

УДК622.822.22:536.244:011.103

П.С. Пашковский д-р техн. наук, проф.

С.П. Греков д-р техн. наук

В.П. Орликова, инж.

НИИГД «Респиратор», г. Донецк

ОБОСНОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ САМОНАГРЕВАНИЯ УГЛЯ ПО КОНЦЕНТРАЦИИ ПОЖАРНЫХ ГАЗОВ

Предприятия горнорудного комплекса Донбасса относят к опасным производственным объектам, на которых возможны чрезвычайные ситуации техногенного характера. Одними из наиболее опасных аварий являются эндогенные пожары, вызванные самовозгоранием угля и приводящие к угрозе жизни и здоровью шахтеров, внезапным разрушениям сооружений и значительному материальному ущербу.

Для снижения социально-экономических последствий от техногенных аварий необходимо прогнозирование пожароопасной ситуации, т.е. обнаружение эндогенного пожара на начальной (ранней) стадии. Однако это часто затруднено, так как они в основном возникают в выработанном пространстве или изолированных нарушенных целиках угля, в местах, недоступных для непосредственного контроля процесса развития самонагревания и самовозгорания угля.

Одним из методов определения стадии самонагревания угля при ведении горных работ является оценка результатов химического анализа шахтного воздуха.

Основу шахтного воздуха составляет атмосферный воздух, поступающий в горные выработки, который загрязняется газами, образующимися в результате производственной деятельности, и продуктами реакции окисления и разложения горных пород [1]. В соответствии с действующими в странах СНГ нормативными документами в газовых пробах определяют концентрации оксида и диоксида углерода, водорода, кислорода, предельных и непредельных углеводородов. Среди указанных газов наибольшую опасность представляет оксид углерода, который очень ядовит, мало растворим в воде, химически инертен, образуется в основном в результате процесса самонагревания угля и других окислительных процессов, протекающих при недостатке кислорода. Превышение объемной доли оксида углерода над фоновым значением, а также устойчивое нарастание концентрации на контролируемом участке (более 0,0017 %) является признаком самонагревания угля. Однако практические результаты анализа объемной доли оксида углерода в пробах воздуха выработанных пространств и дегазационных скважин шахт Кузбасса и Донецкого бассейна позволяют утверждать, что наличие в

воздухе СО не может считаться надежным признаком самовозгорания угля [2, 3]. Кроме того, доля индикаторных газов в шахтном воздухе при наличии очага самонагревания зависит не только от стадии пожара, но и от подачи в выемочное поле воздуха и его утечек в выработанное пространство, поэтому многие исследователи шли по пути использования нескольких газов и разрабатывали коэффициенты, позволяющие оценить стадию самовозгорания угля.

На угольных предприятиях Донбасса стадию самовозгоранию угля определяют по соотношению объемных долей СО и Н₂: на стадии самонагревания отношение газов превышает 10, а на стадии горения – менее 10. Контроль развития самонагревания угля осуществляют по соотношению объемных долей этилена и ацетилена [4]. Результаты многочисленных исследований кинетики выделения непредельных углеводородов при нагревании углей различных марок основных угледобывающих предприятий региона позволили установить корреляционные зависимости отношения этилена к ацетилену от температуры угля.

Стоит отметить, что в условиях острой нехватки кислорода не происходит синбатного увеличения скорости химических реакций образования этилена и ацетилена, что влияет на соотношение этих компонентов и, следовательно, определение температуры угля. Недостаток кислорода приводит к торможению реакции образования этилена, в то время как для ацетилена имеет место некоторое увеличение его объемной доли при повышении температуры угля.

Метод нашел широкое практическое применение с целью контроля температуры в очаге самовозгорания угля и позволяет обоснованно решать вопросы о возможности списания эндогенных пожаров в категорию потушенных, однако используется после обнаружения традиционных признаков самовозгорания (превышения фонового значения концентрации оксида углерода).

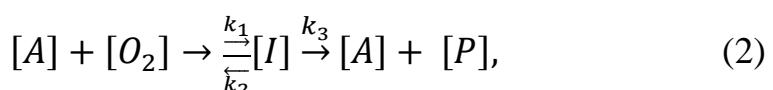
Результаты исследований окислительной способности углей, проведенные в разных странах, нашли отражение в коэффициенте Грэхема (отношение концентрации СО, выделяемой очагом окисления угля, к концентрации кислорода, адсорбированного очагом окисления) [5] и его видоизменениях (отношение суммы концентраций СО и СО₂ к концентрации адсорбированного кислорода), алкановом показателе (наряду с оксидом углерода предложено использовать отношение этана к метану). Большинство показателей основано на отношении концентрации газа, выделяющегося при самонагревании угля к концентрации кислорода, адсорбированного на поверхности угля, которую определяют из соотношения

$$O_{2_{\text{адс}}} = 0,265N_2 - O_2, \quad (1)$$

N_2 и O_2 – объемные доли азота и кислорода, измеренные на исходящей струе очага окисления, %.

Многообразие процессов, происходящих в горной выработке и приводящих к изменению состава шахтного воздуха, ставят под сомнение данное выражение. В соответствии с наиболее распространенной теорией «уголь-кислородного» комплекса на начальной стадии кислород физически сорбируется поверхностью угля с незначительным выделением теплоты. Затем с повышением температуры начинается расщепление неустойчивых кислородных комплексов с образованием конечных продуктов окисления угля – оксидов углерода, воды, при котором выделение теплоты возрастает в 1,5 - 2 раза [6].

Экспериментальные исследования склонности углей к самовозгоранию, основанные на хроматографическим методе, показали, что использование импульсного реактора наиболее полно удовлетворяет требованиям кинетики гетерогенных реакций окисления угля. Это связано с тем, что в реактор вводится небольшое количество кислорода, кратковременный контакт которого с углем не приводит к существенному изменениям поверхности, что подтверждено воспроизводимостью экспериментальных данных по количеству поглощенного кислорода во времени. При исследовании окисления углей в импульсном реакторе замечено, что количество поглощенного кислорода зависит от частоты его ввода на исследуемый уголь. Уменьшение частоты ввода приводит к увеличению количества поглощенного кислорода и при некоторой частоте можно достичь максимального количества поглощенного кислорода. Такая закономерность объясняется способностью углей восстанавливать свою химическую активность в инертной среде газа-носителя. При этом механизм процесса окисления может быть представлен следующим образом:



где $[A]$ – концентрация активных центров на поверхности угля, моль/мг;

$[O_2]$ – концентрация кислорода, моль/мг;

$[I]$ – концентрация промежуточных комплексов кислорода с активными центрами, моль/мг;

$[P]$ – концентрация продуктов окисления, моль/мг.

Влияние концентрации кислорода резко возрастает с повышением температуры: чем она выше, тем при меньшем содержании кислорода может протекать процесс окисления. Зависимость процесса самонагревания от концентрации кислорода в шахтной атмосфере является одним из главных факторов, влияющих на пожароопасность горных работ при переходе их на глубокие горизонты [3]. Поэтому, контроль концентрации кислорода дает

возможность проследить весь процесс низкотемпературного окисления и, следовательно, является наиболее чувствительным индикатором самонагревания угля.

Изучение процесса окисления углей с учетом выделения метана и испарения влаги, а также математическое моделирование этих процессов позволили установить выражение для концентрации кислорода, адсорбированного на поверхности угля

$$C_{O_2, \text{адс}} = \xi C_{O_2}, \quad (3)$$

где ξ – доля реакционной поверхности угля;

C_{O_2} – концентрация кислорода в межкусковом пространстве, моль/м³, равная [7]

$$C_{O_2} = C_0 \left[1 - \exp \left(-\frac{0,76}{0,83+J_0\rho} 1,1 \cdot 10^{-5} t \right) \right]; \quad (4)$$

C_0 – концентрация кислорода в шахтном воздухе, моль/м³;

J_0 – газоносность пласта, м³/т;

ρ – плотность угля, т/м³;

t – время, с.

В результате выполненных экспериментальных исследований кинетических параметров окисления углей и установлению инкубационного периода их самовозгорания определена доля реакционной поверхности с использованием выражения[7]

$$\xi = 1 - \exp(-vt) + \frac{v}{\mu-v} [\exp(-\mu t) - \exp(-vt)], \quad (5)$$

где v – константа скорости образования поверхностного комплекса, ч⁻¹;

μ – константа скорости перехода метана из связанного состояния в свободное, ч⁻¹, которую определяют из выражения

$$\mu = \frac{3,33 \cdot 10^{-7} J_0}{R^{0,2}} \exp \left(-6,66 \cdot 10^{-6} (V^{daf})^{-0,3} t \right); \quad (6)$$

R – радиус частиц угля, м;

V^{daf} – концентрация летучих веществ в угле, %.

Изучение динамики константы скорости образования поверхностного комплекса углей различной степени метаморфизма позволило выявить несколько периодов сорбции кислорода, обусловленных изменением физико-химических свойств угля при медленном низкотемпературном окислении.

Таким образом, величина $C_{O_2, \text{адс}}$, рассчитанная по формуле (3), соответствует концентрации кислорода, участвующей в реакции окисления на так называемых активных центрах поверхности угля.

Стадия самонагревания в основном определяет длительность инкубационного периода процесса самовозгорания и протекает в интервале температур, начиная от значений, характерных для условий данной выработки, и до критической температуры самовозгорания. Для определения температуры угля на этой стадии получено выражение

$$T = T_0 + \frac{wS}{\alpha\Pi}, \quad (7)$$

где T – температура в очаге самонагревания, К;

T_0 – температура выработки, К;

w – удельная интенсивность тепловыделения при самонагревании, Вт/м³;

S – площадь поперечного сечения скопления угля, м²;

α – коэффициент теплообмена между скоплением угля и окружающими его породами, Вт/(м²·К);

Π – периметр скопления угля, м.

Удельная интенсивность тепловыделения согласно ранее предложенной математической модели [8], подтвержденной проведенными экспериментальными наблюдениями, может быть представлена в виде:

$$w = C_{O_2, \text{адс}} kq, \quad (8)$$

где k – константа скорости окисления, с⁻¹;

q – теплота реакции окисления, Дж/моль.

Теплота реакции окисления углей изучена в работе [9] и установлена связь с константой скорости окисления, представленная зависимостью

$$q = 6980 k^{0.82}. \quad (9)$$

Для вычисления температуры очага самонагревания угля по формуле (7) размеры скопления угля, определяемые параметрами S и Π , принимаем равными $S = 0,028$ м² и $\Pi = 0,68$ м, полагая сечение угольного скопления равным 0,17 x 0,17 м, как минимальное при котором возможно самовозгорание угля [3].

Коэффициент теплоотдачи α принимаем постоянной величиной, так как считаем, что очаги самонагревания возникают внутри угольного скопления, поэтому изменение теплоотдачи незначительно и обусловлено степенью метаморфизма угля.

Результаты определения температуры угля с различной долей летучих веществ представлены на рисунке 1, где маркерами обозначены экспериментальные значения температуры, а линиями – рассчитанные по формуле (7).

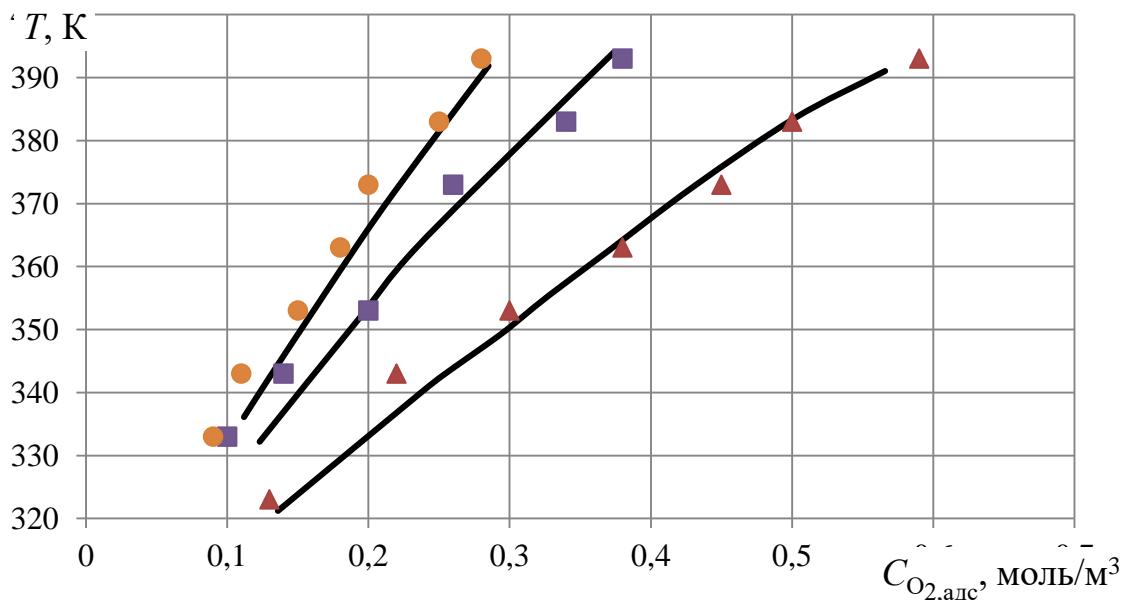


Рисунок 1 – Значения температуры угля в зависимости от концентрации кислорода, адсорбированного углем с различной долей летучих веществ:

▲ – шахта «Александровская», пласт l_1 , $V^{daf} = 9\%$; ■ – шахта им. А.И. Гаевого, пласт l_3 , $V^{daf} = 22\%$; ● – шахта «Комсомолец Донбасса», пласт l_3 , $V^{daf} = 33\%$.

Анализ данных рисунка 1 показывает, что в исследуемом диапазоне температур изменение концентрации адсорбированного кислорода можно описать степенной зависимостью. Однако для использования полученных результатов при определении температуры в шахтных условиях рассмотрим соотношение концентрации оксида углерода, как наиболее опасного вредного вещества, образующегося при окислении угля, к концентрации адсорбированного кислорода.

Данные лабораторных исследований углей с различной долей летучих веществ позволили определить отношения концентраций оксида углерода и адсорбированного кислорода, которые аппроксимированы зависимостями, представленными на рис. 2.

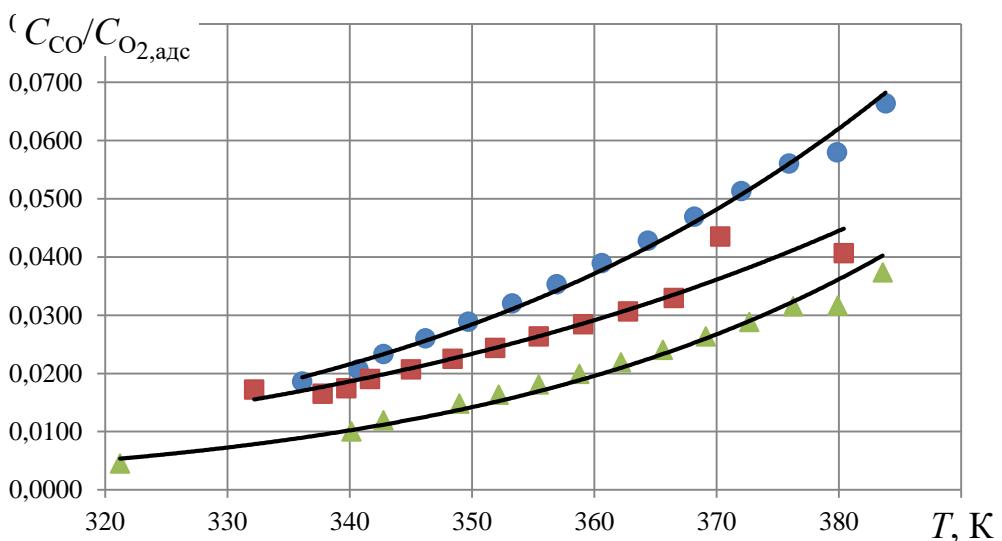


Рисунок 2 – Зависимость отношения концентраций $C_{CO}/C_{O_2,адс}$ от температуры угля с различной долей летучих веществ:

▲ – шахта «Александровская», пласт l_1 , $V^{daf} = 9\%$; ■ – шахта им. А.И. Гаевого, пласт l_3 , $V^{daf} = 22\%$; ● – шахта «Комсомолец Донбасса», пласт l_3 , $V^{daf} = 33\%$.

Аналитические выражения для зависимости $T = f(C_{CO}/C_{O_2,адс})$ имеют вид:

$$\text{шахта «Александровская»} - T = 510,2 \left(\frac{C_{CO}}{C_{O_2,адс}} \right)^{0,088}, r = 0,98;$$

$$\text{шахта им. А.И. Гаевого} - T = 560,8 \left(\frac{C_{CO}}{C_{O_2,адс}} \right)^{0,125}, r = 0,96;$$

$$\text{шахта «Комсомолец Донбасса»} - T = 510,3 \left(\frac{C_{CO}}{C_{O_2,адс}} \right)^{0,105}, r = 0,99.$$

Таким образом, определение концентрации кислорода, адсорбированного углем в процессе низкотемпературного окисления, позволяет использовать соотношение концентраций газов для установления температуры угля и контролировать процесс его самонагревания в различных местах горной выработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пашковский П.С. Проветривание шахт при подземных пожарах / П.С. Пашковский, В.И. Лебедев. – Донецк: ЧП «Арпи», 2012. – 448 с.
2. Портола В.А. Проблемы обнаружения очагов самовозгорания угля в выработанном пространстве шахт / В.А. Портола, С.Н. Лабукин, А. Шеломенцев // Вестник КузГТУ, 2007. – № 2. – С. 58-62.

3. Пашковский П.С. Эндогенные пожары в угольных шахтах / П.С. Пашковский. – Донецк: Ноулидж, 2013. – 791 с.

4. Методика обнаружения и контроля за ходом тушения эндогенных пожаров по пробам воздуха из горных выработок и дегазационных скважин: Утв. Центральным штабом ВГСЧ Донбасса 11.11.92. – Донецк: НИИГД, 1992. – 48 с.

5. Müller R. Bedeutung und Anwendungsprenzen der Brandkennziffer von J.I. Graham. – Glückauf - Forschungshefte, 1972. – 33, № 3. – р. 102-106.

6. Кучер Р.В. Структура ископаемых углей и их способность к окислению / Р.В. Кучер, В.А. Компанец, Л.Ф. Бутузова. – Киев: Наук. думка, 1980. – 168 с.

7. Греков. С.П. Динамика содержания кислорода в межкусковом пространстве скопления отторгнутого от массива угля и опасности его самовозгорания. / С.П. Греков, И.Н. Зинченко, Г.Б. Тында // Скорости и средства безопасных и здоровых условий труда в угольных шахтах // Ст. науч. тр. МакНИИ. – Макеевка: МакНИИ, 2005. – С. 279 – 286.

8. Греков С.П. Определение склонности углей к самовозгоранию / С.П. Греков, В.П. Орликова, А.А. Всякий // Горноспасательное дело: сб. науч. тр. / НИИГД «Респиратор». – Донецк, – 2014. – Вып. 51. – С. 88 – 99.

9. Греков С.П. Тепловой эффект окисления угля и эндогенная пожароопасность / С.П. Греков, П.С. Пашковский, В.П. Орликова // Уголь Украины. – 2014. – № 10. – С. 46 – 50.