

С.А. КАЛЯКИН (д-р техн. наук, проф.)
 Ю.Ф. Булгаков (д-р техн. наук, проф.)
 Донецкий национальный технический университет

КРИТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ УГЛЯ И ОТЛОЖЕНИЙ УГОЛЬНОЙ ПЫЛИ

В статье приведены критический анализ основных положений пожаровзрывоопасности угля и его пылевидных отложений в выработках и исследования термохимических показателей угольного вещества. Установлено, что угольное вещество является нестабильным соединением, склонным к саморазложению, вследствие отрицательной теплоты образования угольных макромолекул. Образующиеся при разрушении угля наночастицы угольной пыли пирофорны и могут самовозгораться в местах их скопления. В результате уточнен механизм самовозгорания угля и спонтанных взрывов пылегазовой среды в угольных шахтах.

Ключевые слова: уголь, угольная пыль, наночастицы, теплота образования угля, кислородный индекс, метастабильность, самовозгорание, пирофорность, взрыв.

Введение. Уровень производственного травматизма на угольных шахтах Украины в XXI веке по-прежнему остается высоким. По статистическим данным МУП Украины и Государственного комитета по промышленной безопасности, охране труда и горному надзору на угольных шахтах в период с 2000 по 2009 годы произошло 670 аварий [1]. Уровень смертельного травматизма шахтеров на 1 млн. т добычи угля по этим годам составляет 2,0-2,5 чел. Основная часть шахтеров гибнет в шахтах при взрывах газа и угольной пыли (~22%), пожарах (около 3%) и газодинамических явлениях – выбросах угля и газа (около 4%). Общее число аварий, связанных с пожарами, взрывами газа, пыли и внезапными выбросами в угольных шахтах составляет примерно 50% от общего числа всех аварий в шахтах.

Таким образом, решение проблемы предотвращения взрывов и пожаров и обеспечение безопасности труда в угольных шахтах относится к приоритетным по национальным масштабам проблемам.

Анализ последних публикаций показал, что в глубоких угольных шахтах Донбасса, уровень смертельного травматизма устойчиво высокий, несмотря на то, что годовая добыча угля на Украине составляет примерно 80 млн. т. Долгое время мировым лидером по уровню смертельного травматизма в угольной промышленности был Китай. Однако Китай фантастическими темпами наращивал добычу угля, доводя ее в 2010 году до 3,53 млрд. тонн в год. Поэтому весьма интересно проанализировать изменение уровней смертельного травматизма в Китае и Украине в XXI веке по прошедшим годам. Такое сравнение дано в табл. 1.

Таблица 1 – Уровень смертельного травматизма в угольных шахтах
 Украины и Китая

№№ п/п	Годы	Уровень смертельного травматизма, чел./млн. т	
		Украина	Китай
1	2002	2,693	5,86
2	2004	2,484	2,87
3	2007	3,44	1,53
4	2009	2,08	0,86
5	2010	2,05	0,53

Приведенные данные показывают, что Китай за последние 10 лет снизил уровень смертельного травматизма на шахтах в более, чем в 10 раз, тогда как на Украине травматизм в эти годы остается практически на одном уровне. Возникает вопрос, с чем это связано?

В 2006 году правительством Китая, в связи со сложившейся критической ситуацией в горной отрасли, ежегодно на шахтах погибало от 5000 до 7000 шахтеров, одобрило подготовленную консультантами Asian Development Bank программу исследования и план разработки стратегии обеспечения безопасности в угольных шахтах.

Для реализации программы по исследованиям и подготовки специалистов для угольных шахт было выделено 600 млн. долл. США. В целом разработка плана включала три этапа действий по обеспечению безопасности работ в угольных шахтах:

- предварительный анализ и оценка текущей ситуации;
- обзор и анализ международного опыта;
- разработка стратегии и оценка факторов, действующих на безопасность угольных шахт.

В основе проведенных в Китае исследований лежат разработка и внедрение способов борьбы с пожарами и взрывами газа и пыли в шахтах. За последние годы число взрывов на угольных шахтах резко снизилось за счет внедрения передовых способов борьбы со взрывами газа, пыли и пожарами.

Поэтому можно считать, что только решение проблемы борьбы со взрывами и пожарами на угольных шахтах Украины позволит сделать качественный скачок в обеспечении безопасности работ в шахтах.

Целью работы является исследование, критический анализ пожаро-взрывоопасности угля, пылевоздушных смесей и отложений угольной пыли в выработанном пространстве шахт и оценка опасности наночастиц угля.

Материалы исследований. Запыленность воздуха в угольных шахтах определяется технологическими факторами: механизация и интенсивность проведения горных работ, способами и системой разработки угольного пласта, а также природными свойствами угля – выбросоопасность, газоносность, влажность, которые формируют его пылеобразующую способность.

Особую роль запыленность воздуха в шахте играет в вопросе промышленной безопасности как во влиянии на профессиональные вредности здоровья шахтеров, так и на взрывоопасность среды в горных выработках.

Взрывоопасность запыленного воздуха в шахте определяется концентрацией угольной пыли и мощностью источника воспламенения, действующего на образовавшуюся пылевоздушную смесь (ПВС).

Фактическая запыленность воздуха в очистном забое при интенсивной добыче угля достигает значений концентрации витания пыли в воздухе – $C_{в.п.} = 5 \text{ г/м}^3$ [2]. При работе на комбайнах средств пылеподавления это значение концентрации уменьшается примерно в 10 раз. Тем не менее, при работе угольных и проходческих комбайнов установлено, что в воздух поступает от 5 до 10% частиц пыли из общего количества разрушаемого угля [3]. При интенсивности отбойки угля очистным комбайном равной 2,5 т/мин. получается, что удельное пылевыведение (C_y) в зоне рабочего органа может составлять от 125 кг/т.мин. до 250 кг/т.мин. На выбросоопасных пластах, склонных к выбросам угля и газа, запыленность воздуха в лавах и подготовительных выработках может быть еще более высокой и составлять до 1000 кг/т.мин.

Эти значения пылевыведения при работе комбайна в очистном забое можно перевести в концентрацию пыли, образующуюся в зоне работы комбайна. Предположим для угольного пласта мощностью 1.5 м, сечение лавы около 4 м², а скорость воздуха, обтекающего комбайн около 4 м/с. Тогда в зоне работы комбайна ежесекундно образуется концентрация угольной пыли равная $C_{п} = 87...174 \text{ г/м}^3$, а на выбороопасных пластах до 700 г/м³:

$$C_n = \frac{C_o}{60 \cdot 1,5 \cdot 4 \cdot 4} = \frac{C_o}{1440}, \text{ г/м}^3.$$

Полученные концентрации угольной пыли в зоне работы комбайна являются взрывоопасными, так как они превышают нижний концентрационный предел взрываемости угольной пыли в воздухе ($C_{н.к.п.}$). В связи с этим степень опасности горных выработок по взрывам пыли и газа должна определяться с учетом общей концентрацией угольной пыли, образованной при работе комбайна, а не по величине пылеотложения на стенках подготовительных выработок. Кроме того отложения пыли в выработках и выработанном пространстве подготовительных участков и лав представляет еще дополнительную опасность, в связи с возможностью возникновением подземных пожаров от самовозгорания угольной пыли. При высокопроизводительной технологии выемки угольного пласта наблюдаются значительные пылеотложения, как в самой очистной выработке, так и в выработанном пространстве и вентиляционном штреке. Кроме того с глубиной разработки и повышением напряженного состояния горного массива существенно возрастает доля наночастиц в угольной пыли, которые обладает высокой поверхностной энергией, пирофорностью и легко разносится воздухом по выработкам. Все эти факторы требуют достоверной оценки пожаровзрывоопасности угольной пыли в горных выработках шахт.

Взрывоопасной угольной пылью является пыль с содержанием летучих веществ более 10%. Границы взрываемости угольной пыли достаточно широкие и включают интервал концентраций пыли в воздухе от 15 г/м³ до 3000 г/м³. При реализации механизма взрыва угольной пыли различают три фазы взрыва:

- воздействие воздушной ударной волны, которое вызывает турбулентную неравномерность концентрации пыли, и взвешивание отложений пыли в выработке, что определяет размеры пылевого облака;

- воздействие нагретого ударной волной воздуха и пламени на угольную пыль приводит к тому, что угольное облако воспламеняется; воспламенению предшествует пиролиз и дегазация угольных частиц, выделяющих горючие газы, образующих с воздухом взрывчатую смесь, воспламеняющуюся при высокой температуре;

- догорание частиц угольной пыли после взрыва газа с образованием продуктов неполного сгорания в виде оксида углерода, который способен воспламениться при поступлении в выработку свежего воздуха.

При таком механизме взрыва угольной пыли предполагается, что в качестве инициатора взрыва выступает некоторый объем сгорающей метановоздушной смеси (МВС). При переходе горения МВС во взрыв, образуется ударная волна, которая взвешивает пыль и образует поток высокотемпературных продуктов взрыва, принимающих участие в пиролизе и воспламенении горючих газов, выделяющихся из пыли.

Вместе с тем согласно [4], общепризнанный механизм взрыва угольной пыли имеет ряд противоречий, которые подтверждены экспериментально.

Первое заключается в роли ударной волны, которую она играет при воспламенении ПВС. В опытном штреке МакНИИ были проведены опыты по изуче-

нию воспламенения МВС (концентрация CH_4 от 8 до 10%) и ПВС (концентрация угольной пыли 300 г/м^3 , уголь пласта m_3 , выход летучих не менее 33%), детонирующими зарядами ВВ. Использовали ПВВ IV класса аммонит Т-19. В результате исследований было установлено, что аммонит Т-19 воспламеняет ПВС зарядом 493 г и не воспламеняет зарядом 406 г. МВС аммонит Т-19 воспламеняет зарядом 25 г и не воспламеняет зарядом 15 г. Вместе с тем при взрыве МВС объемом $0,1 \dots 0,25 \text{ м}^3$ происходит воспламенение ПВС. При этом начальное давление во фронте ударной волны, образованной детонирующей МВС составляет около $1,2 \cdot 10^6 \text{ Па}$, а начальное давление во фронте ударной волны, образованной детонирующим зарядом аммонита составляет $4,6 \cdot 10^7 \text{ Па}$, то есть почти в 40 раз больше, чем у МВС. Таким образом, можно сделать вывод, что ПВС гораздо менее чувствительная к действию ударной волны, чем МВС. Вместе с тем, взрыв определенного объема МВС легче вызывает взрыв ПВС, чем равноценный ему по энергии взрыва заряд аммонита. Так, если принять в качестве граничного заряда, заряд аммонита Т-19 равный 450 г, то окажется, что этому заряду ВВ соответствует по энергии взрыва объем МВС, равный $0,487 \text{ м}^3$, то есть в 2.9 раза больший, чем критический объем МВС, вызывающий взрыв ПВС в эксперименте. Это указывает на то, что ударную волну во взрывоопасной ПВС нельзя рассматривать как основной фактор, вызывающий взрыв пыли. Далее остановимся на действии продуктов взрыва ВВ и МВС на взрывчатую ПВС. Агрессивность действия продуктов взрыва источника воспламенения ПВС будем характеризовать энтальпией (содержанием энергии на 1 моль газа) газообразных продуктов взрыва аммонита Т-19 и равноценного объема МВС.

Расчет показывает, что энтальпия продуктов взрыва аммонита равна $H_A = 107,5 \text{ кДж/моль}$, а МВС (9,5% CH_4) только $73,05 \text{ кДж/моль}$, то есть значительно меньше, чем у аммонита. Тем не менее, продукты горения и взрыва МВС гораздо более агрессивные по отношению к ПВС при воспламенении пыли, чем продукты взрыва аммонита. Однако при горении заряда аммонита Т-19 в угольной оболочке в опытном штреке со взрывчатой ПВС, осуществленного по специальной методике, разработанной В.И. Зениным и Ю.В. Манжосом, было вызвано воспламенение ПВС. Оказалось, что выгорание заряда аммонита Т-19 массой всего 100 г вызывает воспламенение ПВС. Таким образом, в случае горения ВВ наблюдается резкое снижение заряда необходимого для воспламенения ПВС. Так, детонирующий заряд аммонита Т-19 вызывает воспламенение ПВС зарядом 493 г, а выгорающий заряд массой менее 100 г. Следовательно, определяющую роль в воспламенении ПВС должен играть состав газообразных продуктов взрыва источника, ответственного за воспламенение пыли. Поэтому дальнейшие исследования в опытном штреке были проведены с целью изучения влияния состава продуктов взрыва различных ВВ, заряды которых вызывали воспламенение ПВС. Исследовали воспламеняющую способность ПВВ – аммонита ПЖВ-20, который имеет нулевой кислородный баланс и поэтому его газообразные продукты взрыва содержат практически только диоксид углерода, азот и пары воды. Параллельно с этим ВВ испытывали ВВ подобного компонентного состава, но за счет изменения соотношения в их составе содержания нитрата аммония и тротила одно ВВ имело отрицательный кислородный баланс ($K_{61} = -3,74\%$), а другое ВВ имело положительный кислородный баланс ($K_{62} = +1,84\%$). Известно, что у ВВ с отрицательным кислородным балансом в продуктах взрыва наряду с продуктами полного окисления содержатся дополнительно оксид углерода и водород, а у ВВ с положительным кислородным балансом оксиды азота и кислород. Заряд ПЖВ-20, который не воспламенил ПВС равнялся 493 г, а у ВВ с положительным и отрица-

тельным кислородным балансом предельный заряд был существенно меньше 224 г, то есть ниже более, чем в два раза. Это указывает на то, что состав газообразных продуктов взрыва источника воспламеняющего ПВС может существенно влиять на ее механизм воспламенения, например, гораздо больше, чем изменение энтальпии и температуры продуктов взрыва.

Второе несоответствие теории и эксперимента по воспламенению пыли заключается в действии солей-ингибиторов на газообразные продукты пиролиза и дегазации угольной пыли при их воспламенении в воздухе. Известно, что хлориды металлов хорошо ингибируют реакции окисления при воспламенении МВС и водорода в его смесях с воздухом. Однако, в работе [5] экспериментально показано, что хлорид натрия при воспламенении ПВС ее не ингибирует. Более того, до настоящего времени неизвестно эффективных ингибиторов горения и взрыва ПВС, кроме распыленной воды. Попытки ингибировать ПВС порошками известных солей-ингибиторов метана и других углеводородов не дали положительного результата. Для прекращения горения пыли нужно вводить в ПВС столько солей-ингибиторов, как и при осланцевании угольной пыли, инертной сланцевой пылью. Это указывает на то, что при горении пыли, или не происходит пиролиза угля с выделением известных углеводородов, или на этой стадии процесса выделяются из угля промежуточные продукты с ненасыщенными валентными связями, то есть радикалы, которые удерживаются активной поверхностью частицы пыли сильнее, чем их может адсорбировать кристалл соли-ингибитора. Поэтому рассмотренные два недостатка предложенного механизма горения и взрыва ПВС позволяют выдвинуть предположение, что при горении и взрыве угольной пыли необходимо учитывать химизм процесса взаимодействия частиц угля и кислорода, а также роль процессов, происходящих на поверхности частицы и химическую активность макромолекул угля при их взаимодействии с окружающей средой.

В пользу этого предположения можно привести третий факт несоответствия принятой теории горения пыли и эксперимента. Он заключается в том, что интервал концентраций взрываемости пыли в воздухе равен от 15 г/м^3 до 3000 г/м^3 , и его размеры нельзя объяснить ранее рассмотренным механизмом воспламенения ПВС. Действительно, для мелкодисперсной пыли с выходом летучих веществ около 40% имеем нижний концентрационный предел взрываемости пыли равный примерно 15 г/м^3 . Однако, если посчитать для этого количества угля максимальный объем газов летучих веществ, образующихся при его дегазации, то получится, что он равен всего 6 л или 0,6%, на 1 м^3 воздуха. При такой концентрации не один из известных горючих газов не взрывается. Аналогичная картина несоответствия наблюдается при разложении пыли с концентрацией в воздухе, соответствующей верхнему пределу ее взрываемости. В этом случае выделяется столько горючих газов, что в смеси с воздухом не хватает кислорода (менее 9,5% O_2) для поддержания их горения и взрыва. Таким образом, становится очевидным то, что необходим новый подход в объяснении процессов, происходящих при возникновении горения и взрыва угольной пыли в смеси с воздухом.

Известно, что показателем химической активности угля является константа скорости сорбции кислорода [6, 7]. При этом окисление углей представляет собой сложный процесс, состоящий из совокупности большого числа макроскопических стадий. В результате опытов было установлено следующее.

1. Все угли при комнатной температуре поглощают кислород из воздуха. Этот процесс необратим – поглощенный кислород не может быть извлечен из угля путем откачки в вакууме. Из этого следует, что поглощенный углем кислород связывается химически с углем.

2. Скорость поглощения углем кислорода пропорциональна концентрации кислорода в газовой среде.

3. Увеличение скорости поглощения кислорода углем с повышением температуры характеризуется экспоненциальной зависимостью. После охлаждения угля его активность становится больше, чем при окислении без нагревания.

4. Хемосорбция кислорода углем приводит к образованию поверхностных оксидных комплексов, которые представляют собой целую гамму поверхностных химических соединений. Эти комплексы могут распадаться при повышенных температурах с образованием активных центров на поверхности частиц угольного вещества.

5. Аналитические исследования углей показали наличие перекисных групп на поверхности частиц угольного вещества, что свидетельствует о протекании процессов хемосорбции при первом контакте угля с кислородом воздуха.

На основании вышеизложенных фактов предложена следующая схема многостадийного окисления углей кислородом воздуха, протекающая в три этапа:

- первая стадия (низкотемпературная) до 100°C , при которой на поверхности частиц углей образуются перекисные комплексы, возможно гидроперекисные -О-О-Н, связанные с боковой цепью углеводородных атомов;

- вторая стадия (среднетемпературная) до 150°C , характеризуется распадом перекисных и гидроперекисных групп с образованием свободных радикалов, которые вызывают радикально-цепной процесс окисления углей, и в случае экзотермического теплового эффекта реакции происходит самовозгорание угля;

- третья стадия (высокотемпературная) выше 150°C , характеризуется образованием соединений типа оксиугля, которые распадаются с выделением газообразных продуктов, среди которых в основном диоксид углерода и выделяется большого количества тепла, что приводит к устойчивому горению угля.

На основании вышеизложенного в последнее время наибольшее число сторонников находит предложенная перекисная гипотеза самовозгорания частиц угля. По этой гипотезе самовозгорание угля объясняется иницирующим действием продуктов распада перекисных групп. Вместе с тем, образование соединений перекисного характера свойственно всем углям, в то время как самовозгорание углей происходит только в отдельных случаях при особых условиях. Поэтому попытаемся дать уточненную схему механизма процесса воспламенения угля и взрыва пылевоздушной смеси.

Для этого будем акцентировать внимание на следующих вопросах, которые по нашему мнению могут дать более обстоятельное объяснение механизму воспламенения, горения угля и взрывам угольной пыли.

Первый основан на достоверных фактах поглощения углем кислорода и образованием на его поверхности активных кислородосодержащих комплексов, которые могут распадаться и иницировать самовозгорание угля. Однако до сих пор не дано, какое при этом необходимо весовое или процентное соотношение угля и кислорода воздуха, при котором процесс самовозгорания становится самоподдерживающимся и переходит в устойчивое горение. Вполне очевидно, что, если кислорода не хватает для окисления угля, то его стационарное горение становится невозможным и процесс самовоспламенения затухает.

Второй связан с уточнением радикально-цепного процесса окисления, возникающего при распаде перекисных групп на поверхности частиц угля, иницирующих его самовоспламенение. В этом случае воспламенение частиц угля должно быть вызвано не их саморазогревом, а лавинным размножением радикалов на поверхности и их быстрыми реакциями с углеводородами в боковой цепи органи-

ческой молекулы угольного вещества. Скорость разветвленного цепного процесса определяется скоростью изменения числа активных центров, являющихся носителями цепей промежуточных реакций при окислении. При этом скорость разветвления цепей должна быть больше скорости обрыва цепей на поверхности частицы угля. В этом случае концентрация активных центров и скорость их размножения с повышением температуры резко возрастают, а на поверхности стенки частицы активные центры в результате гетерогенного взаимодействия гибнут. Поэтому зависимость скорости цепного воспламенения частицы угля зависит как от температуры реакции, так и от площади поверхности частицы.

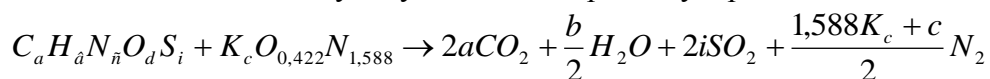
Температура растет с величиной экзотермической реакции окисления, а следовательно, определяется термохимией процесса окисления угля, который до настоящего времени подробно не исследован в части определения теплоты образования угольных макромолекул, участвующих в процессах окисления на поверхности частиц угля.

Третий вопрос, как бы вытекает и является следствием второго. Способность и величину тепловыделения на поверхности частиц угля определяет не только его параметры реакции горения, но и пирофорность частиц угля в потоке воздуха или при его проникновении в угольные отложения в выработанном пространстве. При реализации механизма совместного цепного и теплового воспламенения частиц угля становится очевидным то, что самовоспламенение и взрыв пылевоздушных смесей может быть спонтанным, обусловленным только размерами частиц и активностью органических макромолекул угля. Особенно актуальным этот вопрос становится для наночастиц угля, образование которых при разрушении угольных пластов доказано экспериментально.

Рассмотрим в предложенном порядке эти три вопроса.

Уголь, как и любой горючий материал, характеризуется критической концентрацией кислорода, ниже которой невозможно его горение. Критическая концентрация кислорода, ниже которой отсутствует горение твердого горючего, называют кислородным индексом – КИ. Этот показатель позволяет охарактеризовать как взрывоопасность взвешенной в воздухе угольной пыли, так и ее пожароопасность в виде пылевых отложений в выработках и выработанном пространстве шахт.

В общем виде для углей с брутто-формулой $C_aH_bN_cO_dS_i$ при их горении и взрыве можно составить следующую стехиометрическую реакцию окисления:



Для этой стехиометрической реакции окисления коэффициент K_c определяется по формуле:

$$K_c = \frac{(2a + 2i + \frac{b}{2}) - d}{0,422}, \quad (1)$$

где a, b, c, d, i – число атомов углерода, водорода, азота, кислорода и кислорода в макромолекуле 1 кг угля;

0,422 и 1,588 – содержание атомов кислорода и азота в воздухе.

Согласно работы [8], если известен стехиометрический коэффициент реакции окисления угля воздухом K_c и его нижний концентрационный предел взрываемости пыли $C_{н.к.п.}$, то можно определить кислородный индекс угля по формуле:

$$КИ = 12,94 - 8,78 \exp[-0,00011(C_{н.к.п.} \cdot K_c)^{2,4803}], \% \quad (2)$$

Зависимость нижнего концентрационного предела взрывчатости угольной пыли от состава угля получена в МакНИИ на основании многочисленных экспериментальных взрывов ПВС в опытном штреке:

$$C_{н.к.п.} = 53,3 \exp(-0,045V_a) + 1,4 \exp(-0,032V_a) \cdot C_{з_0}, \text{ г/м}^3, \quad (3)$$

где V_a – выход летучих продуктов из угля, %;
 $з_0$ – зольность угля, %.

По уравнениям (1), (2), (3) сделан расчет $C_{н.к.п.}$, КИ и K_c для углей средней степени химической зрелости угольного вещества по данным анализа угля в угольных пластах шахт Донбасса, заимствованного из работы [9]. Результаты расчета приведены в табл. 2.

Расчеты показывают, что КИ углей различной степени метаморфизма практически не изменяется, а нижний концентрационный предел взрываемости угольной пыли этих углей изменяется в пределах от 10 до 30 г/м³. Это позволяет сделать вывод, что активность угольного вещества определяется кроме $C_{н.к.п.}$ еще и содержанием кислорода в его макромолекулах. Так для углей средней степени зрелости угольного вещества, содержание кислорода в макромолекулах меняется от 11,4% до 3,6%. Для этих углей известен верхний концентрационный предел взрывчатости ПВС, который находится в пределах от 1,5 кг/м³ до 3,0 кг/м³, то есть в среднем около 2,0 кг/м³. Тогда можно сравнительно легко определить роль кислорода, находящегося в макромолекулах угольного вещества на степень окисления угля при взрыве пыли в воздухе. В этом случае должен выполняться баланс по кислороду между кислородом, участвующем в реакции окисления и КИ. Согласно данным табл. 2 среднее содержание кислорода в углях средней степени зрелости составляет около 7,5%. Для пылевоздушной смеси, имеющей $C_{в.к.п.} = 2,0$ кг/м³ имеем в смеси содержание воздуха 38,3%, а угольной пыли 61,7%. Баланс по кислороду для этой взрывчатой смеси равен: $0,21 \cdot 38,3 + 0,075 \cdot 61,7 = 12,7\%$, то есть практически равен КИ (12,94%) для углей. Это указывает на то, что активность углей при взрыве возрастает с увеличением содержанием кислорода в их макромолекулах. В этом случае необходимо также учитывать влияние поглощенного кислорода углем, особенно его пылью, имеющей весьма большую поверхность контакта угля с воздухом на процессы, происходящие при воспламенении и взрыве ПВС. Попытаемся показать это влияние на примере. Пусть макромолекула угля представляет собой полициклический ароматический углеводород, на концах которого имеются эфирные, фенольные, пиридиновые (аминовые) и сероуглеродные группы молекул. На рис. 1 показано превращение данной макромолекулы угля в активный уголь в результате присоединения атомов кислорода к концевым группам молекул с образованием перекисных и эфирных групп. По уравнениям (1), (2), (3) сделаем расчет для углей со структурной формулой, показанной на рис. 1, вышеприведенных показателей, характеризующих горение и взрыв угольного вещества.

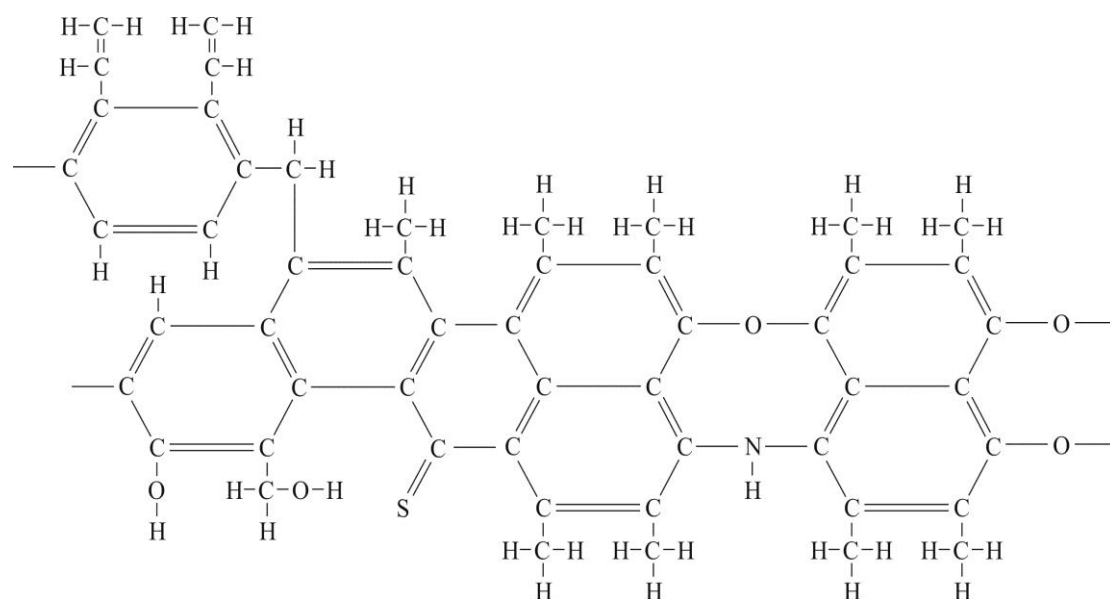
Результаты расчета для этих углей представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Результаты расчета $C_{н.к.п.}$, КИ для углей с поглощением кислорода из воздуха

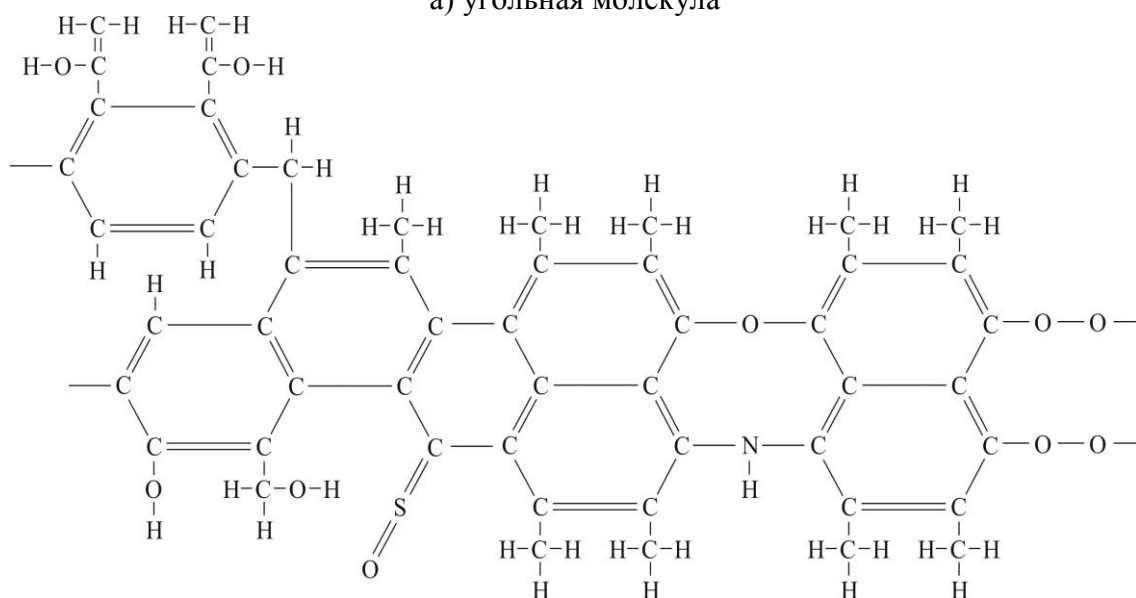
№№ п/п	Химическая формула угля	Характеристика угля	K_c	$C_{н.к.п.}$, %	КИ, %	Стойкость угля
1	$C_{65,6}H_{54,2}N_{1,26}S_{1,26}O_{6,3}$	исходный	366,2	1,37	12,94	устойчивый
2	$C_{59,5}H_{49,2}N_{1,145}S_{1,145}O_{11,45}$	уголь с поглощением кислорода	318,6	1,18	12,94	метастабильный, саморазлагающийся

Таблица 2 – Результаты расчетов $C_{н.к.п.}$, КИ, K_c для разных углей

КИ, %	$C_{н.к.п.}$, г/м ³	Марка угля, шахта, пласт	Технический анализ, %				Элементный анализ, %			Брутто-формула, атом на 1 кг макромолекулы угля					K_c
			W_a	A_d	S_{dt}	V_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	C	H	O	N	S	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
-	-	Б, ш. Новомиргородская	42,0	11,9	2,9	63,2	65,4	6,1	24	54,45	60,51	15,0	1,142	0,91	-
12,94	11,4	Д. ш. Кураховская, ℓ_4	1,9	8,6	5,6	43,0	79,0	5,2	11,4	65,77	51,59	7,125	1,142	1,175	361,5
12,94	10,5	Г. ш. Лидиевка, ℓ_3	1,6	0,4	2,3	38,0	82,2	5,4	9,4	68,44	53,57	5,875	1,071	0,719	377,3
12,94	15,8	Ж. ш. Засядько, ℓ_1	-	7,2	1,1	32,7	86,1	5,4	6,0	71,68	53,57	3,75	1,0	0,344	395,9
12,94	23,6	К. ш. Батова, k_8	-	6,0	3,0	22,4	88,6	4,8	2,4	73,77	47,62	1,5	0,857	0,94	406,9
12,94	27,2	ОС. ш. Ясиновская- Глубокая, ℓ_6	-	9,0	1,7	21,0	88,9	4,5	3,6	74,023	44,64	2,25	0,857	0,531	400,9
-	-	А. ш. Прогресс, h_8	-	7,3	1,5	4,2	93,7	1,9	2,1	78,02	18,85	1,31	0,571	0,469	-



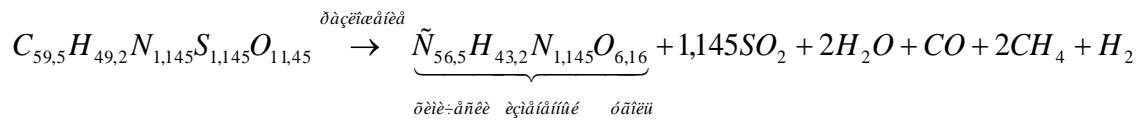
а) угольная молекула



б) уголь активный

Рис. 1 Преобразование угля в активную форму

После поглощения кислорода из воздуха сравнительно устойчивая макромолекула угольного вещества, превращается в метастабильную форму, способную самопроизвольно разлагаться. Метастабильность активной формы угольного вещества обусловлена повышенным содержанием в нем кислорода, который может превышать КИ угля, а также наличием нестойких перекисных и сероуглеродных связей, легко разлагающихся с образованием активных радикалов. Во влажной атмосфере с повышенной температурой активный уголь начинает самопроизвольно разлагаться. Саморазложение угля инициируется распадом перекисных групп и образованием продуктов окисления угля CO , H_2O и сернистого газа SO_2 . Температура при этом повышается, угольное вещество начинает прогреваться и происходит его термодеструкция и частичный пиролиз с образованием в основном метана и водорода. Это можно представить так:



Важным следствием подобного разложения угля является образование горючих газов CO, H₂, CH₄ и химически измененных в результате термодеструкции угля макромолекул угольного вещества. Образующиеся макромолекулы начинают взаимодействовать между собой, образуя наночастицы угля. Поэтому макромолекулы угля в наночастицах могут при определенных условиях самовоспламеняться и поджигать горючие газы, находящиеся в контакте с ними. Дальнейший ход процесса воспламенения определен изменением внутренней энергии в системе «горючий газ – наночастицы угля». Пусть температура в данной системе в начальный момент времени равна T₀. Скорость тепловыделения в системе равна

$$q^+ = Q \cdot W, \quad (4)$$

скорость теплоотдачи в данной системе определяется зависимостью:

$$q^- = \alpha \cdot \frac{S}{V} \cdot (T - T_0), \quad (5)$$

где α – коэффициент теплоотдачи;
S и V – площадь и объем системы.

Кинетика процесса в системе подчиняется уравнению:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho \cdot C_v} \cdot (q^+ - q^-), \quad (6)$$

где ρ , C_v – плотность и теплоемкость вещества в системе.

Согласно Н.Н. Семенову на пределе теплового воспламенения при q⁺(T) = q⁻(T) можно установить критическую температуру самовоспламенения [10]:

$$T_{\text{ед}} = \frac{E}{2R} \cdot \left[1 - \sqrt{1 - 4 \cdot \frac{RT_0}{E}} \right], \quad (7)$$

где R – газовая постоянная;
E – энергия активации.

Тогда получается, что если содержание кислорода в системе «воздух-уголь-горючие газы» больше или равно КИ горючих веществ, а теплота экзотермической реакции Q ≥ E больше энергии активации реакции окисления угля, то в данной системе произойдет самовозгорание и взрыв. Условия взрыва в системе также определяются верхним и нижним концентрационными пределами взрываемости горючих веществ.

Становится очевидным следующий факт, что скорость выделения тепла в рассматриваемой системе зависит от химических факторов: скорости реакции разложения и окисления угольного вещества и энергии – Q, выделяющийся в результате реакции, а теплоотдача только от физических параметров: теплоемкости, плотности и размеров системы, в которой идет реакция. Определение физических параметров затруднений не вызывает, а вот определение химических параметров и в частности энергии, которая выделяется при разложении угольного вещества встречает трудности. Эти трудности обусловлены тем, что до настоящего времени нет четких данных о теплоте образования молекул угольного вещества в процессе катагенеза угля и его преобразования в толще Земли. Без знаний достоверной величины теплоты образования молекул угольного вещества невозможно установить теплоту реакции разложения угля и его пыли, а следовательно оценить пожаро- и взрывоопасность ПВС.

Непосредственно в угольных пластах на больших глубинах невозможно определить продукты реакции деструкции и перестройки угольного вещества, а также тепловой эффект реакции Q при перестройке угля. Тем не менее реакцию разложения угля можно искусственно осуществить, например, в калориметрической бомбе, сжигая уголь в чистом кислороде, для получения теплового эффекта сгорания $Q_{сг}$, так, чтобы при сгорании образовались исключительно высшие оксиды углерода, водорода и серы: CO_2 , H_2O , SO_2 . В этом случае теплоту образования макромолекул угля можно легко определить как разность между тепловым эффектом сгорания $Q_{сг}$, и суммарной теплотой образования продуктов горения угля - CO_2 , H_2O , SO_2 - q_i :

$$Q_{i\dot{a}\dot{o}} = Q_{\dot{n}\dot{a}} - \sum n_i \cdot q_i, \quad (8)$$

где n_i – количество молей i -го продукта реакции.

Однако и такой подход при решении проблемы определения истинной теплоты образования молекул угольного вещества в каменном угле встречает определенные трудности. Они заключаются в том, что не выделено из каменного угля чистое угольное вещество (без минеральной фазы), образующие его.

Поэтому гипотетически представим себе макромолекулу угольного вещества как набор элементарных углеводородных соединений типа C_aH_b , $C_aH_bN_c$, $C_aH_bO_d$, $C_aH_bS_i$. Даже, если для набора элементарных органических соединений подобного типа, отражающих особенности строения и состава угольного вещества определить теплоту сгорания в калориметрической бомбе, то можно предположить, что и при определенном их наборе и соотношении в угле теплота сгорания угля будет адекватна содержанию C, H, N, O, S в веществе. Подобный подход предложен в работе [11] для определения энтальпии образования угля. Можно еще более конкретизировать задачу определения теплоты сгорания углеводородов сложного строения, введя понятие кислородного коэффициента – K_o .

Кислородный коэффициент вещества определяет какое количество кислорода не хватает для сгорания единицы массы углеводорода состава $C_aH_bN_cO_dS_i$.

Тогда его можно определить по формуле:

$$K_o = \frac{16}{M_b} ([d] - 2[a] - 2[i] - \frac{[b]}{2}), \quad (9)$$

где M_b – молекулярный вес углеводорода.

В теории ВВ известно, что их энергетические характеристики зависят от кислородного коэффициента ВВ [12]. Поэтому попытаемся доказать, что и для всех углеводородов состава C_aH_b , $C_aH_bN_c$, $C_aH_bO_d$, $C_aH_bS_i$, $C_aH_bN_cO_d$, теплота их сгорания в калориметрической бомбе коррелирует со значением кислородного коэффициента углеводорода. Для этого по данным опытных определений калориметрической теплоты сгорания углеводорода, выполненных в работе [13] сделан корреляционный анализ парной зависимости теплоты сгорания $Q_{сг}$ от K_o . Всего проанализировано 107 соединений по термохимическим данным таблиц JANAF. Установлено, что калориметрическая теплота сгорания углеводорода достаточно хорошо коррелирует с кислородным коэффициентом углеводорода. Получена эмпирическая зависимость теплоты сгорания углеводорода от его кислородного коэффициента при воде парообразной, график показан на рис. 2:

$$Q_{сг} = 1636,11 - 10527,75 K_o + 2115,283 K_o^2 + 445,158 \cdot K_o^3, \text{ кДж/кг} \quad (10)$$

коэффициент корреляции $r = 0,977$.

Точность расчета теплоты сгорания углеводорода по уравнению (10) составляет примерно 2% по сравнению с экспериментальным значением в калориметрической бомбе.

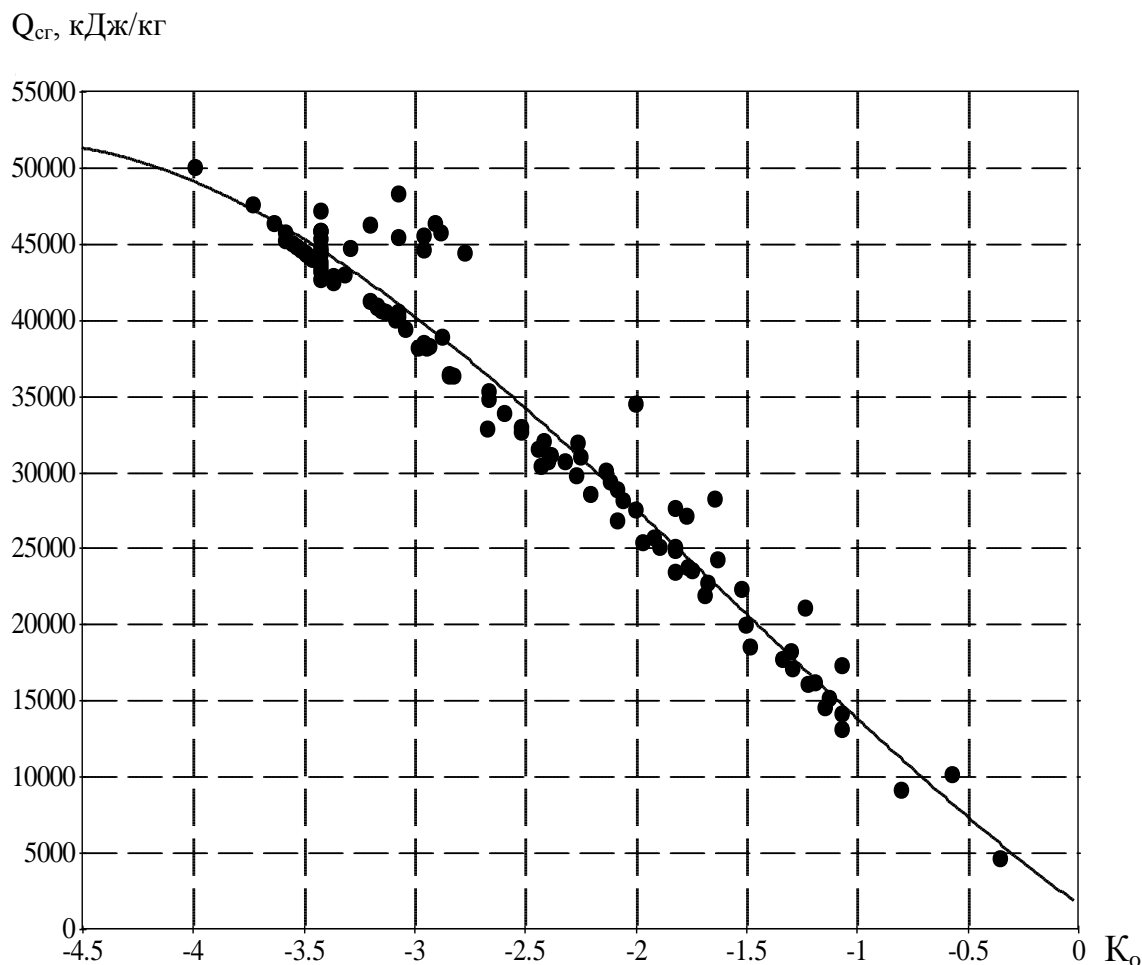


Рис. 2. Зависимость теплоты сгорания углеводородов различного строения и состава в калориметрической бомбе от их кислородного коэффициента K_o

Таким образом, по уравнению (10) можно аналитически определить теплоту сгорания макромолекул чисто угольного вещества, а по уравнению (8) рассчитать теплоту образования макромолекул угольного вещества. Расчеты теплоты образования молекул основных марок углей и фуллерена C_{70} , приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Результаты расчетов теплоты образования углей и фуллерена

Марка угля	Брутто формула угольного вещества, атом на кг					$Q_{ст}$, кДж/кг	$\Sigma(n_i q_i)$, кДж/кг	K_o	$Q_{обр.}$, кДж/кг
	C	H	N	O	S				
Б	54,45	60,51	1,141	15,0	0,91	27804,23	29012,8	-2,0156	-1208,57
Д	65,77	51,59	1,142	7,125	1,75	33700,47	32638,16	-2,4594	+1062,3
Г	68,44	53,57	1,071	5,875	0,719	34829,9	33622,22	-2,548	+1207,68
Ж	71,68	53,57	1,0	3,75	0,344	36388,53	34785,89	-2,673	+1602,6
К	73,77	47,62	0,857	1,5	0,94	37302,2	35065,82	-2,748	+2236,37
ОС	74,02	44,64	0,857	2,25	0,531	36801,17	34682,5	2,7067	+2118,66
А	78,02	18,25	0,571	1,31	0,469	35993,64	33047,4	-2,641	+2946,2
Фуллерен C_{70}	83,33	-	-	-	-	36314,71	32791,2	-2,667	+3523,5

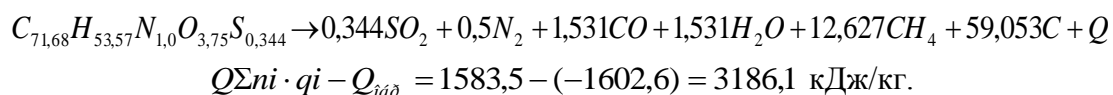
Результаты, приведенные в табл. 3 наглядно показывают, что по мере роста химической зрелости угля теплота образования молекул угольного вещества становится все более отрицательной (в термохимии знаки энтальпий образования

продуктов заменяются на противоположные). Этот вывод подтверждает гипотезу о метастабильности угольного вещества и указывает на то, что оценку метастабильности углей можно делать по его теплоте образования. Также необходимо отметить, что наиболее подходящей структурой макромолекул угольного вещества зрелых углей является структура полициклических ароматических углеводородов, которые также имеют отрицательную теплоту образования.

Рис. 2 График зависимости теплоты сгорания углеводородов в калориметрической бомбе от их кислородного коэффициента K_0

Полученные результаты позволяют оценить теплоту реакции разложения угольного вещества в зонах скопления угольной пыли, а также в выбросоопасных зонах угольных пластов и в зонах повышенного горного давления. В этих зонах в результате механохимической активации угольного вещества оно разлагается с выделением тепла и газообразных продуктов разложения.

Например, для угля марки Ж пласта ℓ_1 шахты им. А.Ф. Засядько можно составить следующие уравнения реакции разложения:



Полученный тепловой эффект показывает, что при адиабатическом процессе разложения чистого угольного вещества может выделяться большое количество энергии, по величине сопоставимое с энергией взрыва конденсированных взрывчатых веществ. Это указывает на то, что по своей химической сущности макромолекулы угольного вещества представляет собой метастабильные вещества, способные к спонтанному разложению в виде внезапных выбросов, самовозгорания и пирофорности частиц угольной пыли.

Пирофорность – способность твердого горючего материала в мелкораздробленном состоянии к самовоспламенению в потоке воздуха без дополнительного нагрева из вне. Пирофорность угольного вещества связана с протеканием экзотермических реакций на поверхности частиц и их прогревом до температуры самовоспламенения. При этом тепловыделение прямопропорционально площади поверхности частицы, а ее прогрев зависит от теплоемкости и массы частиц, то есть обратно пропорционален от ее размеров. Тогда температуру шароподобной частицы на момент теплового равновесия можно найти из простого соотношения:

$$\frac{2S_q \cdot \Delta_q \cdot \rho_q \cdot Q}{V_q \cdot \rho_q \cdot C_v \cdot \Delta T} = 1,$$

или
$$\Delta T = \frac{6\Delta_q \cdot Q}{r_q \cdot C_v}, \quad (12)$$

где ΔT – приращение температуры при нагреве частиц в результате экзотермической реакции;

$\Delta T = T_B - T_0$, T_B – температура воспламенения;

Δ_q – поверхностный слой частицы, в котором идет экзотермическая реакция;

r_q – радиус частиц.

Исследования методом электронно-микроскопического анализа угольных частиц углей всех стадий метаморфизма позволили установить наличие на поверхности частиц пленочных покрытий, образованных в результате соединения угля с кислородом воздуха [14]. С убыванием размера частиц, доля объема по-

крытия растёт и изменяется в среднем от 100 до 150 нм. Тогда, если в этой поверхностной оксипленки угля, перекисные комплексы инициируют реакции, которые вызывают разложение и окисление угольного вещества, то происходит выделение энергии и по уравнению (12) можно оценить приращение температуры частицы в результате ее прогрева.

Принимаем толщину оксипленки на угольной частице равной $\Delta = 150$ нм, тогда радиус частицы равен $r_4 = 6\Delta = 900$ нм (0,9 мк), а температура частицы угля при его разложении будет равна

$$T_4 = \frac{6\Delta}{r_4} \cdot \frac{Q}{C_v} + T_o, \text{ } ^\circ\text{K}.$$

Для угля марки Ж теплоемкость C_v при $T = 500 \dots 600$ $^\circ\text{K}$ равна 2,8 кДж/кг \cdot К, а энергия разложения определяется выделяющейся энергией и в первом приближении равна теплоте образования макромолекул угольного вещества ($Q = 1602,6$ кДж/кг). Следовательно, температура частицы угля при начальной температуре $T_o = 300$ $^\circ\text{K}$ будет равна:

$$T_4 = \frac{6 \cdot 150}{900} \cdot \frac{1602,6}{2,8} + 300 = 872 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

Таким образом, доказано, что угольные частицы с радиусом около 1 микрона в случае разложения угольного вещества, вследствие отрицательной теплоты образования угольных молекул прогреваются до температур, при которых возможно самовозгорание наночастиц. Другой важный вывод, что при разложении угольного вещества выделяются горючие газы, которые в случае самовозгорания угольных наночастиц тоже воспламеняются. Следовательно, в результате исследований условий воспламенения и взрыва угля обоснован уточненный механизм самовоспламенения угольной пыли и взрыва, образующихся пылегазовых систем продуктов разложения угля. Он заключается в следующих положениях.

1. Угольная пыль в пылевоздушных смесях более легко воспламеняется продуктами горения и взрыва горючих газов, чем при взрыве конденсированных ВВ и действия ударных волн. Это указывает на то, что частицы угольной пыли инициируют реакции разложения, и горения угля на своей поверхности в результате адсорбции ими кислорода воздуха и активных центров из продуктов горения газовых смесей.

2. Существует критическая концентрация кислорода в пылевоздушных смесях, характеризующаяся кислородным индексом угля, при котором процесс горения угля невозможен.

3. Макромолекулы угольного вещества, углей средней степени химической зрелости содержат от 3,6 до 11,4% кислорода, а их мелкодисперсные частицы поглощают кислород из воздуха. Установили, что при взрыве и горении угольной пыли в реакции окисления угля, принимает участие не только кислород воздуха, но и кислород, содержащийся в угле. При этом его общее содержание в ПВС при горении должно быть больше 12,94%.

4. Термохимические показатели реакции окисления угля характеризуются теплотой образования макромолекул угольного вещества. Установили, что угли средней химической зрелости имеют отрицательную теплоту образования молекул угольного вещества. Поэтому при его разложении выделяется дополнительная энергия, которая идет на поддержание процессов разложения и горения угля. В результате угольное вещество представляет собой метастабильное соединение, склонное к спонтанному разложению.

5. При разложении угля образуется большое количество горючих газов и наночастиц химически модифицированного угля, которые могут накапливаться в угольных отложениях в выработках и выработанном пространстве. Образующаяся система «угольное вещество-горючие газы-воздух» нестабильна и в случае самоподогрева наночастиц угля способна к самовозгоранию и взрыву.

6. Наночастицы угольной пыли радиусом около одного микрона пирофорны и способны самовоспламеняются, так как при разложении макромолекул угольного вещества выделяется энергия способная прогреть частицу угля до температур 800...900 °К.

Вывод

Критический анализ и исследования термохимических показателей угольного вещества показали, что пожаровзрывоопасность углей и их пылевидных отложений связана с метастабильностью макромолекул угольного вещества и возможностью образования наночастиц угольной пыли, которые обладают пирофорностью. Поэтому в угольных шахтах при существующей технологии добычи угля и развитии средств пожаро- и взрывозащиты всегда существует опасность спонтанного развития пожара или взрыва пылегазовой среды. Дальнейшие исследования необходимо проводить в направлении разработки специальных ингибиторов реакций разложения угольного вещества и поглощения кислорода в местах скопления угольной пыли.

Библиографический список

1. Булгаков Ю.Ф. Способ выявления признаков потенциальных аварийных ситуаций в угольных шахтах / Ю.Ф. Булгаков, С.А. Алексеенко, В.И. Муравейник, И.А. Шахлисламова // Вісті Донецького гірничого інституту. – 2010. - № 2. – С. 85-90.
2. Ксенофонтова А.И. Теория и практика борьбы с пылью в угольных шахтах / А.И. Ксенофонтова, А.С. Бурчаков. – М.: Недра, 1965. – 238 с.
3. Мамаев В.И. Предупреждение взрывов пылеметановоздушных смесей / В.И. Мамаев, Ж.А. Ибраев, В.А. Лигай, Д.М. Шередекин, И.С. Яценко. – М.: Недра, 1990. – 159 с.
4. Померанцев В.В. Самовозгорание и взрывы натуральных топлив / В.В. Померанцев, С.Г. Шагалова, В.А. Резник, В.В. Кушнарченко. – Л.: Энергия. Ленинград. отд-ние, 1978. – 144 с.
5. Кашуба О.И. Исследование влияния примесей хлористого натрия на взрывчатость угольной пыли / О.И. Кашуба, Ю.В. Манжос // Импульсная обработка материалов: Сб. научн. статей НГУ. – Днепропетровск: НГУ, 2005. – С. 90-93.
6. Природные опасности в шахтах, способы их контроля и предотвращения / Е.Ф. Карпов, Ф.С. Клебанов, Б. Фирганек и др. Под ред. Ф.С. Клебанова. – М.: Недра, 1981. – 481 с.
7. Кучер Р.В. Структура ископаемых углей и их способность к окислению / Р.В. Кучер, В.А. Компанец, Л.Ф. Бутузова. – Киев: Наукова думка, 1980. – 168 с.
8. Калякин С.А. Взрывоопасность горючих газов и наночастиц пыли, генерируемых угольным веществом и борьба со взрывами на угольных шахтах / С.А. Калякин, В.К. Костенко, Е.Л. Завьялова // Вісті Донецького гірничого інституту. – 2012. - № 1. – С. 122-131.
9. Шевкопляс В.Н. Оценка структурных и технологических характеристик углей по данным дериватографии и пиролиза / В.Н. Шевкопляс, С.Н. Лящук, Л.Ф. Бутузова // Химия твердого топлива. – 2004. - № 5. – С. 68-75.
10. Зельдович Я.Б. Математическая теория горения и взрыва / Я.Б. Зельдович, Г.И. Баренблатт, В.Б. Либрович, Г.М. Махвиладзе. – М.: Наука, 1980. – 478 с.
11. Пинчук В.А. Структура, свойства и энтальпия образования органической массы бурых углей Украины / В.А. Пинчук, Г.Л. Шевченко, С.Г. Живолуп // Металлургическая теплотехника: сб. научн. тр. НМетАУ. - Днепропетровск: ПП «Грек О.С.» - 2010. – С. 157-164.
12. Авакян Г.А. Расчет энергетических и взрывчатых характеристик ВВ / Г.А. Авакян. – М.: Академия Генерального штаба, 1964. – 106 с.
13. Stull D.R. JANAF Thermochemical Tables, Second edition / D.R. Stull, H. Prophet. – U.S. Natl. Bur. Stand, 1971.
14. Романенко С.Б. Пылевая динамика в угольных шахтах / С.Б. Романенко, Ю.Ф. Руденко, В.Н. Костаренко. – М.: «Горное дело», 2011. – 256 с.

У статті наведено критичний аналіз основних положень пожежевибухонебезпечності вугілля і його пилоподібних відкладень у виробках і дослідження термохімічних показників вугільної речовини. Встановлено, що вугільна речовина є нестабільним з'єднанням, схильним до саморозкладення, внаслідок негативної теплоти утворення вугільних макромолекул. Утворені при руйнуванні вугілля наночастинки вугільного пилу пірофорні і можуть самозайматися в місцях їх скопчення. В результаті уточнено механізм самозаймання вугілля і спонтанних вибухів пилогазового середовища у вугільних шахтах.

Ключові слова: вугілля, вугільний пил, наночастинки, теплота утворення вугілля, кисневий індекс, метастабільність, самозаймання, пірофорність, вибух.

The article presents a critical analysis of the main provisions of flammable and explosion safety of coal dust and its depositions in the workings and performance of thermochemical studies of coal. Found that the coal substance is unstable compound prone to self-destruction, due to the negative heat of formation of coal macromolecules. The resulting fracture of coal dust nanoparticles pyrophoric and they can flame by themselves in their places of accumulation. As a result, the mechanism of spontaneous combustion of coal and spontaneous explosions of dust-gas medium in the coal mines was clarified in this article.

Keywords: coal, coal dust, nanoparticles, the warmth of formation of coal, oxygen index, metastability, spontaneous combustion, pyrophoric, explosion.