

Список литературы

1. Захаров Е.И., Панферова И.В.А., Савинова Л.И. Природа самонагрева углей. Анализ проблемы. Вып. 12: препрант. Ростов на Дону: Изд-во СКНЦВШ, 1994. С. 22.

E.I. Zakharov, A.M. Borschevich

EVALUATING ENDOGENOUS FIRE RISK BY MINING

Approach to evaluating endogenous fire risk by mining at the basis of coal oxidation as totality of parallel and sequentially progressed chemical, electrical-chemical and biochemical reactions was considered. Initiating coal self-heating is induced by chain reactions with singular ramification.

Key words: endogenous fire risk, coal oxidation by air oxygen, forecasting, chain reactions, mathematical models.

Получено 12.11.12

УДК 622.322/.333.02

Е.И. Захаров, д-р техн. наук, проф., (4872) 35-20-41 (Россия, Тула, ТулГУ),

Н.М. Качурин, д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой, (4872) 35-20-41,
ecology@tsu.tula.ru (Россия, Тула, ТулГУ),

И.И. Мохначук, канд. техн. наук, председатель (Россия, Москва, Российский независимый профсоюз работников угольной промышленности)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕЙ И УГОЛЬНЫХ МАССИВОВ

Приведены результаты многолетних исследований физико-химических свойств угля Подмосквовного и Челябинского угольных бассейнов, а именно химической активности, коэффициентов диффузии кислорода в угольные поры, фильтрационные свойства угольных массивов, теплофизических свойств углей в зависимости от внутреннего стресса и внешних факторов.

Ключевые слова: окисление, диффузия, фильтрация, теплоемкость, теплопроводность.

На протяжении нескольких столетий одной из основных причин высокой аварийности при подземной разработке угольных месторождений являлись подземные пожары. Так, анализ аварийности шахт МУП СССР за период 1950-1985 гг. показал, что более 50 % аварий в анализируемый период приходится на долю подземных пожаров. Причем около тысячи подземных пожаров в этот период были отнесены к эндогенным, возникающим вследствие самовозгорания угля.

Низкотемпературное окисление углей представляет собой сложный физико-химический процесс. При окислении углей в шахтах имеет место:

- массоперенос кислорода из горной выработки по трещинам пласта или пустотам межкускового пространства;
- адсорбция кислорода стенками трещин или внешними поверхностями кусков угля в выработанном пространстве;
- диффузия кислорода в мелкие поры к внутренним реагирующим поверхностям угля;
- сорбция кислорода на поверхностях мелких пор;
- химическое взаимодействие сорбированного кислорода с веществом угля;
- десорбция продуктов окисления (CO_2 ; H_2O ; CO) с поверхностей угля;
- диффузия газообразных продуктов окисления в трещины и межкусковое пространство.

Следовательно, основными актами низкотемпературного окисления угля в шахтах можно считать внешний приток кислорода, внутреннюю диффузию, внешнюю и внутреннюю адсорбцию и хемосорбцию кислорода.

Научно обоснованный подход к исследованию сложных процессов физико-химического взаимодействия, сопровождающихся массо- и теплопередачей, разработан в макрокинетике гетерогенных реакций. Макрокинетический метод исследования сложных физико-химических явлений заключается в том, что гетерогенный процесс разделяется на физические и химические составляющие и экспериментально исследуются отдельные стадии, не осложненные влиянием сопутствующее процессов, а затем их взаимное влияние изучается аналитически на основе математического моделирования с использованием экспериментальных данных о параметрах стадий и их закономерностях. Это позволяет, не моделируя в лаборатории всего комплекса условий реального процесса окисления углей, получить достоверные данные об интенсивности самонагрева углей в шахтных условиях и с большой надежностью оценить опасность самовозгорания углей.

С учетом экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что при окислении углей до температур 60...100 °С образуется незначительное количество газообразных продуктов и основная масса сорбированного кислорода необратимо реагирует с угольным веществом, процесс низкотемпературного окисления углей можно представить в виде последовательности следующих макрокинетических стадий: внешний перенос кислорода из выработки к сорбирующим объемам угольного скопления посредством фильтрации или диффузии по трещинам и макропорам; внутридиффузионный перенос кислорода к реагирующим поверхностям угольных пор; физико-химическое взаимодействие кислорода с углем, а

также теплопередача. Обобщенная стадия физико-химического взаимодействия включает совокупность явлений: физическую сорбцию кислорода, диффузию его через оксиуголь, собственно химическое взаимодействие, раздельное изучение которых современными экспериментальными методами затруднительно.

Таким образом, для определения интенсивности низкотемпературного окисления углей как источника их самовозгорания необходимо в соответствии с принятым макрокинетическим подходом экспериментально исследовать кинетику взаимодействия углей с кислородом, не осложненную влиянием диффузионных процессов, и диффузию кислорода в порах углей, не искаженную хемсорбцией и внешним массопереносом. Затем аналитически исследовать влияние внешнего и внутреннего массопереноса на скорость окисления с целью определения интенсивности самонагрева углей в реальных условиях.

В процессе проведения исследований в условиях шахт Подмосквового, Челябинского, Кузнецкого бассейнов были уточнены и получены новые зависимости [1, 2, 3] взаимодействия угля с кислородом воздуха:

1) кинетика низкотемпературного окисления, химическая активность углей, поглощения кислорода частицами угля, влияние внешнего массопереноса на характер низкотемпературного окисления углей в шахтах;

2) диффузионные характеристики углей;

3) структурные характеристики угольного массива;

4) теплофизические свойства углей, в том числе определены коэффициенты теплообмена угольного массива с рудничной атмосферой.

Анализ результатов работ выполненных ранее [1], показал, что известные сорбционные методы не могут быть использованы для исследования взаимодействия углей с кислородом воздуха, не искаженного диффузионными процессами, так как в них не устранено влияние внутреннего и внешнего массопереноса. В условиях таких методов- относительно крупная фракция угля в 1...3 мм, медленная продувка угля или даже полное ее отсутствие, невысокая чувствительность, длительность и трудоемкость – данные о кинетике взаимодействия углей с кислородом являются достаточно условными. С целью повышения достоверности данных о кинетике взаимодействия углей с кислородом был разработан способ исследования низкотемпературного окисления углей [4], отличительной особенностью которого является устранение влияния диффузионных процессов на интенсивность взаимодействия, углей с кислородом, более высокая чувствительность, автоматизация контроля заданных условий расходования и измерения скорости окисления. Разработанный способ предназначен, главным образом, для определения химической активности углей и исследования кинетики взаимодействия углей с кислородом.

Для анализа были взяты 31 проба с девяти шахт Подмосковского бассейна и 21 проба с десяти шахт Челябинского бассейна. Результаты исследований показали, что склонность подмосковных углей к окислению зависит, прежде всего, от их петрографического состава: химическая активность киареновых углей, как правило, выше, чем дюреновых и кеннелей. Отмечено, что степень окисленности углей связана с содержанием в них фенольных и карбоксильных групп. Причем фенольные являются промежуточным, а карбоксильные конечным продуктом. С ростом содержания кислородосодержащих групп химическая активность угля снижается.

Химическая активность подмосковных углей существенно зависит от влажности: угли с влажностью 10...19 % имеют химическую активность в 1,5-3 раза большую, чем угли с влажностью 0...4 %. Установлено, что «критическая» влажность подмосковных углей находится в пределах 7,5...10 % и в среднем равна – 9 %, что соответствует содержанию в угле адсорбированной влаги. Угли Челябинского бассейна имеют химическую активность на порядок ниже подмосковных. «Критическая» влажность для челябинских углей находится в пределах 5...5,5 %. Изменения скорости окисления челябинских углей во времени стабилизируется в течение одного часа, в то время как для подмосковных – около трех часов.

Интенсивность окисления углей в шахтных условиях определяется не только химической активностью угля, но и скоростями внешнего и внутреннего массопереноса. Влияние массопереноса проявляется, прежде всего, в торможении окисления углей вследствие снижения концентрации кислорода в массиве по сравнению с его концентрацией в рудничном воздухе. Результаты изучения показали, что чем больше коэффициент диффузии кислорода в поры угля, тем быстрее устанавливается равновесие между газом и углем и тем больше концентрация кислорода в угольной частице, а следовательно, тем выше скорость поглощения, то есть выше химическая активность угля, что приводит к быстрому установлению равновесия в системе и снижению концентрации кислорода в частице. Установлена зависимость скорости поглощения кислорода углями в шахтах

$$q(t) = C(x_1 y_1 z_1 t) u, \quad (1)$$

где $q(t)$ – удельная скорость поглощения кислорода, $\text{м}^3/\text{м}^3 \text{ с}$; C – концентрация кислорода в угольной частице, $\text{м}^3/\text{м}^3$; x_1, y_1, z_1 – пространственные координаты; u – сорбционная активность угля по отношению к кислороду, $1/\text{с}$.

Из формулы (1) следует, что скорость сорбции кислорода углями в шахтах, следовательно, и скорость генерации тепла при окислении, с одной стороны, зависит от характера протекания процесса фильтрации воздуха или диффузии кислорода по трещинам и макропорам, а с другой – определяется свойствами угля и его состоянием в массиве. Исследование этой проблемы показало, что изменения концентрации кислорода в целике

– процесс массопереноса – становится стационарным спустя от нескольких часов до нескольких месяцев, чем быстрее, тем больше сорбционная активность угля. Глубина зоны окисления при этом колеблется в широких пределах от 0,3 до 44 м в зависимости от сорбционной активности угля и скорости фильтрации.

Внутридиффузионный перенос кислорода в углях характеризуется внутридиффузионным сопротивлением в частицах угля. Однако диффузионные свойства подмосковных углей ранее не исследовались, что объяснялось недостаточной теоретической и особенно практической обоснованностью роли внутреннего массопереноса в низкотемпературном окислении углей. При этом следует отметить, что классические методы определения коэффициента диффузии газов в перистых средах, основанные на законах Фика, весьма сложны, требуют специальной отработки образцов угля. Поэтому за основу были взяты физико-химические методы анализа, в частности, хроматографии [2]. В процессе экспериментального исследования внутридиффузионного переноса кислорода определены коэффициенты диффузии кислорода для 40 подмосковных углей, 16 проб челябинских углей и проанализирована их связь с физико-химическими свойствами угля. По данным исследований, коэффициенты кнудсеновской диффузии кислорода в углях составляют $(0,88...6,56) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ для подмосковных углей и $(0,72...2,11) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ для челябинских углей. Результаты свидетельствуют, что петрографический состав подмосковных углей существенно влияет на их диффузионные характеристики: наибольшее значение коэффициентов диффузии имеют рыхлые и пористые дюреновые угли, наименьшее – более плотные клареновые и особенно кеннели. Установлено влияние микрокомпонентов групп витринита альгинита: чем больше витринита в гумусовых углях и альгинита в сапропелевых, тем меньше коэффициенты диффузии. Получены экспериментальные данные об изменении коэффициента кнудсеновской диффузии кислорода в поры углей от петрографического и технического (в частности, влажности) составов. Так, для условий Подмосковского бассейна коэффициент диффузии кислорода в угольные поры может быть рассчитан по данным петрографического анализа угля и его влажности по зависимости

$$D = 4,35 \cdot 10^{-7} b_D \left[1 - 0,58 \cdot 10^{-3} (W_t^r)^2 \right], \text{ м}^2/\text{с}, \quad (2)$$

где b_D – коэффициент, учитывающий влияние петрографического состава угля на его сопротивление диффузионному переносу и равный: b_D – для клареновых углей 0,63; для дюрено-клареновых 0,65; для кларено-дюреновых 0,73; для дюреновых 1,0; для кеннелей 0,52; W_t^r – рабочая (естественная) влажность, %.

Одним из основных параметров, характеризующих сорбционную активность углей в шахтных условиях, является размер структурных отделимых, определяемый его эндогенной и экзогенной трещиноватостью.

Выполненные ранее исследования [1] показали, что размеры структурных отдельностей угольных пластов в Подмосковном бассейне, ограничение эндогенными трещинами колеблется в пределах 0,02...0,8 м и существенно отличаются у углей разных петрографических типов.

Тарасовым Б.Г. предложена формула для расчета коэффициента проницаемости по структурным параметрам массива [5]:

$$k_n = 0,92 \cdot 10^{-11} p^3 d_3^2, \quad (3)$$

где k_n – коэффициент проницаемости пласта, m^2 ; p – трещиноватость пласта, m^2/m^2 ; d_3 – эффективный диаметр шаровидного блока, м.

Из (3) получено соотношение для определения эффективного радиуса структурных отдельностей массива по результатам исследования его фильтрационных свойств

$$r_3 = 0,5 \sqrt{1,09 \cdot 10^{11} k_n / p^3}, \quad (4)$$

с помощью которого рассчитаны размеры структурных отдельностей.

По результатам исследований фильтрационных свойств угольных пластов, выполненных на основе разработанных в ТулПИ методик, рассчитаны значения коэффициентов проницаемости трещиноватости угольных пачек и бортов горных выработок [1]. Обобщенные результаты расчета приведены в табл. 1.

Таблица 1
Обобщенные результаты значений коэффициентов проницаемости трещиноватости угольных пачек и бортов горных выработок

Объект	Петрографический тип углей	Фильтрационные и структурные параметры					
		$K_n \cdot 10^{12}, m^2$		$P \cdot 10^2, m^2/m^2$		$r_3 \cdot 10^2, m$	
		$W_t^r < 20, \%$	$W_t^r \geq 20, \%$	$W_t^r < 20, \%$	$W_t^r \geq 20, \%$	$W_t^r < 20, \%$	$W_t^r \geq 20, \%$
Массив у борта выработки	Клареновые	1,18	0,66	0,69	0,22	2,1	9,3
	Дюреновые	0,97	0,54	0,23	0,11	10,8	24,4
Угольная пачка в кровле выработки	Клареновые	5,14	3,82	4,09	1,10	0,3	1,9
	Дюреновые	3,13	1,46	0,78	0,42	2,9	5,1

Анализ данных табл. 1 показывает, что трещиноватость и проницаемость угольных пачек в кровле выработок соответственно в 3,4-5,8 раз

и в 2,7-6 раз больше, чем у угольных массивов в бортах выработок. При этом структурные отдельности угольных пачек в 3,7-7 раз меньше.

Проницаемость и трещиноватость клареновых углей соответственно в 1,2-2,6 и в 2,0-5,2 раза больше, а радиусы структурных отдельностей в 2,7-9 раз меньше, чем дюреновых углей.

Проницаемость и трещиноватость углей влажностью менее 20 % составляет соответственно в 1,3-2,2 и 1,8-3,7 раза больше, чем у сильно обводненных углей. При этом структурных отдельностей углей с влажностью более 20 % в 1,3-6,3 раз (в среднем в 3,7 раза) больше, чем углей влажностью менее 20 %.

Для различных бассейнов экспериментально определены значения теплофизических параметров, а также их зависимости от различных физико-химических свойств угля. Однако существенные различия последних, структурные особенности, условия залегания и разработки не позволяют использование данных, полученных для углей одних бассейнов, применительно к другим без дополнительных исследований.

Теплоемкость, коэффициенты тепло- и температуропроводности находятся в сложных зависимостях от состава, структуры и других свойств угля. Поэтому получение достоверных значений указанных параметров во многом определяется особенностью выбора методов исследования. Так, при выборе метода исследования подмосковных углей следует обязательно учитывать их высокую влажность и прочностные свойства, не допускающие механической обработки угольных образцов без нарушения их структуры. Наиболее удачным решением задач исследования теплофизических свойств углей, по мнению авторов, было найдено и детально разработано учеными Института физики Земли АН СССР [6] и использовано для определения теплофизических параметров угля Подмосковского и Челябинского бассейнов. Для исследования теплофизических параметров угля указанных бассейнов были отобраны из подготовительных и очистных забоев 32 образца с 12 шахт Подмосковского бассейна и 21 образец с 10 шахт Челябинского бассейна, охватывающих наиболее крупные месторождения в Подмосковном и все месторождения в Челябинском бассейне.

Исследованные угли Подмосковского бассейна отличаются высокой зольностью - 6,66...48,9 % (в среднем 15...25 %). Содержание серы составляет 0,97...5,96 % (в среднем 1...2,5 %), влажность - 14...34 % (в среднем 20...25 %). Аналогично для Челябинского бассейна: зольность 35,14...47,3 %; сера 0,46...1,5 %; влага 9,7...18,6 %. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Исследованиями установлено, что теплопроводность угольных массивов зависит от направления распространения теплового потока и данные ($\lambda_{||}$ / λ_{\perp}) подтверждают общую закономерность. Однако установить количественные закономерности между $\lambda_{||}$ и λ_{\perp} не представляется возможным. При этом для образцов углей, отобранных с шахт Подмосковского бассей-

на, это явление выражено более резко: отношения $\lambda_{||} / \lambda_{\perp}$ достигают 2,75...2,98, в то время как для челябинских они значительно меньше – не более 1,62.

Таблица 2

Результаты исследований Подмосковного и Челябинского бассейнов

Бассейн, количество проб	Теплофизические свойства углей				
	Коэф. температуропроводности, $a_y \cdot 10^7$, м ² /с	Объемная теплоемкость, $c_y \rho_y \cdot 10^{-6}$, Дж/см ³ ·К	Коэф. теплопроводности λ_y , Дж/м·с·К ⁰		
			Параллельно напластованию $\lambda_{ }$	Перпендикулярно напластованию λ_{\perp}	$\lambda_{ } / \lambda_{\perp}$
Подмосковский, 32 пробы	1,10...3,44	0,78...2,25	0,10...0,58	0,09...0,27	0,9...2,98
Челябинский, 21 проба	1,09...2,08	0,98...2,05	0,16...0,33	0,09...0,31	0,89...1,6

Установлено, что наибольшее влияние на теплофизические параметры угля оказывают его температура и влажность, хотя в интервале 20...60 °С температурная зависимость теплофизических свойств незначительна. Анализ результатов исследований о влиянии петрографических типов угля на их теплофизические свойства не выявил зависимости между указанными параметрами (табл. 3).

Таблица 3

Анализ результатов исследований о влиянии петрографических типов угля на их теплофизические свойства

Петрографический тип угля	Кол-во исследуемых проб	Коэффициент теплопроводности λ_y , Дж/м·с·к			Коэффициент температуропроводности $a_y \cdot 10^7$, м ² /с		
		min	max	средний	min	max	средний
Кларен	10	0,12	0,57	0,22	1,10	2,68	1,78
Дюрено-кларен	5	0,11	0,45	0,26	1,26	2,00	1,61
Кларено-дюрен	5	0,22	0,28	0,24	1,63	2,30	1,98
Дюрен	10	0,10	0,37	0,24	1,27	2,15	1,70
Кеннель	1			0,26			1,80

Исследование подтвердили тот факт, что теплофизические параметры углей Подмосковского бассейна несколько выше, чем у углей Челябинского бассейна.

Исследования теплофизических параметров углей и угольных массивов в целом были бы неполными без исследований процессов переноса тепла и массы в пограничном слое при обтекании поверхностного потоком воздуха. Теплообмен на поверхности влажного капиллярно-пористого тела зависит от теплопередачи в исследуемом материале, которая непосредственно связана с термовлагопроводностью. Последняя складывается из термодиффузии жидкости и пара, капиллярной термовлагопроводности и относительной термодиффузии пара и воздуха. Отсюда следует, что для определения коэффициента теплообмена поверхности угля необходимо комплексное исследование процесса нагреваний угля и взаимодействия поверхности исследуемых образцов с вентиляционной струей.

Такие исследования были проведены авторами [2, 7] позволили установить, что коэффициент теплообмена на поверхности нагретого угля возрастает с увеличением скорости, омывающей вентиляционной струи, и при скоростях свыше 1 м/с превышает $100 \text{ Дж/м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}$; что значения коэффициентов теплопроводности и температуропроводности угля при изменении его влажности с 12 до 30 % возрастают на 30...40 %. Нагревание угля до 370 К не оказывает существенного влияния на его теплофизические характеристики. Обработка результатов показала, что коэффициент теплообмена на поверхности обнажения угольного массива для подмосковных углей может быть определен по эмпирической зависимости

$$\alpha = 4 + (3,25W_t^r + 17,5) V, \quad (5)$$

где W_t^r - влажность (рабочая), %; V – скорость движения воздуха, омывающего поверхность угольного массива, м/с.

Таким образом, в результате проведенных исследований получены следующие результаты.

1. Определена химическая активность углей: для подмосковных она колеблется в пределах $(0,1...1,5) \cdot 10^{-3} \text{ 1/с}$, для челябинских – $(0,1...0,9) \cdot 10^{-4} \text{ 1/с}$. Установлена аналитическая зависимость подмосковных углей от петрографического и технического составов.

2. Показано, что окисление углей в массиве может протекать в любой из макрокинетических областей: внешнедиффузионной, внутридиффузионной, кинетической, переходной.

3. Определены коэффициенты диффузии подмосковных и челябинских углей, которые изменяются в пределах $(0,7...6,6) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$. Установлена аналитическая зависимость коэффициента внутренней диффузии подмосковных углей от петрографического и технического составов.

4. Выделены размеры структурных отдельностей угольных массивов в условиях Подмосковского бассейна, которые для пачек в кровле выработок составляют 0,003 до 0,05 м, для целиков – от 0,02 до 0,25 м.

5. Определены теплофизические свойства углей: коэффициент теплопроводности составляет 0,1...0,6 Дж/(м·с·К), коэффициент температуропроводности $(1,1...3,4) \cdot 10^{-7}$ м²/с.

6. Получены количественные зависимости коэффициента теплообмена массива с омывающим его потоком рудничного воздуха от скорости движения вентиляционной струи и влажности угля.

Список литературы

1. Захаров Е.И. Оценка химической активности углей к самовозгоранию// Безопасность труда в промышленности, 1989. Вып. 7. С. 38-42

2. Физико-химические основы самовозгорания угля и разработка мероприятий для профилактики эндогенных пожаров на действующих и строящихся шахтах комбината «Тулауголь»: отчет о НИР/ТПИ; рук. Е.И. Захаров. 82-151-3. № ГР 78004445. Инв. № 02850028478. Тула, 1982. 148 с.

3. Текущий контроль температурного режима угольных целиков на шахтах ПО «Тулауголь»: отчет о НИР/ТПИ; рук. Е.И. Захаров. 85-342. № ГР 01850047567. Инв. № 02860021614. Тула, 1985. 54 с.

4. А.с. 1060991 СССР, МКИ³ G01 № 33/22. Способ определения окислительной активности углей и устройство для его осуществления / Э.М. Соколов, Е.И., Е.И. Захаров и др. (СССР). № 346 5965/23-26. Заявлено 7.07.82. Опубликовано 15.12.83. Бюл. № 46. 6 с.

5. Тарасов Б.Г. Прогноз газообильности выработок и дегазация шахт. М.: Недра, 1973. 208 с.

6. Методы определения теплопроводности и температуропроводности / под ред. А.В. Лыкова. М.: Энергия, 1973. 336 с.

7. А.с. 1432397 СССР, МКИ⁴ E 21 F 5/00. Способ определения коэффициента теплоотдачи горного массива в выработках. Н.М. Качурин, Н.Д. Левкин, Е.И. Захаров (СССР). № 4131255/22-03. Заявлено 8.10.86. Опубл. 23.10.88. Бюл. № 39. 3 с.

E.I. Zakharov, N.M. Kachurin, I.I. Mohnachuk

PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF COALS AND COAL MASSIFS

Results of several years' standing physical-chemical properties Moscow and Chelyabinsk Coal Basins were considered. These are chemical activity, coefficient of diffusing oxygen into coal pores and filtration properties of coal massifs. There are dependences of thermal-physical properties from internal and external factors at the paper.

Key words: oxidation, diffusion, filtration, heat capacity, thermal conductivity.

Получено 12.11.12