

УДК 622.813

С. А. КАЛЯКИН, канд. техн. наук, доц., ДонНТУ, г. Донецк

ВЗРЫВООПАСНОСТЬ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ ПРИ РАЗРУШЕНИИ ГАЗОНОСНЫХ ГОРНЫХ МАССИВОВ

Изучены условия образования смеси горючих газов в горном массиве и дана оценка их взрывоопасности в призабойной части выработки. Установлены пределы концентрации взрыва горючих газов с учетом давления смеси и времени индукции самовоспламенения. Рассмотрены источники воспламенения взрывоопасной среды, образующейся в горном массиве.

Ключевые слова: время индукции, пределы концентрации взрыва, температура, давление, метановоздушная смесь.

Взрывы газа метана и угольной пыли на угольных шахтах приводят к катастрофам с большим количеством человеческих жертв. Это указывает на то, что взрывобезопасность производственных процессов на технологических выемочных и подготовительных участках глубоких угольных шахт не соответствует техническим требованиям и стандартам по безопасности труда. Во многом это связано с недостаточной изученностью взрывоопасности горючих газов, образующихся при разрушении горных массивов.

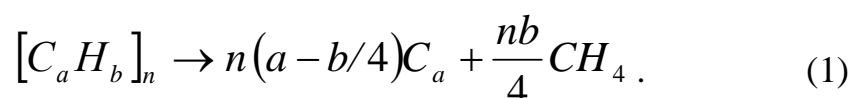
Анализ последних исследований показал, что при разрушении газоносных горных массивов происходит интенсивное выделение горючих газов. В процессе разложения угольного вещества и генерации им углеводородов одновременно с метаном образуются водород, окись углерода, ацетилен и метилен. Эти горючие газы образуют с воздухом опасные взрывчатые смеси, которые могут легко воспламеняться и взрываться в забоях горных выработок. Для разработки эффективных способов предотвращения взрывов горючих газов необходимо знать условия их образования, возможные источники и механизм воспламенения. Решение этих вопросов имеет важное научное и практическое значение для обеспечения техники безопасности в шахтах.

Целью данной работы является исследование механизма образования горючих газов, их взрывоопасности, условий самовоспламенения и возникновения детонации взрывоопасных смесей с воздухом. Для достижения поставленной цели необходимо:

– установить возможность образования взрывоопасных концентраций горючих газов при разрушении угольного вещества и определить влияние температуры и давления на их пределы взрываемости;

– оценить вероятность инициирования детонации газовой смеси различного рода источниками, которые ранее не принимались во внимание.

Исследования, проведенные в ИГТМ НАН Украины, показали, что под воздействием природной или техногенной энергии в угольном пласте могут образовываться различного рода трещины, на поверхности которых за счет различных физико-химических процессов может генерироваться метан [1]. Процессы генерации и образования метана основаны на механохимической активации угольного вещества. В работах [2,3] рассмотрены физико-химические процессы генерации метана углем и изменения структуры угольного вещества при генерации им углеводородов. Предельный случай изменения структуры макромолекулы угля при генерации углеводородов можно описать уравнением его разложения, происходящим с образованием химически активных наночастиц углерода (C_a) и метана:



Для углей, образованных на определенной стадии метаморфизма, реакция (1) экзотерическая, поэтому избыточная часть энергии идет на перестройку наноразмерных углеродных систем и протекание эндотермических газовых реакций. В результате могут образовываться нанографеновые и нанографитовые структуры и газообразные продукты внедрения, содержащие газы метан, водород, оксид углерода и ацетилен [4]. Подобные соединения называются клатратами и представляют собой метастабильную форму макромолекул угольного вещества, которые могут существовать в горном массиве только при выполнении следующего условия:

$$P_k \leq [\sigma]_p + P_z, \quad (2)$$

где P_k – внутреннее давление газа в полости клатрата;

P_z – внешнее горное давление;

$[\sigma]_p$ – предел прочности углеродной структуры на разрыв.

Если же условие (2) не выполняется, то разложение газового клатрата может принимать различные газодинамические формы, вплоть до газодинамического взрыва [5]. В связи с этим становится очевидной проблема взрывоопасности горючих газов, образующих клатраты в угольном веществе, включающем структуры с высоким давлением газовой смеси.

Взрывоопасность газоздушных смесей определяется их нижним и верхним концентрационными пределами содержания горючего газа в воздухе ($C_{нкл}$ и $C_{вкл}$), при которых смесь способна к воспламенению и детонации. Данные концентрационные пределы детонации для газоздушных смесей, содержащих различные горючие газы, достаточно хорошо исследованы в работах [6,7]. Однако до последнего времени в оценке взрывоопасности горючих газов, генерируемых угольным веществом, не принимался во внимание такой важный фактор, как давление газовой смеси. Известно, что смещение концентрационного предела с изменением давления связано с зависимостью от давления ско-

рости горения смеси [8]. По данным работы [8] концентрационные пределы смесей водорода и оксида углерода не зависят от давления. Нижний концентрационный предел метана с воздухом тоже практически не зависит от давления. Однако его верхний предел с увеличением давления смеси резко возрастает. Обработка приведенных в этой работе экспериментальных данных позволила определить верхний концентрационный предел взрываемости для метана в зависимости от давления смеси (P , атм.):

$$C_{вкп} = 61,742 - 52,992 \exp[-0,1087112 P^{0,66675}], \% . \quad (3)$$

На рис. 1 приведена диаграмма пределов взрываемости метана в системе $CH_4-O_2-N_2$. Точки А и В характеризуют предельные концентрации взрываемости метана: $C_{нкп} \approx 5,0\%$ и $C_{вкп} \approx 61,0\%$. Точки С и D соответствуют воздушным смесям при нормальных условиях, точка М – метановоздушная смесь (МВС) у «мыса» взрываемости, соответствующего составу: 81,9% N_2 ; 6,0% CH_4 ; 12,1% O_2 .

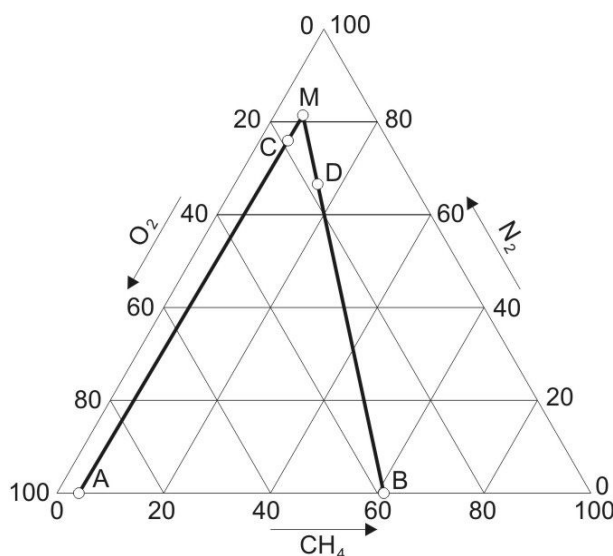


Рис. 1. Диаграмма пределов взрываемости метана в системе $CH_4-O_2-N_2$

Принимая во внимание условие устойчивости газового клатрата в горном массиве (2), можно утверждать, что в случае резкого снижения горного давления произойдет разложение клатрата и выделение метана. При этом горючие газы с высоким давлением начнут истекать в окружающую среду. В этом случае концентрационные пределы взрываемости смеси горючих газов и воздуха будут существенно отличаться от пределов их взрываемости в нормальных условиях. Однако это не единственное отличие, характеризующее взрываемость горючих газов в этих условиях.

Еще одно отличие, характеризующее взрываемость горючих газов – период индукции τ , то есть время задержки воспламенения горючего газа при

действию источника. Обычно время индукции МВС определяли с помощью корреляционного соотношения на основе уравнения Аррениуса:

$$\tau = A \exp(E_a/RT) [CH_4]^\alpha [O_2]^\beta [N_2]^\gamma, \quad (4)$$

где E_a – энергия активации реакции окисления метана;

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

A, α, β, γ – коэффициенты, определяемые опытным путем;

$[CH_4], [O_2], [N_2]$ – концентрации газов в МВС.

Вместе с тем, в работах [9,10] установлено влияние давления на время индукции. В работе [10] исследованы условия воспламенения метана за отраженной ударной волной при давлении до 500 атм. Результаты этих исследований обработаны и показаны на рис. 2 в виде графиков зависимости произведения времени индукции τ на давление P от температуры T .

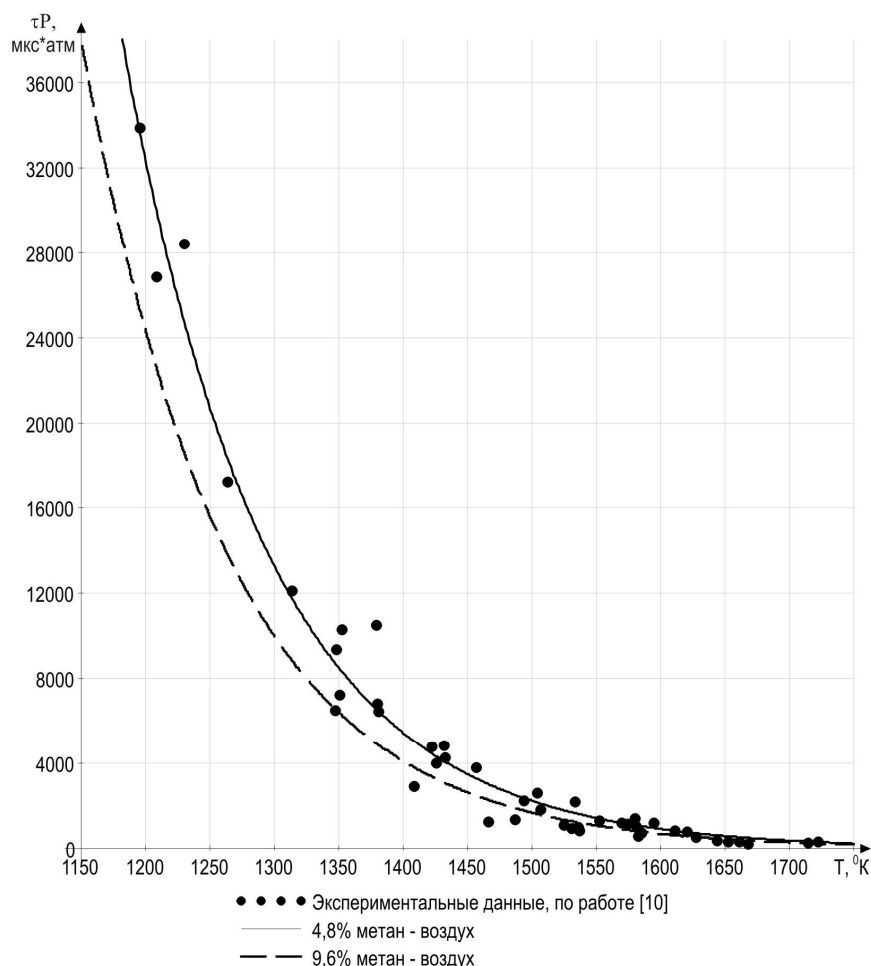


Рис. 2. График зависимости времени индукции МВС от температуры и давления

Оказалось, что время индукции воспламенения МВС, как функция давления и температуры, подчиняется следующей закономерности:

$$\tau(P, T) = \tau(T) / P, \quad (5)$$

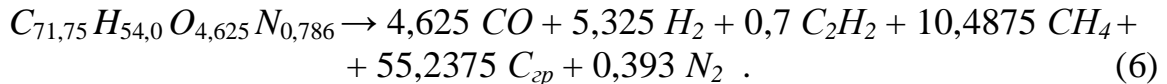
где $\tau(T)$ – корреляционное соотношение (4) на основе уравнения Аррениуса.

Таким образом, известные экспериментальные данные показывают, что дать достоверную оценку взрывоопасности смеси горючих газов, генерируемых углем без учета давления не представляется возможным, так как давление оказывает сильное влияние на концентрационные пределы взрываемости газа метана и время индукции самовоспламенения МВС.

В свою очередь, природа появления давления газа в газоносном горном массиве до конца не ясна. В работе [11] появление давления газа в угольном веществе связывается с теплотой реакции разложения органической молекулы угля (ОМУ) и перестройкой его углеродной структуры в газовый клатрат. Уравнение состояния реального газа в вириальной форме позволяет определить в газографитном клатрате газовое давление, создаваемое молекулами газа при разложении ОМУ и переходе угольного вещества в метастабильную форму. Для предельного случая разложения ОМУ давление молекул в газовых включениях клатрата может составлять $P \approx 3,35 \cdot 10^7$ Па. При таком давлении, согласно уравнению (3), верхний концентрационный предел взрываемости газа метана составит 61%, то есть достигнет примерно таких же значений, как у водорода (70%) и оксида углерода (90%). Время индукции самовоспламенения МВС по уравнению (5) уменьшится примерно на два порядка по сравнению с МВС при нормальных условиях воспламенения. При разложении газовых клатратов в угольном пласте и образовании горючих газов становится очень важным факт появления источника инициирования взрывной реакции. Из всех наиболее значимых источников, которые способны вызвать взрывные реакции в смеси горючих газов с воздухом, необходимо выделить действие прямых ударных волн, отраженных ударных волн и иницирующих взрывчатых соединений, которые ранее подробно не рассматривались как источники воспламенения в этих условиях. К таким соединениям необходимо отнести соли (производные ацетилена) – ацетилениды металлов, при этом как источник воспламенения взрывоопасной среды нельзя исключать и сам ацетилен.

В работе [11] показано, что в процессе ударного сжатия при воздействии прямых и отраженных ударных волн существенно облегчается воспламенение МВС. Оно происходит особенно эффективно, когда смесь дополнительно содержит добавки других горючих газов: оксида углерода, водорода и ацетилена. Присутствие в смеси ацетилена делает ее взрывчатой при крайне низких параметрах ударных волн. Таким образом, оказывается, что состав горючих газов во взрывоопасной смеси может определять как механизм воспламенения их смеси с воздухом, так и возможный источник воспламенения. Становится очевидным то, что если образующийся в процессе генерации ОМУ газообразный продукт способен к экзотермической реакции разложения, то его можно рассматривать как источник воспламенения взрывоопасной среды. В первую очередь, речь идет об образовании непредельных углеводородов угольным веще-

ством при его разложении. В работе [12] приводятся экспериментальные данные по составу и количеству газов, генерируемых ОМУ при термической деструкции угля в зависимости от содержания в нем летучих. На рис. 3 показаны графики зависимостей содержания различных газов в продуктах разложения ОМУ от процента летучих в угле. Для угля марки Ж пласта l_1 шахты им. А.Ф.Засядько (34% летучих) расчетным путем получено равновесное уравнение разложения ОМУ:



Это уравнение дает основание предполагать, что присутствие ацетилена в газообразных продуктах разложения угольного вещества может привести к самопроизвольному инициированию цепной реакции разложения ацетилена на водород и углерод с выделением тепла, которое лежит в основе действия любого источника воспламенения и взрыва горючих газов. Количество тепла, выделяемого при разложении 1 кг ацетилена, примерно в 1,5 раза больше, чем при детонации 1 кг нитроглицерина, и вдвое больше, чем при детонации 1 кг тринитротолуола.

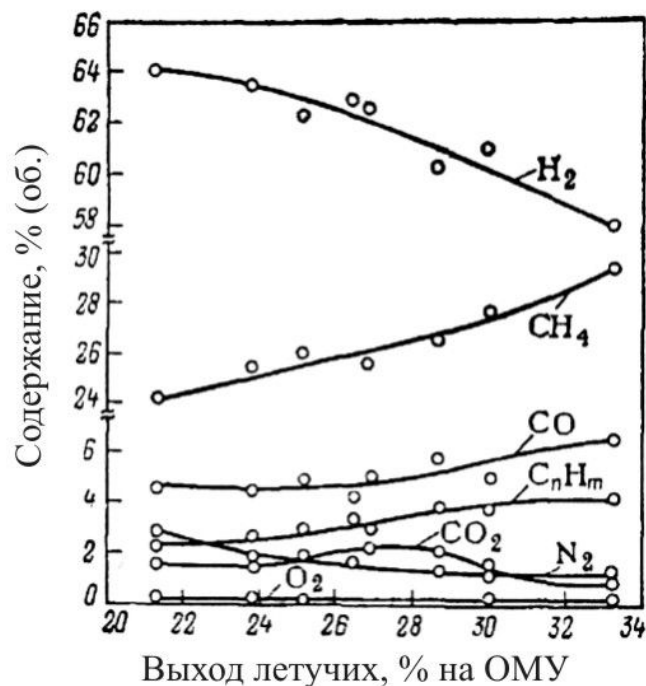


Рис. 3. Образование горючих газов ОМУ при термической деструкции

Если сравнить продукты реакции по уравнению (6) с продуктами разложения угля, приведенными в работе [12] (их объемное содержание показано на рис. 3), то получится, что для ОМУ с 34% летучих сходство результатов расчета и эксперимента достаточно удовлетворительное. При этом нельзя забы-

вать, что термическая деструкция ОМУ происходила в предварительно измельченном угольном веществе. В этом случае фактор давления не оказывал влияние на состав газов, генерируемых угольным веществом. Однако при высоком давлении смеси газов в порах клатратного пространства значительное влияние на их состав должна оказывать реакция между газами CO и H_2 , идущая с уменьшением объема и выделением энергии:



Согласно этой реакции при повышенном давлении генерация углеводородов ОМУ будет протекать в сторону образования метана, а выделение энергии будет способствовать образованию из метана непредельных углеводородов – этилена и ацетилена. Действительно, расчет и эксперимент показывают наличие непредельных углеводородов в газообразных продуктах генерации угля. В расчете состава газов по уравнению (6) в качестве непредельного углеводорода принят ацетилен. При экспериментах не делался полный анализ непредельных углеводородов, однако их общее количество совпадает с содержанием ацетилена в смеси (3,3% и 4,0%). Это позволяет предположить, что именно ацетилен образуется при высоком давлении в газовых включениях структуры наноуглеродных клатратных соединений при преобразовании угольного вещества и генерации углеводородов разлагающейся ОМУ. Известно, что в этих условиях ацетилен нестабилен. В свою очередь, этот вывод позволяет достаточно точно характеризовать возможный источник воспламенения горючих газов и последующих взрывов в шахтах при проявлении газодинамических явлений на угольных пластах. Газ ацетилен ($H-C\equiv C-H$) – это одно из самых мощных взрывчатых химических соединений. По принятым характеристикам оценки взрывчатых веществ (ВВ) – удельной энергии взрыва и восприимчивости к детонации, ацетилен превосходит нитроглицерин и все известные бризантные ВВ. Он крайне нестабилен и детонирует при сравнительно невысокой температуре (около $330^{\circ}C$) и давлении (0,2 МПа), для его взрывчатого разложения не нужен кислород воздуха. Поэтому взрывчатость и способность к детонации газовой смеси, содержащей ацетилен, определяются только его концентрацией. Нижний концентрационный предел взрывчатости смеси, содержащей ацетилен, равен 2,1%, а верхний – 100%, то есть газовые смеси способны детонировать только за счет теплоты экзотермического распада ацетилена. Поэтому при высоких давлениях в угольном пласте газовые смеси, содержащие его, должны разлагаться со взрывом. По-видимому, характерный гул, треск и удары, которые шахтеры часто слышат в угольном пласте перед выбросом, и характеризуют взрывной распад ацетилена, приводящий к разрушению угольного вещества. Кроме того, ацетилен может образовывать достаточно устойчивые соединения с металлами – ацетилениды. Они также, как и ацетилен, крайне взрывчаты и отнесены к иницилирующим по классификации ВВ. Эти ВВ крайне чувствительны к трению и удару и легко детонируют в мизерных количествах и микро-

зарядах. Угольные пласты содержат достаточно большое количество минеральной составляющей в виде солей и минералов различных металлов. Ацетилениды серебра, меди, ртути достаточно хорошо изучены и их взрывчатые свойства характерны для инициирующих ВВ, которые легко вызывают воспламенение взрывоопасной среды. В настоящее время не установлено наличие ацетиленидов этих металлов в минеральной части угольного пласта. Однако установлено наличие ацетилена и то, что часто при бурении скважин, шпуров, работе ударными инструментами наблюдается взрывоподобное разрушение угольного вещества и провоцируются газодинамические явления в виде выброса угля и газа. Все это можно косвенно связать с наличием в минеральной составляющей угольного пласта ацетиленидов тяжелых металлов, которые при механических воздействиях разлагаются со взрывом и разрушают угольное вещество, приводя к возникновению выброса угля и газа. Серьезную опасность ацетилениды тяжелых металлов представляют и для взрывчатой газовой смеси. Это доказано экспериментально. Так, взрыв всего 250 мг ацетиленида серебра Ag_2C_2 вызывает в опытном штреке детонацию МВС с содержанием метана 9,5%. Еще более легко воспламеняются смеси, содержащие водород и ацетилен. Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать выводы о взрывоопасности горючих газов, генерируемых угольным веществом при распаде ОМУ.

ВЫВОДЫ

1. Взрывоопасность генерируемых угольным веществом горючих газов необходимо оценивать с учетом давления смеси, так как при высоком давлении ($P \approx 3 \cdot 10^7$ Па) верхний концентрационный предел взрываемости метана возрастает в 4 раза, а время индукции самовоспламенения МВС снижается более, чем на два порядка по сравнению с нормальными условиями.

2. Наиболее вероятными источниками воспламенения горючих газов в смеси с воздухом могут быть прямые и отраженные ударные волны, а также присутствие в продуктах разложения угольного вещества крайне взрывчатого и неустойчивого ацетилена.

3. Ацетилен может легко детонировать при повышенных давлении и температуре без присутствия воздуха, вступать в реакции с солями тяжелых металлов и образовывать ацетилениды – крайне взрывчатые инициирующие ВВ, чрезвычайно чувствительные к трению и удару и легко вызывающие детонацию МВС.

4. Дальнейшие исследования необходимо направить на изучение взрывобезопасности технологии дегазации и разработку технологии выемки выбросоопасных угольных пластов в зонах повышенного горного давления для создания эффективных средств взрывозащиты и предотвращения взрывов горючих газов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукинов В. В. О механизме генерации метана угольным пластом в процессе горных работ / В. В. Лукинов, В. А. Гончаренко, Д. А. Суворов // Геотехн. механіка: Межвід. зб. наук. праць / Ін-т геотехн. механіки НАН України.– К.-Д., 2004. – Вип. 50. – С. 264 –269.
2. Лукинов В. В. Физико-химическая модель генерации метана углем под влиянием техногенных и природных тектонических процессов в горном массиве / В. В. Лукинов, В. А. Гончаренко, Д. А. Суворов // Геотехн. механіка: Межвід. зб. наук. праць / Ін-т геотехн. механіки НАН України.– К.-Д., 2006. – Вип. 64. – С. 15 – 20.
3. Калякин С. А. Борьба со взрывами метана на выбросоопасных угольных пластах / С. А. Калякин // Способы и средства создания безопасных и здоровых условий труда в угольных шахтах: сб. науч. тр. / МакНИИ – Макеевка-Донбасс, 2007. – Вып. 20. – С. 15 –25.
4. Калякин С. А. Механизм образования взрывоопасной среды и ее детонации в зонах метастабильного состояния угольного вещества / С. А. Калякин // Вести Донецкого горного института.– Донецк: ДВНЗ «ДонНТУ», 2008. – ч. 2. – С. 27 – 34.
5. Калякин С. А. Газодинамический взрыв в забое выработки при выбросе угольного пласта / С. А. Калякин // Форум гірників – 2009: Матер. міжн. конф. «Підземні катастрофи: моделі, прогноз, запобігання». – Д.: Національний гірничий університет, 2009. – С. 90 –100.
6. Розловский А. И. Научные основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами/ Розловский А. И. – М.: Химия, 1972. – 364 с.
7. Балаганский И. А. Действие средств поражения и боеприпасов / И. А. Балаганский, Л. А. Мержиевский – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2004. – 408 с.
8. Зельдович Я. Б. Теория горения и детонации газов/ Зельдович Я. Б. – М.: Изд-во АН СССР, 1944. – 47 с.
9. Борисов А. А. Воспламенение метана в ударных волнах / А. А. Борисов, С. М. Когарко, А. В. Любимов // Докл. АН СССР. – М.: Наука, 1963. – т. 149. – С. 869 – 871.
10. Жуков В. П. Самовоспламенение метановоздушных смесей в широком диапазоне давлений / В. П. Жуков, В. А. Сеченов, А. Ю. Стариковский // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т. 39, №5. – С. 78 – 86.
11. Калякин С. А. Оценка взрывобезопасности забоев горных выработок при выбросах и сотрясательном взрывании / С. А. Калякин // Способы и средства создания безопасных и здоровых условий труда в угольных шахтах: сб. науч. тр./ МакНИИ – Макеевка-МакНИИ, 2008. – № 2 (22) – С. 39 –54.

12. Химические вещества из угля / Под ред. И. В. Калечица. – М.: Химия, 1980. – 616 с.

Получено: 02.12.09

С. О. КАЛЯКІН, канд. техн. наук, доц., ДонНТУ, м. Донецьк

ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНІСТЬ ГОРЮЧИХ ГАЗІВ ПІД ЧАС РУЙНУВАННЯ ГАЗОНОСНИХ ГІРНИЧИХ МАСИВІВ

Вивчено умови утворення суміші горючих газів у гірничому масиві та надано оцінку їх вибухонебезпеки у привибійній частині виробки. Встановлено межі концентрації вибуху горючих газів із врахуванням тиску суміші та часу індукції самозаймання. Розглянуто джерела займання вибухонебезпечного середовища, яке утворюється в гірничому масиві.

Ключові слова: час індукції, межі концентрації вибуху, температура, тиск, метаноповітряна суміш.

S. A. KALYAKIN, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of Donetsk National Technical University, Donetsk

EXPLOSIBILITY OF COMBUSTIBLE GASES DURING DESTRUCTION OF GAS-BEARING ROCK MASSES

Formation conditions for the mixture of combustible gases in rock mass are investigated, and their explosibility in the working face area is assessed. Concentration limits for explosion of combustible gases are established, with due regard for the mixture pressure and self-ignition induction time. Combustion sources for explosive environment forming in rock mass are examined.

Key words: induction time, explosion concentration limits, temperature, pressure, methane-air mixture.