

ВЛИЯНИЕ ГИДРОВОЗДЕЙСТВИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕЙ

к.т.н. Артамонов В.Н. (Донецкий государственный технический университет), **инж. Чистюхин Д.В.** (Отделение физико-технических горных проблем ДонФТИ НАНУ)

Эндогенные пожары относятся к числу природных опасностей, сопровождающих процесс угледобычи. Они представляют опасность для жизни горнорабочих, причиняют большой материальный ущерб, выводят из строя эксплуатационные участки, пласты, шахты. При изоляции пожарного участка теряется значительная часть полезного ископаемого, техника и оборудование, падает плановая добыча. Потери угля в целиках вследствие пожаров от самовозгорания на отдельных пластах составляет 40-60 % к общим запасам по пласту. В подземных условиях в связи с наличием газа и пыли, пластов, опасных по самовозгоранию, пожары представляют особую опасность, так как могут сопровождаться взрывами газа и угольной пыли. Опыт ликвидации аварий на угольных шахтах свидетельствует о том, что на возникновение и развитие эндогенных пожаров в первую очередь влияет склонность угля к самовозгоранию, определяемая его химической активностью, наличие кислорода в местах скопления измельченного угля, аккумуляция и интенсивность отвода теплоты окисления угля, зависящие от величины и путей миграции утечек воздуха в выработанном пространстве отработанных выемочных участков шахтопласта.

Взаимодействие этих факторов может или вызвать пожар, или наоборот, ослабить процесс самонагревания, а в некоторых случаях, привести к стабилизации указанного процесса. Процесс самовозгорания протекает при условии накопления значительных масс разрыхленного угля, доступа к ним кислорода воздуха и недостаточного отвода тепла. В своем развитии он последовательно проходит три стадии: самонагревание, самовозгорание и непосредственно горение. При этом интенсивный, самоускоряющийся и протекающий в течение сравнительно короткого времени процесс возгорания подготавливается более длительным процессом самонагревания. Поэтому влияние физических условий сказывается прежде всего на процессе самонагревания.

Физические условия самонагревания включают в себя доступ кислорода воздуха к углю и распространение теплоты, образующейся в результате его окисления. Интенсивность проникновения в уголь кислорода определяется степенью пористости структуры ископаемых углей, внутренняя пористость которых составляет

(0,1...10) 10^4 м²/кг. Реакция окисления кислородом воздуха является гетерогенной химической реакцией на границе раздела между твердой поверхностью и газом, которая проходит через ряд последующих стадий:

- диффузию кислорода к поверхности раздела фаз, где протекает реакция;
- адсорбцию кислорода на этой поверхности;
- химическую реакцию, начинающуюся с поверхности слоя;
- десорбцию частиц продуктов реакции, образовавшихся в пограничном слое;
- диффузию частиц из реакционной зоны в глубь массива угля.

В период самонагревания происходит процесс выпаривания влаги, которой можно разделить на две стадии. Первая стадия связана с потерей внешней влаги углем за счет разности между упругостью паров воды над поверхностью топлива и давлением окружающего воздуха. Вторая стадия сушки связана с удалением гигроскопической влаги, которая проходит при температурах выше 100°C. В связи с тем, что процесс связан с фазовым переходом воды, рост температуры очага самонагревания на этой стадии может резко замедлиться и даже, при определенных условиях, температура его может падать.

После достижения критической температуры в очаге нагретого угля, при достаточном доступе воздуха, скорость окисления начинает увеличиваться. Тепло, выделяемое при окислении угля, при благоприятных внешних условиях приводит к его возгоранию.

Интенсивность тепловыделения определяется химической активностью угля, а накопление тепла и разогрев его зависят от характера теплообмена с окружающей средой, что в свою очередь зависит от горно-геологических условий залегания пласта и горно-технических условий ведения работ. Кроме того, следует учитывать, что процесс самонагревания происходит при очень незначительных расходах кислорода. Поэтому профилактика эндогенных пожаров должна базироваться не только на совершенствовании способов и средств изоляции угольных скоплений от доступа воздуха, а также полной ликвидации технологических потерь отбитого угля, что весьма проблематично при применении высокопроизводительных добычных механизированных комплексов, но и в снижении химической активности угля, инертизации атмосферы вокруг угольного скопления или его охлаждении.

Условия самовозгорания весьма разнообразны. Они обусловлены многочисленными факторами: геологическими особенностями строения и залегания угольных пластов, степенью их нарушенности, способами подготовки и системами разработки, интенсивностью ведения очистных работ, режимом и схемами вентиляции, способами управления кровлей, надежностью изоляции выработанных пространств и др. Несмотря на разнообразие условий воз-

нижневания эндогенных пожаров, они определяются тремя физическими причинами: химической активностью окисляющегося угля, притоком к нему воздуха и повышением температуры в следствие накопления тепла, которое образуется в результате окисления.

Исходя из вышесказанного, для уменьшения склонности угля к самовозгоранию, необходимо уменьшать его химическую активность и суммарную поверхность окисления.

Уменьшения химической активности угля можно добиться путем увеличения энергии активации процесса окисления.

Согласно методике [1] определение склонности угля к самовозгоранию происходит в несколько этапов. В начале проводят лабораторные исследования по определению константы скорости окисления угля. Затем строят графики зависимости константы скорости окисления угля от температуры в аррениусовских координатах $\ln k, 1/T$.

По координатам точки, соответствующей резкому перелому на графике зависимости $\ln k$, от $1/T$ определяют значение критической температуры самовозгорания угля $T_{кр}$, и соответствующее ему значение $\ln k_{кр}$. По данному графику определяют также значение $\ln k_0$ при температуре $T=298$ К.

Определяют значение:

- энергии активации процесса окисления угля:

$$E = \frac{R(\ln k_{кр} - \ln k_0)}{\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{кр}}}, \quad (1)$$

где E - энергия активации, Дж/моль;

R - универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К);

$k_{кр}, k_0$ - константы скорости окисления угля соответственно при критической температуре самовозгорания его $T_{кр}$ и начальной T_0 , $\text{м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с})$;

- предэкспоненциальный множитель:

$$A = k_0 e^{\frac{E}{RT}}, \quad (2)$$

Комплексный показатель склонности угля к самовозгоранию определяется по формуле:

$$C = \frac{C_m}{AQC_{O_2}R} \left[RT_{кр} e^{\frac{E}{RT_{кр}}} - RT_0 e^{\frac{E}{RT_0}} + E \left\{ E_i \left(\frac{E}{RT_0} \right) - E_i \left(\frac{E}{RT_{кр}} \right) \right\} \right], \quad (3)$$

где C - значение комплексного показателя склонности угля к самовозгоранию, с;

C_m - теплоемкость угля, Дж/(кг К);

C_{O_2} - объемная доля кислорода ($C_{O_2} = 0,21$);

$E_i(x)$ - интегральная показательная функция.

Комплексный показатель характеризует интенсивность самонагрева в адиабатических условиях и, таким образом, отражает потенциальную способность угля самовозгораться, исключая при этом влияние горно-геологических и горнотехнических факторов залегания и выемки пластов. С увеличением значения комплексного показателя опасность самовозгорания угля уменьшается, и наоборот, при уменьшении - увеличивается.

Из формулы (1) видно, что энергия активации процесса окисления угля в первую очередь зависит от значений $\ln k_{кр}$ и $\ln k_0$. Чем меньше $k_{кр}$ и больше k_0 , тем больше их разность и выше E , а следовательно количество энергии, необходимой для начала процесса окисления угля.

В соответствии с рекомендациями, разработанными в ходе выполнения работы [2] было выполнено исследование изменения склонности угля к самовозгоранию после гидровоздействия на него раствором синтанола.

Образцы угля пластов c_8^b и c_8^h шахты "Терновская" производственного объединения "Павлоградуголь" Западного Донбасса помещались в раствор синтанола с концентрацией 1,0; 0,6; 0,4 % на 20 суток. Затем по стандартной методике была определена склонность угля к самовозгоранию. Результаты исследований представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1, 2.

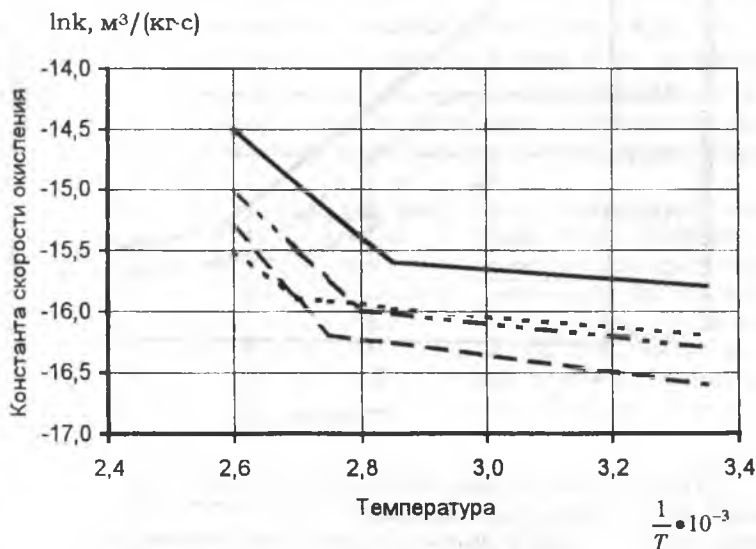


Рис. 1. График зависимости константы скорости окисления угля от температуры T для пласта c_8^b : — необработанный уголь; — обработанный 1% раствором синтанола; - · - · - то же 0,6% раствором; — · · — то же 0,4% раствором.

Таблица 1. Результаты определения величин $T_{кр}$, E , S .

Проба	Критическая температура самовозгорания, $T_{кр}$, К	Энергия активации процесса окисления угля, E , Дж	Комплексный показатель склонности угля к самовозгоранию, S
Пласт c_8^a	351	3324	138957
Уголь, обработанный 0,4% раствором синтанола	357	4533	244776
Уголь, обработанный 0,6% раствором синтанола	370	3835	264037
Уголь, обработанный 1% раствором синтанола	364	5540	287794

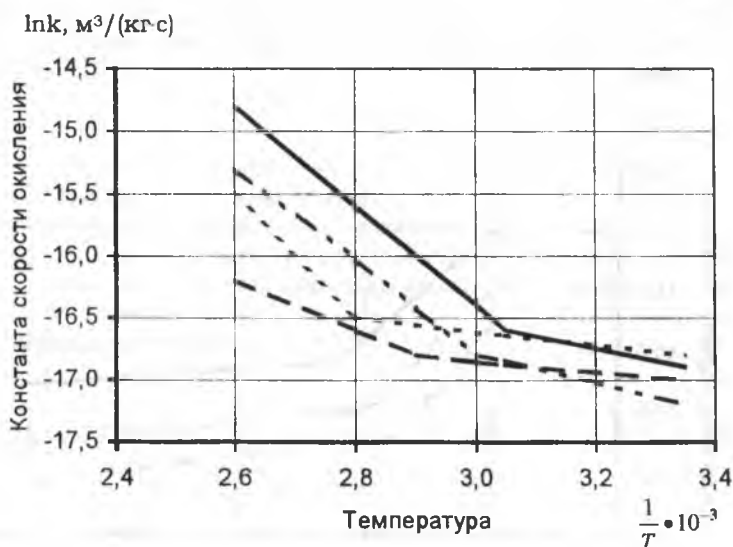


Рис. 2. График зависимости константы скорости окисления угля k от температуры T для пласта c_8^a : — — — — — необработанный уголь; — обработанный 1% раствором синтанола; - - - - - то же 0,6% раствором; — · · — — — то же 0,4% раствором.

Таблица 2. Результаты определения величин $T_{кр}$, E , C .

Проба	Критическая температура самовозгорания, $T_{кр}$, К	Энергия активации процесса окисления угля, E , Дж	Комплексный показатель склонности угля к самовозгоранию, C
Пласт C_8^H	331	7332	236414
Уголь, обработанный 0,4% раствором синтанола	333	9497	341093
Уголь, обработанный 0,6% раствором синтанола	357	4532	394950
Уголь, обработанный 1% раствором синтанола	345	3693	405838

Как видно из полученных результатов, после обработки угля ПАВ во всех случаях произошло увеличение критической температуры самовозгорания. Также произошло изменение энергии активации процесса окисления, но если в образцах угля пласта C_8^H она увеличилась при различных концентрациях ПАВ, то с образцами пласта C_8^H она при концентрации синтанола 0,4% увеличилась практически в 1,5 раза, а при концентрациях ПАВ 0,6 и 1% она упала приблизительно в 2 раза. Расхождения в результатах можно объяснить различием петрографического состава и структурного строения углей.

Однако, в конечном итоге, несмотря на уменьшение в некоторых случаях энергии активации, в общем итоге значение комплексного показателя склонности угля к самовозгоранию увеличилось, за счет изменения других величин, влияющих на его величину. Уменьшение склонности угля к самовозгоранию и изменение энергии активации процесса окисления можно объяснить тем, что при проникновении вещества ПАВ в структуру угля уменьшилась внутренняя суммарная поверхность окисления в результате сорбции ПАВ на поверхности пор.

В 1972 г. высказана гипотеза о возможности сорбции ПАВ на ископаемом угле. В дальнейшем она нашла экспериментальное подтверждение [3]. Адсорбция ПАВ из растворов бывает двух видов: адсорбция на поверхности жидкости и угля. Величина адсорбции на поверхности жидкости a_c (моль/м²) определяется по известному отношению:

$$a_s = -\frac{C}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial C}, \quad (4)$$

где C - концентрация ПАВ в растворе, кг/м³;

σ - поверхностное натяжение жидкости, Н/м².

Так как всегда $\sigma/C < 0$, то на поверхности раздела фаз имеет место избыток ПАВ, что и определяет его сорбцию на угле при контакте с ним раствора.

В опытах использовали уголь марки Ж пласта k_{12} Карагандинского бассейна с зольностью 9%, выходом летучих 27%, влажностью 1,5%, фракции $5 \div 10 \cdot 10^{-5}$ м. Опыты проводили при температуре 293 К, в течение 7 суток, что превышало время установления сорбционного равновесия. Сорбцию ПАВ из раствора определяли по уменьшению его концентрации. Результаты исследований адсорбции синтанола ДС-10 на угле представлены на рис. 3.

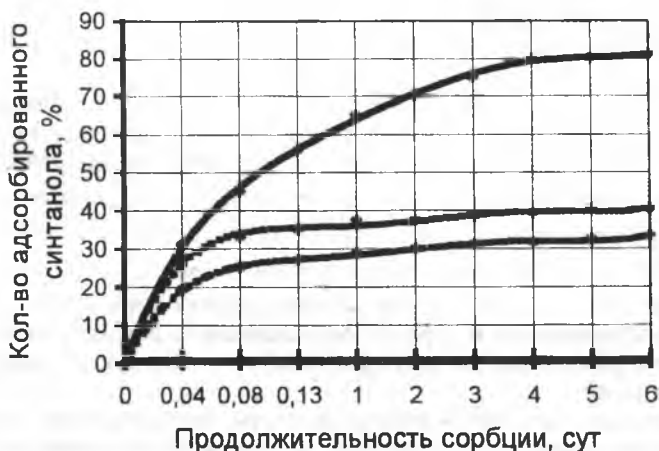


Рис. 3. Кинетика сорбции ПАВ на угле с концентрацией растворов:
 ——— 1%; - - - - 0,6%; — · · · 0,4%.

Установленные зависимости позволили ввести в расчеты параметров физико-химической обработки газоносного пласта поправочный коэффициент k_{sp} на сорбцию ПАВ:

$$a = k_{sp} \rho_p C_0, \quad (5)$$

где a - сорбция ПАВ на 1 т угля, кг/т;

k_{sp} - коэффициент, характеризующий тип раствора и структуру угля (для синтанола ДС-10 $k_{sp} = 2,25$ м³/т);

ρ_p - плотность раствора (т/м³) при концентрации в нем ПАВ C_0 (кг/т).

Как уже было отмечено ранее, при определенных условиях (рН, температура) низкотемпературное окисление зависит как от химической (молекулярной), так и от физической (пористой) структуры угля. Окисление и дальнейшее самовозгорание является комплексом параллельных и последовательных реакций, которые при определенной крупности угля и на данной стадии окисления могут протекать как в диффузионной, так и в кинетической области [4].

На основании аналитического исследования [5] обосновано, что склонность угля к самовозгоранию кроме вышеперечисленных факторов зависит также от сопротивления внутридиффузионному переносу кислорода, геометрических параметров сорбирующих элементов. Приобретает значение вопрос о доступности внутренней поверхности угля и об удалении продуктов окисления с этой поверхности - более высокомолекулярные продукты могут "закупоривать" поры угля и таким образом замедлять дальнейшее окисление [6].

В результате проведенного эксперимента было установлено, что гидровоздействие на уголь, с применением ПАВ, приводит к изменению энергии активации процесса его окисления и увеличению комплексного показателя склонности угля к самовозгоранию. При этом режим гидровоздействия на угольный пласт должен быть длительным, с применением растворов ПАВ, обеспечивающих максимальное использование капиллярных сил при проникновении в переходные и микропоры угля и удержании в них в процессе образования мелко и тонкодисперсных угольных частиц при разрушении угольного пласта. Кроме того, такой режим гидровоздействия приведет к коагуляции тонко препарированных частиц угля, как разрабатываемого пласта, так и пластов-спутников в зонах геологических нарушений, резко уменьшая их суммарную поверхность окисления, тем самым, уменьшая потенциальную эндогенную пожароопасность выработанных пространств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методика определения склонности угля к самовозгоранию: Утв. Минуглепромом СССР 18.02.91. - Донецк: ВНПО "Респиратор", 1991. - 37 с.
2. Отчет о НИР: "Исследовать химическую активность угля эксплуатационных потерь на шахтах ПО "Павлоградуголь" и разработать рекомендации по предотвращению его самонагревания". Работа № 1939510536. - Донецк: НПО "Респиратор", 1995. - 73 с.
3. Васючков Ю. Ф. Физико-химические способы дегазации угольных пластов. - М.: Недра, 1986. - 255 с.
4. Лазаров Л., Ангелова Г. Структура и реакции углей. София: Изд-во Болгарской академии наук, 1990. - 232 с.

5. Капо G. Coal Science, Adv. Chem. Ser. Am. Chem. Soc., 55, 460 (1966); 7th Int. Conf. on Coal Science. Prague, 1966.
6. Захаров Е.И., Панферова И.В. Аналитические исследования низкотемпературного окисления угля // Дифференциальные уравнения и прикладные задачи. Тул. политех. ин-т.-Тула, 1991.- С. 87-96.

УДК 622.831

ЗАКРЫТИЕ УГОЛЬНЫХ ШАХТ И ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ ДЛЯ СМЕЖНЫХ ДЕЙСТВУЮЩИХ ШАХТ

инж. Семенов А.П., инж. Улицкий О.А, к.т.н. Ермаков В.Н. (ГК «Укруглереструктуризация»), к.т.н. Пятаденко Е.И. (Отделение физико-технических горных проблем ДонФТИ НАНУ)

В процессе закрытия угольных шахт в Донбассе рядом проектов предусмотрено прекращение водоотлива из закрываемой шахты с перепуском всего водопритока через специальные скважины или перемычки в действующие шахты. Для этого между шахтами оставляются угольные целики, размеры которых определяются в соответствии с требованиями «Инструкции по безопасному ведению горных работ у затопленных выработок» [1]. Вместе с тем опыт работы показывает, что такое техническое решение не в достаточной мере обеспечивает безопасность ведения горных работ на действующей шахте, поскольку возможны такие объемы водопритока, которые не прогнозировались при проектировании. Это может происходить при залипании скважин, а также при сезонном увеличении водопритоков. Кроме того, отмечены случаи прорыва воды через угольные целики, как произошло при затоплении шахты «Октябрьский рудник» водами закрытой шахты «Панфиловская».

Причиной этой аварии, как было установлено комиссией специалистов, явились недостаточные размеры оставленных угольных целиков, в результате чего приток воды составил 260 м³/час.

Угольные целики были рассчитаны по действующему нормативному документу [1], где для ширины барьерных целиков (d) предложена формула: