1989, №4,

с. 60-63). Слишком большое количество жидкой фазы (больше 4 частей на 1 часть угля) не желательно, поскольку из угля легковыводимых фенолов извлекается больше, но их концентрация в фильтрате уменьшается, т.е. его оптическая плотность понижается.

Последняя является важным показателем оценки склонности углей к самовозгоранию.

Наличие полосы поглощения в УФ спектре фильтрата, имеющей максимум при  $\nu=33200-33100 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствует о присутствии в них легковыводимых фенолов, следовательно, данный уголь относят к склонным к самовозгоранию (см. чертеж, спектр б). Затем определяют значение оптической плотности (d) при

$\nu=33200-33100 \text{ см}^{-1}$  и относят ее к единице массы (т) угля в г, при этом, если  $\frac{d}{m} \geq 2,5$ , то уголь относят к повышенной склонности к самовозгоранию (т.е. чем выше содержание легковыводимых фенолов в угле, тем более он склонен к самовозгоранию (повышенная пожароопасность)).

Таким образом, критерий оценки склонности угля к самовозгоранию имеет четкие границы определения. При этом, используя метод спектрофотометрии, известный в химической технологии своей достоверностью результатов, заявленный способ определяет даже следы легковыводимых фенолов с точностью до  $10^{-3}$  моль на 1 г угля.

Кроме того, предлагаемый способ существенно сокращает время анализа (весь процесс длится меньше часа), а в известных способах время определения длится самое меньшее 6 часов, а то и год. При этом известные методы требуют большого объема работ (математическое моделирование, эксперименты в шахтах и лаборатории; сложны в исполнении и т.д.), предлагаемый способ характеризуется простой методикой выполнения анализа (смешение, фильтрование и определение на спектрофотометре).

Следовательно, предлагаемый способ оценки углей к самовозгоранию отличается высокой достоверностью (основан на различных свойствах углей; критерий оценки имеет четкие границы определения) и надежностью (определяются, следы легковыводимых фенолов). Существенно сокращено время анализа (процесс длится 40 мин) и его методика очень проста.

На чертеже изображен график УФ спектра фильтратов из углей, склонных и не склонных к самовозгоранию.

Заявленный способ осуществляется следующим образом.

Пример 1. Пробу угля тщательно измельчают (в любом измельчителе, можно вручную в ступке) до степени (дисперсности) 100 мкм. Затем готовят экстрагент, в качестве которого используют смесь, состоящую из 20 мл 0,1 N раствора серной кислоты (или другой неорганической кислоты) и 20 мл диметилсульфоксида. После этого измельченный уголь в количестве 10 г переносят в колбу емкостью 100-150 мл, добавляют 40 мл приготовленного экстрагента и перемешивают 20-25 минут при комнатной температуре. Затем уголь отфильтровывают. Полученный фильтрат исследуют на спектрофотометре, определяя наличие в УФ спектрах полосы поглощения, имеющей максимум при  $\nu=33200-33100 \text{ см}^{-1}$  ( $\lambda = 301-303 \text{ нм}$ ). Отсутствие в УФ спектрах фильтрата полосы поглощения при  $\nu = 33200-33100 \text{ см}^{-1}$  говорит о том, что уголь относится к не склонным к самовозгоранию, т.к. в нем нет свободных фенолов (см. чертеж, спектр б). При наличии полосы поглощения в УФ спектрах фильтрата при  $\nu = 33200-33100 \text{ см}^{-1}$  - уголь склонен к самовозгоранию (см. чертеж, спектр а).

Пример 2. Измельчение угля и его количество все то же, что в первом опыте. В качестве экстрагента используют смесь, состоящую из 20 мл 0,1 N раствора серной кислоты (или другие неорганические кислоты) и 20 мл диметилформамида. Этим экстрагентом в количестве 40 мл обрабатывают уголь в количестве 10 г, перемешивая в течение 20-25 минут. Затем уголь отфильтровывают и в фильтрате на спектрофотометре в УФ спектрах определяют наличие полосы поглощения при  $\nu_{\text{макс}} = 33200-33100 \text{ см}^{-1}$ . Присутствие полосы поглощения в УФ спектре фильтрата указывает, что уголь относится к склонному к самовозгоранию. При этом определяют оптическую плотность фильтрата при  $\nu_{\text{макс}} = 33200-33100 \text{ см}^{-1}$  (d) и относят ее к массе (т) угля в г.

Если отношение  $\frac{d}{m} \geq 2,5$ , то уголь относят к повышенной склонности к самовозгоранию.

Сказанное подтверждается данными таблицы, в которой собраны УФ спектры фильтратов из образцов углей Донбасса, склонных (степень склонности определяли по количеству пожаров на шахте) и не склонных к самовозгоранию, принадлежащих к различным пластам и маркам.

Например, проба угля шахты Калиновская восточная (проба взята из пласта, который горел) характеризуется коэффициентом  $\frac{d}{m} = 16,25$ , а экстракты из углей шахт, где ни разу не было пожаров самовозгорания - отсутствием полосы поглощения в УФ спектрах, имеющих максимум при  $\nu=33200-33100 \text{ см}^{-1}$ .

Пробы углей из шахт, на которых отмечено пожаров самовозгораний в 2 раза больше, характеризуются коэффициентом  $\frac{d}{m}$  в 8 раз выше, чем на шахтах, имеющих этих пожаров в 2 раза меньше (см. таблицу).

Характеристика углей, склонных и не склонных к самовозгоранию

Название шахты	Марка угля	Пласт	Количество пожаров	d/m
им. Засядько	Ж	L <sub>1</sub>	13	2.48
Углегорская	Т	m <sub>3</sub>	10	1.14
им. Румянцева	ОС	L <sub>6</sub>	11	1.27
им. Капустина	Д	m <sub>3</sub>	21	8.14
Юнком	Т	L <sub>1</sub>	11	2.18
Калиновская *)				
восточная	К	L <sub>1</sub>	1	16.25
им. Батова	К	K <sub>5</sub>	0	—
им. Челюскинцев	Г	L <sub>4</sub>	0	—
"    "	Г	m <sub>2</sub>	0	—
"    "	Д	m <sub>3</sub>	0	—

\*) проба взята из пласта, который горел.

