

Министерство образования и науки Донецкой Народной Республики

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ГОРНОСПАСАТЕЛЬНОГО ДЕЛА, ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ И
ГРАЖДАНСКОЙ ЗАЩИТЫ «РЕСПИРАТОР» МИНИСТЕРСТВА ПО ДЕЛАМ
ГРАЖДАНСКОЙ ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ И
ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

На правах рукописи

УДК 622.822.22:536.244:011.103

Орликова Виктория Петровна

**БЕСКОНТАКТНЫЙ КОНТРОЛЬ ТЕМПЕРАТУРЫ
САМОВОЗГОРАНИЯ УГЛЯ ПО КОНЦЕНТРАЦИИ ГАЗОВ,
ИСХОДЯЩИХ ИЗ ВЫРАБОТАННОГО ПРОСТРАНСТВА**

Специальности 05.26.01 – Охрана труда (по отраслям) (технические науки)

05.26.03 – Пожарная и промышленная безопасность (по отраслям)

(технические науки)

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
старший научный сотрудник
Греков Святослав Павлович

Идентичность всех экземпляров
ПОДТВЕРЖДАЮ
Ученый секретарь диссертационного
совета Д 01.008.01, доктор техн. наук



И.А. Бершадский

Донецк – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ОТ ПОЖАРОВ И ВЗРЫВОВ В УГОЛЬНЫХ ШАХТАХ, ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	11
1.1 Анализ условий возникновения пожаров и взрывов в шахтах.....	11
1.2 Развитие методов и способов предупреждения эндогенных пожаров...	18
1.3 Борьба с самовозгоранием угля и способы контроля этого процесса.....	23
1.4 Цель и задачи исследований	27
2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕЙ.....	30
2.1 Исследование сорбционных процессов в газонасыщенных угольных скоплениях.....	30
2.2 Разработка математической модели низкотемпературного окисления частиц угля с переменной реакционной поверхностью	34
2.3 Исследование динамики концентрации кислорода в процессе окисления углей.....	40
Выводы к разделу 2.....	47
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЕЙ	48
3.1 Методика выполнения экспериментальных исследований.....	48
3.2 Исследование влияния энергии активации на процесс окисления угля.....	56
3.3 Исследование теплового эффекта окисления угля и его связи с процессом самонагревания.....	70
3.4 Исследование влияния скорости образования поверхностного комплекса на реакцию окисления угля.....	77

3.5 Исследование зависимости скорости реакции окисления угля от его физико-химических свойств.....	83
Выводы к разделу 3.....	96
4 РАЗРАБОТКА МЕТОДА БЕСКОНТАКТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ САМОНАГРЕВАНИЯ УГЛЯ И ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ САМОВОЗГОРАНИЯ.....	97
4.1 Разработка и обоснование алгоритма определения температуры угля и времени ее достижения по соотношению концентраций оксида углерода и адсорбированного кислорода.....	97
4.2 Определение температурного поля в очаге самонагревания угля.....	114
4.3 Апробация метода и оценка экономического эффекта от внедрения результатов работы.....	120
Выводы к разделу 4.....	132
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	133
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	135
ПРИЛОЖЕНИЕ А Методика бесконтактного определения температуры самовозгорания угля.....	149
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт внедрения результатов работы в ОП «Шахта им. А.А. Скочинского».....	164
ПРИЛОЖЕНИЕ В Акт внедрения результатов работы в ПАО «Шахтоуправление «Донбасс».....	166

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Сложность геологических условий и технологических процессов добычи угля особенно в глубоких шахтах обуславливает необходимость постоянного контроля газового состава шахтного воздуха для своевременного обнаружения признаков самовозгорания твердого топлива и предупреждения развития пожароопасной ситуации. При несвоевременном обнаружении очага самовозгорания угля выделение теплоты, дыма и токсичных газов в горных выработках создают непригодные для дыхания шахтеров условия. С помощью системы вентиляции газообразные продукты термического разложения угля быстро переносятся на значительные расстояния от очага самовозгорания.

Требования к контролю ранних признаков самовозгорания угля, установленные действующими нормативными документами, основаны на определении в шахтном воздухе концентрации оксида углерода, представляющего особую опасность для жизни и здоровья человека. Анализ причин смерти пострадавших в результате крупных аварий на шахтах Кузбасса показывает, что в 49 % случаев от общего числа погибших установлено отравление оксидом углерода. Воздействие высокой температуры и токсичных газов на организм шахтеров затрудняет способность применить средства индивидуальной защиты и самостоятельно покинуть зону поражения.

В настоящее время на шахтах процесс самовозгорания угля оценивают по превышению объемной доли оксида углерода, водорода, предельных и непредельных углеводородов над фоновой их концентрацией с помощью систем диспетчерского контроля. При отсутствии автоматизированного контроля концентрации этих газов в горной выработке измеряют с помощью газоопределителей химических, обеспеченность которыми на шахтах является недостаточной. Применяющийся метод определения температуры угля в выработанном пространстве по соотношению этилена и ацетилена длителен и трудоемок, так как требует специальной аппаратуры для отбора и анализа газов в лабораторных условиях. Кроме того, по непредельным углеводородам устанавливают температуру ранней стадии

самовозгорания, которая при благоприятных условиях может длиться всего несколько часов, и приводит к несвоевременному выполнению необходимых мероприятий по предупреждению эндогенного пожара.

В связи с тем, что место обнаружения возможного очага самовозгорания угля в выработанном пространстве предопределяет развитие пожароопасной ситуации в шахте, исследование динамики газового состава шахтного воздуха при самовозгорании угля для разработки метода бесконтактного контроля температуры очага является актуальной научно-технической задачей.

Работа проведена в соответствии с планом Государственного научно-исследовательского института горноспасательного дела, пожарной безопасности и гражданской защиты «Респиратор» на 2017 год по темам 11710011 «Выполнить исследования и разработать Методику определения склонности к самовозгоранию углей, шахтных пород и отходов углеобогащения (взамен КД 12.01.04.009-2000)» и 11710012 «Исследовать возможность обнаружения признаков самовозгорания угля в шахтах по соотношению концентраций оксида углерода и убыли кислорода» при непосредственном участии автора в качестве исполнителя и научного руководителя.

Степень разработанности темы. Совершенствование законодательной и нормативно-правовой базы в сфере охраны труда, внедрение современных систем мониторинга газовой среды горных выработок способствовало уменьшению числа эндогенных пожаров, вызванных самовозгоранием угля. Отечественный и зарубежный опыт показывает, что решение данной технической задачи возможно путем создания и внедрения автоматизированных систем контроля шахтного воздуха со значительными финансовыми затратами.

Современные системы прогноза и предупреждения самовозгорания угля базируются на работах В.С. Веселовского, В.М. Маевской, В.Ф. Орешко, В.И. Саранчука, Р.В. Кучера, В.А. Компанец, П.С. Пашковского, С.П. Грекова и их последователей. В результате этих исследований установлено, что решающая роль в процессе самовозгорания угля принадлежит сорбции кислорода твердой поверхностью. Сорбционные процессы являются источником самонагрева угля и

формирования условий теплового баланса при переходе самонагревания в самовозгорание. Исследованию динамики газов, образующихся при самонагревании угля на горнодобывающих предприятиях США, Германии, Китая, посвящены работы J.M. Kuchta, W. Peters, H. Jüntgen, R. Müller, Wang De-ming. Изучением кинетики низкотемпературного окисления занимались T. Maffei, S. Sommariva, E. Ranzi, I.W. Smith и др.

Анализ применяемых методов и способов обнаружения очага самовозгорания угля и определения его температуры показывает необходимость дальнейших исследований в этом направлении с учетом сложных шахтных условий.

Цель и задачи исследований. Цель работы – разработка метода бесконтактного контроля температуры самовозгорания углей различной стадии метаморфизма в выработанном пространстве по соотношению концентраций оксида углерода и адсорбированного кислорода для прогнозирования процесса самовозгорания и своевременного выполнения необходимых мероприятий по предупреждению эндогенного пожара.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе необходимо решить следующие задачи:

- выполнить анализ методов и способов косвенного определения температуры самовозгорания угля;
- провести теоретические и экспериментальные исследования процессов низкотемпературного окисления углей;
- установить зависимости концентрации адсорбированного кислорода от температуры угля;
- разработать метод бесконтактного определения температуры самовозгорания угля в выработанном пространстве по соотношению концентраций оксида углерода и адсорбированного кислорода;
- оценить эффективность разработанного метода определения температуры угля относительно существующих.

Объект исследования – процессы взаимодействия шахтного воздуха с углем в выработанном пространстве и его самовозгорания.

Предмет исследования – функциональная связь температуры окисления угля и состава газовой среды при его самовозгорании.

Научная новизна полученных результатов:

1. Разработана математическая модель процесса окисления и хемосорбции частиц угля, отличающаяся учетом поверхности сорбента, участвующей в адсорбции, диффузии кислорода в его поры и химической реакции окисления первого порядка, что позволяет исследовать изменение температуры на стадии самонагрева для адиабатических и неадиабатических условий теплообмена частицы угля с окружающей средой.

2. Впервые установлена зависимость константы скорости образования мономолекулярного адсорбционного слоя от времени протекания процесса окисления, которая характеризуется минимумом при времени 300 ч для углей различной стадии метаморфизма и дальнейшим увеличением ее значения до максимального при критической температуре самовозгорания угля, что позволяет уточнить механизм развития процесса самовозгорания угля.

3. Впервые аналитически обоснована и экспериментально подтверждена зависимость скорости тепловыделения угля как произведение теплоты и константы скорости реакции его окисления, что позволяет оценивать химическую активность твердого топлива.

4. Впервые установлена зависимость температуры самонагрева угля от интенсивности источника тепловыделения и теплообмена скопления с окружающей средой в условиях квазистационарного потока воздуха в выработанном пространстве, что позволяет исследовать процесс низкотемпературного окисления.

5. Впервые установлена зависимость температуры угля от соотношения концентраций оксида углерода и адсорбированного кислорода вида $T = a(C_{CO}/C_{O_2}^c)^b$, где коэффициенты a и b характеризуют выход летучих веществ угля различной стадии метаморфизма, что позволяет при мониторинге состава шахтного воздуха контролировать стадию самонагрева угля и прогнозировать опасные концентрации газов, исходящих из выработанного пространства.

Теоретическое значение полученных результатов заключается в использовании математических зависимостей, характеризующих процесс повышения температуры угля при низкотемпературном окислении для обоснования метода бесконтактного определения температуры угля по соотношению концентраций оксида углерода и адсорбированного кислорода при его самовозгорании.

Практическое значение полученных результатов заключается в обосновании метода определения температуры угля по соотношению концентраций оксида углерода и адсорбированного кислорода и разработке «Методики бесконтактного определения температуры самовозгорания угля», предназначенной для контроля температуры при определении стадии развития процесса самовозгорания угля в выработанном пространстве.

Методология и методы исследования. При выполнении диссертационной работы использован комплексный подход, содержащий: анализ и обобщение результатов ранее выполненных исследований другими авторами; математическое и физическое моделирование: теоретические методы, основанные на фундаментальных законах тепломассопереноса, сорбции, моделирования при исследовании кинетики гетерогенного окисления угля, теплообменных процессов в скоплении угля; методы математической статистики для обработки результатов экспериментальных исследований.

Положения, выносимые на защиту:

1. Математическая модель процесса низкотемпературного окисления и хемосорбции частиц угля с переменной реакционной поверхностью, отличающаяся учетом диффузии кислорода в его поры и химической реакции окисления первого порядка и позволяющая исследовать динамику температуры для прогнозирования самовозгорания угля, приводящего к образованию пожароопасных концентраций газов в выработанном пространстве.

2. Зависимость реакционной поверхности частиц угля от константы скорости образования мономолекулярного адсорбционного слоя на его твердой поверхности. При исследовании динамики этой константы установлена ее зависимость от энергии активации углей с различной долей летучих веществ, что позволяет

определить влияние реакционной поверхности на концентрацию адсорбированного кислорода для оценки самонагрева угля и мониторинга состава шахтного воздуха.

3. Аналитическая зависимость концентрации кислорода, адсорбированного на поверхности угля, от температуры самовозгорания для углей различной стадии метаморфизма. При этом температура получена в результате решения уравнения самонагрева угля для квазистационарного случая, учитывающего интенсивность выделения теплоты, которая образована в результате реакции окисления, и выноса теплоты из скопления потоком воздуха, что позволяет контролировать стадию самонагрева угля и прогнозировать возникновение концентраций газов, опасных для здоровья шахтеров.

4. Зависимость температуры угля от соотношения концентраций оксида углерода и адсорбированного кислорода. Зависимость степенного вида учитывает реакционную способность угля в процессе низкотемпературного окисления, что позволяет разработать метод оперативного контроля опасных факторов подземной выработки угольных шахт и применить разработанные мероприятия по предупреждению эндогенного пожара.

Степень достоверности и апробация результатов диссертации. Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждена соответствием полученных зависимостей основным физическим законам и установившимся представлениям о протекании процессов гетерогенной адсорбции; необходимым и достаточным объемом лабораторных данных, полученных с помощью средств измерений с программным обеспечением, повышающим точность анализа; удовлетворительной сходимостью расчетных и экспериментальных данных по определению температуры угля различными методами (предел допускаемой относительной погрешности не превышает 9,4 %), а также согласованностью результатов с известными теоретическими и экспериментальными данными других исследователей, полученными другими методами.

Представленные в работе результаты исследований обнародованы IX, X и XI Международных конференциях «Математическое моделирование в образова-

нии, науке и производстве» в Тирасполе 8 – 10 октября 2015 г., 28 – 30 сентября 2017 г. и 26 – 28 сентября 2019 г.; Международных научно-практических конференциях «Наукоемкие технологии разработки и использования минеральных ресурсов» в рамках специализированной выставки «Уголь России и Майнинг» в Новокузнецке 6 – 9 июня 2017 г., 5 – 8 июня 2018 г и 4 – 7 июня 2019 г.

Результаты работы доложены и обсуждены на заседании Учёного совета НИИГД «Респиратор» (протокол № 7 от 28.11.2019).

Личный вклад соискателя в работы, выполненные в соавторстве, состоит в формулировании цели и задач исследований, научных положений и выводов, проведении теоретических и экспериментальных исследований, обобщении и систематизации результатов, разработке метода.

Публикации. Основные результаты диссертационных исследований изложены в 25 печатных работах, в том числе: 14 работ опубликованы в рецензируемых изданиях ВАК Минобрнауки ДНР; три статьи – в нерцензируемых изданиях РФ, входящих в наукометрическую базу РИНЦ; одна статья – в зарубежном научном издании, входящем в наукометрическую базу SCOPUS, и семь докладов в материалах международных научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех разделов, заключения, списка литературы из 122 наименований, изложена на 167 страницах машинописного текста, из них 131 страница основного текста, 31 рисунок, 22 таблицы, три приложения.

РАЗДЕЛ 1

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА В ОБЛАСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТАДИИ САМОНАГРЕВАНИЯ УГЛЯ, ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1 Анализ методов установления самонагревания угля

Угольная промышленность является основной составляющей топливно-энергетического комплекса страны, поскольку не только осуществляет поставку твердого топлива, но и существенно влияет на деятельность других отраслей экономики. Одно из основных направлений развития этой отрасли – повышение безопасности производственного процесса, которое обеспечивается выполнением комплекса мероприятий по предотвращению чрезвычайных ситуаций техногенного характера. Целью безопасности технологического процесса и производства, характеризуемого опасными и вредными факторами, является охрана труда, здоровья, трудоспособности и жизни работающих сотрудников [1].

Подземная добыча угля на предприятиях Донбасса характеризуется сложными горногеологическими условиями, а именно: сверхкатегорийность по метану, опасность газодинамических явлений (внезапные выбросы угля, породы и газа, горные удары), взрывчатость угольной пыли, склонность разрабатываемых пластов к самовозгоранию [2]. На рисунке 1.1 проанализировано количество аварийных ситуаций, обусловленных перечисленными выше опасными условиями, предоставленных Государственной военизированной горноспасательной службой (ГВГСС) за период с 2001 по 2019 годы.

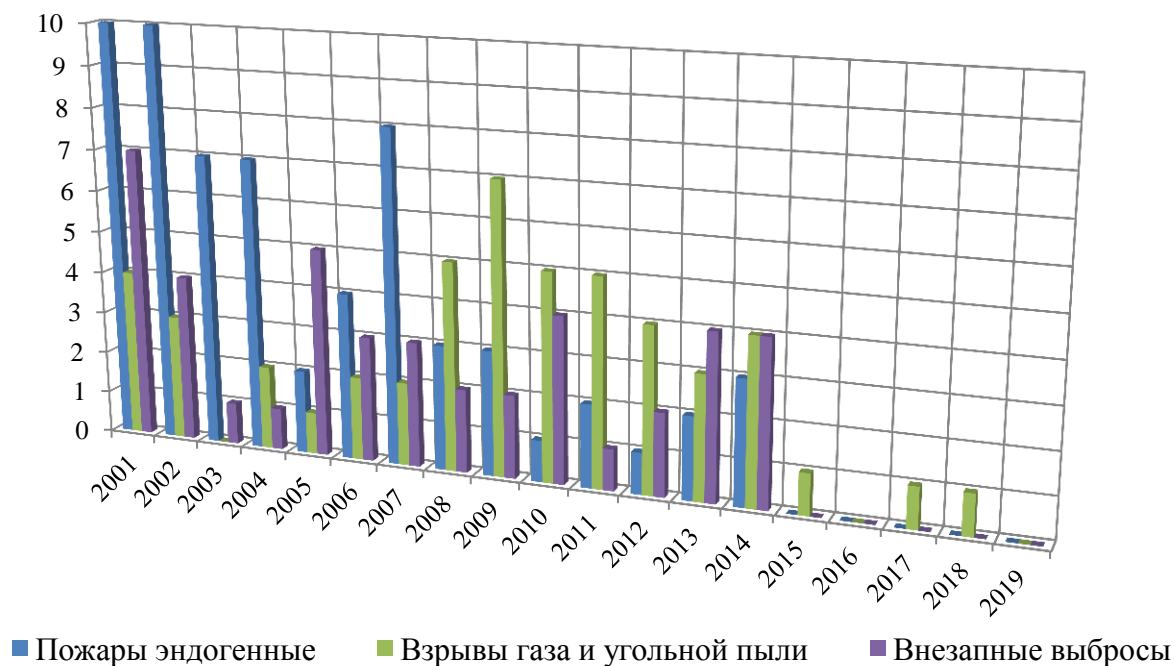


Рисунок 1.1 – Сведения об аварийности на предприятиях, обслуживаемых ГВГСС, за период с 2001 по 2019 годы

Несмотря на снижение количества эндогенных пожаров, вызванных самовозгоранием угля, переход угольных шахт на более глубокие горизонты (700 – 1000 м и более) в условиях высокой метанообильности, повышенных температур и горного давления обуславливает значимость профилактических мероприятий по обнаружению признаков самонагрева твердого топлива.

Современные системы прогноза и предупреждения самовозгорания угля базируются на работах В.С. Веселовского, В.М. Маевской, В.Ф. Орешко, В.И. Саранчука, Р.В. Кучера, В.А. Компанец, П.С. Пашковского, С.П. Грекова и их последователей. В результате этих исследований установлено, что решающая роль в процессе самонагрева угля принадлежит сорбции кислорода твердой поверхностью. Сорбционные процессы являются источником самонагрева угля и формирования условий теплового баланса при переходе самонагрева в самовозгорание [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14].

В результате теоретического обобщения многообразных фактов установлены следующие закономерности низкотемпературного окисления и самонагрева-

ния угля:

1. Окисление угля кислородом воздуха протекает по радикально-цепному механизму через образование перекисных соединений.

Подтверждением этого механизма окисления углей являются низкие значения энергии активации, падение скорости реакции во времени.

2. Процесс окисления угля является гетерогенной реакцией, происходящей на границе раздела твердой и газовой фаз, состоящей из следующих стадий:

- диффузия кислорода;
- химическая реакция, начинающаяся на поверхности (состоящая из физической адсорбции кислорода и хемосорбции);
- десорбция частиц продуктов реакции;
- диффузия частиц из реакционной зоны вглубь одной из фаз.

Скорость гетерогенной реакции определяется скоростью наиболее медленной стадии. На начальной стадии окисления при низких температурах скорость химической реакции значительно меньше скорости диффузии, поэтому процесс определяется скоростью химической реакции. В этом случае процесс протекает в кинетической области. При повышении температуры увеличивается количество хемосорбированного кислорода и скорость реакции на поверхности угля больше скорости диффузии, поэтому процесс зависит только от скорости подвода кислорода (диффузионная область). Если скорости диффузии и химической реакции соизмеримы, то наблюдается переходная область.

3. Низкотемпературное окисление угля представляет собой совокупность конкурирующих реакций, приоритетность и направление которых непредсказуемы и определяются составом и структурой угля, доступом кислорода к реагирующим поверхностям, внешним условиям протекания процесса.

4. Процесс низкотемпературного окисления угля вызывает образование локализованных очагов самонагрева в массиве или в скоплении угля.

Наличие огромного количества факторов, влияющих на процесс окисления угля, значительно усложняет разработку способов прогноза и предотвращения процесса самонагрева твердого топлива.

Стадия самонагревания сопровождается изменением физико-химических свойств угля, фильтрующего воздуха, воды и окружающих горных пород, поэтому методы ее обнаружения и распознавания можно разделить на четыре группы:

1) физиологические методы, основанные на органолептическом обнаружении признаков без специальных приборов и оборудования;

2) химико-аналитические методы, устанавливающие присутствие продуктов горения или термического разложения в пробах шахтного воздуха и воды;

3) минералого-геохимический метод, изучающий пожары по составу горных пород, путем наблюдения за вторичными минералами, образующимися при развитии окислительных процессов;

4) физические методы предусматривают обнаружение с помощью приборов по физическим параметрам, зависящим от теплового состояния среды (температура воздуха и воды, влажность атмосферы, электрическое сопротивление горных пород).

Наибольшее практическое применение получили физические и химико-аналитические методы обнаружения очагов самонагревания угля.

Физический метод, основанный на измерении температуры шахтного воздуха, не всегда эффективен, так как температура воздуха, проходящего через выработанное пространство, практически не изменяется. Это происходит за счет развитой поверхности угольных скоплений, проходя через которые воздух остывает до естественной температуры горных пород. Обнаружить очаг самонагревания и самовозгорания угля в выработанном пространстве температурными измерениями можно только после его прогрева на всем протяжении движения воздуха от очага до места замера [8].

В соответствии с «Методикой прогноза эндогенной пожароопасности» [15] контролируют изменение влагосодержания воздуха. Текущую эндогенную пожароопасность горных работ и эффективность профилактических мероприятий в действующих выемочных полях оценивают по единому показателю R_n , определяемому из выражения

$$R_n = d_{\text{исх}}/d_{\text{вх}}; \quad (1.1)$$

где $d_{\text{исх}}$ и $d_{\text{вх}}$ – влагосодержание воздуха соответственно в поступающей в выработанное пространство и исходящей из него воздушных струях, г/кг.

Влагосодержание воздуха в струях определяют по формуле

$$d = 622 \frac{P_{\text{н.п}}\varphi}{P_6 - P_{\text{н.п}}\varphi}, \quad (1.2)$$

где P_6 – барометрическое давление в точке контроля, мм рт. ст.;

$P_{\text{н.п}}$ – давление насыщенного водяного пара, мм рт. ст.;

φ – относительная влажность воздуха, доли единицы.

В процессе ускорения гетерогенной реакции окисления значение показателя R_n увеличивается и достигает критического значения, при котором процесс самонагревания переходит в стадию возгорания. Это позволило установить градацию пожароопасных зон следующим образом:

- при значении $R_n < 1,1$ независимо от периода наблюдений считают, что пожароопасная зона отсутствует;

- при $R_n = 1,1 - 1,5$ в течение 20 дней наблюдения происходит формирование пожароопасной зоны;

- при $R_n = 1,51 - 1,9$ в течение 10 дней наблюдения очаг в стадии интенсивного испарения влаги;

- при $R_n > 1,9$ в течение 3 дней наблюдения необходимо проводить инертизацию выработанного пространства или резко сокращать утечки воздуха вплоть до изоляции очистного забоя [16].

Применяют геофизические методы исследования угольного массива, основанные на определении параметров естественного электромагнитного излучения и физических полей, искусственно созданных в горном массиве [17].

Однако большая продолжительность анализа и использование специальной аппаратуры затрудняет применение этих методов [8, с. 22].

Процесс самонагревания угля устанавливают с помощью химико-аналитического метода, основанного на результатах химического анализа шахтного воздуха.

Для обнаружения процесса самонагревания и определения температуры очага предложено запускать в выработанное пространство газ, содержащий радиоактивный изотоп, который изменяет свою химическую формулу при прохождении очага [18]. Данный метод не получил распространения из-за невозможности определения путей движения запускаемого индикатора в выработанное пространство, что не позволяет прогнозировать время выхода запускаемого индикатора и места расположения точек контроля [8, с. 23].

В соответствии с нормативными документами, действующими в странах СНГ [17, с. 13, 19], для обнаружения очагов самонагревания в целиках угля и в выработанных пространствах анализируют газовый состав шахтного воздуха и сравнивают его с фоном индикаторных газов, т.е. устойчивым уровнем этих газов в шахтном воздухе при отсутствии очагов самонагревания и установившихся режимах проветривания. Основными индикаторными газами считают оксид углерода и водород, что обусловлено их химическими свойствами, адсорбционной способностью и пределом обнаружения. Устойчивое нарастание концентраций этих газов в пробах шахтного воздуха над фоновыми значениями свидетельствует о начале процесса самовозгорания угля. В газовых пробах также контролируют кислород, диоксид углерода, предельные и непредельные углеводороды.

Проведенные в РосНИИГД исследования [20] показали, что для обнаружения ранней стадии самовозгорания угля в выработанном пространстве можно использовать радиоактивный газ радон-222, интенсивно выделяемый из угля и вмещающих пород в процессе нагревания и распада радия. Период полураспада составляет 3,82 суток, газ без цвета и запаха, адсорбируется жидкими и твердыми веществами. Некоторые из них адсорбируют его очень сильно (нефть, толуол, древесный уголь, каучук). По информативности при использовании в качестве индикаторного газа занимает третье место после оксида углерода и водорода.

В шахтный воздух радон поступает из угля и пород в результате действия

реактивных сил отдачи и молекулярной диффузии. В шахтном воздухе часть радона сорбируется на поверхности горных пород, а часть подхватывается потоком воздуха. Вынос радона из угля и пород при повышении температуры от 30 °С до 120 °С увеличивается в основном за счет испарения жидкости. Образующий пар подхватывает с поверхности угля и пород сорбированные атомы радона и выносит в атмосферу. Кроме того, при испарении влаги открывается большая поверхность пор и трещин для массообмена с атмосферой. С повышением температуры уменьшается коэффициент растворимости радона в воде, что также способствует его выделению в атмосферу. Рост коэффициента молекулярной диффузии при увеличении температуры приводит к дополнительному появлению радона.

Экспериментальные исследования на шахтах Кузбасса показали, что фоновое значение потока радона с земной поверхности составляет (10 - 70) мБк/(м²·с). Непосредственно над очагами подземных пожаров появляются аномальные зоны с потоками радона от 100 до 200 мБк/(м²·с), а при интенсивном горении и небольшой глубине эти потоки составляют от 1000 до 1500 мБк/(м²·с).

Преимуществами радона перед другими индикаторами процесса самовозгорания является его инертность и возможность измерения приборами с низким порогом чувствительности. Для определения фона радона в шахтной атмосфере необходимо измерить в образцах обрабатываемого угля и вмещающих пород концентрацию радия-226 и тория-232, а также концентрацию в воздухе радона-222 и торона-220 [21, 22].

Наблюдениями установлено, что контроль объемной активности радона в шахтном воздухе и потоков радона с земной поверхности позволяет не только обнаружить раннюю стадию самовозгорания, но и определить местонахождение зарождающегося очага в выработанном пространстве, а также его состояние.

Однако шахтные эксперименты показали, что обнаруженные радоновые аномалии нельзя трактовать однозначно как появление подземного очага пожара. Зафиксированы радоновые аномалии, не вызванные самовозгоранием угля, но расположенные над выработанным пространством с повышенной газопроницаемостью горных пород.

В результате лабораторных и шахтных исследований установлено, что радионую поверхностную съемку можно использовать для обнаружения и определения местонахождения подземных пожаров только при сопоставлении полученных результатов с поверхностной съемкой пожарных газов [16, с. 199, 23].

Учеными угледобывающих европейских стран разработаны кинетические модели самовозгорания угля, основанные на изучении гетерогенного окисления угля различной стадии метаморфизма для шахтных условий эксплуатации с учетом массопереноса и диффузии газов [24, 25, 26].

1.2 Обзор и анализ современных способов определения стадии развития самонагревания угля

Основной причиной значительного ущерба, наносимого угольным шахтам эндогенными пожарами, является низкая эффективность применяемых способов обнаружения очагов, не позволяющих выявить начальную стадию процесса самовозгорания и ликвидировать зарождающиеся очаги с минимальными потерями.

Наличие огромного количества факторов, влияющих на процесс окисления и самонагревания угля, значительно усложняет разработку способов прогноза и предотвращения эндогенных пожаров.

Разработан способ обнаружения очага эндогенного пожара, включающий определение концентрации индикаторных пожарных газов в породах, покрывающих угольный пласт, который отличается тем, что с поверхности в предполагаемую зону нахождения пожара производят бурение с промывкой скважин до появления индикаторных пожарных газов в промывочной жидкости. Очаг пожара определяют, как область, оконтуренную скважинами с минимальной глубиной обнаружения пожарных газов [27].

В работе [28] рассмотрено влияние теплофизических параметров воздуха на процесс окисления угля и роль влагообмена в развитии процесса самонагревания угля. Лабораторными исследованиями установлено, что аккумуляция теплоты в окисляющемся объеме угля начинает происходить после снижения природной

влажности угля на 60-70 %, вне зависимости от ее начального значения. На динамику роста температуры угля при его окислении существенное влияние оказывает также величина влагосодержания поступающего воздуха. По мере повышения влагосодержания воздуха интенсивность процесса окисления угля и роста его температуры снижается. Однако этот метод не всегда применим на практике, так как в некоторые периоды времени относительная влажность воздуха может достигать 100 %, что не позволяет выявить процесс самонагрева угля [8, с.28].

С целью устранения недостатков разработан способ обнаружения самонагрева угля по увеличению суммарного количества пара и жидкого аэрозоля в прошедшем через скопление угля воздухе [29, 30].

Запатентован способ оценки эндогенной пожароопасности при подземной разработке угольных пластов, основанный на измерении естественного электромагнитного излучения с выделением аномальных зон, использовании методов электроразведки с определением текущей и фоновой разности потенциалов и определении относительного сопротивления влагонасыщенной породы, ее пористости и структурного показателя смачиваемости угля [31].

Как отмечалось ранее, о развитии или затухании процесса самовозгорания судят по динамике изменения в шахтном воздухе объемной доли оксида углерода (СО) [32, 33]. В большинстве случаев считают, что объемная доля 0,01 % его в выработке свидетельствует о развитом процессе горения. Однако такая интерпретация данных газового анализа не имеет достаточного научного обоснования, она правомочна лишь как обобщение опыта для конкретных условий.

На недостатки оксида углерода как индикаторного газа, характеризующего развитие самонагрева и самовозгорания угля, указано в работах немецких специалистов Р. Миллера и У. Куглера, которые отмечают, что появление в шахтном воздухе оксида углерода в тысячных долях процента характеризует зачастую не раннюю стадию, а развитый пожар. Результаты анализа объемной доли СО в пробах воздуха выработанных пространств и дегазационных скважин шахт Донецкого бассейна позволяют утверждать, что наличие его в воздухе не может считаться надежным признаком самовозгорания угля [5, с 105].

Доля индикаторных газов в шахтном воздухе при наличии очага самонагревания зависит не только от стадии пожара, но и от подачи в выемочное поле воздуха и его утечек в выработанное пространство. Поэтому, в «Руководстве по предупреждению и тушению эндогенных пожаров на угольных шахтах Украины» [34] стадию самовозгорания угля определяют по соотношению объемных долей CO и N₂: на стадии самонагревания отношение газов превышает 10, а на стадии горения – менее 10.

Английский ученый Грэхем в результате проведенных опытов установил, что отношение концентрации CO, выделяемой очагом окисления угля, к концентрации кислорода, адсорбированного этим очагом, изменяется с температурой очага окисления и его продолжительностью [5, с. 107, 35]. Эти зависимости нашли отражение в коэффициенте Грэхема

$$K = 100 \frac{CO}{O_{2\text{адс}}}, \quad (1.3)$$

где CO – объемная доля оксида углерода, измеренная на исходящей струе очага окисления, %;

O_{2адс} – объемная доля кислорода, адсорбированного на поверхности угля, %, которую определяют из соотношения

$$O_{2\text{адс}} = 0,265N_2 - O_2; \quad (1.4)$$

N₂ и O₂ – объемные доли азота и кислорода, измеренные на исходящей струе очага окисления, %.

Этот коэффициент обеспечивает возможность более точной оценки состояния очага окисления угля по сравнению с использованием только CO. Однако отдельное значение пожарного коэффициента не имеет значения. Только после сравнения нескольких значений, которые получены на одном и том же участке измерений в разные моменты времени, можно говорить о стадии самонагревания

угля. Произвольное разбавление пожарных газов свежим шахтным воздухом теоретически не изменяет пожарный коэффициент. Однако с разбавлением пожарных газов значения концентраций уменьшаются, что приводит к увеличению предела погрешности определения и таким образом может сильно ограничить информационную значимость коэффициента.

Исследования процесса окисления битуминозных углей [36, 37] показали целесообразность использования отношения оксида углерода к кислородной нехватке в качестве принципа обнаружения самовозгорания угля. Экспериментами, проведенными в динамических условиях, установлена зависимость отношения $CO/\Delta O_2$ от температуры, с увеличением которой уменьшается влияние влаги.

В Польше предложено контролировать ход развития и тушения пожаров на основании нескольких коэффициентов, зависящих от объемной доли оксида и диоксида углерода, водорода, кислорода и метана.

В Японии для повышения достоверности распознавания ранних стадий самовозгорания углей предложено наряду с оксидом углерода использовать отношение этана к метану (алкановый показатель).

Для различных стадий окисления угля китайскими учеными [38] введен показатель, определяющий низкотемпературную стадию и ускоренную стадию окисления, а также комплексный показатель кинетики окисления угля для установления склонности его к самовозгоранию по следующим формулам:

$$I_{CO_2} = \frac{C_{O_2} - C_{O_2, min}}{C_{O_2, min}} 100; \quad (1.5)$$

$$I_{T_{cpt}} = \frac{T_{cpt} - T_{cpt, min}}{T_{cpt, min}} 100; \quad (1.6)$$

$$I = \phi(\varphi_{CO_2} I_{CO_2} + \varphi_{T_{cpt}} I_{T_{cpt}}) I_0, \quad (1.7)$$

где I_{CO_2} – показатель для низкотемпературной стадии реакции;

$I_{T_{cpt}}$ – показатель для стадии ускоренного окисления;

I – комплексный показатель склонности угля к самовозгоранию;

I_0 – поправочный показатель;

C_{O_2} – концентрация кислорода на выходе из реактора при температуре угля 70 °С;

$C_{O_2,min}$ – расчетное значение концентрации кислорода, равное 15,5 %;

T_{cpt} – температура точки перехода, °С;

$T_{cpt,min}$ – расчетное значение температуры точки перехода, равное 140 °С;

$\varphi_{C_{O_2}}$ – доля низкотемпературной стадии реакции, равная 0,6;

$\varphi_{T_{cpt}}$ – доля ускоренной стадии реакции окисления, равная 0,4;

ϕ – уточняющий параметр, равный 40.

При самовозгорании угля в газовой среде появляются микродоли этилена, пропилена, ацетилен и других непредельных углеводородов, которые при обычных температурах в шахтах, как правило, не выявлены. Это послужило основанием для разработки метода обнаружения очага самовозгорания угля по соотношению этилена и ацетилен в шахтном воздухе.

Результаты многочисленных исследований кинетики выделения непредельных углеводородов при нагревании углей различных марок основных угледобывающих предприятий региона позволили установить корреляционные зависимости отношения этилена к ацетилену от температуры угля.

Индикаторные компоненты могут образовываться не только при деструкции угля, но и за счет окисления других углеводородов, таких как метан, этан и др. При невысоких температурах процесс окисления протекает медленно, однако по мере повышения температуры увеличивается относительное количество этилена и ацетилен, образовавшихся за счет окисления углеводородов.

По изменению объемных долей этилена и ацетилен, и их соотношений можно идентифицировать стадии развития эндогенных пожаров и приблизительно определить температуру угля до момента его воспламенения [5, с.141].

Стоит отметить, что в условиях острой нехватки кислорода не происходит синбатного увеличения скорости химических реакций образования этилена и ацетилен, что влияет на соотношение этих компонентов и, следовательно, определе-

ние температуры угля. Недостаток кислорода приводит к торможению реакции образования этилена, в то время как для ацетилена имеет место некоторое увеличение его объемной доли при повышении температуры угля.

Метод нашел широкое практическое применение на шахтах Донбасса с целью контроля температуры очага самовозгорания угля и позволяет обоснованно решать вопросы о возможности списания эндогенных пожаров в категорию потушенных. Из мест с высокой эндогенной пожароопасностью отбирают в специальные трубки-концентраторы газовые пробы шахтного воздуха, которые анализируют в лаборатории, оснащенной хроматографическим оборудованием. Метод предназначен для идентификации стадии развития эндогенного пожара, однако используется после обнаружения традиционных признаков самовозгорания (повышение доли CO и H₂) и не дает возможности отличить стадию низкотемпературного окисления угля от начальной стадии самовозгорания.

1.3 Анализ результатов ранее выполненных теоретических исследований процесса самонагрева угля

Разработка и совершенствование методов прогноза, профилактики и тушения подземных пожаров в основном базируется на математическом моделировании процесса окисления угля. Использование математической модели дает возможность быстро, без больших экономических затрат, исследовать качественные свойства изучаемого процесса окисления угля и количественные характеристики, а также прогнозировать его поведение. Как правило, математические модели эндогенных пожаров являются сложными, комплексными и представляют собой неординарные краевые задачи, описывающие совместно протекающие процессы фильтрации, диффузии, тепло- и массопереноса с учётом физико-химических процессов (окисление, испарение, десорбция).

Решение задачи определения пожаробезопасных условий разработки угольных пластов состоит из следующих этапов [12, с. 46]:

- 1) математическое моделирование возникновения и развития очага само-

нагревания в локальной зоне при параметрах принятой технологии с целью прогнозирования факта перехода самонагревания в самовозгорание;

2) в случае идентификации ситуации как пожароопасной выбор параметров, допускающих их варьирование и установление границ этих изменений;

3) проведение вычислительных экспериментов на основе математической модели развития локального очага самонагревания при изменении параметров ведения горных работ в установленных пределах до тех пор, пока не будет идентифицирована пожаробезопасная ситуация;

4) в случае отсутствия такой ситуации при заданном диапазоне варьирования параметров делается вывод о пожароопасности принятой технологии ведения работ.

Дифференциальные уравнения теплового баланса угольного скопления при его самовозгорании были предложены И.М. Печуком, В.С. Веселовским, Н.Д. Алексеевой и др. Анализ этих уравнений, проведенный Х.А. Баевым, привел к выводу о необходимости детализации и уточнения этих моделей. В предложенной им модели дополнительно учитывались [39, 40]:

1) тепловые эффекты испарения и конденсации влаги;

2) влаго- и газовыделение за счет химических реакций и десорбции;

3) диффузионный массоперенос;

4) конвективный газоперенос за счет изменения давления тепловой и химической депрессий;

5) торможение реакции окисления угля поверхностным окислелем и восстановление реакционной способности активированными газовыми молекулами.

Это весьма подробное описание потребовало использования 20-и уравнений в частных производных. Однако дальнейшее развитие моделей эндогенных пожаров пошло по пути максимально возможного сокращения числа используемых величин, физико-химических и горно-геологических параметров и, соответственно, числа используемых в модели уравнений. Преимущественное развитие получили не универсальные (общие) модели, а частные – для фиксированного диапазона характерных параметров (для пласта, группы шахт, бассейна) при упроще-

нии сложных процессов путем их постадийного описания [41, 42].

Исследование самовозгорания угля в адиабатических условиях (т.е. в условиях отсутствия теплового обмена с окружающей средой) [43] позволило установить следующие стадии процесса:

- 1) разогревание;
- 2) выпаривание из угля влаги;
- 3) интенсивное тепловыделение.

Каждая стадия характеризуется изменением температуры угля и породы, газового состава шахтного воздуха и его температуры. Интервал времени, предшествующего самовозгоранию угля (от момента, когда сформировались благоприятствующие этому условия), называется инкубационным периодом [44]. В реальных условиях скорость сорбции углем кислорода определяется ходом политропического процесса, верхней границей которого является адиабатический процесс, т.е. без потерь теплоты. Слабая теплопроводность разрыхленных углей (0,1 Вт/(м·К)) при теплопроводности его в массиве 1 - 2 Вт/(м·К) и низкая скорость фильтрации воздуха через скопление позволяют предположить, что длительность инкубационного периода в адиабатическом (модельном) процессе близка к такой в политропическом (реальном), поэтому может служить ее оценкой снизу. Уравнение теплового баланса для адиабатического процесса:

$$Q_1 = c_p(T_{кр} - T_0) + \frac{Wr}{100} + \mu Q', \quad (1.8)$$

где Q_1 – теплота сорбции кислорода углем, Дж/кг;

c_p – удельная теплоемкость угля в интервале температур от $T_0 = 298$ К до $T = T_{кр}$, Дж/(кг·К);

W – влажность угля, %;

r – скрытая теплота испарения влаги, Дж/кг;

μ – природная газоносность угля, м³/кг;

Q' – удельная теплота десорбции метана, Дж/м³.

Первый член в правой части (1.8) описывает разогревание угля от T_0 до $T_{кр}$ (критической температуры самовозгорания), второй – потери теплоты за счет испарения влаги, третий – потери теплоты, связанные с десорбцией метана из угля. Левая часть (1.8) представлена в виде

$$Q_1 = k_{ср} Q C \tau, \quad (1.9)$$

где Q – теплота хемосорбции кислорода, Дж/м³;

C – концентрация кислорода, об. доля;

$k_{ср}$ – среднее значение константы скорости сорбции кислорода в интервале температур от T_0 до $T_{кр}$, м³/(кг·с), равное

$$k_{ср} = (k_{кр} - k_0) \left[2,3 \log \frac{k_{кр}}{k_0} \right]^{-1}, \quad (1.10)$$

k_0 – значение константы скорости сорбции кислорода при $T_0 = 298$ К, м³/(кг·с);

$k_{кр}$ – значение константы скорости сорбции кислорода при $T = T_{кр}$, м³/(кг·с);

τ – инкубационный период самовозгорания угля, с.

Для расчетов принимают усредненные для Донбасса значения [39, с. 436]

$$c_p = 1256 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К}); \quad Q = 18,6 \cdot 10^6 \text{ Дж}/\text{м}^3;$$

$$Q' = 12,6 \cdot 10^6 \text{ Дж}/\text{м}^3; \quad r = 2,26 \cdot 10^6 \text{ Дж}/\text{кг}.$$

В результате расчета инкубационного периода самовозгорания угля с использованием (1.8) - (1.10) для различных пластов Донбасса получены значения τ от семи суток до 12 месяцев.

Для математических моделей теплопереноса при эндогенных пожарах характерны следующие особенности:

1) формулируются как нестационарные краевые задачи теплопереноса, фильтрации и диффузии с учетом кинетики окислительных процессов;

2) уравнения теплопереноса неоднородны, содержат в правой части нелинейный источник теплоты (типа Аррениуса).

Несмотря на попытки подробно описать все стороны эндогенного пожара, когда математическая модель содержала свыше десятка уравнений [40, с. 82, 45], практическое применение приобрели лишь модели, содержащие относительно небольшое число параметров [46, 47, 48], которые в ходе их исследования далее еще упрощались. К таким общепринятым упрощениям относятся:

1) предварительное вычисление концентрации кислорода в угольном скоплении (тем самым – исключение из первоначальной модели фильтрации смеси и диффузии кислорода) путем использования эмпирических формул или решения стационарного уравнения диффузии;

2) линеаризация нелинейного источника теплоты за счет окислительных процессов в правой части уравнения теплопереноса.

Определение важнейшего параметра таких моделей – конечной скорости распространения температурного поля – известно в единичном случае [40, с. 85].

Большинство существующих математических моделей самонагревания угля недостаточно учитывают особенности низкотемпературного окисления. Кроме того, они не содержат уравнения химической кинетики применительно к шахтным условиям. Взаимодействие угля с кислородом чаще всего учитывают введением в систему уравнений константы скорости сорбции кислорода, определенной в лабораторных условиях в статическом режиме.

Наиболее достоверной является модель, разработанная Х.А. Баевым, содержащая шесть уравнений, описывающих кинетику взаимодействия и адсорбции, конвективной диффузии, газового и теплового баланса. Полученные автором частные решения предложенной системы уравнений представляют значительный теоретический и практический интерес.

1.4. Цель и задачи исследований

Результаты выполненного анализа методов и способов определения стадии развития процесса самонагревания угля показали, что:

- для определения очага самонагревания угля разработаны различные спо-

собы, многие из которых не нашли практического применения;

- наиболее информативным методом обнаружения самонагрева угля является химико-аналитический метод, позволяющий определить стадии развития этого процесса;

- рассмотренные методы основаны на анализе продуктов реакции гетерогенного окисления угля, в то время как контроль концентрации кислорода дает возможность проследить весь низкотемпературный процесс и, следовательно, является наиболее чувствительным индикатором раннего появления очага самонагрева угля.

В связи с этим, **целью работы** является разработка метода бесконтактного контроля температуры самовозгорания углей различной стадии метаморфизма в выработанном пространстве по соотношению концентраций оксида углерода и адсорбированного кислорода для прогнозирования процесса самовозгорания и своевременного выполнения необходимых мероприятий по предупреждению эндогенного пожара.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе необходимо решить следующие задачи:

- выполнить анализ методов и способов косвенного определения температуры самовозгорания угля;
- провести теоретические и экспериментальные исследования процессов низкотемпературного окисления углей;
- установить зависимости концентрации адсорбированного кислорода от температуры угля;
- разработать метод бесконтактного определения температуры самовозгорания угля в выработанном пространстве по соотношению концентраций оксида углерода и адсорбированного кислорода;
- оценить эффективность разработанного метода определения температуры угля относительно существующих.

При выполнении работы будут проведены теоретические и экспериментальные исследования низкотемпературного окисления углей в научно-

исследовательском отделе процессов самовозгорания веществ и материалов НИИГД «Респиратор». Общая методика выполнения диссертационной работы и применяемые методы исследования приведены на рисунке 1.2, откуда следуют объект исследований – процессы взаимодействия шахтного воздуха с углем в выработанном пространстве и его самовозгорания и предмет исследований – функциональная связь температуры окисления угля и состава газовой среды при его самовозгорании.

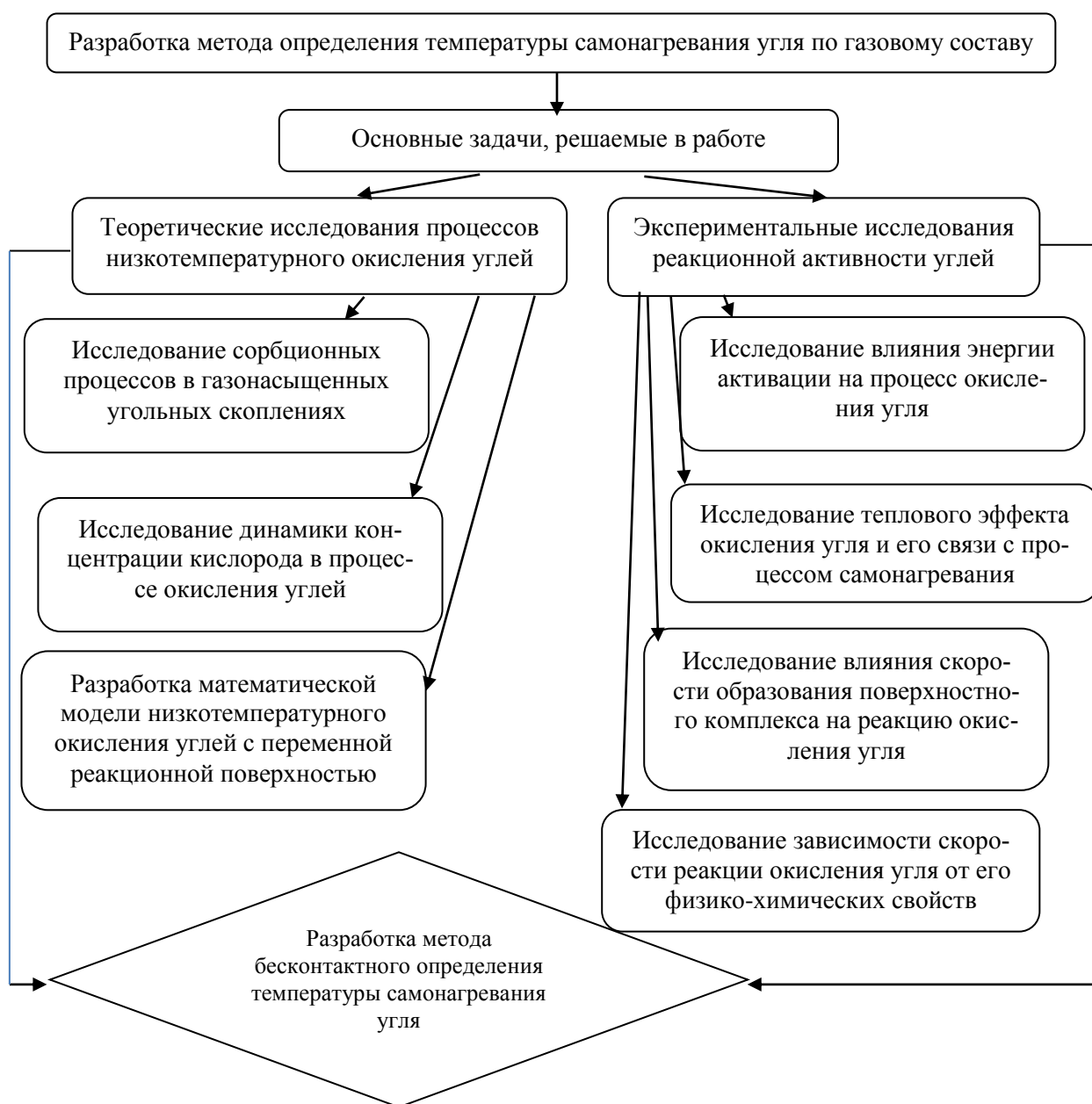


Рисунок 1.2 – Структурная блок-схема выполнения диссертационной работы

РАЗДЕЛ 2

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕЙ

2.1 Исследование сорбционных процессов в газонасыщенных угольных скоплениях

При разработке различных математических моделей процесса диффузии, сопровождаемой адсорбцией и химическими реакциями, исходят из того, что реакционная поверхность всех частиц вещества является постоянной и не претерпевает каких-либо изменений [10, с. , 49]. Вместе с тем при гетерогенных процессах реакционная поверхность подвергается непрерывному изменению в связи с образованием и распадом поверхностных соединений при адсорбции кислорода, внутренним реагированием при проникновении кислорода в глубь частиц вещества и образованием вблизи поверхности частиц твёрдых продуктов реакции [50].

Для аналитического исследования реакционной поверхности различных углей использована математическая модель Б.В. Канторовича [51], с помощью которой в работе [52] рассмотрен ход гетерогенной реакции первого порядка с адсорбцией кислорода. Предложена физическая модель процесса, где вся поверхность угля состоит из свободной η и реакционной ζ поверхности, занятой молекулами кислорода, а также поверхности, занятой молекулами метана. В результате получено равенство

$$\eta + \zeta = 1 - (1 - \eta_0)\exp(-\mu\tau), \quad (2.1)$$

где η_0 – часть первоначально свободной поверхности;

μ – константа скорости перехода метана из связанного состояния в свободное, с^{-1} ;

τ – время с момента разрушения угольного пласта, с.

Часть реакционной поверхности в результате химических реакций ξ связана

с поверхностным комплексом. Учитывая скорость образования поверхностного комплекса и его распад при соударении с молекулами газовой фазы между частицами угля, а также термическое разложение с интенсивностью, которая зависит от температуры, можно записать систему уравнений адсорбции кислорода, образования и распада поверхностного комплекса в дифференциальном виде:

$$\begin{cases} \zeta' = wC_0\eta - u\zeta; \\ \xi' = v\zeta - (v + v_1C_0 + v_2)\xi; \end{cases} \quad (2.2)$$

где w – константа скорости конденсации молекул кислорода при адсорбции, с^{-1} ;

u – константа скорости десорбции кислорода, с^{-1} ;

C_0 – объемная доля кислорода в газовой фазе, 1;

v – константа скорости образования поверхностного комплекса, с^{-1} ;

v_1 – константа скорости распада комплекса при соударении молекул газа, с^{-1} ;

v_2 – константа скорости распада комплекса при его термическом разложении, с^{-1} .

В уравнениях (2.2) штрихами обозначены производные функций по времени. К системе уравнений (2.2) добавим начальные условия

$$\zeta(0) = \xi(0) = 0. \quad (2.3)$$

Решение первого уравнения системы (2.2) с учётом (2.1) и (2.3) для определения реакционной поверхности можно представить в виде

$$\zeta = \frac{wC_0}{u+wC_0} \{1 - \exp[-(u + wC_0)\tau]\} + \frac{wC_0(1-\eta_0)}{\mu-(u+wC_0)} \{\exp(-\mu\tau) - \exp[-(u + wC_0)\tau]\}. \quad (2.4)$$

Анализ полученного решения показывает, что со временем реакционная поверхность адсорбента увеличивается от нуля до значения, которое находят из уравнения Лэнгмюра [53, 54]

$$\zeta(\infty) = \frac{wC_0}{u+wC_0}. \quad (2.5)$$

При отсутствии десорбции кислорода реакционная поверхность угля остается постоянной и равной предельному значению, но с увеличением u от 0,05 до 0,5 характер изменения реакционной поверхности угля от константы скорости конденсации молекул кислорода при адсорбции представлен на рисунке 2.1.

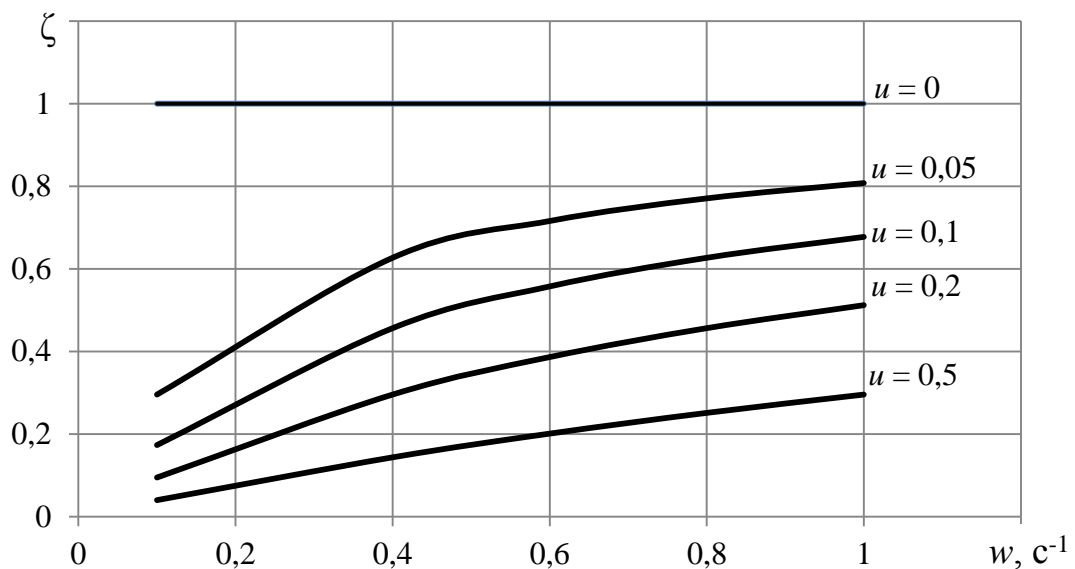


Рисунок 2.1 – Зависимость реакционной поверхности угля ζ , занятой молекулами кислорода, от константы скорости конденсации молекул кислорода при адсорбции w для значений константы скорости десорбции кислорода $u = 0; 0,05; 0,1; 0,2$ и $0,5$.

Как отмечается в работе [51, с. 122], при низкотемпературном окислении и, следовательно, медленном распаде поверхностного комплекса вся поверхность частиц адсорбента успевает связаться с адсорбированными молекулами кислорода, в результате чего $\zeta \rightarrow 1$. Тогда, если считать, что состояние адсорбции устанавливается раньше образования поверхностного комплекса, из зависимости (2.4) будем иметь

$$\zeta = 1 - (1 - \eta_0)\exp(-\mu\tau). \quad (2.6)$$

Используем зависимость (2.6) при получении решения второго уравнения системы (2.2) для определения части реакционной поверхности, связанной с поверхностным комплексом, и получим

$$\begin{aligned} \xi = & \frac{v}{v + v_1 C_0 + v_2} \{1 - \exp[-(v + v_1 C_0 + v_2)\tau]\} + \\ & + \frac{v(1-\eta_0)}{\mu - (v + v_1 C_0 + v_2)} \{\exp(-\mu\tau) - \exp[-(v + v_1 C_0 + v_2)\tau]\}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

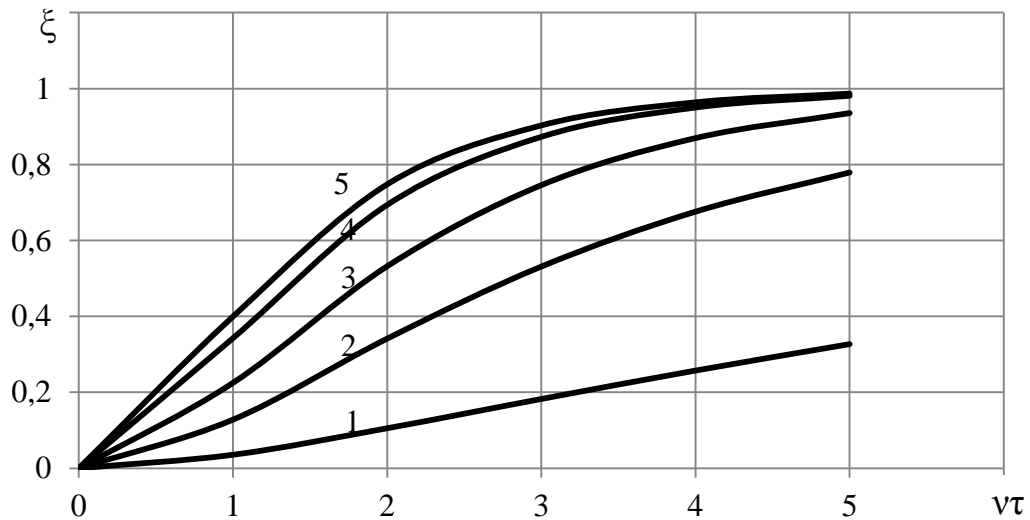
Если в формуле (2.7) пренебречь распадом поверхностного комплекса при низкотемпературном окислении, то

$$\xi = 1 - \exp(-v\tau) + \frac{v(1-\eta_0)}{\mu - v} [\exp(-\mu\tau) - \exp(-v\tau)]. \quad (2.8)$$

Для исследования части реакционной поверхности угля ξ от соотношения констант скорости истечения метана μ и образования поверхностного комплекса v преобразуем уравнение (2.8) к виду

$$\xi = 1 - \exp(-v\tau) + \frac{1-\eta_0}{\frac{\mu}{v}-1} \left[\exp\left(-v\tau \frac{\mu}{v}\right) - \exp(-v\tau) \right]. \quad (2.9)$$

При $\eta_0 = 0$ часть реакционной поверхности угля зависит от количества метана, находящегося в связанном состоянии и препятствующего протеканию реакции окисления (рисунок 2.2).



1 - $(\mu/\nu) = 0,1$; 2 - $(\mu/\nu) = 0,4$; 3 - $(\mu/\nu) = 0,8$; 4 - $(\mu/\nu) = 1,5$; 5 - $(\mu/\nu) = 2,0$

Рисунок 2.2 – Влияние соотношения констант скорости истечения метана μ и образования поверхностного комплекса ν на долю поверхности угля ξ , доступную для протекания реакции окисления

При моделировании процесса низкотемпературного окисления угля в уравнении (2.8) константу скорости истечения метана μ находим из результатов исследований [55, 56] для различных моментов времени. Далее из уравнения (2.8) определяем константу скорости образования поверхностного комплекса ν для этого же времени. Рассчитанные параметры ν и μ в соответствии с (2.8) используем для определения части поверхности угля во времени, на которой происходит реакция окисления.

2.2 Разработка математической модели низкотемпературного окисления угля с переменной реакционной поверхностью

Скопление угля в шахтном выработанном пространстве имеет пористую структуру. Поступающий в такую структуру фильтрационный поток воздуха, содержащий кислород, вступает в химическую реакцию окисления, что приводит к появлению источников теплоты, интенсивность которых существенно зависит от

температуры. Выделяемая теплота расходуется на уменьшение влажности (стоки теплоты), передачу теплоты через поверхности, ограничивающие скопление и повышение температуры угля. При достаточно большой теплоте реакции окисления и малой теплоотдаче разогревание угля может привести к самовозгоранию.

Рассмотрим физическую модель процесса самонагревания угля исходя из совместного применения уравнений адсорбции и теплопроводности.

Система состоит из адсорбента (угля) в виде пористой частицы радиуса R_1 , находящейся в потоке адсорбтива (кислорода), т.е. поглощаемого вещества, распределенного в объёме газовой фазы. В начальный момент времени извне и внутри частицы концентрация кислорода и температура равны. С момента времени $\tau > 0$ концентрация кислорода в потоке изменяется по произвольной функции $C_0(\tau) = f(\tau)$. Концентрация кислорода в порах частицы угля изменяется, с одной стороны за счет диффузии из потока, с другой – за счет адсорбции на поверхности пор и химических реакций, приводящих к повышению температуры адсорбента. Принимаем, что протекают необратимые химические реакции первого порядка. Тепло- и массообмен на границе потока с поверхностью частицы происходит по закону Ньютона-Фурье. Уравнение диффузии и кинетики адсорбции с учетом химической реакции можно записать в виде [57, 58, 59]

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} D \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \beta(\xi C - C^H); \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial C^H}{\partial \tau} = \beta(\xi C - C^H) - k C^H, \quad (2.11)$$

при граничных и начальных условиях

$$-\frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=R_1} + \frac{\beta}{D} (C_\tau - C) \Big|_{r=R_1} = 0; \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0; \quad C_0^H = \xi C_0, \quad (2.13)$$

где r – пространственная координата, м;

- D – коэффициент внутренней диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;
- β – коэффициент внешней массоотдачи, отнесенный к единице объема слоя, с^{-1} ;
- ξ – часть поверхности сорбента, участвующая в адсорбции;
- C^H – концентрация кислорода в неподвижной фазе, $\text{моль}/\text{м}^3$;
- k – константа скорости реакции, с^{-1} ;
- R_1 – радиус зерна сорбента, м ;
- τ – время, с ;
- C_τ – текущая концентрация кислорода в газовой фазе на границе раздела фаз, $\text{моль}/\text{м}^3$;
- C_0 – концентрация кислорода в газовой фазе на границе раздела фаз при $\tau = 0$, $\text{моль}/\text{м}^3$.

Уравнение теплопроводности с источником теплоты, которая образуется в результате реакции окисления, имеет вид

$$c_V \rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + q k_0 C \exp \left(-\frac{E}{RT} \right), \quad (2.14)$$

при граничных и начальных условиях

$$-\frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R_1} = \frac{\alpha}{\lambda} (T_c - T) \Big|_{r=R_1}; \quad \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{R_1=0} = 0, \quad (2.15)$$

- где c_V – удельная теплоемкость сорбента при постоянном объеме, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$;
- ρ – плотность сорбента, $\text{кг}/\text{м}^3$;
- T – температура, К ;
- q – теплота реакции окисления, $\text{Дж}/\text{моль}$;
- k_0 – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, с^{-1} ;
- E – энергия активации, $\text{Дж}/\text{моль}$;
- R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$;
- α – коэффициент теплообмена, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$;

λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);

T_c – температура среды, К.

После преобразований с использованием безразмерных параметров

$$\rho_1 = \frac{r}{R_1}; \quad \bar{C}(\rho, Fo_g) = \frac{C(r, \tau)}{C_{O_2}}; \quad \bar{C}^H(\rho, Fo_g) = \frac{C^H(r, \tau)}{\xi C_{O_2}}; \quad K_a = \frac{\beta R^2}{D};$$

$$Fo_g = \frac{D\tau}{R_1^2}; \quad \Gamma = \frac{kR_1^2}{D}; \quad Bi_g = \frac{\beta R_1}{D};$$

$$a_T = \frac{\lambda}{\rho c_V}; \quad Fo_T = \frac{a_T \tau}{R_1^2}; \quad Bi = \frac{\alpha R_1}{\lambda}; \quad \bar{T}(\rho, Fo_T) = \frac{T(r, \tau)}{T_c}; \quad \Gamma_T = \frac{q k_0 C R_1^2}{\rho c_V T_c a_T},$$

получим уравнения, описывающие изменение концентрации кислорода в газовой и неподвижной фазе

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial Fo_g} = L_p(\bar{C}) + \xi K_a(\bar{C} - \bar{C}^H); \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial \bar{a}}{\partial Fo_g} = K_a(\bar{C} - \bar{C}^H) - \Gamma \bar{C}^H, \quad (2.17)$$

при условиях

$$-\left. \frac{\partial \bar{C}}{\partial \rho_1} \right|_{\rho_1=1} + Bi \{ \bar{C}_0(Fo_g) - \bar{C}(1, Fo_g) \} = 0; \quad (2.18)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{C}}{\partial \rho_1} \right|_{\rho_1=0} = 0, \quad \bar{C}^H|_{Fo_g=0} = \frac{C_0^H}{\xi C_{O_2}} = \bar{C}_0^H, \quad \bar{C}|_{Fo_g=0} = \bar{C}_0, \quad (2.19)$$

$$\text{где } L_{\rho_1}(\bar{C}) = \frac{1}{\rho_1^2} \frac{\partial}{\partial \rho_1} \left(\rho_1^2 \frac{\partial \bar{C}}{\partial \rho_1} \right);$$

Fo_T – температурный критерий Фурье, 1;

Fo_g – диффузионный критерий Фурье, 1.

Изменение температуры угля в процессе адсорбции кислорода представим в виде

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial \text{Fo}_T} = L_{\rho_1}(\bar{T}) + \Gamma_T \exp\left[-\frac{E}{RT}\right], \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \bar{T}}{\partial \rho_1} \Big|_{\rho_1=1} &= \text{Bi}\{\bar{T}_0(\text{Fo}_T) - \bar{T}(1, \text{Fo}_T)\}, \\ \frac{\partial \bar{T}}{\partial \rho_1} \Big|_{\rho_1=0} &= 0, \quad \bar{T}|_{\text{Fo}_T=0} = \frac{C_0^H}{\xi C_{O_2}} = \bar{T}_0, \end{aligned} \quad (2.21)$$

где $L_{\rho_1}(\bar{T}) = \frac{1}{\rho_1^2} \frac{\partial}{\partial \rho_1} \left(\rho^2 \frac{\partial \bar{T}}{\partial \rho_1} \right)$.

Для линеаризации уравнения (2.20) заменим функцию $\exp(-E/RT)$ на функцию δT . Согласно предварительным расчетам для величин $280 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$ и $500 \text{ Дж/моль} < E < 30000 \text{ Дж/моль}$, часто встречающихся на практике, можно принять

$$\exp\left[-\frac{E}{RT}\right] = \delta T = \eta \exp\left[-\frac{E\eta_1}{R}\right] T = 3,1 \cdot 10^{-3} \exp\left[-\frac{3,1 \cdot 10^{-3} E}{R}\right] T, \quad (2.22)$$

где η, η_1 – коэффициенты, K^{-1} .

Тогда вместо (2.20) с учетом (2.22) получим уравнение

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial \text{Fo}_T} = L_{\rho_1}(\bar{T}) + \Gamma_T \bar{T}, \quad (2.23)$$

где $\Gamma_T = \Gamma_T \delta T_c = \frac{1}{\rho c_V} k_0 q C_{O_2} \eta \exp\left(-\eta_1 \frac{E}{R}\right)$. (2.24)

В связи с тем, что совместное решение сорбционного и теплового уравнения затруднительно, используем следующий алгоритм получения приближенного решения. Найдем решение уравнения (2.20) и (2.21) полагая, что значение T постоянно и равно начальной температуре T_0 . Определим в нулевом приближении величины C_{O_2} и C , т.е. $C_{O_2}^{(0)}$ и $C^{(0)}$. Затем решим уравнение (2.23), полагая известной функцию $C_{O_2}^{(0)}$, и найдем в первом приближении функцию $T = T^{(1)}$. Вычислим вновь концентрацию кислорода в неподвижной фазе C_{O_2} , используя найденные значения $T^{(1)}$, т.е. найдем в первом приближении $C_{O_2}^{(1)}$. При необходимости анало-

гичным образом могут быть найдены и следующие приближения для определения концентрации кислорода и температуры.

Решение уравнений (2.16) и (2.17), осредненное по ρ_1 в предположении $\bar{C}_0(Fo) = 1$, получено в виде

$$C_{O_2\text{cp}} = (1 - \bar{C}_0) \left\{ \begin{aligned} & q_\Gamma \frac{K_a}{K_a + \Gamma} [1 - \exp(-(K_a + \Gamma)Fo_g)] - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{\infty} B_k \mu_k \sum_n \frac{K_a [\exp(p_{kn}Fo_g) - \exp(-(K_a + \Gamma)Fo_g)]}{\mu_{kn} p_{kn} (K_a + \Gamma + p_{kn})} \end{aligned} \right\} + \bar{C}_0, \quad (2.25)$$

$$\text{где } q_\Gamma = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{B_k \mu_k^2}{\mu_k^2 + \frac{\gamma K_a \Gamma}{K_a + \Gamma}}; \quad (2.26)$$

p_{kn} – корни уравнения

$$-\mu^2 = p \left(1 + \frac{\gamma K_a}{p + K_a + \Gamma} \right) + \frac{\gamma K_a \Gamma}{p + K_a + \Gamma}; \quad (2.27)$$

$$\mu'_{kn} = \frac{1}{2\mu_k} \left(1 + \frac{\gamma K_a}{p + K_a + \Gamma} \right); \quad (2.28)$$

μ_k – корни уравнения $\text{tg } \mu = -\frac{\mu}{\text{Bi}_g - 1}$, из которых наибольшее значение имеет первый корень [60];

B_k – коэффициенты уравнения, определяемые из соотношения

$$B_k = 6\text{Bi}_g / [\mu_k^2 (\mu_k^2 + \text{Bi}_g^2 - \text{Bi}_g)].$$

Решение уравнения (2.23), осредненного по ρ_1 в предположении, что $\bar{T}_0(Fo_T) = 1$, получено в виде

$$T = T_0 \left\{ 1 + \Gamma_T \sum_{k=1}^{\infty} B_k \frac{1 - \exp[-(\mu_k^2 - \Gamma_T)Fo]}{\mu_k^2 - \Gamma_T} \right\}. \quad (2.29)$$

В случае отсутствия теплообмена частицы с окружающей средой уравнение для определения температуры этой частицы может быть представлено в виде вы-

ражения

$$T = T_0 \exp[\Gamma_T Fo]. \quad (2.30)$$

2.3 Исследование динамики концентрации кислорода в процессе окисления углей

Рассмотрим изменение концентрации кислорода в процессе низкотемпературного окисления углей, так как изучение этого процесса позволило установить следующее:

- все угли поглощают кислород из воздуха;
- скорость поглощения кислорода контролируется его транспортировкой в системе пор и находится под кинетическим контролем [61, 62, 63, 64, 65].

Скорость сорбции кислорода зависит от его концентрации в газовой фазе и температуры. Кроме того, на процесс окисления оказывают влияние степень метаморфизма угля, размер зерен, влажность, условия теплообмена и др. [66].

При достижении углем определенной температуры, названной критической, скорость реакции резко возрастает [5, с. 57]. Для изучения рассматриваемых факторов используем время достижения углем критической температуры самовозгорания при определенной константе скорости и тепловом эффекте окисления.

Рассмотрим процесс поглощения кислорода углями с учетом образования и распада поверхностного комплекса, а также определим часть реакционной поверхности, на которой возможны гетерогенные процессы, для различных марок углей, их газоносности и энергии активации.

Для определения концентрации кислорода в скоплении угля воспользуемся зависимостью (2.25), упростив ее для случая быстрого протекания адсорбции на поверхности пор, что характерно для углей [59, с. 682]

$$C_{O_2}^c = \xi C_{O_2} \sum_{k=1}^{\infty} B_k \frac{\mu_k^2}{\mu_k^2 + \xi \Gamma} \left[1 - \exp\left(-\frac{\mu_k^2}{1 + \xi} Fo\right) \right], \quad (2.31)$$

где ξ – часть поглощенного углем кислорода;

C_{O_2} – концентрация кислорода в межкусковом пространстве на границе с углем, моль/м³, определяется зависимостью

$$C_{O_2} = C_0 \left[1 - \exp \left(- \frac{0,76}{0,83 + J_0 \rho} 1,1 \cdot 10^{-5} \tau \right) \right]; \quad (2.32)$$

C_0 – начальная концентрация кислорода в межкусковом пространстве угля, моль/м³;

J_0 – газоносность пласта, м³/т;

ρ – плотность угля, т/м³.

Примем для анализируемых экспериментов самонагревания угля, что значения константы скорости реакции определяются экспоненциальной зависимостью от температуры, которая изменяется по выражению [57, с. 1528]

$$T = T_0 \left[1 + \Gamma_T \sum_{k=1}^{\infty} B_k \frac{1 - \exp[-(\mu_k^2 - \Gamma_T) Fo]}{\mu_k^2 - \Gamma_T} \right], \quad (2.33)$$

где T , T_0 – текущая и начальная температура угля, К;

$$\Gamma_T = \frac{R^2}{a} \frac{1}{\rho c_V} q \xi C_{O_2} \frac{k}{T_0}, \quad (2.34)$$

R – радиус частиц угля, м;

a – коэффициент температуропроводности, м²/с;

ρ – плотность угля, кг/м³;

c_V – удельная теплоемкость угля при постоянном объеме, Дж/(кг·К);

q – теплота реакции окисления, Дж/моль;

k – константа скорости химической реакции, с⁻¹;

$$Fo = a\tau/R^2. \quad (2.35)$$

При отсутствии теплообмена между углем и окружающими его породами изменение температуры описано выражением (2.30), а с учетом теплообмена за-

пишем

$$T = T_0 \exp[\Gamma_T Fo|_{Bi=0} \exp(-4,9Bi^{0,65})]. \quad (2.36)$$

Подставив (2.34) и (2.35) в (2.36) и решив выражение относительно τ , определим время достижения углем критической температуры в виде:

$$\tau = \ln\left(\frac{T_{кр}}{T_0}\right) \frac{\rho c_V T_0}{q \xi C_{O_2} k} \cdot e^{4,9Bi^{0,65}}. \quad (2.37)$$

Для определения части поглощенного углем кислорода воспользуемся результатами выполненных лабораторных исследований склонности углей к самовозгоранию по определению кинетических параметров окисления (таблица 2.1).

Параметр ξ находим из формулы (2.37), принимая τ равным инкубационному периоду самовозгорания угля, найденному по методике [67], и учитывая остальные данные в графах (4 –6) таблицы 2.1. Результаты вычислений приведены в графе (8).

Найденная величина ξ , соответствующая части вступившей в реакцию окисления поверхности угля (на так называемых активных центрах), имеет значения трех - девяти тысячных и полностью определяется характеристикой угля. Сделано предположение, что параметр ξ , характеризующий реакционную поверхность угля, зависит от его физико-химических свойств: степени метаморфизма, скорости реакции окисления, энергии активации.

Таблица 2.1 – Физико-механические и кинетические параметры исследуемых углей

Шахта, производственное объединение	Пласт	Доля летучих веществ V^{daf} , %	Газонос- ность J_0 , $\text{м}^3/\text{т}$	Темпе- ратура T_0 , К / $T_{кр}$, К	Констан- та скоро- сти реак- ции окис- ления $k \cdot 10^4$, с^{-1}	Инкубаци- онный пе- риод $\tau \cdot 10^{-6}$, с/ τ , ч	Часть реак- ционной поверхности ξ_i при $\tau = \tau_{инк}$	Концен- трация кислорода в угле C_{O_2} , $\text{моль}/\text{м}^3$	Энергия активации E , Дж/моль
Им. Г.Г. Капустина «Лисичанскуголь»	k_8^H	42,8	5,0...10,0	301/350	6,5	3,6/1000	0,0029	8,49	20785
«Северная» «Дзержинскуголь»	k_8	32,2	11,0	306/378	8,7	3,8/1060	0,0042	7,58	16499
	l_6	33,1	10,0	305/371	9,2	3,4/944	0,0041	7,83	17339
Им. А.Г. Стаханова «Красноармейскуголь»	l_3	37,6	22,5...25,0	300/383	10,8	3,5/972	0,0073	5,12	14694
	l_1	33,4	22,5	301/361	6,5	4,4/1220	0,0046	5,29	18058
«Украина» «Селидовуголь»	l_2'	37,7	1,0	297/365	7,0	4,6/1280	0,0027	9,36	16289
«Добропольская» «Добропольеуголь»	m_5^B	36,0	18,0	298/363	3,1	9,9/2750	0,0022	6,04	16854
	m_4^0	34,6	16,0	296/393	10,6	4,1/1140	0,0057	6,42	13238
«Полтавская» «Орджоникидзеуголь»	k_8	4,9	20,0	303/398	9,7	4,4/1220	0,0060	5,68	13863
«Карбонит» «Первомайскуголь»	m_3	39,8	0,3...5,0	298/368	10,9	2,99/831	0,0041	9,21	16084
«Булавинская» «Орджоникидзеуголь»	l_1^H	8,5	15,0...20,0	308/389	13,1	2,8/778	0,0052	8,49	15532
«Енакиевская» «Орджоникидзеуголь»	l_6	10,5	15,0	301/403	10,4	4,4/1220	0,0054	6,63	13238
«Щегловская-Глубокая» ДУЭК	l_8'	30,7	10,8...26,2	302/383	11,9	3,1/861	0,0068	5,94	15056
«Ореховская» ш/у «Сам- соновское-Западное»	k_2^{B+H}	22,5	6,0...14,0	300/383	11,4	3,2/889	0,0052	7,83	14694
«Золотое» «Первомайскуголь»	k_8^B	39,0	9,5	296/368	11,6	2,9/806	0,0049	7,96	15638

Продолжение таблицы 2.1

Шахта, производственное объединение	Пласт	Доля летучих веществ V^{daf} , %	Газонос- ность J_0 , M^3/T	Темпе- ратура T_0 , К / $T_{кр}$, К	Констан- та скоро- сти реак- ции окис- ления $k \cdot 10^4$, c^{-1}	Инкубаци- онный пе- риод $\tau \cdot 10^{-6}$, с / τ , ч	Часть реак- ционной поверхности ξ_i при $\tau = \tau_{инк}$	Концен- трация кислорода в угле C_{O_2} , моль/ M^3	Энергия актива- ции E , Дж/моль
Северная «Дзержинскуголь»	l_5	32,5	12	309/370	9,31	3,1/861	0,0045	7,33	18659
Им.Ф.Э. Дзержинского «Дзержинскуголь»	l_3	28,2	10,0	303/388	14,4	2,7/750	0,0060	7,83	14725
«Самсоновская- Западная» «Краснодонуголь»	k_2^B	35,0	15,0...30,0	301/391	12,8	3,2/889	0,0080	5,29	14123
«Северная» «Макеевуголь»	m_3	21,3	27,0...38,0	297/388	18,9	2,2/611	0,0141	4,13	13754
АП «Шахта им. А.Ф. Засядько»	m_3	32,2	20,0...22,0	307/385	8,7	4,1/1140	0,0057	5,52	15799
«Донецкая»	h_4	7,5	15	300/379	8,0	7,5/2080	0,0027	6,63	15116
«Полтавская»	l_3	7	20	300/380	23,0	8,7/2420	0,0020	6,63	14795
«Полтавская»	l_1	8	15	300/382	24,0	7,3/2030	0,0027	5,68	15007
«Александровская»	l_1	14	15	297/380	20,0	2,0/556	0,0088	6,63	14464
Им. М.И. Калинина	l_3	20	15	297/300	15,0	3,1/861	0,0065	6,63	13754
Им. Ленина	l_1	23	20	297/388	14,0	3,1/861	0,0077	5,68	13754

Поэтому исследуем скорость поглощения кислорода при реакции окисления $\xi C_{O_2} k$ для фиксированного времени τ , равного инкубационному периоду, и ее зависимость от энергии активации и доли летучих веществ в угле. Результаты приведены на рисунках 2.3 и 2.4.

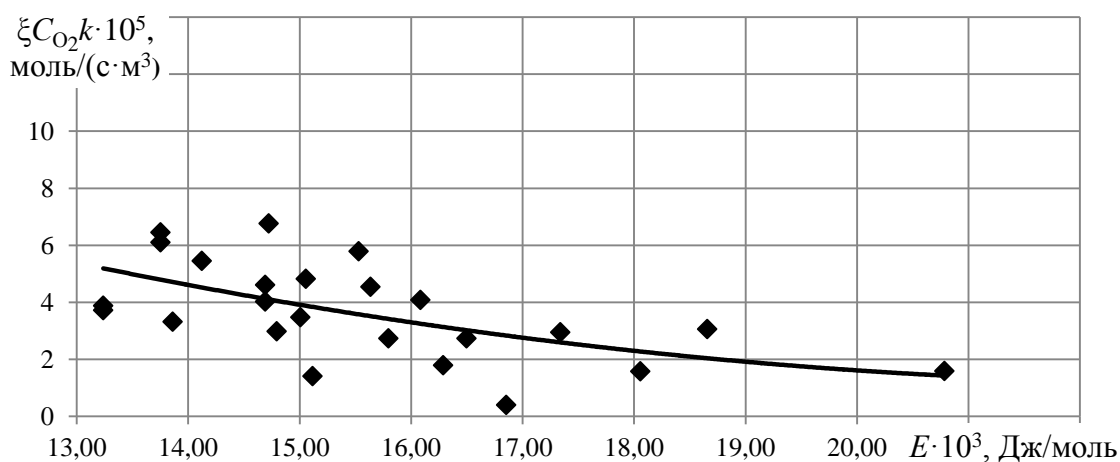


Рисунок 2.3 – Зависимость скорости поглощения кислорода от энергии активации реакции окисления: $\xi C_{O_2} k \cdot 10^5 = 3,28 \cdot 10^{10} E^{-3,58}$.

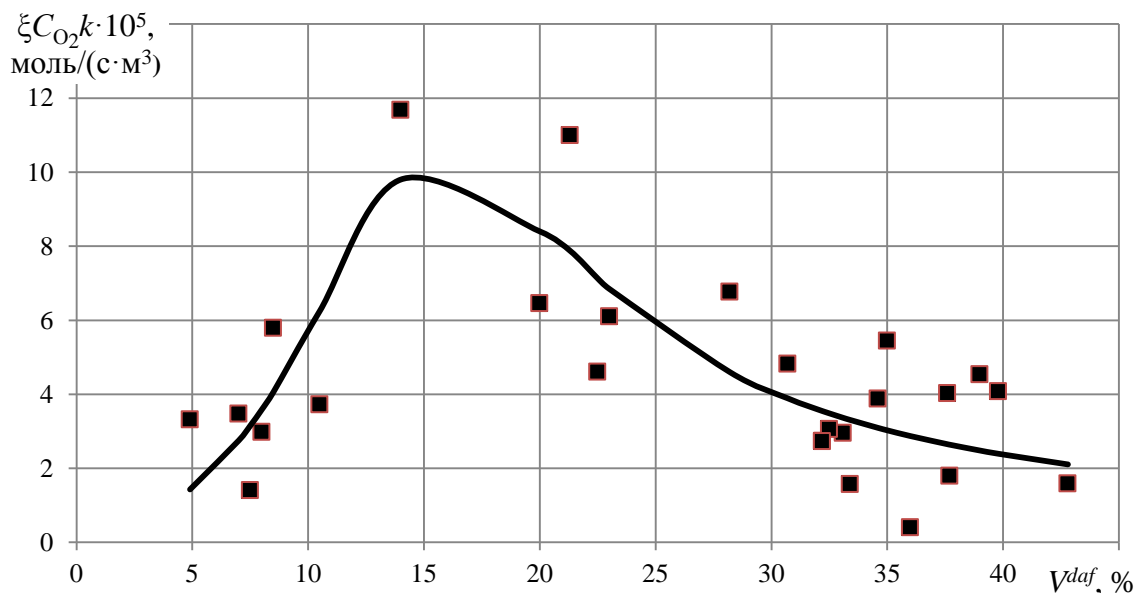


Рисунок 2.4 – Зависимость скорости поглощения кислорода от объемной доли летучих веществ: $\xi C_{O_2} k \cdot 10^5 = 0,028 \cdot 0,836^{V^{daf}} (V^{daf})^{3,08}$.

Как следует из представленных результатов исследований (рисунки 2.3 и 2.4), существует значительный разброс значений скорости поглощения кислорода от энергии активации и доли летучих веществ. Это, вероятно, связано с неточностью метода определения инкубационного периода самовозгорания угля, основанного на статистических данных о пожарах, однако, прослеживается определенная связь скорости поглощения кислорода от энергии активации, что соответствует физической сущности процесса окисления различными углями.

Что касается зависимости скорости реакции от доли летучих веществ, то установлено, что свойства, определяющие склонность твердого топлива к окислению, изменяются по кривой, имеющей экстремум в области углей средней стадии метаморфизма. Кроме того, характер зависимости полностью соответствует данным [5, с. 71] о показателях окисления углей, полученных лабораторным путем с помощью хроматографического метода.

Установленные значения части угольной поверхности, вступающей в реакции окисления с кислородом воздуха, рассчитаны для времени достижения углем критической температуры самовозгорания. В действительности, части реакционной поверхности угля изменяются по мере протекания адсорбционных процессов.

Выводы к разделу 2

1. Определено выражение для установления части поверхности угля, принимающей участие в реакции низкотемпературного окисления, которая зависит от константы скорости образования мономолекулярного адсорбционного слоя ν . Рассчитаны значения части реакционной поверхности угля различной стадии метаморфизма.

2. Разработана математическая модель процесса хемосорбции угля с переменной реакционной поверхностью, позволяющая установить динамику температуры при низкотемпературном окислении для адиабатических и неадиабатических условий теплообмена частицы угля с окружающей средой. Разработка модели базировалась на системе уравнений адсорбции, учитывающей диффузию кислорода в поры угля и химическую реакцию окисления первого порядка, и теплопроводности. Полученная модель позволила исследовать изменение концентрации кислорода, адсорбированного на поверхности угля, при его самонагревании.

3. Определена зависимость скорости поглощения кислорода $\xi C_{O_2} k$ с учетом реакционной поверхности угля для фиксированного времени τ , равного времени достижения критической температуры самонагревания, от степени метаморфизма твердого топлива и энергии активации процесса окисления.

РАЗДЕЛ 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЕЙ

3.1 Методика выполнения экспериментальных исследований

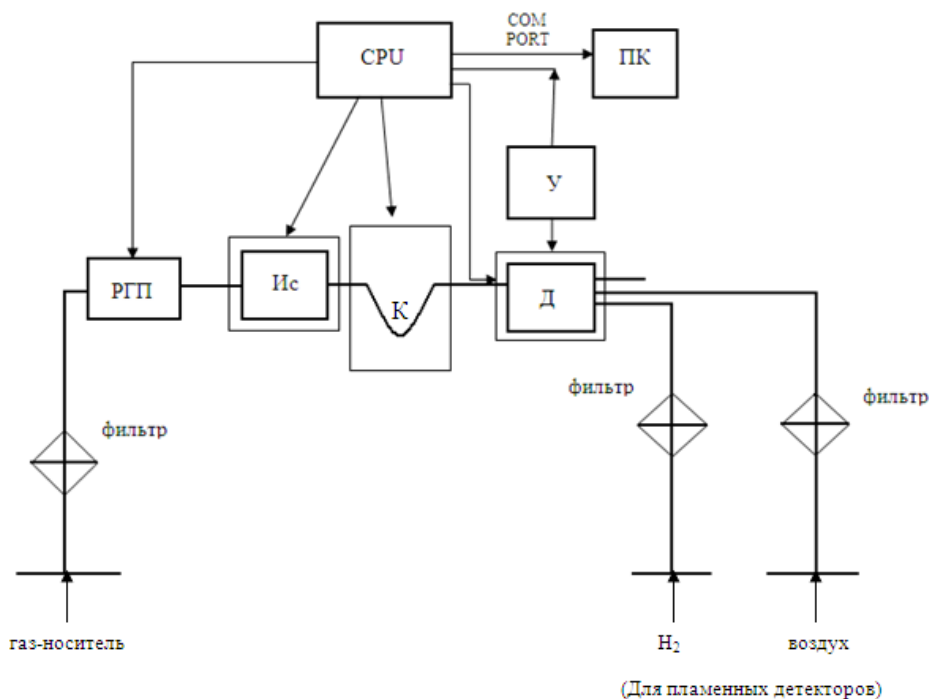
Экспериментальные исследования проведены для подтверждения адекватности полученных результатов теоретических исследований сорбционной способности угля, определения кинетических параметров низкотемпературного окисления для расчета температуры самонагрева угля и времени ее достижения.

Начальная стадия окисления угля является наиболее важным периодом при возникновении очагов самовозгорания угля, что связано со скоростью протекания процесса и его тепловым эффектом. В связи с этим для изучения кинетических параметров окисления угля выбран хроматографический метод, отличающийся импульсным вводом кислорода в колонку с исследуемым углем [68, 69]. При использовании данного метода твердые частицы пробы в реакторе непрерывно обдуваются потоком инертного газа-носителя, что способствует постоянной регенерации активной поверхности анализируемого угля [70].

Для исследований выбран реактор, представляющий собой трубку из нержавеющей стали длиной 620 мм и диаметром 8 мм, который после заполнения от 20 до 25 г угля фракционного состава от 0,25 до 0,50 мм устанавливали в термостат. Один конец реактора подсоединяли к газовому тракту газа-носителя, а другой – к детектору по теплопроводности. Через реактор пропускали со скоростью $0,5 \text{ см}^3/\text{с}$ газ-носитель (гелий), в который дозатором при различных температурах вводили импульс кислорода объемом $0,1 \text{ см}^3$. Лабораторные эксперименты проведены на комплексе хроматографическом газовом «Хромос ГХ-1000» с программным обеспечением. Структурная схема данного хроматографического комплекса представлена на рисунке 3.1.

Поскольку влага и диоксид углерода могут исказить результаты определе-

ния количества поглощенного кислорода, то для их удаления газ-носитель перед поступлением в детектор пропускали через поглотительную систему.



РГП – регулятор газовых потоков; Ис – испаритель; К – колонка;

Д – детектор; У – усилитель; CPU – блок управления;

ПК – персональный компьютер

Рисунок 3.1 – Структурная схема комплекса хроматографического газового «ХРОМОС ГХ-1000»

Благодаря небольшой дозе вводимого кислорода внешняя поверхность угля не претерпевает какого-либо заметного изменения, о чем свидетельствуют результаты определения количества поглощенного кислорода $Q_{п}$, см³, после многократного ввода его в реактор (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Количество поглощенного кислорода $Q_{\text{п}}$ в результате десятикратного введения его в реактор при температуре 70 °С

Производственное объединение, шахта	Пласт	Среднее арифметическое значение $Q_{\text{п}}$, см ³	Среднее квадратичное отклонение S , см ³	Относительное стандартное отклонение S_r , %
ГП «Орджоникидзеуголь», шахта «Ольховатская»	k_3^{H}	0,007	$2,761 \cdot 10^{-4}$	3,8
ООО «ДТЭК «Добропольеуголь» ПСП «Шахта «Новодонецкая»	k_7	0,030	$8,915 \cdot 10^{-4}$	3,0
ООО «Шахта Попаснянская»	m_3^{B}	0,013	$8,959 \cdot 10^{-4}$	2,7
ПАО ш/у «Донбасс» шахта № 22 «Коммунарская»	k_2	0,019	$8,635 \cdot 10^{-4}$	3,5
ООО «ДТЭК «Добропольеуголь» ПСП «Шахта «Добропольская»	$m_5^{1\text{B}}$	0,012	$8,149 \cdot 10^{-4}$	2,7
ГП «Орджоникидзеуголь» шахта «Углегорская»	l_2	0,019	$4,066 \cdot 10^{-3}$	2,1
Шахта «Перевальская»	l_7^{B}	0,023	$7,121 \cdot 10^{-4}$	3,1
ГП «Артемуголь» СП «Шахта им. К.А. Румянцева»	k_5^2	0,025	$6,121 \cdot 10^{-4}$	2,4

Количество поглощенного углем кислорода при выбранной температуре определяли по формуле

$$Q_{\text{п}} = V_{\text{д}} - \frac{S_{\text{O}_2} V_{\text{д}}}{S_{\text{O}_2}^{\text{FP}}}, \quad (3.1)$$

где V_d – объем дозы кислорода, введенного в хроматографическую колонку, см³;

S_{O_2} – значение площади хроматографического пика кислорода, не вступившего во взаимодействие с углем, мВ·мин;

$S_{O_2}^{gp}$ – значение площади хроматографического пика кислорода при градуировке, мВ·мин.

Проведенные исследования [9] позволяют применить для описания процесса хемосорбции кислорода углем кинетическое уравнение первого порядка

$$v = -\frac{dc}{d\tau} = kC, \quad (3.2)$$

где v – скорость реакции сорбции, моль/(м³·с);

C – концентрация кислорода, моль/м³;

τ – время, с;

k – константа скорости сорбции, с⁻¹.

Изучение влияния механических свойств угля и его физико-химических характеристик [5, с. 38, 71, 72] позволило вывести формулу для определения константы скорости сорбции кислорода углем в виде

$$k = \frac{D_p \cdot 0,04}{\tau \rho \cdot 1000} \ln \frac{\bar{S}_{O_2}^{gp}}{\bar{S}_{O_2}}, \quad (3.3)$$

где D_p – дробимость угля;

ρ – плотность угля, кг/м³;

$\bar{S}_{O_2}^{gp}$ – среднее значение площади хроматографического пика кислорода при градуировке, мВ·мин;

\bar{S}_{O_2} – среднее значение площади хроматографического пика кислорода, не вступившего во взаимодействие с углем, мВ·мин.

Изменение константы скорости сорбции кислорода углем с температурой описывается уравнением Аррениуса

$$k = k_0 e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)}; \quad (3.4)$$

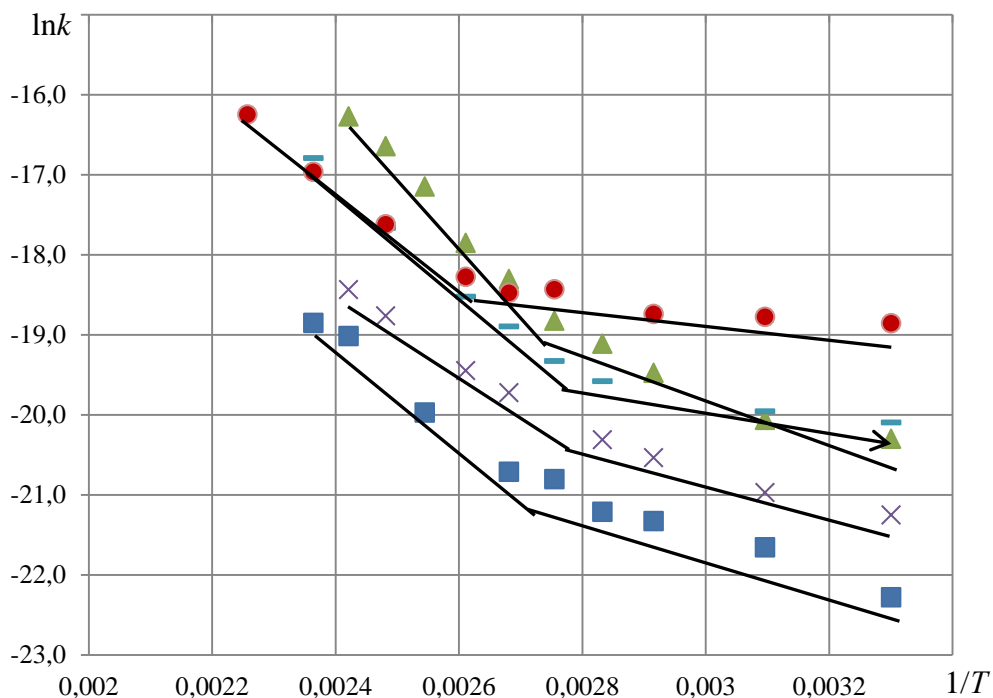
где k_0 – предэкспоненциальный множитель, м³/((моль·с));

E – энергия активации, Дж/моль;

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

T – температура, К.

Результаты исследования зависимости логарифма константы скорости окисления различных углей от обратной температуры, которые в соответствии с уравнением Аррениуса должны описываться прямыми линиями, тангенс угла наклона которых представляет собой энергию активации процесса окисления угля, имеют перелом при некоторой температуре. Это свидетельствует о сложном характере гетерогенной реакции, состоящей из двух реакций, различно зависящих от температуры (рисунок 3.2).



■ - ГП «Орджоникидзеуголь», шахта «Ольховатская»; ▲ - ООО «Шахта Попаснянская»;
 x - ПАО ш/у «Донбасс» шахта № 22 «Коммунарская»; – - ООО «ДТЭК «Добропольеуголь»
 ПСП «Шахта «Добропольская»; ● - ГП «Артемуголь» СП «Шахта им. К.А. Румянцева»

Рисунок 3.2 – Зависимость логарифма константы скорости окисления угля от обратной температуры

Анализ полученных результатов (таблица 3.2) и многочисленных исследований углей Донецкого бассейна [5, с. 42] показывает незначительный рост константы скорости окисления с увеличением температуры для диапазона от 30 °С до 80 – 100 °С. При температурах выше 100 °С этот рост увеличивается, что характеризуется повышением значения энергии активации и соответствует изменению механизма адсорбции.

Таблица 3.2 – Кинетические параметры окисления угля

Производственное объединение, шахта	Пласт	Энергия активации E , кДж/моль, в диапазоне температур		Константа скорости окисления $k_{кр} \cdot 10^9$, $м^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$	Предэкспоненциальный множитель $k_0 \cdot 10^7$, $м^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$
		30 - 80	18,95		
ГП «Орджоникидзеуголь», шахта «Ольховатская»	k_3^H	30 - 80	18,95	1,021	3,888
		100 - 150	51,14		
ООО «ДТЭК «Добропольеуголь» ПСП «Шахта «Новодонецкая»	k_7	30 - 70	9,45	3,308	0,880
		90 - 120	50,34		
ООО «Шахта Попаснянская»	m_3^B	30 - 70	17,64	5,972	16,74
		80 - 140	60,63		
ПАО ш/у «Донбасс» шахта № 22 «Коммунарская»	k_2	30 - 70	15,41	1,604	2,659
		100 - 140	41,73		
ООО «ДТЭК «Добропольеуголь» ПСП «Шахта «Добропольская»	m_5^{1B}	30 - 80	9,30	3,230	0,749
		90 - 150	53,80		
ГП «Орджоникидзеуголь», шахта «Углегорская»	l_2	30 - 100	4,66	6,159	0,279
		120 - 150	52,17		
Шахта «Перевальская»	l_7^B	30 - 80	6,62	7,205	0,597
		100 - 150	57,60		
ГП «Артемуголь» СП «Шахта им.К.А. Румянцева»	k_5^2	30 - 100	5,76	9,861	0,636
		110 - 170	47,41		

Это связано с тем, что при низких температурах в суммарное количество поглощенного кислорода, используемого для определения константы, весомый вклад вносит физически адсорбированный кислород. С повышением температуры его доля снижается, а хемисорбированного увеличивается, что сопровождается ростом энергии активации. Значение температуры, при которой скачкообразно возрастает скорость окисления угля, называют критической температурой самовозгорания $T_{кр}$. При этом может происходить изменение природы адсорбции. Выше этой температуры процесс самонагрева может резко перейти в возгорание угля. Критическую температуру самовозгорания исследуемого угля рассчитываем с помощью стандартной программы *Microsoft Excel* при использовании коэффициентов a и b уравнения линейной регрессии вида

$$\ln k = a + b \frac{1}{T} \quad (3.5)$$

для двух диапазонов температур, как представлено на рисунке 3.2. Коэффициенты уравнений линейной регрессии находим обработкой экспериментальных данных по программе *Maplesoft Maple STATISTICA 7*.

Из температурной зависимости логарифма константы скорости окисления угля определяем значения энергии активации, предэкспоненциального множителя и константы скорости при $T_{кр}$ по следующим формулам:

$$E = \frac{RT_0 T_{кр}}{T_{кр} - T_0} \ln \frac{k_{кр}}{k_H}; \quad (3.6)$$

$$k_0 = k_H e^{\left(\frac{E}{RT_0}\right)}, \quad (3.7)$$

где $k_{кр}$ – константа скорости окисления угля при критической температуре $T_{кр}$, $\text{м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$;

k_H – константа скорости окисления угля при начальной температуре T_0 , $\text{м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

Время достижения углем критической температуры зависит от условий ге-

нерации теплоты, которая в адиабатических условиях определяется физико-химическими свойствами и физико-механическими характеристиками твердого топлива [73, с. 28]. Расчет времени достижения критической температуры лежит в основе определения комплексного показателя склонности угля к самовозгоранию. С увеличением значения комплексного показателя опасность самовозгорания уменьшается и, наоборот, при уменьшении – увеличивается.

Согласно разработанной математической модели низкотемпературного окисления угля и ее линеаризации время достижения критической температуры самовозгорания угля τ , с, предложено определять по выражению [74, 75]

$$\tau = \ln \left(\frac{T_{кр}}{T_0} \right) \frac{\rho c_V T_0}{q \xi C_{O_2} C_C^* k_{кр}} \exp(4,9 Bi^{0,65}), \quad (3.8)$$

где T_0 и $T_{кр}$ – начальная и критическая температуры угля, К;

ρ – плотность угля, кг/м³;

c_V – удельная теплоемкость угля, Дж/(кг·К);

q – теплота реакции окисления, Дж/моль;

ξ – часть реакционной поверхности угля, связанная с поверхностным комплексом;

C_{O_2} и C_C^* – концентрации кислорода и углерода, моль/м³;

Bi – критерий теплообмена Био, определяемый выражением

$$Bi = \frac{\alpha r}{\lambda}, \quad (3.9)$$

α – коэффициент теплоотдачи, Дж/(с·м²·К);

r – радиус скопления угля, м;

λ – коэффициент теплопроводности, Дж/(с·м·К).

Таким образом, исследование температурной зависимости константы скорости окисления угля позволяет определить кинетические параметры процесса гетерогенного окисления и, в конечном счете, рассчитать время достижения углем

критической температуры, т.е. комплексный показатель склонности угля к самовозгоранию.

3.2 Исследование влияния энергии активации на процесс окисления угля

Самовозгорание угля происходит в том случае, когда тепловыделение в процессе реакций окисления больше теплоотдачи в окружающую среду. Тепловыделение – результат окислительных процессов в веществе под действием кислорода воздуха. Основным параметром, характеризующим скорость реакции окисления, является энергия активации: чем она больше, тем медленнее при данной температуре протекает реакция.

Уравнение Аррениуса (3.4) содержит два параметра, характеризующих химическую реакцию: k_0 – предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры, а определяется только видом реакции и E – энергия активации, которая является некоторой пороговой энергией на пути реакции. Энергия активации также не зависит от температуры. Закон Аррениуса рассматривает долю частиц в данной системе запас энергии, которых достаточно для осуществления элементарной реакции. Эта доля определяется экспоненциальным множителем уравнения. С повышением температуры средняя энергия исходной системы возрастает, увеличивается число частиц, обладающих необходимым избытком энергии, что ведет к повышению скорости реакции [76].

В гетерогенных реакциях окисления угля источниками активации могут служить изменения, происходящие в реагирующих молекулах при адсорбции их углеродной поверхностью. Доля активных молекул, как показывают расчеты, составляет примерно от 10^{-20} до 10^{-10} . Если эта доля меньше, то скорость реакции мала, если же она больше, то реакция происходит быстро, иногда практически мгновенно. Чем выше значение энергии активации данной реакции, тем при более высоких температурах она протекает.

Согласно теории активных столкновений энергия активации – это мини-

мальный запас энергии, которым должны обладать молекулы исходных веществ для того, чтобы их соударение было активным. При этом скорость бимолекулярной реакции связывают с числом столкновений реагирующих частиц в единицу времени в единице объема. Предполагают, что столкновение приводит к реакции, если выполнены два условия:

1) поступательная энергия относительного движения частиц превышает энергию активации E_a ;

2) частицы правильно ориентированы в пространстве относительно друг друга.

Температурная зависимость константы скорости имеет вид [77]

$$k = PN_A z_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (3.10)$$

где P – стерический множитель, характеризующий ориентацию молекул, благоприятствующую перераспределению электронной плотности, 1;

N_A – постоянная Авогадро, моль⁻¹;

z_0 – частота столкновений, м³/с, равная

$$z_0 = (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8\pi RT(M_A + M_B)}{M_A M_B}\right)^{1/2}; \quad (3.11)$$

r_A и r_B – радиусы молекул A и B , м;

M_A и M_B – молярные массы веществ A и B , кг/моль.

Согласно данной теории, предэкспоненциальный множитель слабо зависит от температуры [78, 79]. Опытная, или аррениусовская, энергия активации $E_{оп}$, определяемая по уравнению

$$E_{оп} = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad (3.12)$$

связана с истинной энергией активации E_a соотношением

$$E_a = E_{\text{оп}} - \frac{RT}{2}. \quad (3.13)$$

Используя формулу (3.13), уравнение Траутца-Льюиса запишем в виде

$$k = PN_A z_0 \exp\left(\frac{E_{\text{оп}} - RT/2}{RT}\right) = PN_A z_0 \exp(1/2) \exp\left(-\frac{E_{\text{оп}}}{RT}\right). \quad (3.14)$$

Следовательно, предэкспоненциальный множитель k_0 в уравнении Аррениуса отражает частоту столкновения и ориентацию реагирующих частиц.

Рассмотрим применение основных положений теории активных столкновений на практике, используя кинетические параметры окисления угля, полученные в результате экспериментального исследования и представленные в таблице 3.2. Из формулы (3.10) в логарифмических координатах для каждого диапазона температур определяем предэкспоненциальный множитель. Из формулы (3.11), записанной для молекул кислорода в виде

$$z_0 = 8r_A^2 \left(\frac{\pi RT}{M_A}\right)^{1/2}, \quad (3.15)$$

рассчитаем частоту столкновений при температуре 333 К и 393 К. Зная предэкспоненциальный множитель и z_0 , находим стерический множитель P . Полученные результаты представлены в таблице 3.3.

Из формулы (3.15) следует, что для каждой температуры значение z_0 постоянно, поэтому k_0 будет определяться только стерическим множителем, характеризующим ориентацию молекул. Необходимо отметить, что максимальные значения стерического множителя при выбранных температурах получены для угля, имеющего наибольшие значения энергии активации (таблица 3.2). Представим полученные значения в графическом виде (рисунок 3.3).

Таблица 3.3 – Расчетные значения параметров предэкспоненциального множителя

Производственное объединение, шахта	Пласт	Частота столкновений и стерический множитель для температуры угля			
		333 К		393 К	
		$z_0 \cdot 10^{17}, \text{ м}^3/\text{с}$	$P \cdot 10^{14}$	$z_0 \cdot 10^{17}, \text{ м}^3/\text{с}$	$P \cdot 10^9$
ГП «Орджоникидзеуголь», шахта «Ольховатская»	k_3^H	6,0	2,16	6,52	0,36
ООО «ДТЭК «Добропольеуголь» ПСП «Шахта «Новодонецкая»	k_7	6,0	0,23	6,52	2,55
ООО «Шахта Попаснянская»	m_3^B	6,0	33,9	6,52	810
ПАО ш/у «Донбасс» шахта № 22 «Коммунарская»	k_2	6,0	1,22	6,52	0,05
ООО «ДТЭК «Добропольеуголь» ПСП «Шахта «Добропольская»	m_5^{1B}	6,0	0,20	6,52	5,35
ГП «Орджоникидзеуголь», шахта «Углегорская»	l_2	6,0	0,08	6,52	3,24
Шахта «Перевальская»	l_7^B	6,0	0,28	6,52	24,0
ГП «Артемуголь» СП «Шахта им. К.А. Румянцева»	k_5^2	6,0	0,17	6,52	0,82

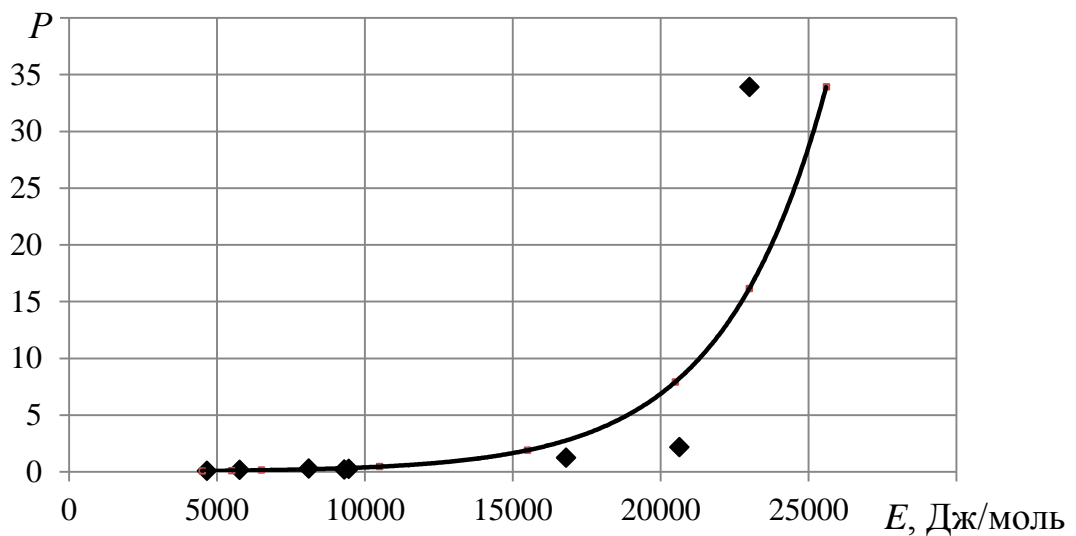


Рисунок 3.3 – Взаимосвязь энергии активации и стерического множителя

Экспериментальные точки на рисунке 3.3 аппроксимированы зависимостью вида

$$P = 2,30 \cdot 10^{-16} e^{2,85 \cdot 10^{-4} E}, \quad r = 0,89. \quad (3.16)$$

С точки зрения другой теории химической кинетики – теории активированного комплекса энергия активации – это энергия, необходимая для превращения реагирующих веществ в состояние переходного комплекса [78, с. 264].

Основное уравнение кинетики в термодинамическом аспекте по данной теории имеет вид

$$k = \frac{k_B T}{h} K_p^\ddagger, \quad (3.17)$$

где k_B – постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

h – постоянная Планка, равная $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с;

K_p^\ddagger – константа равновесия, связанная с изменением энергии Гиббса ΔG^\ddagger в реакции образования активированного комплекса выражением

$$K_p^\ddagger = \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right). \quad (3.18)$$

С учетом (3.18) формулу (3.17) можно представить в виде

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right), \quad (3.19)$$

где ΔS^\ddagger и ΔH^\ddagger – энтропия и энтальпия активации.

Энтропийный множитель $\exp(-\Delta S_0^\ddagger/R)$ называют также стерическим или вероятностным фактором. Он отражает вероятность образования переходного состояния. Энтропийный множитель связан с частотой перехода молекулы из одно-

го положения равновесия в другое и обусловлен возможностью перераспределения энергии молекул между степенями свободы. Если принять, что степень свободы, отвечающая диффузионному переносу, является поступательной, то переход молекулы произойдет, когда поступательная энергия будет равна или больше величины энергетического барьера. Таким образом, множитель $\exp(-\Delta S_0^\ddagger/R)$ выражает вероятность образования активированного состояния молекул с энергией E вдоль линии перехода.

Адсорбционно-десорбционные процессы, проходящие на поверхности угля, существенно зависят от теплоты адсорбции Q_a , Дж/моль, которая в свою очередь определяется вкладом различных типов взаимодействий между молекулами адсорбата (кислорода) и адсорбента (угля). По величине теплоты адсорбции можно судить о природе процесса адсорбции, а именно физической, обусловленной силами Ван-дер-Ваальса, диполь-дипольным и ион-дипольным взаимодействием, или химической адсорбции, когда перераспределение электронов между поверхностными и адсорбируемыми атомами приводит к образованию химической связи. Изменение энтропии при адсорбции ΔS_a , Дж/моль, зависит от степени подвижности адсорбированных молекул и характера их движения.

Исследование термодинамических характеристик адсорбции проводили с помощью хроматографического метода, в основе которого лежит представление об установлении равновесия газ-конденсированная фаза для адсорбата, характеризуемого коэффициентом распределения (адсорбции) Γ [80, 81].

Общее уравнение изотермы адсорбции, описывающее гетерогенный процесс окисления на поверхности угля, представим с помощью термодинамических величин, используя уравнения Гиббса-Гельмгольца и энергии Гиббса, следующим образом:

$$\Delta G_a = -RT \ln \Gamma; \quad (3.20)$$

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T \Delta S_a, \quad (3.21)$$

где ΔG_a – свободная энергия адсорбции, Дж/моль;

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

T – температура, К;

Γ – коэффициент адсорбции;

ΔH_a – энтальпия адсорбции, Дж/моль;

ΔS_a – энтропия адсорбции, Дж/(моль·К).

Приравнивая правые части уравнений (3.20) и (3.21) и учитывая, что энтальпия адсорбции численно равна теплоте адсорбции Q_a , но с обратным знаком, получаем

$$\ln \Gamma = \frac{Q_a}{RT} + \frac{\Delta S_a}{R} \quad (3.22)$$

или в экспоненциальной форме

$$\Gamma = \exp\left(\frac{Q_a}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right). \quad (3.23)$$

Принимая в качестве ΔS_a энтропию активации $\Delta S^\#$, можем говорить о влиянии энтропийного множителя на процесс адсорбции. Для случая газовой адсорбции определим коэффициент Γ , используя удельный удерживаемый объем V_g , равный отношению истинного удерживаемого объема к массе угля в колонке, с учетом его реакционной поверхности, которая в свою очередь пропорциональна дробности исследуемого угля. Из зависимости логарифма удельного удерживаемого объема от обратной температуры, получаем прямую, тангенс угла наклона которой характеризует теплоту адсорбции Q_a . Для наиболее точного расчета энтропии адсорбции воспользуемся следующей формулой:

$$\Delta S_a = \frac{\Delta H_a - \Delta G_a}{T}, \quad (3.24)$$

предварительно определив свободную энергию ΔG_a по формуле (3.20).

Исследования проводили согласно методике (раздел 3.1).

Зависимости логарифма удельного удерживаемого объема кислорода от обратной температуры с коэффициентом корреляции $r = 0,960-0,998$ аппроксимированы прямой линией для всего диапазона температур (рисунок 3.4).

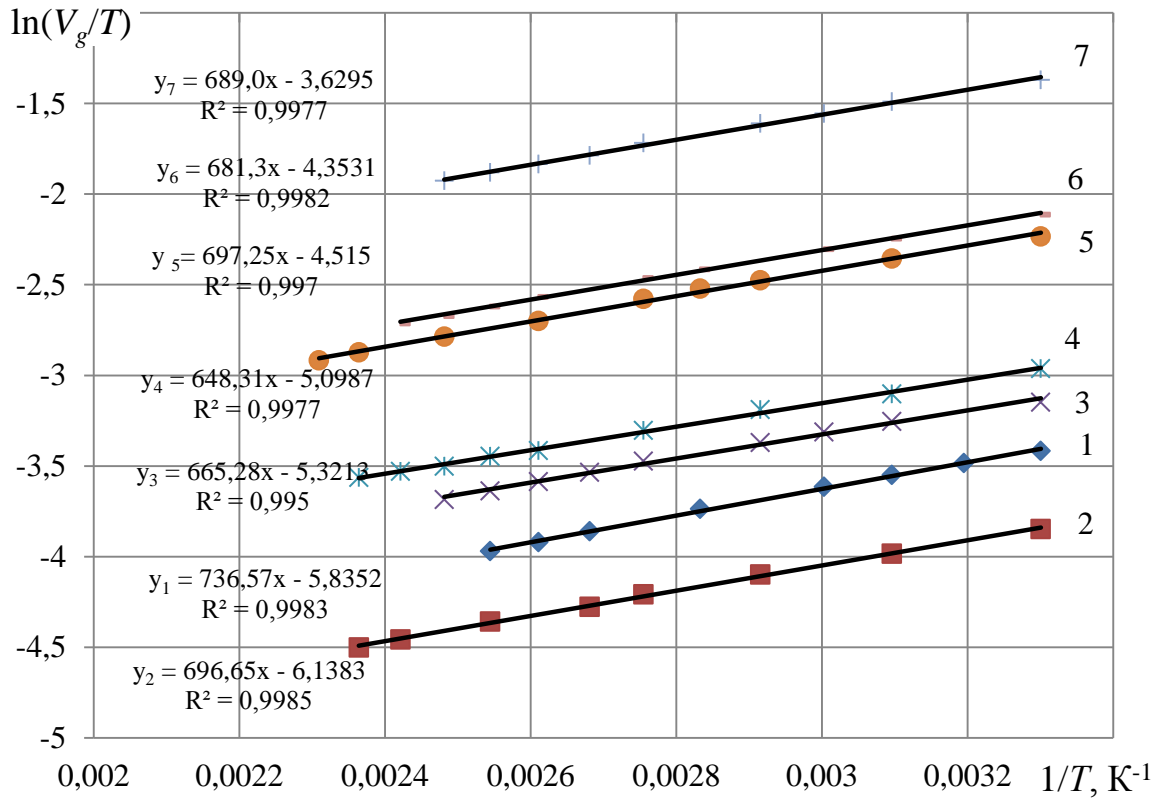


Рисунок 3.4 – Зависимость* логарифма удельного удерживаемого объема кислорода от обратной температуры

* Нумерация зависимостей соответствует порядковому номеру угля, представленного в таблице 3.4.

Используя коэффициенты прямолинейной зависимости, а также формулы (3.20) - (3.24) рассчитывали термодинамические характеристики для углей различной дробности, которые представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Термодинамические характеристики адсорбции исследуемых углей

Шахта, пласт		Дробимость $D_p, 1$	Коэффициент адсорбции $\Gamma, 1$	Теплота адсорбции $Q_a,$ кДж/моль	Энтропия адсорбции $-\Delta S_a,$ Дж/(моль·К)	Свободная энергия адсорбции $-\Delta G_a,$ кДж/моль
1	«Полтавская», l_3	5,6	7,24	5,79	0,67	6,04
2	Им. Д.Ф. Мельникова, l_5	3,8	10,38	6,12	3,04	7,25
3	«Белозерская», m_4	7,7	14,32	5,53	7,30	8,25
4	«Молодогвардейская», k_2	12,9	16,61	5,39	8,94	8,72
5	«Калиновская-Восточная», l_1	16,6	38,09	5,79	15,50	11,28
6	«Ясиновская - Глубокая», m_3	25,8	40,85	5,66	15,61	11,49
7	«Алмазная», l_1	37,7	64,2	5,67	19,38	12,90

Из анализа экспериментальных исследований следует, что значения теплоты адсорбции исследуемых углей близки между собой и лежат в пределах 5 – 6 кДж/моль, которые характерны для энергий типичных водородных связей. Это дает возможность предположить, что на начальном этапе низкотемпературного окисления угля адсорбированные на его поверхности молекулы кислорода соединяются между собой водородными связями [82]. Теплота адсорбции или энергия взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью влияет на время жизни молекулы в адсорбированном состоянии, которое связано со скоростью десорбции обратно пропорциональной зависимостью. Поэтому для исследованных углей с низкой дробимостью адсорбция кислорода протекает не столько на поверхности, сколько в микропорах, то есть происходит так называемое «объем-

ное заполнение» пор [54, с. 122]. Тот факт, что из представленных экспериментальных данных не наблюдается четкой зависимости теплоты адсорбции исследуемых углей от дробимости, говорит о неоднородной реакционной поверхности угля, на которой адсорбция протекает по мере заполнения активных реакционных центров. Таким образом, энергетические параметры адсорбции зависят от степени заполнения угольной поверхности.

С помощью хроматографического исследования угля марки «Т» шахты «Коммунарская», пласт h_3 , рассмотрим модель Ленгмюра, описывающую случай монослойной адсорбции кислорода в виде [83, 84]

$$\Theta = \frac{bp}{1+bp} \quad (3.25)$$

где θ – доля заполнения поверхности адсорбированными молекулами;

b – адсорбционный коэффициент, зависящий от энергии адсорбции, Па^{-1} ;

p – парциальное давление, Па.

Парциальное давление зависит от концентрации кислорода в газовой фазе и определено по формуле

$$p = 22400C P_{\text{атм}}, \quad (3.26)$$

где C – концентрация кислорода в любой точке хроматографической кривой, моль/см³;

$P_{\text{атм}}$ – атмосферное давление, Па.

Если использовать соотношение $\theta = a/a_m$, то уравнение (3.25) примет вид

$$a = a_m \frac{bp}{1+bp} \quad \text{или в линеаризованном виде} \quad \frac{p}{a} = \frac{1}{a_m b} + \frac{p}{a_m} \quad (3.27)$$

где a – концентрация адсорбированного кислорода, моль/см³, при его парциальном давлении p , кПа;

a_m – максимальная концентрация кислорода в монослое, моль/см³.

Установление зависимости $p/a = f(p)$ дает возможность с помощью коэффициентов линейного уравнения (3.27) определить a_m при различной температуре. На рисунке 3.5 представлены линейные зависимости и рассчитанные значения максимальной концентрации кислорода в монослое.

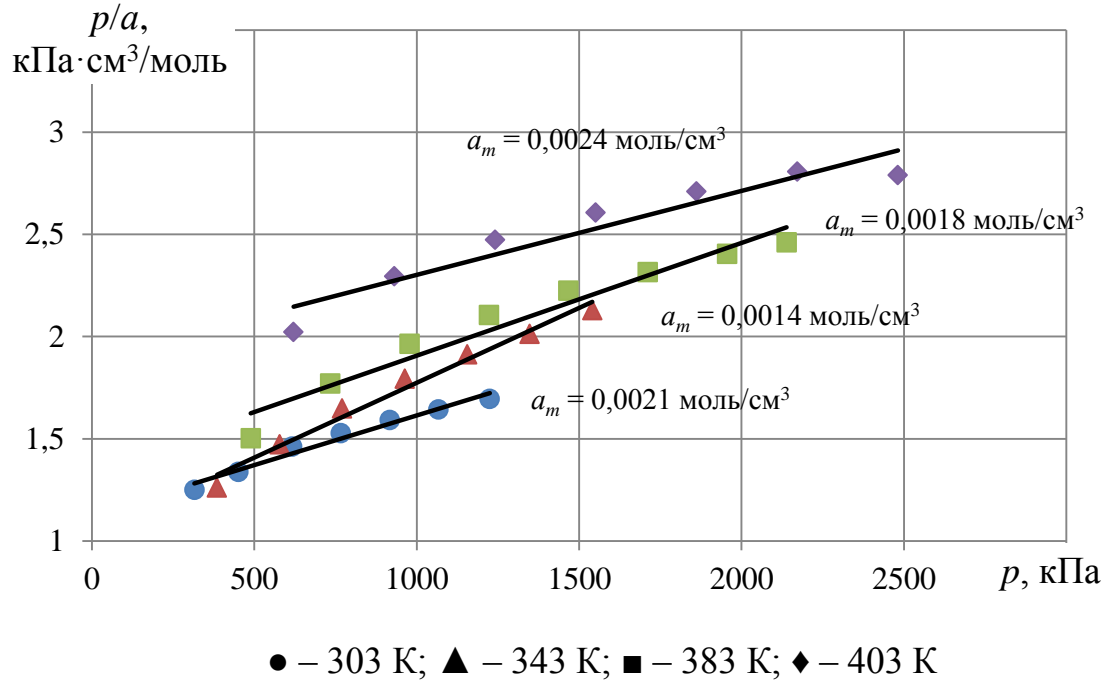


Рисунок 3.5 – Зависимость отношения p/a от давления при различной температуре

Анализ полученных данных показывает, что при 343 К определено минимальное значение a_m , которое соответствует критической температуре самовозгорания угля ($T_{кр} = 346$ К), установленной в результате исследования его химической активности в данном температурном диапазоне. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению реакционной активности угля, связанной с изменением механизма адсорбции. Прочность адсорбционного слоя может быть оценена по величине теплоты адсорбции.

Используя уравнение Клаузиуса-Клапейрона по изотермам адсорбции, построенным при нескольких температурах, и учитывая степень заполнения молекулами адсорбата однородной поверхности адсорбента, теплоту адсорбции рас-

считываем по формуле [85]

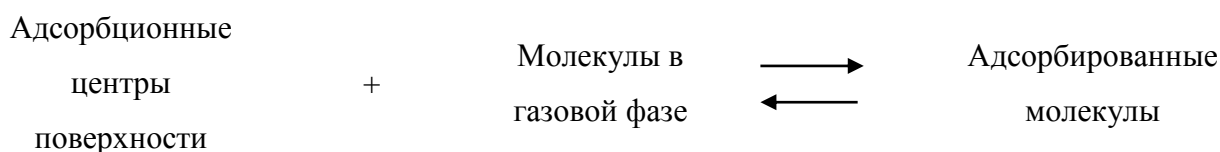
$$Q_a = R \frac{\ln(p_2/p_1)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}. \quad (3.28)$$

Значения теплоты адсорбции кислорода на поверхности исследуемого угля для диапазона температуры от 303 до 343 К равна 9939,3 Дж/моль, а при повышении температуры до 403 К это значение увеличилось до 33625,7 Дж/моль.

Таким образом, значение Q_a для первого диапазона температур характерно при физической адсорбции кислорода. Во втором температурном диапазоне значение Q_a увеличилось более чем в три раза, что свидетельствует о возрастании прочности адсорбции, достаточной для образования новых химических соединений. Полученные данные позволяют говорить об изменении механизма взаимодействия кислорода с поверхностью угля при достижении углем критической температуры самовозгорания.

Для установления степени подвижности адсорбированных молекул, которая включает энтропию поступательного, вращательного и колебательного движения молекул, рассчитывают энтропию адсорбции [82, с. 108]. Полученные нами результаты экспериментальных исследований (таблица 3.4) подтверждают тезис о том, чем ближе мольный объем адсорбата к предельному объему сорбционного пространства адсорбента, тем более заторможено движение молекулы адсорбата, тем больше по абсолютной величине отрицательные значения ΔS [80, с. 39].

Значения энергии Гиббса свидетельствуют о возможности протекания процесса адсорбции, а также о равновесном состоянии системы, которое можно схематически представить в виде:



Увеличение значения ΔG_a характеризует уменьшение вероятности смещения процесса адсорбции в сторону десорбции. Для значений энтропии и свободной энергии адсорбции прослеживается зависимость от дробимости, что говорит о влиянии физико-механических свойств угля на процесс адсорбции.

В связи с тем, что доля активных молекул, способных к осуществлению реакции, определяется энтропией активации ΔS^\ddagger или логарифмом предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса, в интервале температур от T_0 до $T_{кр}$ рассмотрим взаимосвязь с энергией активации. Значения E и k_0 получены экспериментально из уравнения (3.4), записанного в логарифмических координатах.

Результаты экспериментальных исследований различных углей шахт Донбасса по определению константы скорости химической реакции, критической температуры, предэкспоненциального множителя и энергии активации представлены в таблице 3.5.

Для всех исследуемых углей прямолинейная зависимость $\ln k_0$ от E (рисунок 3.6) аппроксимирована уравнением

$$\ln k_0 = 0,0003E - 20,2, \quad r = 0,88. \quad (3.29)$$

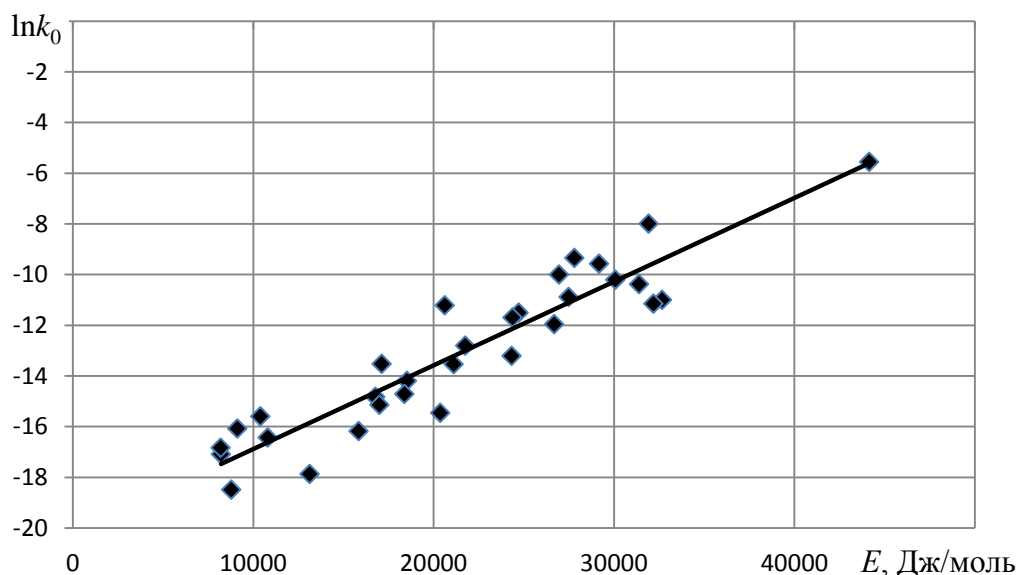


Рисунок 3.6 – Зависимость логарифма предэкспоненциального множителя от энергии активации

Таблица 3.5 – Физико-механические и кинетические параметры исследуемых углей

Шахта	Пласт	Доля летучих веществ V^{daf} , %	Плотность ρ , кг/м ³	Критическая температура $T_{кр}$, К	Константа скорости окисления $k \cdot 10^8$, м ³ /(с·моль)	Предэкспоненциальный множитель $k_0 \cdot 10^6$, м ³ /(с·моль)	Энергия активации E , Дж/моль
Им. Ю.А. Гагарина	l_1	25	1331	358	4,418	17,24	17759
Им. Ю.А. Гагарина	l_3	29	1309	358	1,283	5,006	17759
«Комсомолец»	l_3	33	1364	366	2,727	5,932	16378
«Южная»	l_1	28	1323	364	4,626	11,56	16690
Им. А.Ф. Засядько	l_1	34	1312	375	2,561	33,38	15184
«Куйбышевская»	l_1	36	1364	366	7,918	17,22	16378
«Чайкино»	m_3	30	1323	357	4,263	18,09	17959
Им. К.И. Поченкова	m_3	34	1318	370	3,005	5,124	15808
Им. К.И. Поченкова	l_1	25	1316	370	5,471	9,329	15808
Им. В.И. Ленина	l_1	23	1320	388	1,273	0,905	13754
«Александровская»	l_1	9	1439	380	1,668	1,624	14464
«Булавинская»	l_1	8	1478	389	1,064	1,296	15532
«Полтавская»	l_1	9	1374	380	2,009	2,322	15007
«Углегорская»	m_3	11	1341	363	1,879	5,003	16854
«Донецкая»	h_4'	2	1691	379	0,567	0,687	15117

Таким образом, при исследовании гетерогенной реакции на поверхности угля установлена линейная корреляция между энтропией активации ΔS^\ddagger или логарифмом предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса и энергией активации проявляющаяся как компенсационный эффект.

3.3 Исследование теплового эффекта окисления угля и его связи с процессом самонагрева

Тепловой эффект реакции окисления вещества независимо от пути реакции определяется только начальным и конечным состоянием системы и составляет для случая окисления углерода $3,93 \cdot 10^5$ Дж/моль (94 ккал/моль) при условии, что процесс протекает при постоянном объеме и давлении.

В результате экспериментальных исследований угля различных пластов Донбасса тепловой эффект реакции взаимодействия с кислородом по данным [5, с. 72] изменялся в пределах $(2,7 - 27) \cdot 10^5$ Дж/моль. Это позволило сделать вывод о том, что принимать фиксированное значение теплоты реакции окисления при оценке процессов самонагрева угля неправомерно. Кроме того, анализируя сведения о тепловых эффектах окисления угля, установлено, что между склонностью угля к самовозгоранию и теплотой реакции окисления не существует прямой функциональной связи. Однако угли, при выемке которых происходило большое количество эндогенных пожаров, отличаются повышенным количеством выделившейся теплоты при окислении. Так, например, самым большим значением теплоты реакции окисления обладает уголь пожароопасного пласта m_3 шахты им. Г.Г. Капустина. Большие значения теплоты реакции окисления имеют пожароопасные угли пластов l_3 шахты им. Ю.А. Гагарина, l_1 шахты им. В.И. Ленина (Макеевка) и l_1 шахты «Юнком». В то же время несамовозгорающийся антрацит шахты «Донецкая» имеет значение теплоты реакции окисления выше, чем самовозгорающиеся угли шахт им. В.И. Бажанова и «Чайкино».

Таким образом, по абсолютному значению теплоты окисления нельзя характеризовать степень склонности угля к самовозгоранию. Однако значение теп-

лоты реакции окисления необходимо учитывать при оценке тепловых процессов самовозгорания угля.

В то же время существующая методика определения тепловых эффектов окисления угля требует довольно сложных экспериментальных исследований, в результате чего на практике за значение теплоты реакции окисления угля принимают некоторое среднее, чаще встречающееся значение, равное $3,76 \cdot 10^5$ Дж/моль, что нельзя считать правомерным.

Ископаемые угли в отличие от чистого углерода, для которого тепловой эффект постоянен, отличаются наличием минеральных примесей в тонко рассеянном состоянии, или в виде отдельных кристаллов различной формы и величины. Среди минеральных примесей встречаются терригенные включения и минеральные новообразования. Терригенные примеси содержат зерна кварца, обломки кальцита, включения апатита, сфена, циркона, пластины слюды, которые равномерно распределены в веществе угля. К минеральным новообразованиям относятся сидерит, пирит, каолинит, возникшие в торфообразующем слое в результате химического взаимодействия различных соединений, растворенных в воде болота. Кроме того, в углях встречается гипс, целестин, которые образуются в трещинах сформировавшегося угольного пласта. Существует определенная приуроченность различных минеральных примесей к отдельным угольным пластам. Таким образом, разнообразный состав примесей в ископаемых углях и различная степень их углефикации приводит к различным значениям теплоты реакции окисления.

При рассмотрении тепловых эффектов окисления угля различают интегральную Q_a , дифференциальную q_a и изостерическую q_{st} теплоту. Такое разделение обусловлено спецификой гетерогенных реакций, протекающих на границе раздела твердой и газовой фазы. Интегральная теплота адсорбции измеряется в единицах теплоты, приходящейся на единицу площади поверхности или массы адсорбента, Дж/кг, а дифференциальная и изостерическая теплота – на единицу количества адсорбата (кислорода), Дж/моль.

Для определения Q_a и q_a необходимы калориметрические данные, а q_{st} может быть вычислена по результатам измерения адсорбции кислорода с помощью хроматографического метода [86].

Для накопления данных о теплоте реакции окисления углей различной степени углефикации и получения обобщающих сведений о численных ее значениях были проведены экспериментальные исследования углей, содержащих долю летучих веществ от 7 % до 35 %. В экспериментах измеряли суммарные тепловые эффекты окисления углей и тепловые эффекты, отнесенные к единице поглощенного кислорода. Последние не зависят от диффузионных или кинетических особенностей сорбции кислорода, размеров поверхности, массы угля и его фракционного состава, в то время как на значение суммарного теплового эффекта эти факторы оказывают влияние.

Для измерения тепловых эффектов окисления углей молекулярным кислородом был использован усовершенствованный вариант проточной системы с импульсным дозированием кислорода [87]. Установка скомпонована на базе серийного хроматографа ЛХМ-8МД и дифференциального микрокалориметра ДАК-1-1. Определенное количество кислорода через дозатор хроматографа вводили в реакционный сосуд с исследуемым углем, который находится в измерительной ячейке микрокалориметра. Кислород, прошедший через слой угля, частично поглощается, а не прореагировавший, элюируется газом-носителем и фиксируется детектором хроматографа. Количество теплоты, выделившейся в результате взаимодействия кислорода с углем, измеряли микрокалориметром. Результаты исследования теплоты окисления различных углей Донбасса представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Значения теплоты и константы скорости реакции взаимодействия кислорода с углем

Шахта, пласт	Доля летучих веществ V^{daf} , %	Выделившаяся теплота, Дж	Теплота реакции окисления $q \cdot 10^{-5}$, Дж/моль	Константа скорости окисления $k \cdot 10^2$, c^{-1}	Скорость тепловыделения $v_q \cdot 10^{-3}$, Дж/(моль·с)
1	2	3	4	5	6
«Комсомолец», l_3	30	0,41	6,6	0,31	2,1
Им. А.И. Гаевого, l_3	22	0,43	6,1	0,40	2,5
Им. Ю.А. Гагарина, l_3	25	0,71	26,7	0,14	3,7
Им. Ю.А. Гагарина, l_1	25	0,21	5,5	0,49	2,7
Им. М.И. Калинина, l_3	20	0,26	16,1	0,15	2,4
«Северная», l_3	20	0,42	11,2	0,28	3,1
«Северная», l_1	25	0,33	8,9	0,43	3,0
«Южная», l_1	25	0,43	5,8	0,51	3,0
«Горецкая», l_3	28	0,27	7,6	0,25	1,9
Им. А.Ф. Засядько, m_3	36	0,23	25,9	0,23	5,9
Им. А.Ф. Засядько, l_1	34	0,33	8,4	0,28	2,4
Им. Челюскинцев, m_3	33	0,47	4,6	0,65	3,0
«Куйбышевская», l_4	36	0,37	4,5	0,9	4,1
Им. А.А. Скочинского, h_6	31	0,25	3,9	0,82	3,2
Им. Г.Г. Капустина, m_3	34	2,46	5,8	0,6	3,5
Им. В.И. Ленина, l_1	23	1,02	24,1	0,14	3,4
Им. К.И. Поченкова, m_3	34	0,41	10,5	0,33	3,5
Им. К.И. Поченкова, l_1	25	0,19	4,8	0,6	2,9
«Калиновская-Восточная», l_1	26	0,23	2,7	1,1	2,9
Им. В.М. Бажанова, m_3	27	0,29	8,2	0,36	3,0
«Чайкино», m_3	30	0,30	6,8	0,47	3,2
«Александровская», l_1	9	0,45	7,2	0,2	1,4
«Булавинская», l_3	10	0,53	7,6	0,25	1,9
«Булавинская», l_1	9	0,27	12,2	0,19	2,3

Продолжение таблицы 3.6

1	2	3	4	5	6
«Ольховатская», l_3	8	0,46	8,9	0,18	1,6
«Юнком», l_1	15	0,65	7,8	0,3	2,3
«Красный Октябрь», l_1	15	0,46	7,9	0,3	2,4
«Полтавская», l_1	7	0,41	6,1	0,23	1,4
«Полтавская», l_3	8	0,42	6,2	0,24	1,5
«Углегорская», m_3	9	0,49	8,5	0,21	1,8
«Красный Профинтерн», l_3	14	0,43	7,5	0,27	2,0
«Донецкая», h_4	17	0,46	4,0	0,8	3,2

Из анализа представленных в таблице 3.6 результатов следует, что большие значения теплоты реакции окисления q характерны для углей с более низкими скоростями окисления k . И наоборот, низкие значения q наблюдаются для углей с высокими значениями k .

Результаты экспериментальных исследований теплоты и константы скорости реакции взаимодействия кислорода с углем различной стадии метаморфизма от тощих до длиннопламенных представлены на рисунке 3.7.

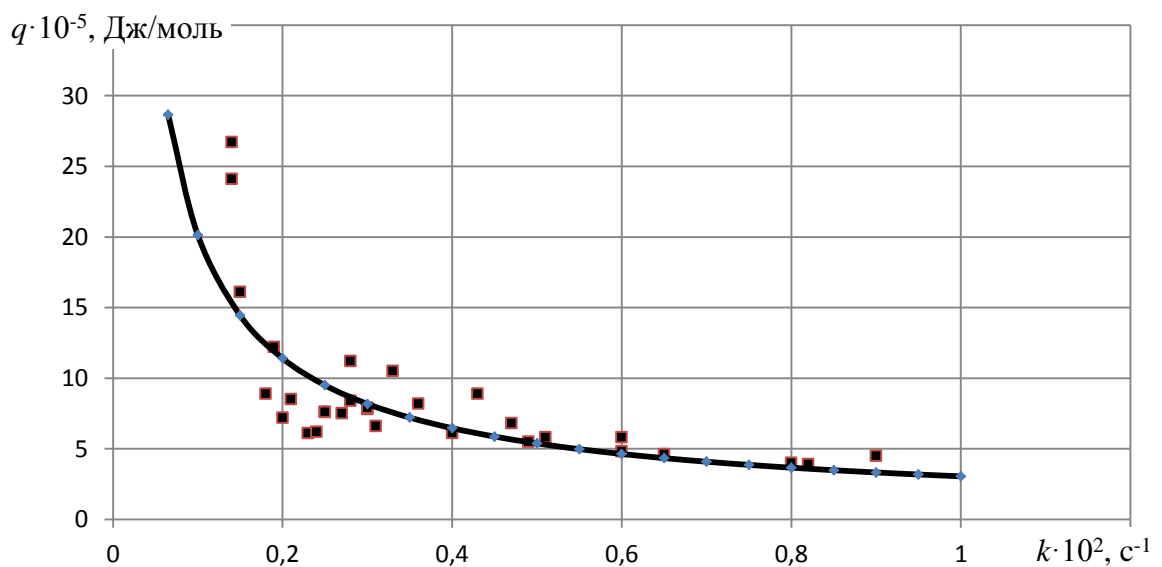


Рисунок 3.7 – Зависимость теплоты реакции окисления q от константы скорости окисления k

Аппроксимацией экспериментальных данных таблицы 3.6, выполненной по стандартной программе *Microsoft Excel*, установлена зависимость вида

$$q = 6980 k^{-0,82}, r = 0,85. \quad (3.30)$$

Анализируя результаты выполненных экспериментов (рисунок 3.7), показывающие довольно тесную связь q от k , сделано предположение, что их произведение, являющееся скоростью тепловыделения v_q , Дж/(моль·с), будет новой характеристикой угля, определяющей его химическую активность.

Для подтверждения этого обратимся к методике определения склонности угля к самовозгоранию [88, 89], в которой числовое значение комплексного показателя склонности угля к самовозгоранию τ , с, определяется зависимостью

$$\tau = \ln \left(\frac{T_{кр}}{T_0} \right) \frac{\rho c_V T_0}{q C_{O_2} k_{кр}}, \quad (3.31)$$

где T_0 и $T_{кр}$ – начальная и критическая температуры угля, К;

C_{O_2} – концентрация кислорода, моль/м³;

ρ – плотность угля, кг/м³;

c_V – удельная теплоемкость угля при постоянном давлении, Дж/(кг·К);

q – теплота реакции окисления, Дж/моль;

$k_{кр}$ – константа скорости окисления угля при критической температуре, с⁻¹.

Из формулы (3.31) следует, что комплексный показатель склонности угля к самовозгоранию τ обратно пропорционален произведению ($qk_{кр}$), т.е. скорости тепловыделения v_q , о чем было сказано выше. Таким образом, изучая склонность угля к самовозгоранию, необходимо обратить внимание не на отдельно взятые и определенные в лабораторных условиях величины q и $k_{кр}$, а на их произведение, т.е. v_q .

В выполненных экспериментальных исследованиях использовались угли различного генетического типа и марок от длиннопламенного до тощего. Найден-

ные скорости тепловыделения отличались между собой не более чем в 1,6 раз, поэтому сделано предположение, что это вызвано различной стадией метаморфизма углей. С этой целью установлена зависимость (рисунок 3.8) и получено эмпирическое выражение для ее описания в виде

$$v_q = 572(V^{daf})^{0,5}, \quad (3.32)$$

позволяющее по имеющимся исходным данным о доле летучих веществ угля вычислить скорость тепловыделения.

В работе [5, 90] подчеркивалось, что отсутствуют объективные критерии достоверности предложенных различными авторами методов определения активности углей к самовозгоранию. В качестве такого критерия нами предложено использовать зависимость между числом возникших пожаров и скоростью тепловыделения из углей [90]. Считаем, что наличие такой зависимости должно свидетельствовать об объективности предложенного показателя и его связи с самовозгоранием угля. При этом учитывалось, что скорость тепловыделения однозначно не характеризует опасность самовозгорания угля. Для того, чтобы повышенная скорость тепловыделения могла реализоваться в эндогенный пожар, необходимо наличие условий для образования скопления отбитого и разрыхленного угля, доступа к нему кислорода и условий теплоотдачи в окружающую среду.

Таким образом, предложен новый показатель, характеризующий химическую активность угля – скорость тепловыделения угля – и дана его зависимость от степени метаморфизма угля.

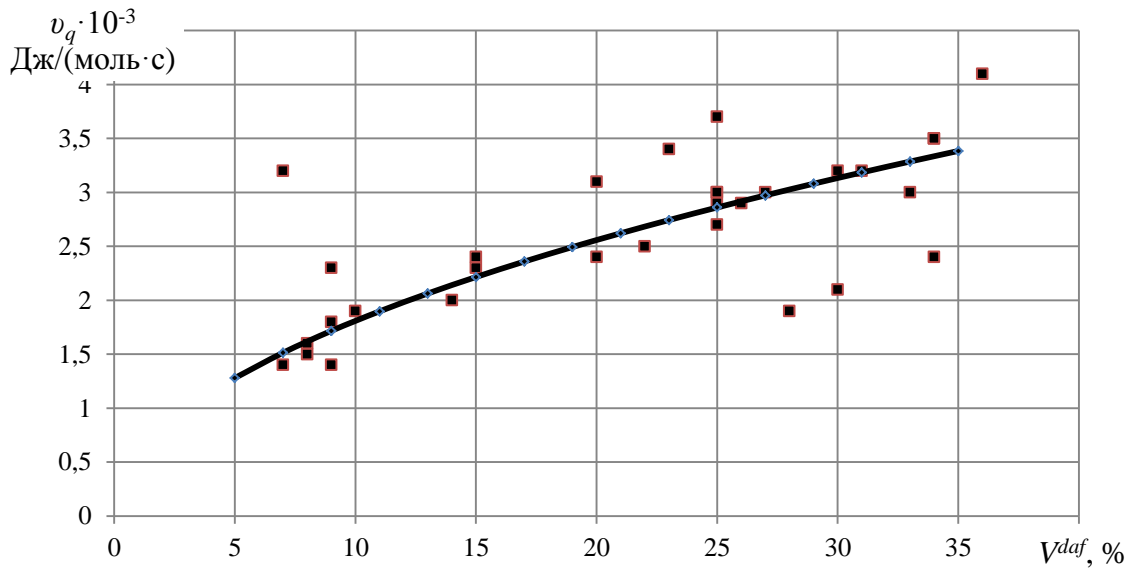


Рисунок 3.8 – Зависимость скорости тепловыделения от стадии метаморфизма угля

3.4 Исследование влияния скорости образования поверхностного комплекса на реакцию окисления угля

В результате многочисленных исследований установлено, что при низкотемпературном окислении угля протекают реакции, приводящие к изменению его физико-химических свойств, что в свою очередь влияет на кинетику адсорбционно-реакционного процесса.

Исследование физико-химических свойств углей и их петрографического состава на эндогенную пожароопасность и статистического материала о происшедших пожарах за длительный промежуток времени позволили разработать две методики определения склонности углей к самовозгоранию. Одна [34] основана на статистическом материале о пожарах, вторая [67] – на анализе физических процессов адсорбции кислорода углями. При явном преимуществе второй методики остается невыясненным вопрос нахождения части реакционной поверхности угля, которая принимает участие в окислении. Использование в методике значения $0,01 \dots 0,02$ теоретически не обоснованно и приводит к искажению расчетного времени инкубационного периода.

Проведение экспериментальных исследований основано на представлениях гетерогенного процесса адсорбции кислорода с реакцией окисления первого порядка, изложенных в разделе 3.1, и полученных экспериментальных данных по кинетике окисления различных углей.

Используем полученную при моделировании процесса низкотемпературного окисления угля зависимость (2.8) части реакционной поверхности угля от констант скорости истечения метана μ и образования поверхностного комплекса ν .

В соответствии с экспериментальными данными, приведенным в таблице 3.7, часть реакционной поверхности ξ найдена для каждого угля как среднее значение в период времени, равного $\tau = \tau_{\text{инк}}$, т.е. экспериментально получено $\xi = \xi_{\text{ср}}$. Для других значений времени этот параметр ξ , вероятно, будет другой, поэтому определяем среднеинтегральное значение $\xi = \xi_{\text{ср}}$ согласно выражению (2.8) в виде [91]

$$\xi = 1 - \frac{1 - \exp(-\nu\tau)}{\nu\tau} + \left(\frac{\nu}{\mu - \nu}\right) \frac{1}{\tau} \left[\frac{1 - \exp(-\mu\tau)}{\mu} - \frac{1 - \exp(-\nu\tau)}{\nu} \right]. \quad (3.33)$$

Константу скорости истечения метана μ находим из результатов исследований [55, 56] для различных моментов времени, а затем из (3.33) определяем константу скорости образования поверхностного комплекса ν для этого же времени. Рассчитав параметры μ и ν , согласно (3.33) находим часть поверхности угля во времени, на которой происходит реакция окисления. Теплоту реакции окисления q определяем по выражению (3.30). Результаты вычислений параметров приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Физико-механические и кинетические параметры исследуемых углей

Шахта, производственное объединение, пласт	Доля летучих веществ V^{daf} , %	Газо- носность J_0 , м ³ /т	Темпера- тура T_0 , / $T_{кр}$, К	Кон- станта скорости реакции окисле- ния $k \cdot 10^4$, с ⁻¹	Инкуба- ционный период $\tau \cdot 10^{-6}$, с / τ , ч	Часть реакцион- ной по- верхности ξ при $\tau = \tau_{инк}$	Концен- трация кислорода в угле C_{O_2} , моль/м ³	Энергия актива- ции E , Дж/моль	Кон- станта скорости истече- ния метана $\mu \cdot 10^3$, ч ⁻¹	Константа скорости обра- зования по- верхностного комплексного соединения $\nu \cdot 10^4$, ч ⁻¹	Часть реакци- онной поверх- ности $\xi_{ср}$
Им. Г.Г.Капустина «Лисичанскуголь», k_8^H	42,8	5...10	301/350	6,5	3,6/1000	0,0029	8,49	20785	4,796	0,670	0,0115
«Карбонит» «Первомайскуголь», m_3	39,8	0,3...5,0	298/368	10,9	2,99/831	0,0041	9,21	16084	3,068	0,885	0,0018
Им. А.Г. Стаханова «Красноармейскуголь», l_3	37,6	22,5...25	300/383	10,8	3,5/972	0,0073	5,12	14694	15,620	1,290	0,0052
«Добропольская» «Добропольеуголь», m_4^0	34,6	16	296/393	10,6	4,1/1140	0,0057	6,42	13238	8,992	1,484	0,0084
Им. А.Г. Стаханова «Красноармейскуголь», l_1	33,4	22,5	301/361	6,5	4,4/1220	0,0046	5,29	18058	11,780	0,570	0,0031
«Северная» «Дзержинскуголь», l_6	33,1	10,0	305/371	9,2	3,4/944	0,0041	7,83	17339	6,768	0,824	0,0023
«Щегловская-Глубокая» ДУЭК, l_8'	30,7	11...26	302/383	11,9	3,1/861	0,0068	5,94	15056	13,710	0,970	0,0041
Им.Ф.Э.Дзержинского «Дзержинскуголь», l_3	28,2	10	303/388	14,4	2,7/750	0,0060	7,83	14725	8,467	1,340	0,0034
«Ореховская» ш/у «Самсо- новское-Западное», k_2^{B+H}	22,5	6...14	300/383	11,4	3,2/889	0,0052	7,83	14694	7,187	0,855	0,0040
«Северная» «Макеевуголь», m_3	21,3	27...38	297/388	18,9	2,2/611	0,0141	4,13	13754	33,250	1,266	0,0043
«Александровская», l_1	14	15	297/380	20,0	2,0/556	0,0088	6,63	14464	16,750	1,305	0,0029
«Енакиевская» «Орджоникидзеуголь», l_6	10,5	15	301/403	10,4	4,4/1220	0,0054	6,63	13238	7,857	0,850	0,0089
«Полтавская» «Орджоникидзеуголь», l_1	8	15	300/382	24,0	7,3/2030	0,0027	5,68	15007	6,315	0,760	0,0098
«Полтавская» «Орджоникидзеуголь», k_8	4,9	20	303/398	9,7	4,4/1220	0,0060	5,68	13863	10,480	1,525	0,0079

Моделирование значений константы скорости истечения метана μ для углей разной стадии метаморфизма позволило установить эмпирическую формулу для ее определения в виде

$$\mu = \frac{3,33 \cdot 10^{-7} J_0}{R^{0,2}} \exp \left(-2,4 \cdot 10^{-6} \left(\frac{30}{V^{daf}} \right)^{0,3} \tau \right), \quad (3.34)$$

где J_0 – газоносность пласта, м³/т;

R – радиус частиц угля, м, принимается равным 0,0005 м;

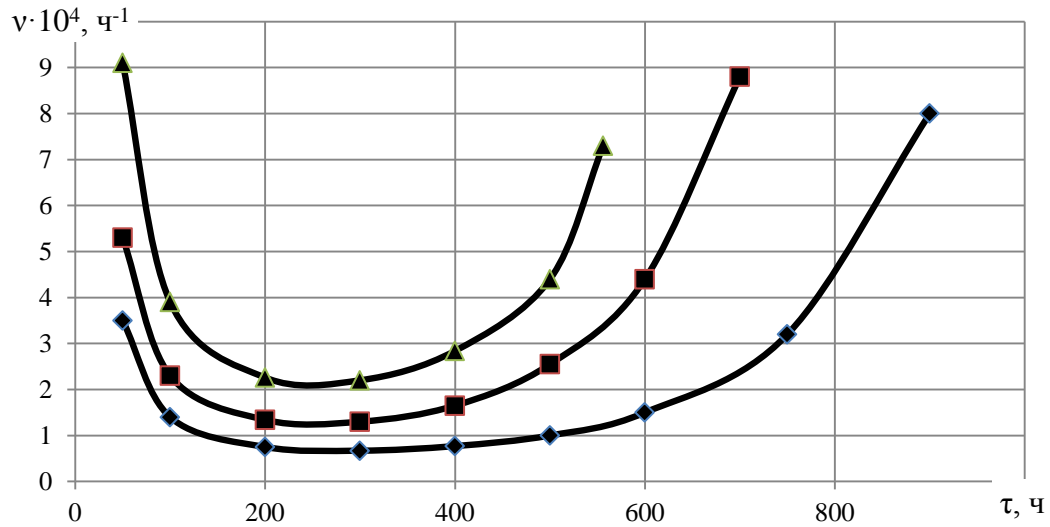
V^{daf} – доля летучих веществ угля, %;

30 – среднее значение доли летучих веществ угля по всем экспериментам, представленным в таблице 3.7, или в виде

$$\mu = \frac{3,33 \cdot 10^{-7} J_0}{R^{0,2}} \exp \left(-6,66 \cdot 10^{-6} (V^{daf})^{-0,3} \tau \right). \quad (3.35)$$

В качестве примера определим константы скорости образования поверхностного комплекса ν для различных моментов времени τ , используя физико-механические и кинетические параметры углей, приведенные в таблице 3.7, по шахтам им. Г.Г. Капустина, «Ореховская» и «Александровская».

Полученные результаты представлены на рисунке 3.9, анализ которых показывает идентичный характер кривых для углей с различной долей летучих веществ. Первый участок кривой характеризуется уменьшением скорости образования поверхностного комплекса и при $\tau = 300$ ч достигает своего минимального значения. Аналогичные результаты получены для всех углей, представленных в таблице 3.7. Снижение скорости реакции во времени вполне закономерно с точки зрения радикально-цепной теории. Оно является общим для цепных реакций с вырожденным разветвлением, что подтверждают проведенные эксперименты.



■ – «Ореховская»; ▲ – «Александровская»; ◆ - Им. Г.Г. Капустина

Рисунок 3.9 – Зависимость константы скорости образования поверхностного комплекса от времени для угля трех шахт

На начальной стадии низкотемпературного окисления угля происходит замедление сорбции во времени, которое делится на три периода [61, с. 52]. Первый период характеризуется наиболее быстрым уменьшением скорости сорбции кислорода, второй – установлением регулярного режима, который подчиняется экспоненциальному закону, и третий – еще меньшим замедлением сорбции. В то же время при медленном низкотемпературном окислении поверхностных слоев угля происходит значительное изменение его свойств, сопровождающееся главным образом разрушением кусков, увеличением в них количества трещин, уменьшением механической прочности. Это в свою очередь способствует проникновению кислорода в глубь угля, увеличению удельной поверхности, а затем протеканию химических реакций окисления органической массы угля, сопровождающихся выделением теплоты и при недостатке теплообмена приводит к самонагреванию угля. Подтверждением этому является второй участок кривой на рисунке 3.9, где после прохождения минимума значения v начинают постепенно увеличиваться, достигая максимального значения для момента времени, равного инкубационному при самовозгорании угля $\tau = \tau_{\text{инк}}$. Различия в характере увеличения окислитель-

ных процессов во многом определяется степенью метаморфизма исследуемых углей, а именно наличием свободных радикалов и фенольных элементов структуры в малометаморфизированных углях и высокой концентрацией свободных радикалов в углях высокой степени углефикации.

Для нахождения константы скорости образования поверхностного комплекса сделано предположение о его зависимости от энергии активации. На рисунке 3.10 представлены значения v как функции от E по данным, приведенным в таблице 3.7.

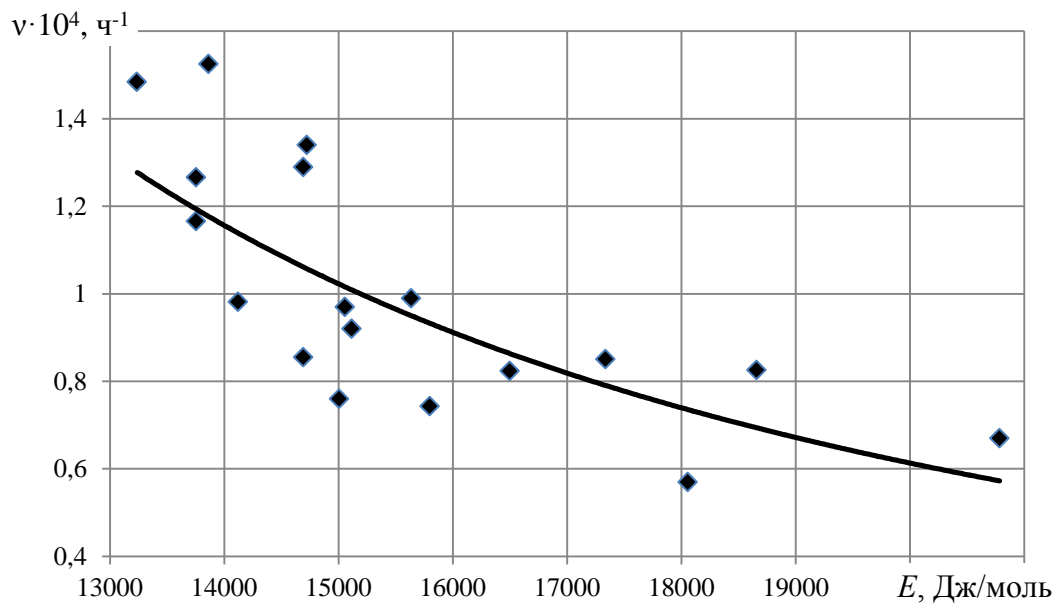


Рисунок 3.10 – Зависимость константы скорости образования поверхностного комплекса для времени $\tau = 300$ ч от энергии активации

Экспериментальные точки аппроксимированы зависимостью вида

$$v = 2,2 \cdot 10^{11} E^{-3,66}, r = 0,82. \quad (3.36)$$

Таким образом, исследовано изменение константы скорости образования поверхностного комплекса на поверхности различных типов углей, позволяющее рассмотреть механизм процесса окисления. Определена часть реакционной по-

верхности угля, на которой возможны гетерогенные процессы низкотемпературного окисления, что повысит достоверность расчетного времени инкубационного периода самовозгорания угля.

3.5 Исследование зависимости скорости химической реакции окисления угля от его физико-химических свойств

Скорость окисления угля, являющаяся одним из основных параметров, характеризующих процесс самонагрева, зависит от концентрации кислорода в межкусковом пространстве угля, температуры и удельной реакционной поверхности [5, с. 32]. На основании экспериментальных данных о времени достижения углем критической температуры и средних значений части реакционной поверхности за этот период времени получены данные о константах скорости образования поверхностного комплекса ν и выделения метана μ , а также найдены выражения для их вычисления, зависящие от параметров угля. Это позволяет установить динамику реакционной поверхности угля и температуры его скопления.

Изменение температуры скопления угля – это результат тепловыделения, которое зависит от концентрации кислорода в угле C_{O_2} , удельной реакционной поверхности $S_{уд}$, теплообмена с окружающей средой. Концентрация кислорода в скоплении угля является функцией концентрации его в межкусковом пространстве и фильтрационных свойств угля. Реакционная поверхность зависит также от свойств угля, определяемых его физико-химическими и механическими характеристиками – плотностью, пористостью, наличием минеральных примесей и др.

Удельная реакционная поверхность углей $S_{уд}$ и ее связь с фракционным составом изучалась в работе [5, с. 82] на углях разной степени углефикации в лабораторных условиях хроматографическим методом. В различных опытах уголь был измельчен от 0,1 до 3,5 мм и дегазирован. Поэтому найденная автором удельная реакционная поверхность является максимально возможной для процессов окисления в данных условиях проведения эксперимента.

Однако при гетерогенных процессах адсорбции кислорода происходит об-

разование и распад поверхностных соединений, что приводит к изменению реакционной поверхности. Так как удельная реакционная поверхность является частью внешней поверхности угольных частиц и внутренней поверхности пор угля, нами обобщены полученные автором [5, с. 80] результаты с учетом фильтрационной пористости углей и степени их углефикации [92].

Зависимость фильтрационной пористости от удельной поверхности и степени метаморфизма (таблица 3.8) в виде $V_{\phi}/S_{уд} = f(V^{daf})$ представлена на рисунке 3.11.

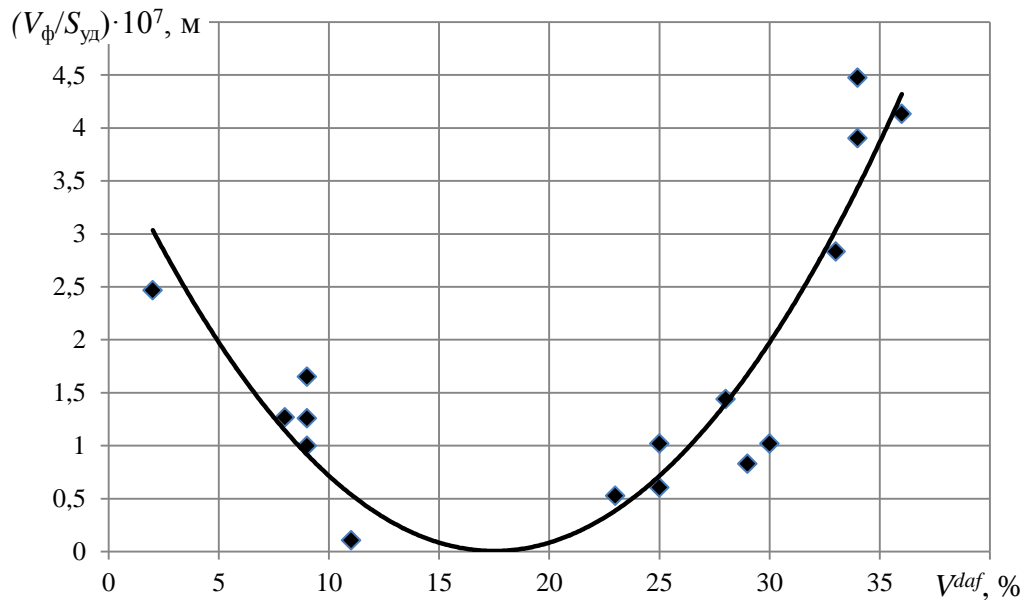


Рисунок 3.11 – Зависимость отношения фильтрационной пористости к удельной реакционной поверхности от доли летучих веществ угля

Таблица 3.8 – Физико-химические и кинетические параметры исследуемых углей

Шахта, пласт	Доля летучих веществ V^{daf} , %	Газоносность J_0 , м ³ /т	Плотность ρ , кг/м ³	Концентрация углерода в угле $C_{C_3}^*$ моль/м ³	Отношение фильтрационного объема к удельной площади $(V_{\Phi}/S_{уд}) \cdot 10^7$, м	Температура $T_0/T_{кр}$, К	Константа скорости окисления $k \cdot 10^8$, м ³ /(с·моль)	Энергия активации E , Дж/моль	Константа скорости образования поверхностного комплекса $\nu \cdot 10^5$, ч ⁻¹	Константа скорости истечения метана $\mu \cdot 10^3$, ч ⁻¹	Часть реакционной поверхности ξ
Им. Ю.А. Гагарина, l_1	25	20	1331	110917	1,02	298/358	4,418	17759	6,159	7,078	0,0041
Им. Ю.А. Гагарина, l_3	29	8,5	1309	109083	0,83	298/358	1,283	17759	6,159	3,390	0,0025
«Комсомолец», l_3	33	15	1364	113667	2,83	298/366	2,727	16378	8,284	6,609	0,0053
«Южная», l_1	28	20	1323	110250	1,44	298/364	4,626	16690	7,730	7,757	0,0055
Им. А.Ф. Засядько, l_1	34	20	1312	109333	4,48	298/375	2,561	15184	10,930	9,012	0,0084
«Куйбышевская», l_1	36	20	1364	113667	4,13	298/366	7,918	16378	8,284	9,403	0,0065
«Чайкино», m_3	30	20	1323	110250	1,02	298/357	4,263	17959	5,912	8,190	0,0044
Им. К.И. Поченкова, m_3	34	22,5	1318	109833	3,90	298/370	3,005	15808	9,430	1,014	0,0077
Им. К.И. Поченкова, l_1	25	20	1316	109667	0,61	298/370	5,471	15808	9,430	7,078	0,0063
Им. В.И. Ленина, l_1	23	20	1320	110000	0,53	297/388	1,273	13754	15,690	6,603	0,0100
«Александровская», l_1	9	15	1439	119917	1,65	297/380	1,668	14464	13,050	1,986	0,0033
«Булавинская», l_1	8	17	1478	123167	1,27	308/389	1,064	15532	10,060	1,969	0,0026
«Полтавская», l_1	9	20	1374	114500	1,26	300/380	2,009	15007	11,410	2,648	0,0037
«Углегорская», m_3	11	22,5	1341	111750	0,11	298/363	1,879	16854	7,459	3,703	0,0032
«Донецкая», h_4'	2	15	1691	140917	2,47	300/379	0,567	15117	11,110	2,375	0,0004

Как следует из анализа полученных результатов, значения отношений фильтрационного объема к удельной реакционной поверхности укладываются в некоторую область, в которой прослеживается четкая связь с долей летучих веществ в угле.

При этом минимум значений ($V_{\phi}/S_{уд}$) приходится на угли средней степени углефикации с увеличением в сторону больших и меньших ее значений. Усредненная по всем испытаниям аппроксимация результатов позволяет установить зависимость в виде

$$\frac{V_{\phi}}{S_{уд}} = 1,26 \cdot 10^{-9}(V^{daf})^2 - 4,41 \cdot 10^{-8}(V^{daf}) + 3,87 \cdot 10^{-7}, \quad (3.37)$$

из которой расчетное значение максимально возможной удельной реакционной поверхности $S_{уд}$, м²/кг, с учетом выражения для V_{ϕ} [93], имеет вид

$$S_{уд} = \frac{[0,0001(V^{daf})^2 - 0,004(V^{daf}) + 0,058] \cdot 10^{-3}}{1,26 \cdot 10^{-9}(V^{daf})^2 - 4,41 \cdot 10^{-8}(V^{daf}) + 3,87 \cdot 10^{-7}}, \quad (3.38)$$

или, после упрощения:

$$S_{уд} = -0,93(V^{daf})^2 + 30,1(V^{daf}) + 139, \quad r = 0,84. \quad (3.39)$$

Чтобы найти действительно доступную для реакции окисления угля реакционную поверхность воспользуемся формулой для определения части реакционной поверхности, связанной с поверхностным комплексом в виде

$$\xi = 1 - \exp(-v\tau) + \frac{v}{\mu-v} [\exp(-\mu\tau) - \exp(-v\tau)] \quad (3.40)$$

Величину μ найдем по формуле (3.35), а v – по формуле (3.36), которые получены ранее в этом разделе, принимая $\tau = 300$ ч.

Как следует из (3.40), при значении $\tau \rightarrow \infty$ величина $\xi \rightarrow 1$, т.е. со временем все частицы угля покроются поверхностным комплексом и в случае отсутствия их распада реакция прекратится.

Для исследования развития процесса самовозгорания угля, связанного с поглощением им кислорода и наличием удельной реакционной поверхности, воспользуемся формулой (2.36), полученной с учетом теплоотвода от скопления угля в окружающую его среду и в которой приняты следующие обозначения:

$$\Gamma_T Fo = \frac{1}{\rho c_V} C_{O_2} q \xi C_C^* k \frac{\tau}{T_0}, \quad (3.41)$$

Γ_T – тепловой критерий самонагревания, 1;

ρ – плотность угля, кг/м³;

c_V – удельная теплоемкость угля при постоянном объеме, Дж/(кг·К);

q – теплота реакции окисления, Дж/моль;

C_{O_2} и C_C^* – концентрации кислорода и углерода, моль/м³;

T_0 и T – начальная и текущая температуры, К;

Bi – критерий теплоотдачи от скопления угля в окружающую его среду, 1;

τ – время, с;

ξ – доля реакционной поверхности угля, 1;

k – константа скорости реакции окисления, м³/(с·моль).

В приведенной формуле использованы средние по объему концентрации углерода C_C^* . Однако в реакцию окисления вступает лишь незначительная его часть, т.к. эти реакции протекают на поверхности пор частиц угля, в которые проникает кислород за счет диффузии.

Для углей, представленных в таблице 3.8, найдем значения величины $\xi_{ср}$ и концентрации углерода $\bar{C}_C^* = \xi_{ср} C_C^*$, вступающего в реакцию окисления с кислородом. Анализ полученных результатов показывает, что величина $\xi_{ср}$ имеет значения от 0,0004 до 0,01, которые согласуются с данными, полученными в работе [94]. Эта величина, как следует из выражения (3.36) и (3.35), зависит от энергии активации и таких характеристик угля, как газоносность пласта, доля летучих ве-

ществ и время от начала процесса окисления. Поэтому, установлена корреляционная зависимость концентрации углерода C_C^* от доли летучих веществ угля V^{daf} (рисунок 3.12), которая описывается выражением

$$C_C^* = 38,9(V^{daf})^2 - 20,3 \cdot 10^2(V^{daf}) + 13,5 \cdot 10^4, \quad r = 0,82. \quad (3.42)$$

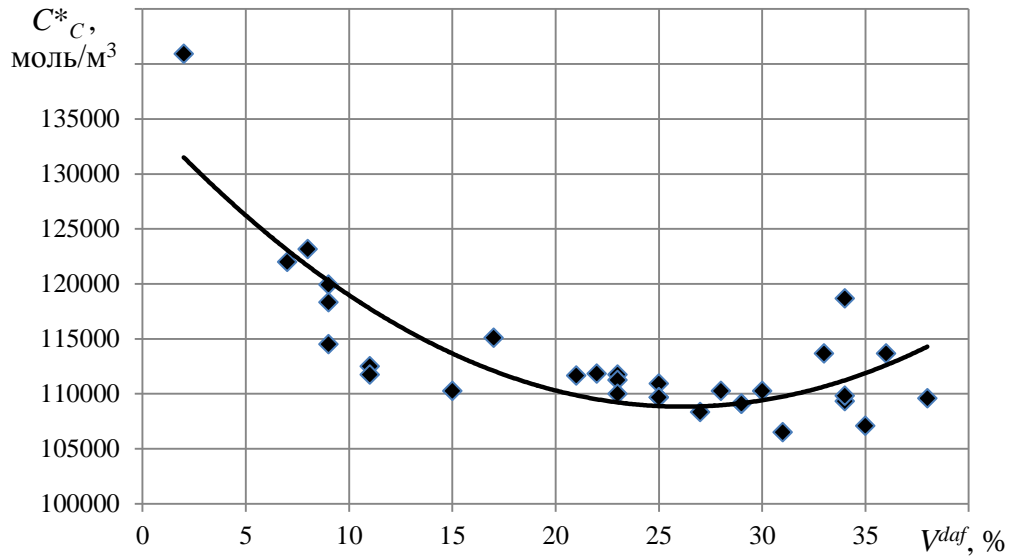


Рисунок 3.12 – Зависимость концентрации углерода от доли летучих веществ

Неотъемлемой частью процесса гетерогенного окисления угля, протекающего на границе раздела твердой и газовой фазы, является диффузия газообразных веществ в порах сорбента, которая характеризуется коэффициентом внутренней диффузии D , $\text{м}^2/\text{с}$. Так как уголь представляет собой сорбент, содержащий поры различного размера, то в качестве коэффициента диффузии принимаем эффективную величину, характеризующую массоперенос кислорода. Можно предположить, что константа скорости окисления угля при критической температуре, характеризующей изменение взаимодействия кислорода с углем и аккумуляции теплоты в процессе окисления, зависит от коэффициента внутренней диффузии.

Для выявления этой зависимости рассмотрим угли различной степени мета-

морфизма шахтопластов Донбасса (таблица 3.9) и результаты, полученные в работе [95]. Коэффициент внутренней диффузии рассчитывали из хроматографического определения высоты, эквивалентной теоретической тарелке, при различной скорости газа-носителя по уравнению Ван-Деемтера [96, 97].

Аппроксимация экспериментальных данных, представленных на рисунке 3.13, позволила получить выражение следующего вида:

$$k_{кр} = 1,39 \cdot 10^{-4} e^{1,29 \cdot 10^7 D}, \quad r = 0,84. \quad (3.43)$$

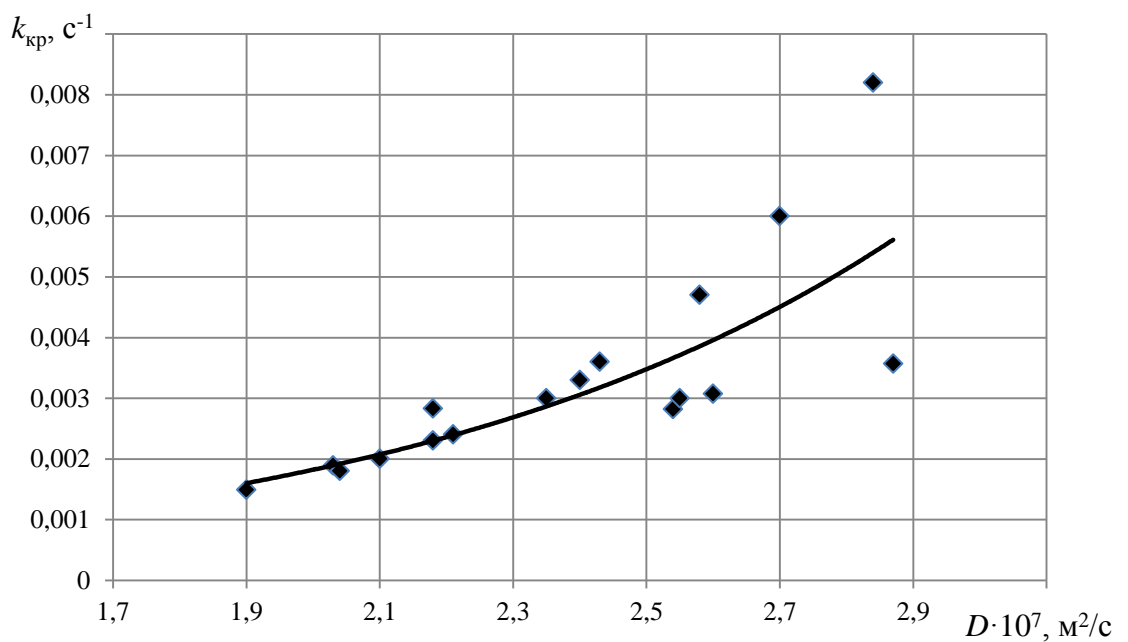


Рисунок 3.13 – Зависимость константы скорости окисления угля при критической температуре самовозгорания от коэффициента внутренней диффузии

Таблица 3.9 – Физико-химические и кинетические параметры углей

Шахта	Пласт	Доля летучих веществ V^{daf} , %	Критическая температура $T_{кр}$, К	Константа скорости окисления при критической температуре $k_{кр} \cdot 10^3$, c^{-1}	Коэффициент внутренней диффузии $D \cdot 10^7$, m^2/c
«Комсомолец»	l_3	33	366	3,10	2,60
Им. М.И. Калинина	k_7	23	388	1,49	1,90
«Северная»	l_3	25	355	2,82	2,54
Им. А.Ф. Засядько	l_1	36	375	2,83	2,18
Им. А.А. Скочинского	h_6	31	353	8,20	2,84
Им. В.М. Бажанова	m_3	27	368	3,60	2,43
Им. К.И. Поченкова	m_3	34	370	3,30	2,40
	l_1	25	370	6,0	2,70
«Чайкино»	m_3	30	357	4,70	2,58
«Калиновская-Восточная»	l_1	20	370	11,0	3,40
«Александровская»	l_1	9	380	2,0	2,10
«Булавинская»	l_1	10	366	1,89	2,03
«Красный Октябрь»	l_1	15	370	3,0	2,35
«Полтавская»	l_1	7	380	2,30	2,18
	l_3	8	382	2,40	2,21
«Ольховатская»	l_3	8	365	1,80	2,04
«Юнком»	k_8	15	357	3,0	2,55
«Донецкая»	k_2^H	2	379	3,57	2,87

При увеличении степени метаморфизма угля происходит изменение его физико-химических свойств, поэтому исследовали коэффициент внутренней диффузии кислорода в поры угля, имеющего различную долю летучих веществ V^{daf} . В результате обработки экспериментальных данных, представленных на рисунке 3.14, получено две зависимости:

- для $V^{daf} \leq 20\%$

$$D = 1,28 \cdot 10^{-9}(V^{daf})^2 - 2,52 \cdot 10^{-8}V^{daf} + 3,32 \cdot 10^{-7}; \quad r = 0,98; \quad (3.44)$$

- для $V^{daf} > 20\%$

$$D = 1,47 \cdot 10^{-9}(V^{daf})^2 + 8,70 \cdot 10^{-8}V^{daf} - 1,02 \cdot 10^{-6}; \quad r = 0,86. \quad (3.45)$$

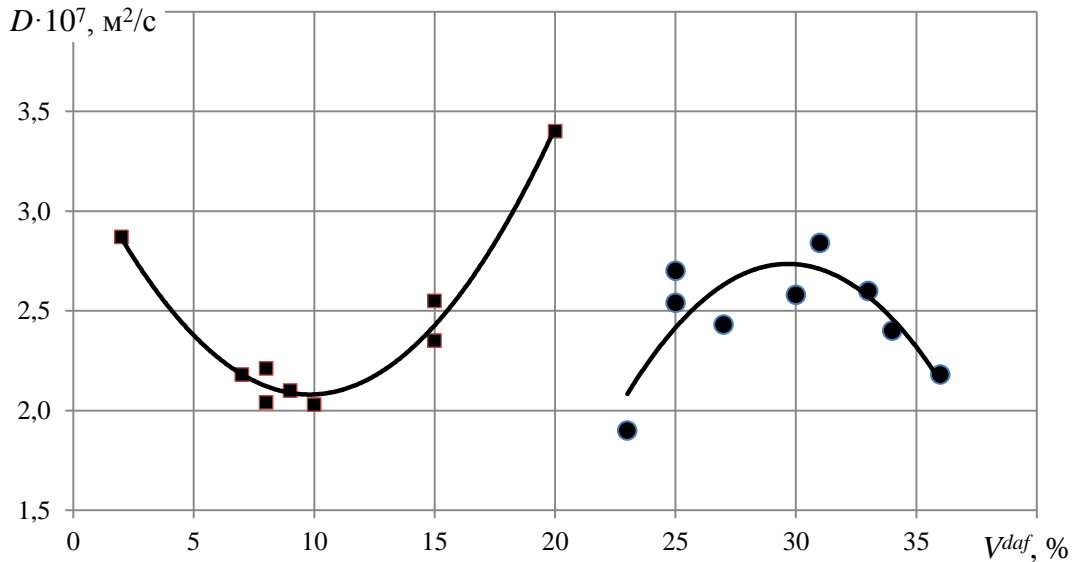


Рисунок 3.14 – Зависимости коэффициента внутренней диффузии кислорода от доли летучих веществ угля

В свою очередь, коэффициент внутренней диффузии кислорода зависит от фильтрационного объема пор V_{ϕ} , $\text{см}^3/\text{г}$, представляющего систему макропор и переходных пор, трещин и каналов, сообщающихся с внешней поверхностью угольного пласта, и также зависящего от доли летучих веществ угля согласно [93]

$$V_{\phi} = 0,058 - 0,004V^{daf} + 0,0001(V^{daf})^2. \quad (3.46)$$

Исходим из предположения, что константа скорости окисления угля при критической температуре самовозгорания зависит от стадии метаморфизма твердого топлива, поэтому, используя данные таблицы 3.9, установим зависимость k от доли летучих веществ угля (рисунок 3.15).

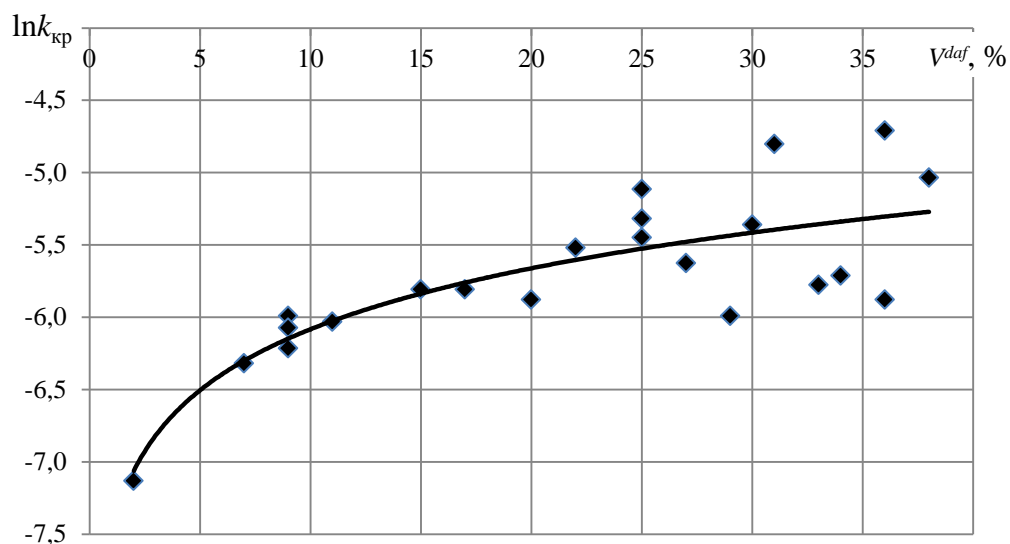


Рисунок 3.15 – Зависимость логарифма константы скорости окисления угля при критической температуре самовозгорания от доли летучих веществ угля

Аналитическое выражение для исследуемой зависимости в координатах $\ln k_{кр} - V^{daf}$ представлено в виде

$$\ln k_{кр} = -0,001(V^{daf})^2 + 0,093V^{daf} - 6,943. \quad (3.47)$$

Таким образом, основные физико-химические и кинетические параметры угля выражены через одну из его основных характеристик – долю летучих веществ.

В качестве примера по установленным зависимостям вычислим параметры низкотемпературного окисления угля пласта l_3 шахты «Комсомолец». Результаты вычисления части вступившего в реакцию окисления кислорода и реакционной поверхности, скорости тепловыделения, теплового критерия самовозгорания и

изменения температуры по мере окисления угля представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Изменение параметров окисления угля шахты «Комсомолец» пласт l_3 по мере развития процесса самонагрева при толщине скопления угля 0,95 м и $Bi = 0,34$

Параметр	Время, ч						
	50	150	300	450	600	750	1000
Часть реакционной поверхности ξ_i , l	0,0006	0,0045	0,0139	0,0250	0,0367	0,0484	0,0678
Часть удельной площади реакционной поверхности $S_{уд\xi}$, м ² /кг	0,10	0,74	2,27	4,08	5,98	7,90	11,07
Концентрация углерода в угле C_C^* , моль/м ³	70	514	1581	2843	4166	5501	7710
Среднеинтегральное значение части реакционной поверхности $\xi_{ср}$	0,0002	0,0016	0,0053	0,0100	0,0152	0,0207	0,0300
Часть усредненной удельной площади реакционной поверхности $S_{уд\xi_{ср}}$, м ² /кг	0,03	0,26	0,87	1,63	2,48	3,37	4,90
Концентрация кислорода в угле C_{O_2} , моль/м ³	0,85	2,32	4,07	5,38	6,37	7,11	7,96
Скорость тепловыделения v_q , Дж/(моль·с)	1,51	11,16	34,33	61,72	90,45	119,44	167,40
Интенсивность тепловыделения с учетом концентрации кислорода w_q , Дж/(м ³ ·с)	1,3	25,9	139,7	332,1	576,1	849,3	1332,8
Тепловой критерий самонагрева $\Gamma_T Fo$, l	0,0004	0,0246	0,2651	0,9456	2,1866	4,0297	8,4317
Температура T , К	298	299	305	324	361	425	626

Из анализа представленных в таблице 3.10 результатов можно заключить, что значения части реагирующей реакционной поверхности угля в начале процесса его низкотемпературного окисления значительно ниже тех максимально возможных значений, которые были найдены автором [5, с. 87]. К периоду достижения углем критической температуры самовозгорания они составляют всего несколько сотых от максимальной возможности удельной реакционной поверхности, характерной для данного угля.

Рассчитанные нами значения критических температур самовозгорания

близки к значениям, определенным лабораторным путем (см. таблицу 3.11) и отличаются от них из-за использования усредненных значений удельной реакционной поверхности согласно зависимости (3.38). Эти исследования были необходимы для сравнения и определения величины ошибки, так как в дальнейшем при определении инкубационного периода самовозгорания угля значения $S_{уд}$ для разрабатываемых шахтой пластов нам не известны, поэтому необходимо использовать значения, найденные расчетным путем по зависимости (3.40) для других пластов, имеющих подобные петрографические характеристики.

Аналогично приведенному примеру по шахте «Комсомолец» были вычислены части реакционной поверхности, удельной площади этой поверхности и среднеинтегральные значения $\xi_{ср}$. Определены численные значения критической температуры самовозгорания угля и времени ее достижения по усредненным и действительным зависимостям, найденным из данных о динамике параметров окисления угля (таблица 3.11).

Сравнение этих величин позволяет оценить возможность использования предложенных нами зависимостей для расчета времени достижения углем критической температуры самовозгорания по усредненным значениям параметров окисления для углей других пластов, подготовленных к очистной выемке.

Анализ полученных результатов, представленных в таблице 3.11, показывает, что значения инкубационного периода самовозгорания угля, рассчитанные по пороговому времени и найденные в результате исследования развития процесса самонагревания угля, отличаются в среднем на 8 %. Это свидетельствует о правомерности использования установленных зависимостей для практических расчетов.

Таблица 3.11 – Сравнительные значения параметров окисления самонагревания угля

Шахта	Пласт	По текущим значениям					По средним значениям				
		ξ_i	$S_{уд} \cdot \xi$, м ² /кг	C_C^* , моль/м ³	$T_{кр}$, К	$\tau_{инк}$, ч	$\xi_{ср}$	$\bar{S}_{уд}$, м ² /кг	\bar{C}_C , моль/м ³	$T_{кр}$, К	$\tau_{инк}$, ч
Им. Ю.А. Гагарина	l_1	0,0309	6,93	3427	355	650	0,0286	6,42	3172	358	701
	l_3	0,0262	5,26	2858	358	700	0,0227	4,56	2453	358	808
«Комсомолец»	l_3	0,0367	5,98	4166	361	600	0,0300	4,90	3409	366	732
«Южная»	l_1	0,0373	7,76	4110	363	620	0,0364	7,59	4013	364	634
Им. А.Ф. Засядько	l_1	0,0520	7,88	5689	378	600	0,0524	7,95	5729	375	595
«Куйбышевская»	l_1	0,0401	5,03	4554	370	600	0,0404	5,07	4592	366	595
«Чайкино»	m_3	0,0307	5,93	3389	355	650	0,0284	5,47	3131	357	704
Им. К.И. Поченкова	m_3	0,0506	7,67	5562	377	650	0,0464	7,03	5096	370	709
	l_1	0,0424	9,52	4654	372	600	0,0433	9,72	4749	370	588
Им. В.И. Ленина	l_1	0,0682	15,72	7497	391	600	0,0694	16,0	7634	388	589
«Александровская»	l_1	0,0406	7,07	4872	376	700	0,0315	5,49	3777	380	902
«Булавинская»	l_1	0,0388	6,33	4778	391	800	0,0316	5,16	3892	389	983
«Полтавская»	l_1	0,0422	7,35	4837	376	700	0,0369	6,43	4225	380	801
«Углегорская»	m_3	0,0362	6,99	4051	362	750	0,0316	6,10	3531	363	860
«Донецкая»	h_4	0,0475	3,79	6691	381	800	0,0471	3,76	6637	379	807

Выводы к разделу 3

1. Разработана методика проведения экспериментальных исследований по определению сорбционной способности угля, кинетических параметров низкотемпературного окисления для расчета температуры самовозгорания угля и времени ее достижения с целью подтверждения адекватности полученных результатов теоретических исследований.

2. Установлена линейная корреляция между энтропией активации ΔS^\ddagger или логарифмом предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса и энергией активации, проявляющаяся как компенсационный эффект.

3. Предложен новый показатель – скорость тепловыделения угля, который зависит от теплоты, выделяющейся в результате окисления угля, и константы скорости этой реакции. Установлена зависимость скорости тепловыделения угля от его стадии метаморфизма, позволяющая оценивать химическую активность твердого топлива.

4. Определена часть реакционной поверхности угля при гетерогенном процессе низкотемпературного окисления, зависящая от констант скорости образования поверхностного комплекса и скорости перехода метана из связанного состояния в свободное.

5. Раскрыта динамика константы скорости образования поверхностного комплекса для углей различной степени метаморфизма, позволяющая уточнить представления о механизме процесса окисления. Для зависимости скорости образования поверхностного комплекса от времени характерен минимум при $\tau = 300$ ч, после которого значения v начинают постепенно увеличиваться, достигая максимума для момента времени, равного инкубационному при самовозгорании угля $\tau = \tau_{\text{инк}}$. Установлена аналитическая зависимость константы скорости образования поверхностного комплекса от энергии активации.

6. Установлено влияние удельной реакционной поверхности угля и коэффициента внутренней диффузии кислорода на процессы сорбции, протекающие при низкотемпературном окислении в зависимости от стадии метаморфизма угля.

РАЗДЕЛ 4

РАЗРАБОТКА МЕТОДА БЕСКОНТАКТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ТЕМПЕРАТУРЫ ОЧАГА САМОНАГРЕВАНИЯ4.1 Разработка и обоснование алгоритма определения температуры
угля и времени ее достижения по соотношению концентраций оксида
углерода и адсорбированного кислорода

Самонагревание угля начинается только при создании условий для аккумуляции теплоты. Кроме изменения температуры в очаге пожара, происходят существенные изменения состава воздуха аварийного участка, проявляющиеся в уменьшении концентрации кислорода и увеличении объемной доли пожарных газов.

Исследования низкотемпературного окисления угольной поверхности позволили нам рассмотреть процесс самонагревания угля в слое зернистого материала и получить аналитическое решение для определения температуры.

Предполагается, что скопление угля, подверженное самонагреванию, – это некоторый минимальный объем, необходимый для развития процесса. Этот объем по данным автора [5, с. 173] определяется минимальной толщиной его скопления m , которая составляет от 0,14 до 0,20 м (на пласте k^H_8 при $m = 0,19$ м произошло восемь пожаров, на пласте l_2 при $m = 0,18$ м зарегистрировано 17 пожаров, на пласте l_7 при $m = 0,14$ м – 14 пожаров).

Представим уравнение динамики температуры в зоне самонагревания угля в виде

$$\rho c_V \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{T - T_0}{l} \right) = \frac{\alpha \Pi}{s} (T_c - T) + q_0, \quad (4.1)$$

где ρ – плотность газа, кг/м³;

c_V – удельная теплоемкость газов при постоянном давлении, Дж/(кг·К);

T – температура в очаге пожара, К;

T_0 – температура до пожара, К;

T_c – температура пород, окружающих скопление угля, К;

u – скорость движения воздуха, м/с;

l – длина зоны горения, м;

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

Π – периметр скопления угля, м;

S – площадь поперечного сечения скопления угля, м²;

q_0 – интенсивность источника теплоты при горении, Вт/м³.

Для квазистационарного случая уравнение (4.1) примет вид

$$\tilde{u} \frac{T-T_0}{l} = \frac{\alpha \Pi}{\rho_0 c S} (T_c - T) + \frac{q_0}{\rho_0 c}, \quad (4.2)$$

где $\tilde{u} = \rho u / \rho_0$ – массовая скорость воздуха, м/с;

ρ_0 – плотность газа при температуре T_0 , кг/м³.

Принимая $T_c = T_0$ и решив уравнение (4.2) относительно температуры имеем

$$T = T_0 + \frac{\bar{q} l}{\tilde{u} + \bar{\alpha}}, \quad (4.3)$$

где $\bar{\alpha} = \frac{\alpha \Pi}{\rho_0 c S}$ – удельный коэффициент теплообмена скопления угля с окружающими его породами, м/с;

$\bar{q} = \frac{q_0}{\rho_0 c}$ – удельная интенсивность тепловыделения в зоне горения, К/с.

Примем во внимание, что при самонагревании угля скорость фильтрации воздуха через скопление угля мала, и первый член в знаменателе \tilde{u} выражения (4.3) на несколько порядков меньше $\bar{\alpha}$. Подставляя формулы для обозначений \bar{q} и $\bar{\alpha}$, выражение (4.3) примет вид

$$T = T_0 + \frac{q_0 S}{\alpha \Pi}. \quad (4.4)$$

Интенсивность тепловыделения в единице объема q_0 зависит от изменения концентрации кислорода в зоне горения и выделяющейся теплоты [98]. В соответствии с ранее предложенной математической моделью, подтвержденной проведенными экспериментальными исследованиями, интенсивность тепловыделения w_q , Дж/(м³·с), представим в виде

$$w_q = \xi C_{O_2} C_C^* k q, \quad (4.5)$$

где C_{O_2} и C_C^* – концентрации кислорода и углерода соответственно, моль/м³;

k – константа скорости окисления, м³/(моль·с);

ξ – часть концентрации кислорода, вступающего в реакцию окисления с углем;

q – теплота реакции окисления, Дж/моль.

Тогда, приравнявая w_q и q и используя (4.5), выражение (4.4) запишем в виде [99]

$$T = T_0 + \frac{w_q S}{\alpha \Pi}. \quad (4.6)$$

$$T = T_0 + \frac{\xi C_{O_2} C_C^* k q S}{\alpha \Pi}. \quad (4.7)$$

В этом выражении величина ξC_{O_2} соответствует концентрации адсорбированного кислорода $C_{O_2}^c$, израсходованного в процессе самонагревания угля.

При исследовании скорости выделения теплоты v_q , Дж/(с·моль), в результате окисления углей исходили из предположения, что концентрация кислорода постоянна и равна единице [90, с. 47], поэтому установлено выражение для ее определения в виде

$$v_q = qk, \quad (4.8)$$

где q – теплота реакции окисления, Дж/моль, определяемая из выражения (3.30);

k – константа скорости окисления угля, с^{-1} .

С использованием (3.30) выражение (4.8) примет вид

$$v_q = 6980k^{0,18}. \quad (4.9)$$

Зависимость v_q от доли летучих веществ угля V^{daf} в этой же работе представлена в виде выражения (3.32). Рассматривая совместно (4.9) и (3.32) получим

$$v_q = 1322k^{0,18}(V^{daf})^{0,5}. \quad (4.10)$$

Выражение (4.10) можно записать в виде

$$v_q = 1322(C_C^*k)^{0,18}(V^{daf})^{0,5}, \quad (4.11)$$

где k – константа скорости окисления угля, $\text{м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

Если учесть, что значение концентрации кислорода C_{O_2} в угле изменяется по мере проникновения газа в глубь твердого топлива, то используя (4.6) запишем

$$w_q = \xi C_{O_2} v_q, \quad (4.12)$$

где v_q , Дж/(с·моль), определяем из выражения (4.11), а C_{O_2} в зависимости от газоносности пласта определяем из выражения (2.32).

Таким образом, интенсивность тепловыделения w_q зависит от удельной реакционной поверхности угля, концентрации кислорода, константы скорости окисления и степени метаморфизма твердого топлива.

Концентрация кислорода C_{O_2} , вступающего в реакцию окисления с углем на

его поверхности, изменяется во времени по мере проникновения газа в межкусковое пространство пористого скопления угля. В работах [95, 96] исследована динамика доли ξ реагирующего кислорода на реакционной поверхности и получено выражение в виде (3.37).

С использованием этих выражений определим в качестве примера интенсивность тепловыделения w_q и температуру угля за время, равное инкубационному периоду самовозгорания $\tau_{\text{инк}}$, рассчитанному согласно нормативному документу [67] по шахте «Комсомолец».

Используем исходные данные: $V^{daf} = 30 \%$, $J_0 = 15 \text{ м}^3/\text{т}$, $\tau_{\text{инк}} = 600 \text{ ч}$, $C_{\text{O}_2} = 6,37 \text{ моль}/\text{м}^3$; $\xi = 0,0367$; $q = 7,96 \cdot 10^5 \text{ Дж}/\text{моль}$; $C_C^* = 1,14 \cdot 10^5 \text{ моль}/\text{м}^3$, $k = 2,77 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

В соответствии с формулой (4.6) получим значение интенсивности тепловыделения, равное $587 \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$.

Примем, как было сказано выше, за величину толщины скопления угля, подверженного самонагреванию, среднее из минимальных значений $m = 0,19 \text{ м}$ и такую же его ширину [100], следовательно периметр и площадь поперечного сечения скопления угля равны $0,76 \text{ м}$ и $0,036 \text{ м}^2$, соответственно. Используя значение величины $\alpha = 0,41 \text{ Дж}/(\text{с} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{К})$ [101], по формуле (4.7) получаем $T_{\text{кр}} = 366 \text{ К}$.

Определенная лабораторным путем критическая температура самовозгорания этого угля составила 362 К . Таким образом, расчетное значение $T_{\text{кр}}$ довольно близко к лабораторному, что свидетельствует о достоверности предлагаемого метода расчета температуры в скоплении угля по концентрации адсорбированного кислорода, вступившего в реакцию окисления.

Для подтверждения достоверности использования результатов газового состава при расчете температуры очага самонагревания угля воспользуемся результатами исследования 27 различных марок углей в лабораторных условиях. Анализируемые угли представляли весь спектр их углефикации от длиннопламенных до антрацитов, критические температуры самовозгорания составляли от 358 до 390 К , константы скорости реакции окисления при критических температурах – от $8 \cdot 10^{-4}$ до $90 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, удельные реакционные поверхности – от 105 до $400 \text{ м}^2/\text{кг}$. Ре-

зультаты полученных зависимостей температуры угля от концентрации кислорода, израсходованного в процессе окисления, для углей марки Ж представлены на рисунке 4.1.

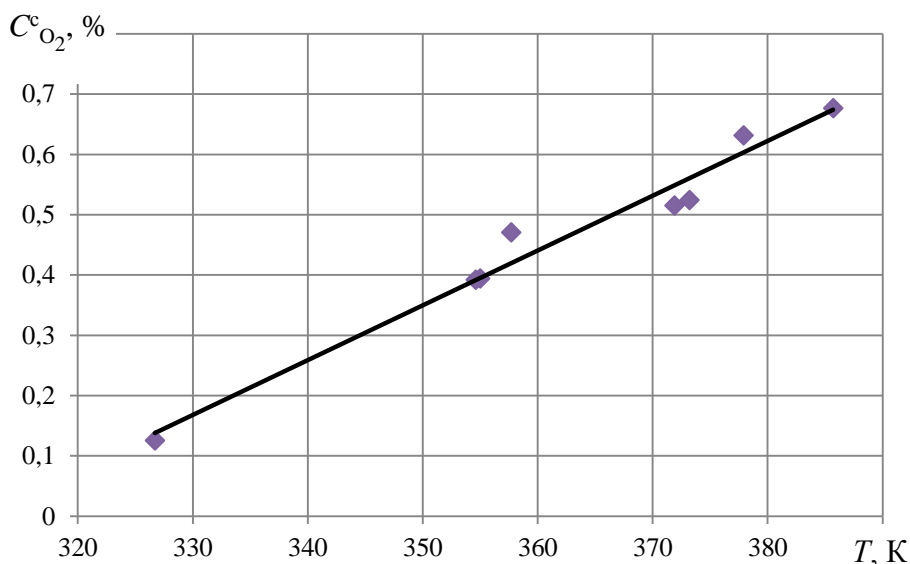


Рисунок 4.1 – Зависимость концентрации адсорбированного кислорода от температуры скопления углей марки Ж

Анализ представленных на рисунке данных показывает, что в изученном диапазоне температур установлена линейная зависимость

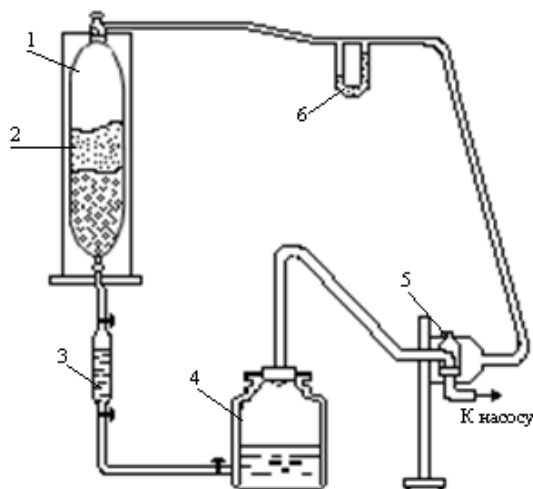
$$C_{O_2}^c = 0,01T - 2,83; \quad r = 0,97, \quad (4.13)$$

которая соответствует предложенной аналитической зависимости (4.7). Выражение для определения температуры скопления угля имеет вид

$$T = 111,1C_{O_2}^c + 314,4, \quad (4.14)$$

из которого следует, что при уменьшении в шахтном воздухе концентрации кислорода увеличивается температура скопления угля. Характер зависимости $T = f(C_{O_2}^c)$ для других марок исследуемого угля имеет аналогичный вид.

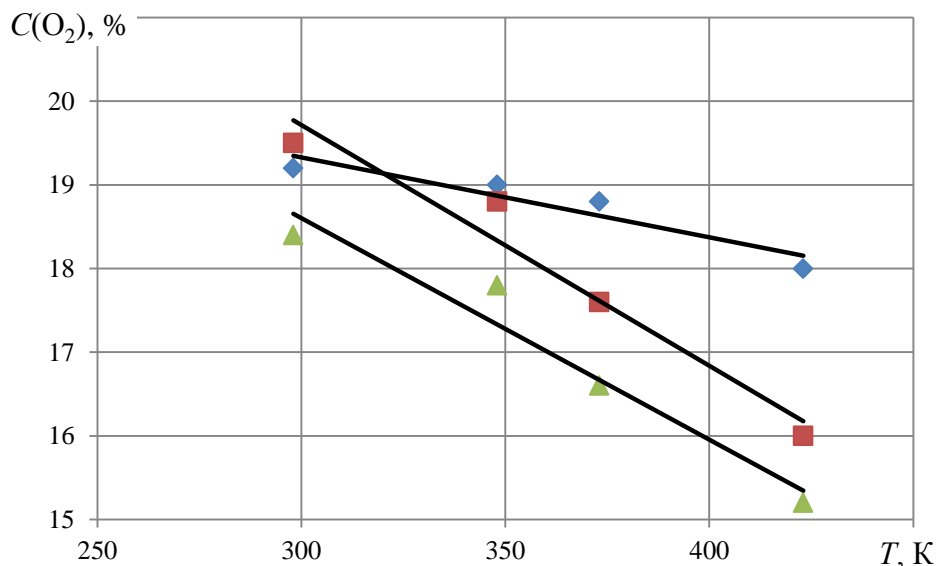
Для подтверждения установленной зависимости были проведены лабораторные исследования по методу ИГД им. А.А. Скочинского (В.С. Веселовского) в статических изотермических условиях на установке, представленной на рисунке 4.2 [6, с. 46].



1 – сорбционный сосуд; 2 – исследуемое вещество; 3 – газовая пипетка; 4 – склянка, наполненная 12 % раствором натрия сернокислого; 5 – склянка; 6 – реометр стеклянный

Рисунок 4.2 – Схема лабораторной установки

Анализируемый уголь фракцией от 0,25 до 0,5 мм выдерживали при температурах от 25 до 150 °С в течение 120 ч и через каждые 24 ч проводили отбор и анализ газовой среды. В качестве объекта исследования выбран уголь шахт им. А.А. Скочинского (пласт h_6 , марка Гк), им. С.М. Кирова (пласт h_{10}^B , марка Т) и им. А.Ф. Засядько (пласт l_4 , марка Ж). В пробе воздуха определяли концентрацию кислорода, который не израсходован в процессе окисления навески угля. Средние значения концентрации кислорода, определенного в газовой среде при различных температурах нагревания угля, представлены на рисунке 4.3.



◆ – марка Т; ■ – марка Гк; ▲ – марка Ж

Рисунок 4.3 – Зависимость концентрации кислорода в газовой смеси от температуры угля в диапазоне от 298 до 423 К

Полученные данные аппроксимированы линейной зависимостью с коэффициентом корреляции 0,90 - 0,95, что аналогично результатам других исследований [102, 103] для такого же диапазона температуры и имеют следующий вид:

$$\text{Марка Т} - C(\text{O}_2) = 26,13 - 0,016T;$$

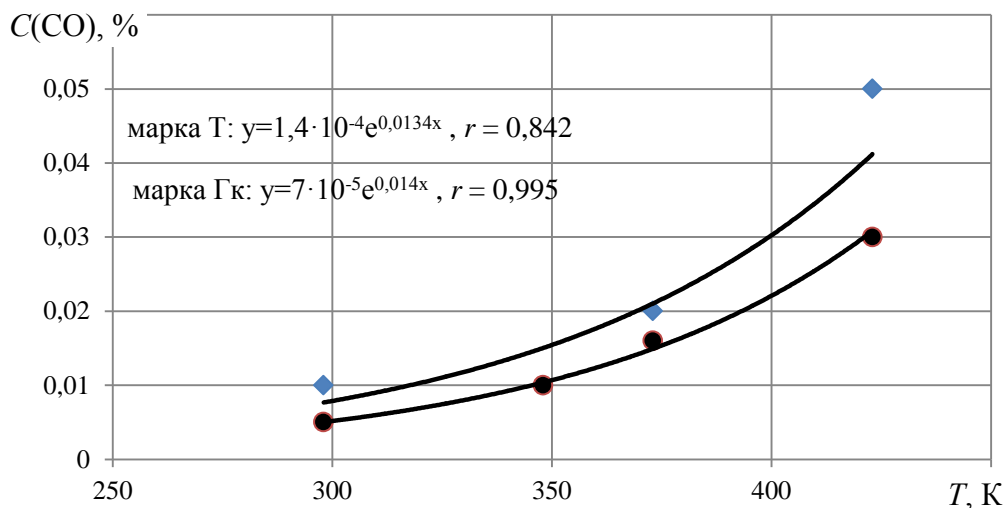
$$\text{Марка Гк} - C(\text{O}_2) = 28,34 - 0,028T;$$

$$\text{Марка Ж} - C(\text{O}_2) = 22,18 - 0,009T.$$

Для использования полученных результатов в шахтных условиях, где пожарные газы подвергаются разбавлению подающимся в горную выработку воздухом, и определения температуры очага пожара необходимо учитывать еще один компонент газового состава продуктов окисления угля. В качестве такового компонента используем оксид углерода, постоянно контролируемый в шахтных условиях, довольно точно определяемый экспресс методом и практически не поглощаемый углями, породами и шахтными водами [19, 104]. Кроме того, оксид углерода образуется на низкотемпературной стадии самонагревания угля, характеризующей процесс естественного повышения температуры угля в результате его окисления, в то время как диоксид углерода, предельные и непердельные углево-

дороды обнаруживают на ранней стадии самовозгорания.

Экспериментальные исследования выделения оксида углерода при нагревании угля проведены аналогичным способом по методу ИГД им. А.А. Скочинского (В.С. Веселовского). Полученные значения концентрации СО и аппроксимирующие кривые представлены на рисунке 4.4.



◆ - марка Т; ● – марка Гк

Рисунок 4.4 – Зависимость концентрации оксида углерода, выделяющегося при нагревании угля, от температуры

Результаты, полученные по методу ИГД им. А.А. Скочинского и представленные на рисунке 4.4, описаны экспоненциальной зависимостью, как и в работах авторов [6, 8, с. 32], что говорит о правильности проведенных исследований. Отличие значения коэффициентов уравнения связано с различными физико-химическими свойствами углей.

Для объективной оценки состояния очага самовозгорания необходимо исключить фактор влияния расстояния от очага до точки измерения индикаторного компонента. Это утверждение основано на исследовании распространения оксида углерода по выработке с точки зрения теории конвективно-диффузионного переноса вещества. Поэтому правильнее оценивать состояние очага самовозгорания на

основании данных о соотношении объемных долей нескольких компонентов. Использование соотношения газов нивелирует ошибку определения, вызванную изменением объема воздуха, подаваемого в выработанное пространство.

Исходя из вышеизложенного, установим зависимость $T = f(C_{CO}/C_{O_2}^c)$, в которой C_{CO} и $C_{O_2}^c$ – концентрации оксида углерода и адсорбированного кислорода.

Отношение $C_{CO}/C_{O_2}^c$ для каждого типа угля установлено в лабораторных условиях газодинамическим методом путем пропускания кислорода через слой сорбента с такой же скоростью, которая характерна для условий его самонагрева в шахтах, т.е. порядка $(0,1 - 1) \cdot 10^{-4}$ м/с [105, 106, 107].

Воспользуемся аналитическими и экспериментальными данными динамики параметров окисления угля марки Ж, приведенными выше, и экспериментальными данными авторов [108], из которых получим результаты, представленные в таблице 4.1.

Таблица 4.1– Динамика параметров окисления углей марки Ж

Параметр	Время, ч						
	530	550	580	620	650	670	700
C_{O_2} , моль/м ³	5,9	6,05	6,12	6,19	6,25	6,6	6,9
ξ	0,030	0,033	0,036	0,038	0,041	0,043	0,045
T , К	340	350	360	370	380	390	400
$C_{O_2}^c$, %	0,23	0,32	0,41	0,50	0,59	0,68	0,77
C_{CO} , %	0,005*	0,01	0,016	0,030	0,053*	0,088	0,154
* – по данным [108]							

Исследование динамики концентраций анализируемых газов показало, что по мере окисления угля увеличиваются объемные доли выделяющегося оксида углерода и адсорбированного кислорода, израсходованного в процессе окисления. Графически зависимость $T = f(C_{CO}/C_{O_2}^c)$ для углей марки Ж и Т представлена на рисунке 4.5.

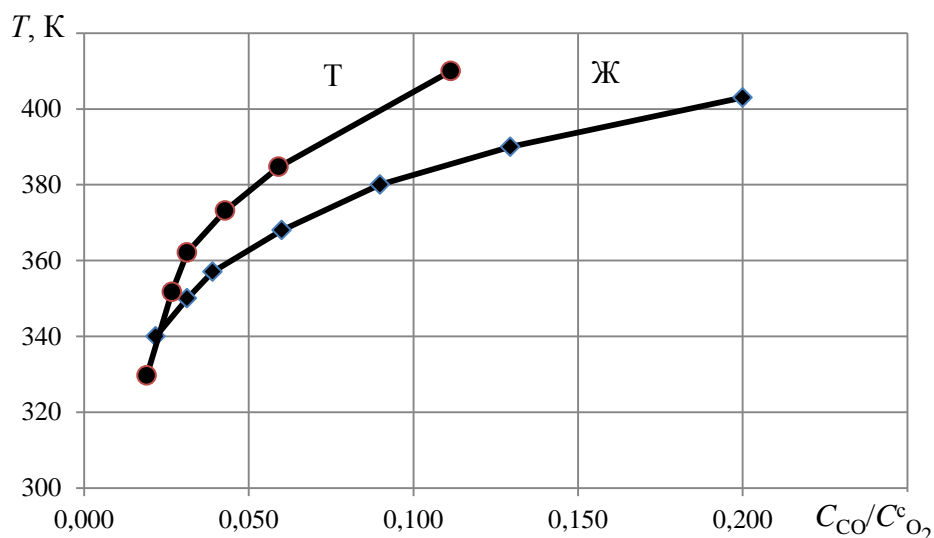


Рисунок 4.5 – Зависимость температуры самонагрева углей марки Ж и Т от соотношения концентраций $C_{CO}/C_{O_2}^c$

В результате математической обработки экспериментальных данных аналитическое выражение этой зависимости получено в следующем виде:

$$\text{марка Ж} - T = 456 \left(\frac{C_{CO}}{C_{O_2}^c} \right)^{0,076}, \quad r = 0,99. \quad (4.15)$$

$$\text{марка Т} - T = 536 \left(\frac{C_{CO}}{C_{O_2}^c} \right)^{0,118}, \quad r = 0,97. \quad (4.16)$$

На основании экспериментальных результатов определения концентрации оксида углерода, образующегося в результате окисления, и израсходованного кислорода установлены зависимости температуры скопления угля (рисунок 4.6) и времени достижения критической температуры самонагрева угля (рисунок 4.7) от соотношения $C_{CO}/C_{O_2}^c$ для углей различной стадии метаморфизма [109].

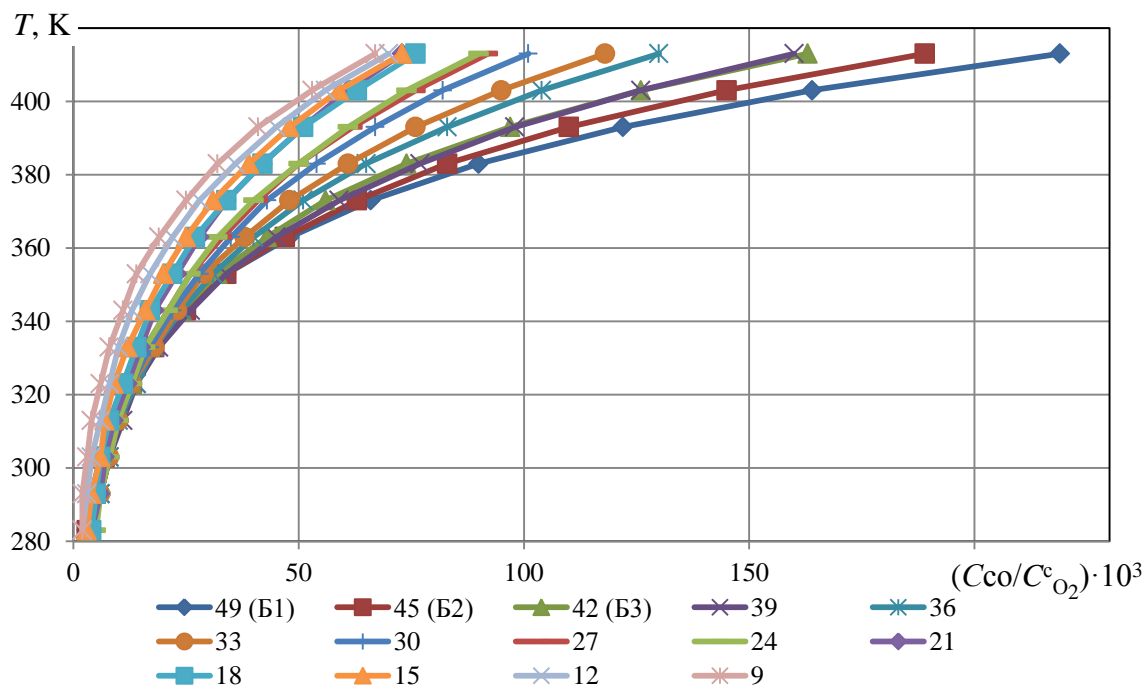


Рисунок 4.6 – Зависимость температуры очага самонагрева угля от соотношения концентраций $C_{CO}/C_{O_2}^c$ для углей различной стадии метаморфизма

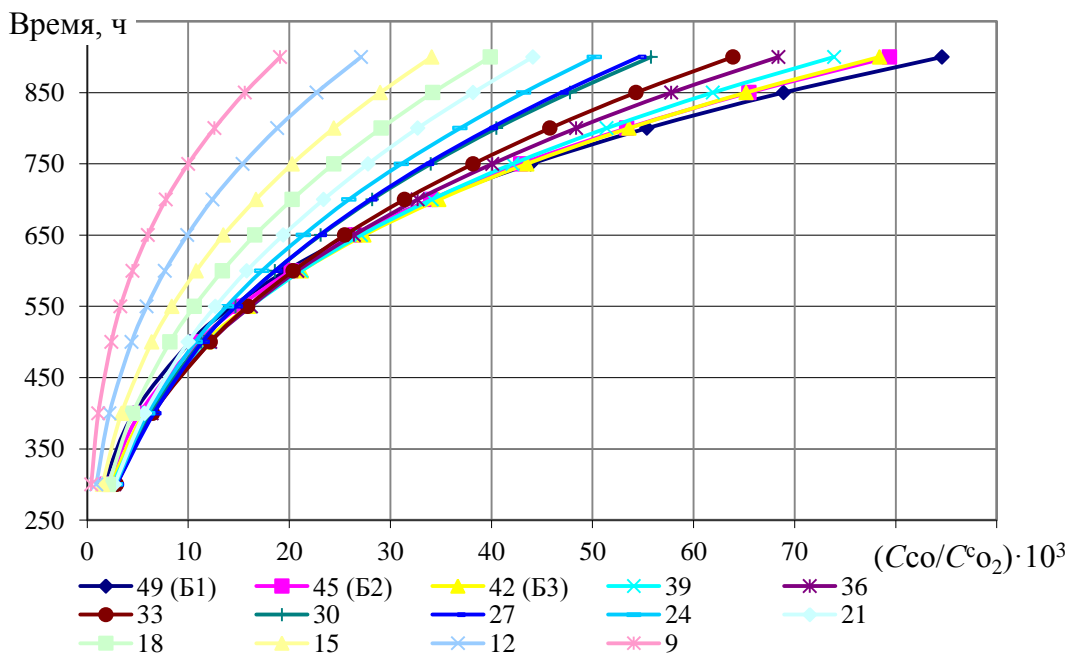


Рисунок 4.7 – Зависимость времени достижения критической температуры самонагрева угля от соотношения концентраций $C_{CO}/C_{O_2}^c$ для углей различной стадии метаморфизма

Используя установленные зависимости, рассчитана температура скопления угля различных марок с долей летучих веществ от 9 до 49 % и соотношения концентраций пожарных газов $C_{CO}/C_{O_2}^c$ в горной выработке для газоносности угля $15 \text{ м}^3/\text{т}$ (таблица 4.2).

На основании результатов экспериментальных исследований определения концентрации оксида углерода, образующегося в результате окисления, и адсорбированного кислорода установлены зависимости температуры скопления угля от соотношения $C_{CO}/C_{O_2}^c$ для углей различной стадии метаморфизма, имеющие общий вид

$$T = a \left(\frac{C_{CO}}{C_{O_2}^c} \right)^b, \quad (4.17)$$

где C_{CO} – концентрация оксида углерода в шахтном воздухе, %;

$C_{O_2}^c$ – концентрация адсорбированного кислорода в шахтном воздухе, %;

a и b – коэффициенты, зависящие от доли летучих веществ угля V^{daf} , %, которые рассчитывают по формулам

$$a = 0,0062(V^{daf})^3 - 0,6474(V^{daf})^2 + 17,7(V^{daf}) + 426,9; \quad (4.18)$$

$$b = 2,998 \cdot 10^{-6}(V^{daf})^3 - 0,0003(V^{daf})^2 + 0,0103(V^{daf}) + 0,0317. \quad (4.19)$$

Используя установленные зависимости, разработан алгоритм определения температуры самонагрева угля по соотношению концентраций оксида углерода и адсорбированного кислорода, который заключается в следующем:

- измеряют концентрации оксида углерода и кислорода на исходящей струе шахтного воздуха в горной выработке;
- определяют часть реакционной поверхности угля ξ в зависимости от доли летучих веществ V^{daf} , %, по выражению

$$\xi = -7,24 \cdot 10^{-6}(V^{daf})^2 + 2,99 \cdot 10^{-4}(V^{daf}) + 3,76 \cdot 10^{-3}; \quad (4.20)$$

Таблица 4.2 – Расчетные значения температуры угля

Температура, К	Соотношение $(C_{CO}/C_{O_2}^c) \cdot 1000$ при $J_0 = 15 \text{ м}^3/\text{т}$													
	49	45	42	39	36	33	30	27	24	21	18	15	12	9
283	3	3	3	4	4	4	4	4	5	4	4	3	2	2
293	4	5	5	6	6	6	6	6	6	6	5	4	3	2
303	6	7	6	8	8	8	8	8	8	7	6	6	4	3
313	8	9	9	11	10	10	10	10	10	9	8	7	6	4
323	12	13	13	14	14	13	13	13	13	12	11	9	8	6
333	17	18	17	19	18	18	17	16	16	15	14	12	10	8
343	24	25	24	26	24	23	22	21	21	18	17	16	13	11
353	34	34	32	34	31	29	28	26	26	23	22	20	17	14
363	48	47	43	45	40	38	35	33	32	28	27	25	22	19
373	66	63	56	59	51	48	43	41	40	34	34	31	28	25
383	90	83	74	77	65	61	54	50	50	42	42	39	36	32
393	122	110	97	98	83	76	67	62	61	51	51	48	45	41
403	164	145	126	126	104	95	82	76	74	61	63	59	56	53
413	219	189	163	160	130	118	101	92	90	73	76	73	70	67

- устанавливают концентрацию кислорода, адсорбированного углем, $C_{O_2}^c$, %, по формуле

$$C_{O_2}^c = \xi C_{O_2}; \quad (4.21)$$

- рассчитывают температуру угля T , К, по формуле (4.17);
- при превышении фонового значения температуры разрабатывают комплекс мероприятий для предупреждения или ликвидации пожароопасной ситуации.

Для апробации предложенного алгоритма выполнен анализ результатов вычисления температуры на аварийном участке по соотношению концентраций $C_{CO}/C_{O_2}^c$ и непредельных углеводородов (этилена и ацетилена) $C_{эт}/C_{ац}$ [5, с. 121]. Результаты приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Результаты расчета температуры по различным индикаторным компонентам

Шахта, производственное объединение	Марка угля	Температура по соотношению концентраций $C_{CO}/C_{O_2}^c$, К	Температура по соотношению концентраций $C_{эт}/C_{ац}$, К
«Пионер» ООО «Добропольеуголь»	ДГ	334	333
Им. Артема ГП «Луганскуголь»	Т	355	403
		395	363
		417	433
«Комсомолец Донбасса» ПАО ДТЭК	Т	471	473
		453	473
Им. М.И. Калинина ГП «ДУЭК»	ОС	333	332
		578	573
«Покровское»	К	422	408

Из анализа данных таблицы 4.3 следует, что температуры, определенные по двум различным соотношениям газов, имеют близкие значения с максимальной разницей 11,9 %.

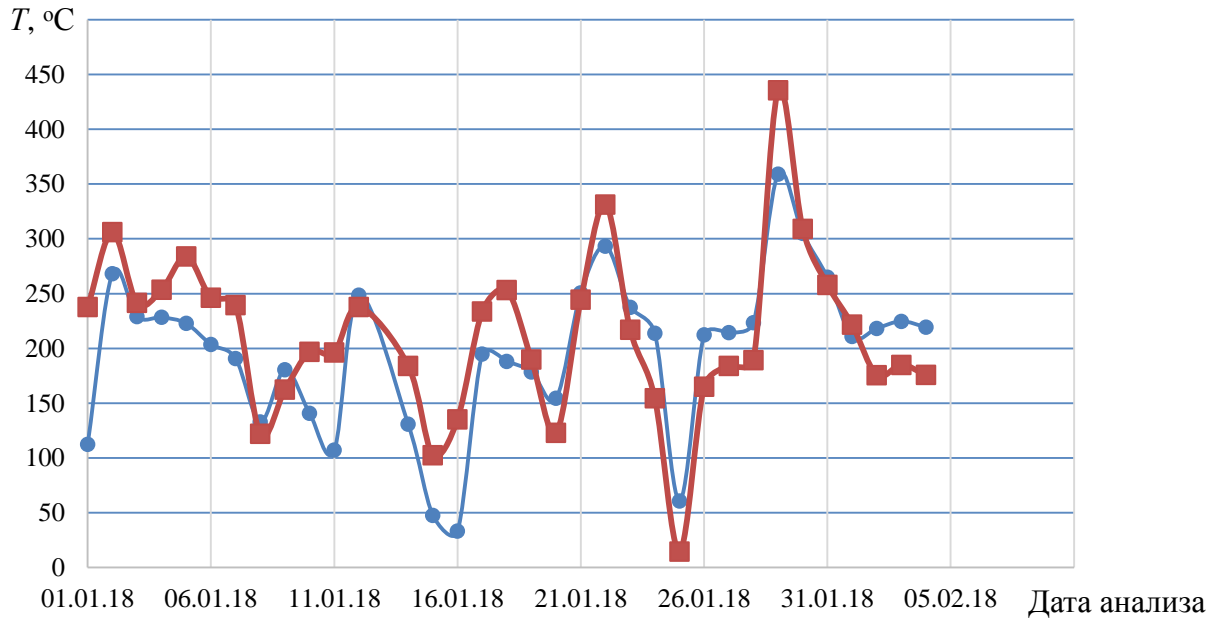
На примере расследования аварийной ситуации, происшедшей на шахте «Днепровская» ПСП «ШУ Днепровское» ЧАО «ДТЭК ПАВЛОГРАДУГОЛЬ» 08.10.2017 г., рассмотрим определение температуры самонагревания угля по соотношению концентраций $C_{CO}/C_{O_2}^c$ и методу, основанному на анализе оксидов углерода и метана [110].

Для ликвидации подземного пожара на шахте было принято решение об изоляции аварийного участка гипсовыми взрывоустойчивыми перемычками. Контроль пожароопасной ситуации осуществляли на основании результатов определения концентрации CO, CO₂, CH₄ и O₂ в пробах воздуха, отобранных за перемычками в изолированном пространстве.

Используя зависимость (4.17) и эмпирическую формулу для определения температуры очага пожара по сумме концентраций углеродсодержащих газов в период возникновения пожара

$$T_{o.n} = 758 \left(\ln \frac{30}{30 - \sum C} \right)^{0,4}, \quad (4.22)$$

где $\sum C = C_{CO} + C_{CO_2} + C_{CH_4}$, %, рассчитаем температуру угля марки ДГ с долей летучих веществ 40,9 % (рисунок 4.8).



- – температура по зависимости (4.17), ■ – температура по формуле (4.22)

Рисунок 4.8 – Температура угля, рассчитанная по соотношению концентраций различных пожароопасных газов из-за перемычки № 1

Анализ полученных данных показывает аналогичный характер изменения температуры, значения которой отличаются в среднем на 18,7 %. Расхождения расчетов можно объяснить низкой достоверностью определения диоксида углерода в шахтном воздухе, которая обусловлена его физико-химическими свойствами. Этот газ в 1,5 раза тяжелее воздуха, поэтому скапливается в нижней части выработки, при комнатной температуре проявляет способности кислотного оксида, взаимодействуя с водой. Кроме того, источником образования CO_2 , кроме самовозгорания и горения угля, является гниение деревянной крепи (наиболее интенсивен в условиях влажной шахтной среды), окисление других органических веществ, поэтому использование концентрации диоксида углерода может вносить ошибку в расчеты определения температуры.

Таким образом, предложенный алгоритм метода определения температуры самонагревания угля по соотношению $C_{\text{CO}}/C_{\text{O}_2}^c$ может быть использован в начальной стадии процесса окисления.

Для практического применения данного метода разработана «Методика бесконтактного определения температуры самовозгорания угля» по соотношению концентрации оксида углерода и адсорбированного кислорода, изложенная в Приложении А.

4.2 Определение температурного поля в очаге самонагревания угля

Самонагревание в скоплении отбитого угля или в трещинах целика наблюдается не всегда. Оно происходит отдельными сравнительно небольшими очагами, между которыми уголь может иметь температуру окружающего его массива. Подобный характер процесса самонагревания обусловлен неоднородностью фильтрационных, сорбционных и теплопроводных свойств угля в скоплении или в целике и различными условиями взаимодействия с окружающей средой участков, расположенных на поверхности скопления и внутри него, создающих естественную неоднородность температурного поля. Так как интенсивности окисления и тепловыделения находятся в прямой зависимости от температуры, то на участках скопления с более высокой температурой быстрее протекает процесс самонагревания, чем на участках с более низкой температурой (при таких же условиях контакта с кислородом). В результате усиливается неравномерность температурного поля. Даже самая незначительная разница в температуре отдельных участков скопления может привести со временем к возникновению очагов интенсивного разогревания с температурой, превосходящей температуру в остальной части скопления на несколько десятков градусов. Но в силу естественного теплообмена с окружающей средой температура в очагах интенсивного разогревания снижается до температуры окружающей части скопления. При этом интенсивность теплоотдачи из очага так же, как и тепловыделение в нем, находится в прямой зависимости от температуры, но указанная зависимость, в отличие от генерации теплоты, близка к линейной. Дальнейшее развитие таких очагов зависит от соотношения скоростей изменения тепловыделения (генерации теплоты) и теплоотдачи (рассеивания теплоты).

В научно-технической литературе приведены физические модели теплового взрыва, в которых рассматривают простейшую модель П-образного очага разогревания [111, 112, 113, 114, 115, 116, 117].

Полагают, что в бесконечной реакционноспособной твердой среде, находящейся при температуре T_0 , имеется симметричная область $R_0 = 2r$, нагреваемая в результате реакций окисления и к моменту времени $\tau = \tau_1$ имеющая форму П-образной кривой радиусом $2r$. Если окружающая среда ведет себя как инертное тело, то за счет теплопроводности температура в очаге разогревания понизится. Однако для реакционноспособной окружающей среды можно ожидать повышение температуры в центре очага, и в определенный момент времени она превысит начальную температуру очага разогревания.

Рассмотрим температурное поле очага при непрерывном отводе теплоты на периферию, а также возникновение в центре очага неконтролируемого роста температуры, приводящего к тепловому взрыву и распространяющегося на весь массив угольного скопления. В последнем случае необходимо определить динамику температуры по всей области скопления угля во времени, начиная с момента $\tau > 0$ в области $R_0 = 2r$.

Воспользуемся выражением (4.7) для температуры в очаге при различной доле летучих веществ в угле и газоносности пластов.

Выразим интенсивность тепловыделения w_q через основную характеристику угля – долю в нем летучих веществ V^{daf} , %, и получим уравнение вида [118, 119]

$$w_q = 1322\xi C_{O_2} (C_C^* k)^{0,18} (V^{daf})^{0,5}. \quad (4.23)$$

Часть реакционной поверхности угля ξ , связанную с поверхностным комплексом и зависящую от газоносности угля J_0 и энергии активации E , определяем по формуле (4.20), а объемную долю адсорбированного кислорода $C_{O_2}^c$ – по формуле (4.21). Примем толщину скопления угля, подверженного самонагреванию, $m = 0,17$ м и такую же его ширину [5, с. 189]. Используя $V^{daf} = 30$ % для угля мар-

ки Ж шахты «Комсомолец», $C_{O_2} = 6,37$ моль/м³, получим значения ξ , изменяющиеся во времени по мере окисления угля и рассчитаем концентрации кислорода, израсходованного в процессе окисления. Зависимость $C_{O_2}^c$ от нарастания температуры в очаге скопления угля марки Ж, представленная на рисунке 4.9, описана формулой (4.24).

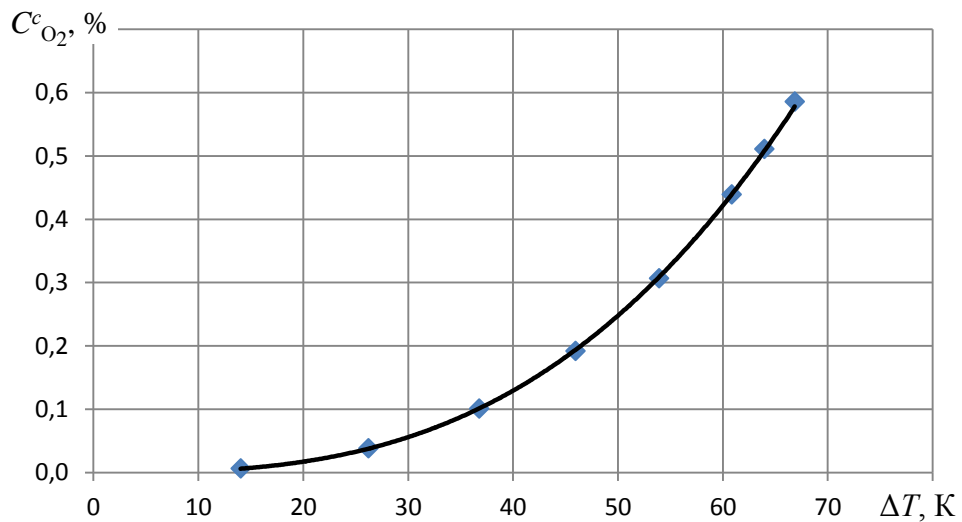


Рисунок 4.9 – Зависимость концентрации адсорбированного кислорода от нарастания температуры угля марки Ж

$$C_{O_2}^c = 2,76 \cdot 10^{-6} (\Delta T)^{2,92}. \quad (4.24)$$

Выражение для определения температуры угля, исходя из количества кислорода, израсходованного на реакцию окисления, имеет вид

$$T = T_0 + 77,6 (C_{O_2}^c)^{0,34}. \quad (4.18)$$

Рассмотрение динамики параметров окисления угля марки Ж (таблица 4.4) позволило установить зависимости соотношения $C_{CO}/C_{O_2}^c$ от времени достижения температуры самонагрева угля и изменения концентрации оксида углерода в следующем виде:

$$\frac{C_{CO}}{C_{O_2}^c} = 2,08 \cdot 10^{-12} \tau^{3,63}; \quad (4.19)$$

$$\frac{C_{CO}}{C_{O_2}^c} = 9,22 \cdot 10^{-6} T^{1,96}; \quad (4.20)$$

$$C_{CO} = 2,8 \cdot 10^{-19} \tau^{5,99}. \quad (4.21)$$

Таблица 4.4 – Расчетные и экспериментальные данные по динамике параметров окисления угля марки Ж

Показатель	Время τ , ч						
	100	200	300	400	500	600	700
ξ	0,0022	0,0073	0,0139	0,0212	0,0289	0,0366	0,0445
$\frac{C_{CO}}{C_{O_2}^c}$	$4,37 \cdot 10^{-5}$	$4,49 \cdot 10^{-4}$	$1,91 \cdot 10^{-3}$	$5,63 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$2,79 \cdot 10^{-2}$	$5,40 \cdot 10^{-2}$
$C_{O_2}^c$, %	0,0061	0,0378	0,1007	0,1920	0,3064	0,4390	0,5855
C_{CO} , %	$2,67 \cdot 10^{-7}$	$1,70 \cdot 10^{-5}$	$1,93 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$
T , К	298,7	302,3	309,5	319,9	333,0	348,1	364,9
ΔT , К	14,0	26,2	36,8	46,0	53,9	60,8	66,9

Экспериментальные данные взаимосвязи нарастания температуры в очаге скопления угля с соотношением $C_{CO}/C_{O_2}^c$ представлены на рисунке 4.10.

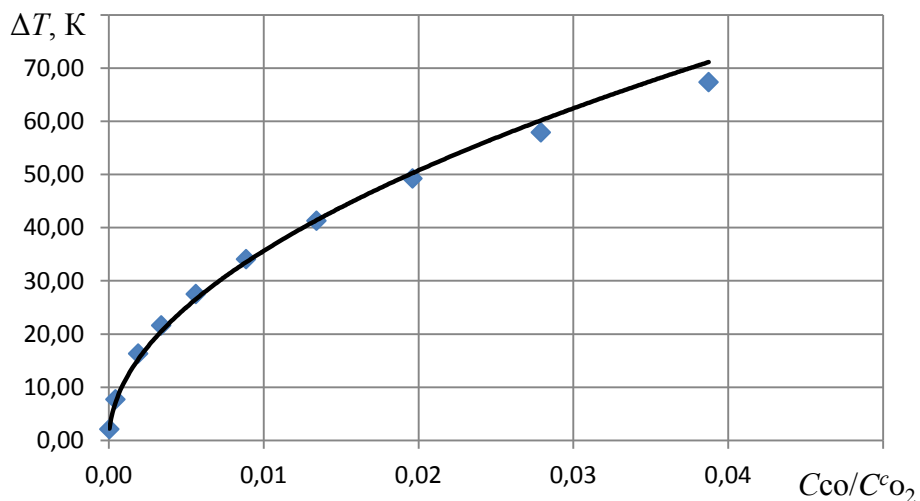


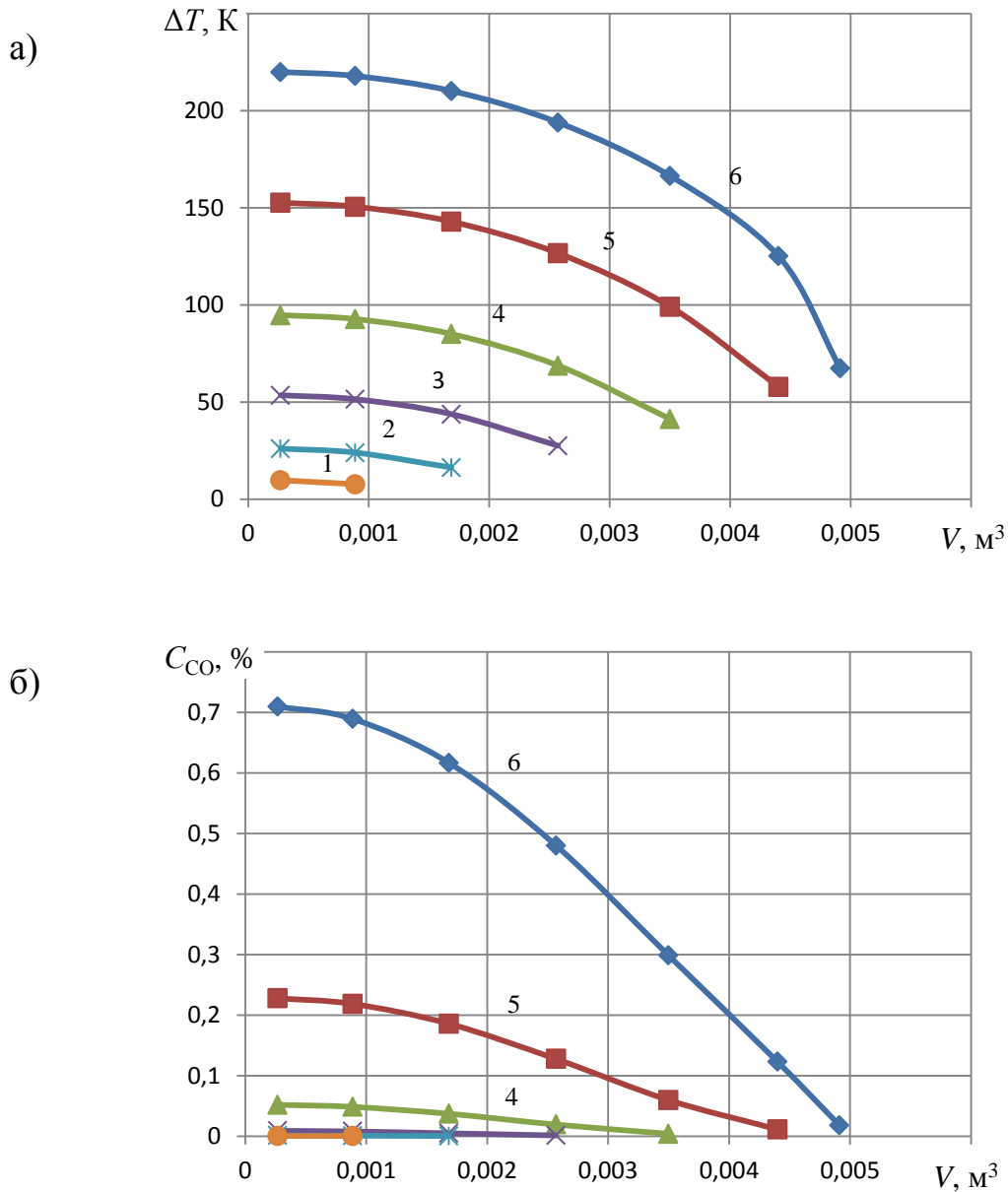
Рисунок 4.10 – Изменение прироста температуры очага самонагрева угля марки Ж от соотношения $C_{CO}/C_{O_2}^c$

Из представленных данных и расчетов по формуле (4.21) следует, что значение предельно допустимой концентрации оксида углерода 0,0017 %, при превышении которой необходимо остановить работу и принять меры по обнаружению источника его выделения, будет достигнуто через 431,3 часов. Однако это значение получено исходя из того, что в самонагревании участвует одновременно весь объем угля, принятый в расчетах и равный 0,005 м³, что маловероятно. При рассмотрении очагового самовозгорания начало процесса нагревания угля возникает, вероятно, значительно раньше. Если предположить начало процесса с момента времени $\tau = 100$ ч, когда началось увеличение температуры угля (строка 5 таблицы 4.4), то выделившуюся в результате нагревания теплоту надо отнести к соответствующему объему угля (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Результаты расчетов распределения температуры и концентрации СО и О₂ по объему скопления угля для $\tau_{\text{инк}} = 650$ ч

Показатель	Рассчитанные значения						
$V, \text{ м}^3$	0,0003	0,0009	0,0017	0,0026	0,0035	0,0044	0,0049
$\sum \Delta \bar{T} = f(V)$	219,9	217,8	210,0	193,9	166,4	125,1	67,3
$\frac{C_{\text{CO}}}{C_{\text{O}_2}^c} \Big _{\Delta T = \Delta T_i} = f(V)$	0,3592	0,3527	0,3288	2,8077	0,2081	0,1190	0,0353
$C_{\text{O}_2}^c \Big _{V=V_i} = f(\bar{T})$	1,9749	1,9538	1,8749	1,7090	1,4336	1,0329	0,5061
$C_{\text{CO}} \Big _{\Delta T = \Delta T_i} = f(V)$	0,7095	0,6891	0,6164	0,4798	0,2983	0,1229	0,0179

Распределение температуры и концентрации оксида углерода по объему скопления угля, вычисленное для различных промежутков времени, графически представлено на рисунке 4.11.



1 - 200 ч; 2 - 300 ч; 3 - 400 ч; 4 - 500 ч; 5 - 600 ч; 6 - 650 ч

Рисунок 4.11 – Распределение температуры (а) и концентрации СО (б) по объему скопления угля для различных моментов времени

Объемная доля оксида углерода достигнет допустимого значения ($0,0017\%$) в принятом очаговом объеме, равном $2,7 \cdot 10^{-4} m^3$, через промежуток времени $\tau = 300$ ч. Будем считать, что этот объем и есть тот первоначальный объем, с которого начался процесс самовозгорания.

Таким образом, принимая за первоначальный объем очага самонагревания $V = 2,7 \cdot 10^{-4} m^3$, что соответствует $R_0 = 3$ см, значение времени достижения углем

критической температуры самовозгорания будет значительно меньше, чем рассчитанное по размерам минимального скопления угля, подверженного самовозгоранию, равного $V = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, что соответствует $R_0 = 0,17 \text{ м}$. Примерно такой же объем горящего угля был обнаружен на шахте «Северная» в 2012 году, что подтверждает возможность использования предложенных зависимостей для определения первоначального очага самовозгорания угля.

Таким образом, на примере данных шахты «Комсомолец» показана возможность расчета изменения температуры угля и концентрации оксида углерода по мере развития очага самонагревания. Установлено, что превышение допустимой объемной доли оксида углерода (0,0017 %) на выходе из очага самонагревания угля появляется раньше обнаруженного в шахтной вентиляционной струе из-за разбавления ее воздухом. Показана возможность определения температуры и времени зарождения очага по соотношению C_{CO} и $C_{\text{O}_2}^c$.

4.3 Апробация метода и оценка экономического эффекта от внедрения результатов работы

Годовой экономический эффект от применения результатов диссертационной работы проведен для предприятий угольной промышленности и основан на определении предотвращенного ущерба, выраженного в денежной форме. Ущерб мог быть нанесен при самовозгорании угля, являющегося причиной эндогенного пожара.

Одним из видов техногенных аварий является подземные эндогенные пожары, сопровождающиеся тяжелыми последствиями. В соответствии с анализом аварийных ситуаций на предприятиях, обслуживаемых Государственной военизированной горноспасательной службой (далее – ГВГСС), который охватывает период с 2004 г. по 2014 г. наблюдается тенденция к снижению общего количества эндогенных пожаров (таблица 4.6). За период с 2015 г. по 2018 г. включительно эндогенных пожаров на шахтах Донецкого бассейна не возникало.

Таблица 4.6 – Эндогенные пожары на предприятиях угольной промышленности за период с 2004 г. по 2014 г.

Годы	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Итого
Количество эндогенных пожаров	7	2	4	8	3	3	1	2	1	2	3	36
Ущерб от пожара, тыс. грн.	33137,0	297,2	5367,3	21191,7	4863,5	3436,1	24138,0	3650,0	120,4	1244	75,0	97510,3

В то же время в 2018 году при профилактических обследованиях горных выработок командным составом ГВГСС выявлены нарушения правил отработки пластов угля, склонного к самовозгоранию.

При проведении целевой проверки «Эндогенная пожарная безопасность, выполнение мер по предупреждению пожаров от самовозгорания угля» было уделено особое внимание следующим основным вопросам:

- количество зон с повышенной опасностью, возможные очаги самовозгорания угля;
- количество разрабатываемых пластов угля, склонного к самовозгоранию;
- количество неиспользуемых неизолированных выработок;
- укомплектованность угольных предприятий техническими средствами и материалами, применяемыми для предупреждения самовозгорания угля;
- укомплектованность угольных предприятий аппаратурой контроля концентрации оксида углерода.

В результате проверки эндогенной пожароопасности в 2018 году, несмотря на отсутствие пожаров, выявлено 2825 нарушений нормативно правовых актов, на 13 отработываемых шахтных пластах не пересматривалась их склонность к самовозгоранию, что повышает риск возникновения аварийной ситуации. Кроме того, обнаружено семь зон с повышенной опасностью возникновения очагов самовозгорания угля.

Эндогенные пожары, вызванные самовозгоранием угля, причиняют угольным предприятиям значительные материальные убытки (таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Сведения о пожарах с наибольшим экономическим ущербом за 2004-2014 гг.

ГХК, ПО, ГП, шахта, дата возникновения	Место возникновения	Ущерб, тыс. грн.	Причина возникновения
«Донецкуголь», «Южнодонецкая № 1» 01.02.04 - 06.02.04	Вентиляционный ходок 53-й восточной лавы пл. С ₁₁	18786,3	Отсутствие профилактических мероприятий в зоне геологического нарушения
«Краснодонецкуголь», Им. 50-летия СССР, 4.08.04 - 07.08.04	Выработанное пространство 4-й западной лавы пл. k ₂ гор. 517 м	9345,0	Самонагревание пласта спутника
«Краснодонецкуголь», «Галовская» 19.07.06 - 24.07.06	Вспомогательный уклон на пл. k ₅ гор. 700 м	4940,0	Самовозгорание угля, связанное с геологическим нарушением пласта
«Краснолиманская», 14.12.07 - 31.12.07	Конвейерный ходок западной лавы пл. l ₃	15652,0	Геологическое нарушение
«Южнодонецкая № 1» 01.02.04 - 06.02.04	Изолированные погашенные выработки 25-ой западной лавы пл. С ₁₁	4355,3	Самовозгорание угля в выработанном пространстве 25-ой западной лавы пл. С ₁₁ , изолированной в 2004 г.
«Добропольеуголь», ОП «Пионер», 23.09.10 - 30.09.10	Выработанное пространство 2-ой северной лавы пл. m ₄ гор. 500 м	24138,0	Самовозгорание верхней пачки угля, оставленного в выработанном пространстве 2-ой северной лавы

По мнению специалистов ГВГСС главными недостатками, которые не позволяют предупредить эндогенные пожары, являются:

- проектирование горных работ без учета потенциально опасных мест в выемочном поле по склонности к самовозгоранию угля, отсутствие на стадии проектирования выбора способа предупреждения эндогенных пожаров;

- неприменение при отработке пластов мер, снижающих химическую активность угля в потенциально опасных местах;

- недостаточный контроль процесса самонагревания угля в потенциально опасных местах.

Отечественный и зарубежный опыт показывает, что решение данной про-

блемы возможно путем создания и внедрения автоматизированных систем контроля и управления технологическими процессами. Около 25 % отработываемых пластов угля являются склонными к самовозгоранию, что требует постоянного мониторинга шахтного воздуха с целью определения оксида углерода и других пожарных газов и выполнения определенного объема профилактических мероприятий.

В настоящее время на угольных предприятиях, разрабатывающих пласты угля, склонного к самовозгоранию, за процессом самонагрева следят с помощью унифицированной телекоммуникационной системы диспетчерского контроля и автоматизированного управления горными машинами и технологическими комплексами «УТАС», аналоговых систем «АСОДУ» и «SMP – NT/A». При отсутствии автоматизированного контроля специально назначенные лица измеряют температуру и концентрацию оксида углерода в горной выработке.

Для определения концентрации оксида углерода используют газоопределители химические, однако на протяжении ряда лет предприятия не приобретают требуемое их количество. Так, обеспеченность в 2014 году всех предприятий газоопределителями химическими составила около 16 %, а в 2018 году – 25 % [120].

Эндогенные пожары подразделяют на категории в соответствии с тактико-техническими и технико-экономическими факторами процесса их ликвидации следующим образом [121, 122]:

I категория – эндогенные пожары, ликвидированные автоматическими средствами пожаротушения или членами ВГК и горнорабочими с помощью шахтных средств;

II категория – эндогенные пожары, ликвидированные подразделениями ГВГСС активным способом с привлечением горноспасательных подразделений, ущерб от которых не превысил 100 тыс. грн.;

III категория – эндогенные пожары, ликвидированные подразделениями ГВГСС комбинированным способом или путем изоляции, ущерб от которых составил от 100 до 800 тыс. грн.;

IV категория – эндогенные пожары особо крупных размеров, ущерб от ко-

торых превысил 800 тыс. грн.

В общем случае годовой экономический эффект от производства и использования новых средств пожарной защиты (средства и способы обнаружения, оповещения, локализации и ликвидации экзогенных и эндогенных пожаров) рассчитывают по формуле [121, с. 5]

$$\begin{aligned} \mathcal{E} = & \left\{ \sum_{i=1}^n (C_{i1} + E_H K_{i1}) A_{i1_{\text{нас}}} \frac{\bar{P}_1 + E_H}{P_2 + E_H} + \frac{(\sum_{i=1}^n I'_{i1} - I'_2) - E_H (K'_2 - K'_1)}{P_2 + E_H} + \right. \\ & \left. + \frac{\mathcal{E}_{\text{КОС}}^{\text{ав}} N}{P_2 + E_H S} - (C_2 + E_H K_2) A_{2_{\text{нас}}} \right\} A'_2, \end{aligned} \quad (4.22)$$

где \mathcal{E} – годовой экономический эффект, грн.;

$\sum_{i=1}^n (C_{i1} + E_H K_{i1}) A_{i1_{\text{нас}}}$ – приведенные затраты по базовой технике в расчете на один защищаемый объект с учетом насыщения средствами защиты в соответствии с требованиями Правил пожарной безопасности (ППБ), грн.;

$i = 1, 2, \dots, n$ – число различных средств защиты в базовом варианте;

$A_{i1_{\text{нас}}}$ – необходимое по ППБ количество единиц i -го средства защиты на данном объекте;

\bar{P}_1 – доля отчислений от балансовой стоимости на полное восстановление, которую определяют, как средневзвешенное значение для n видов средств защиты в базовом варианте;

P_2 – то же для новых средств защиты;

$\sum_{i=1}^n I'_{i1}$ – годовые эксплуатационные издержки потребителя при использовании им базовых средств защиты в расчете на один защищаемый объект, грн.;

I'_2 – то же для новых средств защиты, грн.;

K'_1, K'_2 – сопутствующие капитальные вложения потребителя при использовании базовых и новых средств защиты в расчете на один защищаемый объект, грн.;

E_H – нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений, равный 0,15;

$\mathcal{E}_{\text{КОС}}^{\text{ав}}$ – экономия текущих и капитальных затрат, связанных с аварийно-восстановительными работами в расчете на одну аварию, грн., определяемая по

формуле

$$\mathcal{E}_{\text{КОС}}^{\text{аб}} = [M(U_1^T) + E_H M(U_1^K)] - [M(U_2^T) + E_H M(U_2^K)], \quad (4.23)$$

где $M(U_1^T)$, $M(U_2^T)$ – математическое ожидание текущих затрат, связанных с аварийно-восстановительными работами при использовании базовой и новой техники в расчете на одну аварию, грн.;

$M(U_1^K)$, $M(U_2^K)$ – то же для капитальных затрат, грн.;

$\frac{\mathcal{E}_{\text{КОС}}^{\text{аб}} N}{P_2 + E_H S}$ – экономия текущих и капитальных затрат, связанных с аварийно-восстановительными работами за весь срок службы новой техники в расчете на один защищаемый объект, грн.;

N – среднегодовое число пожаров на защищаемых объектах;

S – общее число объектов, подлежащих защите;

$(C_2 + E_H K_2) A_{2_{\text{нас}}}$ – приведенные затраты по новой технике в расчете на один защищаемый объект с учетом проектируемого насыщения, грн.;

A'_2 – число защищаемых объектов.

В нашем случае нет необходимости связывать расчет экономического эффекта с внедрением на защищаемом объекте нового вида средств раннего обнаружения самовозгорания угля, так как предлагается новый метод обнаружения с использованием прежних средств (индикаторных трубок) по соотношению концентраций оксида углерода и адсорбированного кислорода. Поэтому экономический эффект можно рассматривать как снижение ущерба от возможных пожаров. Тогда формула (4.22) принимает вид:

$$\mathcal{E} = \frac{\mathcal{E}_{\text{КОС}}^{\text{аб}} N}{P_2 + E_H S} A'_2. \quad (4.24)$$

Математическое ожидание ущерба от пожара определяют по формуле

$$M(U_j) = \sum_{i=1}^n P_{ij} \bar{U}_{ij}, \quad (4.25)$$

где P_{ij} и \bar{U}_{ij} – вероятность развития пожара до i -й категории ($i = 1 \dots 4$) при использовании j -го способа обнаружения ($j = 1, 2$ соответственно для существующего способа и вновь разработанного метода) и среднее значение ущерба от одного пожара i -й категории, грн., соответственно.

Для базового варианта математическое ожидание ущерба определяют по формуле (рассматриваем пожары II - IV категорий)

$$M(U_1) = P_{21}\bar{U}_{21} + P_{31}\bar{U}_{31} + P_{41}\bar{U}_{41}. \quad (4.26)$$

Математическое ожидание ущерба от пожара с учетом применения нового метода обнаружения определяют по формуле

$$M(U_2) = P_{22}\bar{U}_{22} + P_{32}\bar{U}_{32} + P_{42}\bar{U}_{42}. \quad (4.27)$$

Принимаем, что среднегодовое число пожаров и самовозгораний по рассматриваемой группе объектов как для традиционного (базового), так и для нового способа обнаружения остается неизменным и равным фактическим значениям. Поэтому $\bar{U}_{i1} = \bar{U}_{i2}$ для $i = 2 \dots 4$.

Сокращение ущерба происходит за счет перераспределения вероятности тушения пожаров между II стадией и стадиями осложнившихся пожаров (III - IV).

Значение математического ожидания ущерба при применении разработанного метода раннего обнаружения самонагревания углей определяется из выражения

$$M(U_2) = (1 - \beta^{II})P_{21}\bar{U}_{21} + (1 - \beta^{II})P_{31}\bar{U}_{31} + (1 - \beta^{II})P_{41}\bar{U}_{41}, \quad (4.28)$$

где β^{II} – вероятность события, состоящего в том, что пожар, приводивший к ущербам III – IV категорий, при использовании нового метода обнаружения ликвидируется на стадии активного тушения (II категория).

Значения P_{22} , P_{32} , P_{42} определяют с учетом того, что $\sum_{i=2}^4 P_{i2} = 1$, а также сохранения пропорциональности числа пожаров II - IV категорий по формулам

$$\begin{aligned} P_{22} &= (1 - \beta^{II})P_{21}; \\ P_{32} &= (1 - \beta^{II})P_{31}; \\ P_{42} &= (1 - \beta^{II})P_{41}. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Вероятность того, что возникший пожар будет потушен на ранней стадии активным способом (II категория) при использовании нового метода обнаружения, может быть рассчитана по формуле

$$P_{22} = P_{B3}^{yH}, \quad (4.30)$$

где P_{B3}^{yH} – вероятность выполнения задачи по тушению эндогенного пожара при использовании метода раннего обнаружения признаков самонагревания угля.

Вероятность P_{B3}^{yH} рассчитывают по формуле

$$P_{B3}^{yH} = k_{\Gamma} P_{6p} P_{3T}^c k_{\text{ш}}, \quad (4.31)$$

где k_{Γ} – коэффициент, характеризующий готовность системы контроля выполнить задачу по раннему обнаружению признаков самонагревания угля;

P_{6p} – вероятность безотказной работы системы контроля;

P_{3T}^c – вероятность успешного тушения пожара, связанная с его ранним обнаружением;

$k_{\text{ш}}$ – коэффициент, характеризующий условия эксплуатации системы контроля на защищаемом объекте.

Распределение эндогенных пожаров по категориям, которые произошли за период 2004 - 2014 гг., вероятность их возникновения и значения ущербов приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Эндогенные пожары в горных выработках за период с 2004 г. по 2014 г.

Показатель	Значения показателя			Итого
	II	III	IV	
Категория тяжести				
Количество пожаров	12	10	14	36
Ущерб от пожаров, тыс. грн.	311,6	2357,5	94508,1	97177,2
Среднее значение ущерба, тыс. грн.	26,0	235,8	6750,6	2699,4
Вероятность	0,333	0,278	0,389	1,0

Математическое ожидание ущерба от одного пожара при базовом варианте определяем по формуле (4.26)

$$M(U_1) = 0,333 \cdot 26,0 + 0,278 \cdot 238,8 + 0,389 \cdot 6750,6 = 2699,4 \text{ тыс. грн.}$$

Удельный вес текущих затрат в общей сумме затрат на аварийно-восстановительные работы γ_T в соответствии с [121, с. 15] равен 0,1. Тогда

$$M(U_1^T) = 0,1 \cdot 2699,4 = 269,9 \text{ тыс. грн.};$$

$$M(U_1^K) = (1 - 0,1) \cdot 2699,4 = 2429,4 \text{ тыс. грн.}$$

Вероятность локализации пожара при использовании метода раннего обнаружения рассчитываем по формуле (4.31).

Коэффициент готовности системы выполнить задачу принимаем $k_T = 0,9$. Вероятность безотказной работы $P_{бр} = 0,95$. Вероятность успешной ликвидации пожара, связанная с его ранним обнаружением, принимаем $P_{зт}^c = 0,94$. Коэффициент, характеризующий шахтные условия, $k_{ш} = 0,9$. Тогда

$$P_{вз}^{ун} = 0,9 \cdot 0,95 \cdot 0,94 \cdot 0,9 = 0,723.$$

Из формулы (4.29) определяем

$$\beta^{\text{II}} = \frac{P_{22} - P_{21}}{1 - P_{21}} = \frac{0,723 - 0,333}{1 - 0,333} = 0,585;$$

$$P_{32} = (1 - \beta^{\text{II}})P_{31} = (1 - 0,585) \cdot 0,278 = 0,115;$$

$$P_{42} = (1 - \beta^{\text{II}})P_{41} = (1 - 0,585) \cdot 0,389 = 0,161.$$

Поскольку $\bar{U}_{22} = \bar{U}_{21}$, $\bar{U}_{32} = \bar{U}_{31}$, то $\bar{U}_{42} = \bar{U}_{41}$, поэтому, используя (4.28), рассчитываем

$$M(U_2) = 0,723 \cdot 26,0 + 0,115 \cdot 235,8 + 0,161 \cdot 6750,6 = 1135,4 \text{ тыс. грн.};$$

$$M(U_2^T) = 0,1 \cdot 1135,4 = 113,5 \text{ тыс. грн.};$$

$$M(U_2^K) = (1 - 0,1) \cdot 1135,4 = 1021,9 \text{ тыс. грн.}$$

Результаты расчета при базовом варианте и новом метода раннего обнаружения признаков самонагрева угля приведены таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Экономический ущерб от эндогенных пожаров в горных выработках угольных шахт

Показатель	Категория тяжести последствий пожаров			Математическое ожидание ущерба от одного пожара, тыс. грн.
	II	III	IV	
Базовый вариант				
Вероятность	0,333	0,278	0,389	-
Среднее значение ущерба, тыс. грн.	26,0	235,8	6750,6	2699,4
Новый вариант				
Вероятность	0,723	0,115	0,161	-
Среднее значение ущерба, тыс. грн.	26,0	235,8	6750,6	1135,4

При количестве действующих шахт на территории Донбасса (ДНР) равном 50, число объектов, подлежащих контролю (скопления угля, образовавшегося в результате внезапных выбросов угля и газа или других газодинамических явлений; охранные целики горных выработок, а также целики угля в лавах, барьерные целики на границах шахтных выемочных полей; выработанные пространства действующих и отработанных выемочных участков; старые непогашенные выработки; места геологических нарушений; скопления разрыхленного угля в пустотах и за крепью горных выработок и у изолирующих перемычек; места обнажения выше расположенных пластов и пропластков угля, обрушения кровли и сползания почвы в лавах; изолированные участки и выработки, изолирующие перемычки; исходящие вентиляционные струи из участков и крыльев шахт) составляет $S = 300$ ед.

Среднегодовое число пожаров в выработках по данным таблицы 4.6 и с учетом периода с 2015 по 2018 годы $N = 36/15 = 2,4$. Принимаем, что в среднем за год организации контроля подлежат 200 подземных объектов, следовательно $A'_2 = 200$.

Исходные данные для расчета годового экономического эффекта представлены в таблице 4.10.

Таким образом, годовой экономический эффект от использования метода определения температуры угля с целью раннего обнаружения процессов самонагрева в шахтах составит

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{[M(U_1^T) + E_H M(U_1^K)] - [M(U_2^T) + E_H M(U_2^K)] N}{P_2 + E_H} \frac{N}{S} A'_2 = \\ &= \frac{[269,9 + 0,15 \cdot 2429,4] - [113,5 + 0,15 \cdot 1021,9]}{0,15 + 0,15} \cdot \frac{2,4}{300} \cdot 200 = 1960,1 \text{ тыс. грн.} \end{aligned}$$

По курсу ДНР на 01.09.2019 г. годовой экономический эффект составляет 4704,3 тыс. руб.

Таблица 4.10 – Исходные данные для расчета годового экономического эффекта использования разработанного метода определения температуры самонагрева угля в горных выработках угольных шахт

Показатель	Обозначение	Базовый вариант	Новый вариант
Доля отчислений от балансовой стоимости на полное восстановление (реновацию) изделий	P_1	-	-
	P_2	-	0,15
Нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений	E_n	-	0,15
Текущие затраты на аварийно-восстановительные работы, связанные с ликвидацией последствий одного пожара, тыс. грн.	$M(U_1^T)$	269,9	-
	$M(U_2^T)$	-	113,5
Капитальные затраты на аварийно-восстановительные работы, связанные с ликвидацией последствий одного пожара, тыс. грн.	$M(U_1^K)$	2429,4	-
	$M(U_2^K)$	-	1021,9
Среднегодовое число пожаров, ед.	N	2,4	2,4
Число защищаемых объектов, ед.	S	300	300
Число защищаемых объектов, рассчитанное исходя из годового объема их оснащения автоматическими системами локализации и пожаротушения, ед.	A'_2	-	200

Социальный эффект от результатов выполненных исследований заключается в том, что на основании применения разработанного метода контроля процесса самонагрева углей может быть уменьшено количество осложнившихся эндогенных пожаров и тем самым снижено влияние опасных факторов пожара на жизнь и здоровье шахтеров, горноспасателей, участвующих в ликвидации пожара и других сотрудников шахты.

Выводы к разделу 4

1. Разработана методика проведения экспериментальных исследований сорбционной способности угля, кинетических параметров низкотемпературного окисления для расчета температуры самонагрева угля и времени ее достижения.

2. На основании полученных результатов об изменении части реакционной поверхности угля, участвующей в гетерогенном процессе низкотемпературного окисления, предложен расчет интенсивности тепловыделения w_{q_0} , Дж/(м³·с) этого процесса.

3. Для стадии самонагрева угля установлена линейная зависимость концентрации адсорбированного кислорода от температуры скопления топлива.

4. С целью возможности использования полученных результатов для условий горных выработок, где израсходованный на реакции окисления угля кислород подвергается разбавлению воздухом аварийного участка, выбрано соотношение концентраций $C_{CO}/C_{O_2}^c$, в котором C_{CO} – концентрация оксида углерода на исходящей из пожарного участка струе воздуха, %, а $C_{O_2}^c$ – адсорбированного кислорода, %. Установлены зависимости температуры угля и времени ее достижения от соотношения концентраций оксида углерода и адсорбированного для углей различной степени метаморфизма, которые представлены в графическом и табличном виде.

5. Исследовано распределение температуры в очаге самонагрева угля по соотношению концентраций выбранных пожарных газов на основании разработанного метода, что позволяет выявить очаг самонагрева угля и предупредить возникновение эндогенного пожара.

6. Рассчитан годовой экономический эффект от внедрения предлагаемого метода определения температуры самонагрева угля по газовому составу, который заключается в предупреждении возможных ущербов шахт от самовозгорания угля, приводящего к подземному эндогенному пожару, и составляет только по одной шахте 4704 тыс. руб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе, являющейся законченной научно-квалификационной работой, дано решение актуальной научно-технической задачи по разработке метода бесконтактного определения температуры самовозгорания угля на основе раскрытия закономерности изменения газового состава шахтного воздуха при термоокислительной деструкции угля для прогноза процесса самовозгорания и своевременного выполнения необходимых мероприятий по предупреждению эндогенного пожара.

Основные научные и практические результаты выполненной работы заключаются в следующем.

1. Существующие математические модели самонагрева углей используют уравнения химической кинетики с константой скорости сорбции кислорода, определенной в статическом режиме, поэтому не учитывают шахтные условия низкотемпературного окисления угля.

2. Разработана математическая модель процесса окисления и хемосорбции частиц угля с переменной реакционной поверхностью, позволяющая установить динамику температуры при низкотемпературном окислении для адиабатических и неадиабатических условий теплообмена частицы угля с окружающей средой. Разработка модели базировалась на системе уравнений адсорбции, учитывающей диффузию кислорода в поры угля и химическую реакцию окисления первого порядка, и теплопроводности.

3. Установлено, что реакционная поверхность частиц угля при низкотемпературном окислении зависит от константы скорости образования мономолекулярного адсорбционного слоя v , для динамики которой характерен минимум при времени 300 ч и дальнейшее увеличение ее значения до максимального при критической температуре самовозгорания угля. Для углей различной стадии метаморфизма установлена зависимость константы скорости образования мономолекулярного адсорбционного слоя от энергии активации, что позволит по результатам экспериментальных исследований кинетических параметров окисления угля

установить динамику его реакционной поверхности.

4. Исследованы газохроматографическим методом термодинамические параметры адсорбции кислорода углем и определены значения теплоты адсорбции Q_a , характеризующие начальный этап окисления. Установлена линейная корреляция между энтропией активации (логарифмом предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса) сорбционного процесса и энергией активации, проявляющаяся как компенсационный эффект.

5. Определен новый показатель, характеризующий химическую активность угля – скорость тепловыделения при его окислении, и установлена зависимость этого показателя от доли летучих веществ угля.

6. Установлены аналитические зависимости температуры угля различной стадии метаморфизма от соотношения концентрации оксида углерода, образующегося в результате окисления, и адсорбированного кислорода, имеющие общий вид $T = a(C_{CO}/C_{O_2}^c)^b$, которые позволили разработать метод бесконтактного контроля температуры самовозгорания угля.

7. Впервые разработан метод бесконтактного контроля температуры самовозгорания угля в выработанном пространстве по соотношению концентраций C_{CO} и $C_{O_2}^c$ для прогнозирования процесса самовозгорания и обоснования необходимости применения разработанных мероприятий по предупреждению возникновения эндогенного пожара и прогнозу опасных концентраций газов, исходящих из выработанного пространства.

8. Разработана и аттестована «Методика бесконтактного определения температуры самовозгорания угля» и оценен годовой экономический эффект от внедрения предлагаемого метода, составляющий около 4,7 млн. руб.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Ковалев, В.А. Методология развития региональной системы управления охраной труда и промышленной безопасностью на угольных шахтах [Текст]: автореф. дис. ... доктора. техн. наук: 05.26.01/ Ковалев Владимир Анатольевич. – Москва, 2009 – 22 с.

2 Кобылянский, Б.Б. Непараметрическая статистика для оценки особенностей горного производства [Электронный ресурс] / Б.Б. Кобылянский, А.Г. Мнухин // Вчені записки ТНУ імені В.І.Вернадського. Серія: технічні науки. – Т. 29 (68), № 2, 2018. – С. 237-244. – Режим доступа: http://tech.vernadskyjournals.in.ua/journals/2018/2_2018/43.pdf.

3 Маевская, В.М. Факторы, обуславливающие окисление и самовозгорание углей [Текст] / В.М. Маевская. – Химия твердого топлива, 1971, № 5. – С. 136-140.

4 Авдеев, Л.А. Автоматическое распознавание подземных эндогенных пожаров на ранней стадии [Текст]/ Л.А. Авдеев, В.Н. Шатохин, Д.С. Тарасенко // КарГТУ: Труды Университета, № 3, 2005. – С. 68-71. – ISSN 1609-1825.

5 Пашковский, П.С. Эндогенные пожары в угольных шахтах [Текст] / П.С. Пашковский. – Донецк: Ноулидж (донецкое отделение), 2013. – 792 с. – ISBN 978-617-579-833-1.

6 Линденау, Н.И. Происхождение, профилактика и тушение эндогенных пожаров в угольных шахтах [Текст]/ Н.И. Линденау, В.М. Маевская, В.Ф. Крылов. – М.: Недра, 1977. – 320 с.

7 Печук, И.М. Эндогенные пожары в Донецком бассейне [Текст]/ И.М. Печук, В.М. Маевская. – М.: Углекимиздат, 1954. – 275 с.

8 Портола, В. А. Обнаружение ранней стадии процесса самовозгорания угля в шахтах: монография [Текст]/ В.А. Портола, С.Н. Лабукин // Юргинский технологический институт – Томск: Из-во Томского политехнического университета, 2011. – 133 с. – ISBN 978-966-380-244-2.

9 Кучер, Р.В. Структура ископаемых углей и их способность к окислению [Текст]/ Р.В. Кучер, В.А. Компанец, Л.Ф. Бутузова. – Киев: Наук. думка, 1980. –

168 с.

10 Лазаров, Л. Структура и реакции углей [Текст]/ Л. Лазаров, Г. Ангелова // Из-во Болгарской академии наук. – София, 1990. – 231 с.

11 Панченков, Г.М. Химическая кинетика и катализ [Текст]/ Г.М. Панченков, В.П. Лебедев // Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: Химия, 1974. – 592 с.

12 Захаров, Е.И. Механизм процесса самонагревания угля и перехода его в самовозгорание [Текст]/ Е.И. Захаров, Н.М. Качурин, Д.Д. Малахова. – Известия ТулГУ: Науки о Земле, 2013. – Вып. 2. – С. 42-51. – ISSN 2218-5194.

13 Гремячкин, В. М. Гетерогенное горение частиц твердых топлив [Текст]/ В. М. Гремячкин. – Москва: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. – 230 с. – ISBN 978-5-7038-4132-7.

14 Орешко, В.Ф. Об окислении и самовозгорания каменных углей [Текст]: автореф. дис. ... доктора. техн. наук; М-во высш. образования СССР. Ленингр. ордена Труд. Красного Знамени технол. ин-т им. Ленсовета. – Ленинград, 1953 – 29 с.

15 Белавенцев, Л.П. Методика прогноза эндогенной пожароопасности выемочных полей шахт Кузбасса для выбора достаточного объема пожарнопрофилактических мероприятий [Текст]/ Л.П. Белавенцев, С.П. Ворошилов, В.А. Болдин, З.С. Быкова. – Кемерово: Минтопэнерго РФ, ВостНИИ, 1996. – 26 с.

16 Егошин, В.В. Разработка месторождений полезных ископаемых, склонных к самовозгоранию: Учеб. пособие [Текст] / В.В. Егошин. – Гос. Учреждение Кузбас. гос. техн. ун-т. – Кемерово, 2002. – 242 с. – ISBN 5-89070-278-5.

17 Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Инструкция по предупреждению эндогенных пожаров и безопасному ведению горных работ на склонных к самовозгоранию пластах угля [Текст]: приказ Ростехнадзора от 16.12.2015 № 517: зарег. в Минюсте РФ 18.01.2016 № 40602. – 44 с.

18 Килин, А.А. О возможности применения радиоактивного индикатора для обнаружения подземных пожаров и контроля за состоянием действующих [Текст]/ А.А. Килин, В.С. Поляков, А.Б. Захаров // Труды Вост. науч.-исслед. ин-та по безопасности работ в горной промышленности: Вопросы безопасности в

угольных шахтах. – М., 1972. – Т. 12. – С. 264-279.

19 Эндогенные пожары на угольных шахтах Донбасса. Предупреждение и тушение. Инструкция [Текст]: КД 12. 01.401-96 . – Утв. Минуглепромом Украины 12.12.96; введ. в действие с 01.07.97. – Донецк: НИИГД, 1997. – 70 с.

20 Портола, В.А. Руководство по обнаружению и локализации очагов эндогенных пожаров по выделению радона [Текст] / В.А. Портола, В.Г. Игишев, В.И. Лагутин, А.Г. Киренберг. – Кемерово: ЦШ ВГСЧ, РосНИИГД, 1998. – 20 с.

21 Методика определения фона индикаторных газов выемочных полях шахт России [Электронный ресурс]: утв. Приказом Минтопэнерго РФ 29 апреля 1998 г. № 151 «О введении в действие нормативных документов по обеспечению безопасных условий на шахтах, обрабатывающих склонные к самовозгоранию пласты угля». – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200142934>.

22 Чубаров, Б.В. Современный способ обнаружения ранних стадий самонагревания и самовозгорания угля [Текст] / Б.В. Чубаров, О.В. Чижов, О.С. Токарев // Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности: научн.-техн. журн. – Кемерово, 2013. – № 1.2. – С. 101-104. – ISSN 2072-6554.

23 Портола, В.А. Контроль подземных эндогенных пожаров по выделению радона с земной поверхности [Текст] / В.А. Портола // Безопасность труда в промышленности. – 2004. – № 2. – С. 5-7.

24 Tiziano Maffei. Kinetic Model of Coal Combustion [Электронный ресурс]: Dottorato di Ricerca in Chimica Industriale e Ingegneria Chimica. – Politecnico di Milano, 2013. – 209 p. – Режим доступа: https://www.politesi.polimi.it/bitstream/10589/74424/1/PhD%20_Thesis_Tiziano_Maffei.pdf.

25 Smith, I.W. The combustion rates of coal chars: a review [Электронный ресурс] / Nineteenth Symposium (International) on Combustion // The Combustion Institute, 1982. – P. 1045-1065. – Режим доступа: <https://studylib.net/doc/18338411/the-combustion-rates-of-coal-chars--a-review>.

26 Agnieszka Dudzińska. The Effect of Pore Volume of Hard Coals on Their Susceptibility to Spontaneous Combustion [Электронный ресурс] /Journal of Chemis-

try, vol. 2014, 2014. – 7 p. – <http://dx.doi.org/10.1155/2014/393819>. – Режим доступа: <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2014/393819/cta>.

27 Способ обнаружения очага эндогенного пожара [Электронный ресурс]: пат. Рос. Федерация: 2055215, МПК Е 21 F5/00/ Игишев В.Г., Игишева А.А. – Заявл. 28.02.1992; опубл. 27.02.1996. – Режим доступа: https://rusneb.ru/catalog/000224_000128_0002055215_19960227_C1_RU.

28 Скрицкий, В.А. Исследование механизма возникновения очагов самовозгорания угля и обоснование способов предотвращения эндогенных пожаров в шахтах [Текст]: дис. ...д-ра техн. наук: 25.00.20 / Владимир Аркадьевич Скрицкий. – Новосибирск, 2011. – 258 с.

29 Способ обнаружения самонагревания угля [Электронный ресурс]: пат. 2169844 Рос. Федерация: МПК⁷ Е 21 F 5/00 / Портола В.А., Колмаков А.В. – № 99123770/03; заявл. 10.11.99; опубл. 27.06.01, Бюл. № 18. – Режим доступа: <http://allpatents.ru/patent/2169844.html>.

30 Портола, В.А. Обоснование и разработка способов обнаружения, локализации и контроля за ходом тушения очагов самовозгорания угля в шахтах [Текст]: дис. ... д-ра техн. наук: 05.26.03 / Вячеслав Алексеевич Портола; Институт горного дела Севера. – Кемерово, 2001. – 317 с.

31 Способ оценки эндогенной пожароопасности при подземной разработке угольных пластов [Электронный ресурс]: пат. Рос. Федерация: 2514017, МПК Е 21 F 5/00/ Шлапаков П.А., Ерастов А.Ю., Сороковых С.В., Рыков А.М. – Заявл. 17.01.2013; опубл. 27.04.2014. – Режим доступа: <http://allpatents.ru/patent/2514017.html>.

32 Уокер, П.Л. Реакции углерода с газами [Текст] / П.Л. Уокер, Ф. Русинко, Л.Г. Остин // Пер. с англ. и франц. под ред. Е.С. Головиной. – М.: Из-во иностранной литературы, 1963. – 360 с.

33 Cem ŞENSÖĞÜT SPONTANEOUS COMBUSTION RELATED FIRE RATIOS [Электронный ресурс] // Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Konya, 1999, 5 (1). – P. 1009-1014. – Режим доступа: http://pajes.pau.edu.tr/Archive/PAJES_5_1_1009_1014.pdf.

34 Руководство по предупреждению и тушению эндогенных пожаров на угольных шахтах Украины [Текст]: КД 12.01.402-2000: утв. Минтопэнерго Украины 18.12.2000; введ. в действие 18.12.2000. – Донецк: НИИГД, 2001. – 216 с.

35 Müller R. Bedeutung und Anwendung sprengender Brand Kennziffer von J.I. Graham // Glückauf-Forschungshefte, 1972. – 33, № 3. – P. 102-106.

36 Kuchta J.M., Hertzberg M., Burgess D. Incipient Combustion of Bituminous Coals / Short Report, XV International Conference on the Safety in Mines Research, Karlovy Vary, 1973, vol. 11. – P. 87-89.

37 Kuchta J.I.M., Rowe V.R. Spontaneous combustion of susceptibility of U.S. coals / Bureau of mines report of investigations, 1980. – № 8474. – P. 1-37.

38 Wang De-ming, Qi Xu-yao, Zhong Xiao-xing, Gu Jun-jie. Test method for the propensity of coal to spontaneous combustion // The 6th International Conference on Mining Science & Technology, Procedia Earth and Planetary Science 1, 2009. – P. 20-26. – Режим доступа: <https://www.researchgate.net/publication/229091915>.

39 Венгеров, И.Р. Теплофизика шахт и рудников. Математические модели. Том 1. Анализ парадигмы [Текст] / И.Р. Венгеров. – Донецк: Норд-Пресс, 2008. – 632 с. – ISBN 978-966-380-244-2.

40 Баев, Х.А. Основные дифференциальные уравнения процессов самовозгорания угля [Текст] / Х.А. Баев // В кн.: Вопросы безопасности в угольных шахтах / Сб. научн. трудов МакНИИ. – М.: Недра, 1969. – С. 77-88.

41 Глузберг, Е.И. Теоретические основы прогноза и профилактики шахтных эндогенных пожаров [Текст] / Е.И. Глузберг. – М.: Недра, 1986. – 161 с.

42 Глузберг, Е.И. Комплексная профилактика газовой и пожарной опасности в угольных шахтах [Текст] / Е.И. Глузберг, Н.Ф. Гращенков, В.С. Шалаев. – М.: Недра, 1988. – 181 с. – ISBN 5-247-00178-8.

43 Дмитриук, Н.Ф. Эффективные способы и средства обнаружения эндогенных пожаров и борьба с ними [Текст] / Н.Ф. Дмитриук, Ю.И. Иванов, А.П. Игнатенко, Н.Н. Воронкова – М.: ЦНИЭуголь, 1981. – 46 с.

44 Козлюк, А.И. Борьба с самовозгоранием угля на шахтах [Текст] / А.И. Козлюк, Н.В. Каледин, Г.И. Чунту, В.Я. Альперович. – Донецк: Донбасс,

1982. – 120 с.

45 Саранчук В.И. Теоретические основы самовозгорания угля [Текст] / В.И. Саранчук, Х.А. Баев. – М.: Недра, 1976. – 245 с.

46 Грядущий, Б.А. Исследование опасностей в угольных шахтах, разработка и реализация способов снижения их негативного воздействия [Текст]: дис. в форме науч. докл. д-ра техн. наук: 21.06.01 / Борис Абрамович Грядущий. – Днепрпетровск: Нац. горная академия Украины, 1995. – 73 с.

47 Каледин, Н.В. Определение критического для самовозгорания угля содержания кислорода [Текст] / Н.В. Каледин, П.С. Пашковский, А.Е. Калюсский, А.А. Клейнер // В кн.: Совершенствование средств и методов ведения горноспасательных работ / Сб. научн. трудов. – Донецк: ВНИИГД, 1985. – С. 64-69.

48 Пашковский, П.С. Влияние инертных пен на развитие процессов самонагревания угля в выработанном пространстве [Текст] / П.С. Пашковский, В.М. Кравец, Г.А. Гусар, В.Г. Богатырев // В кн.: Тактика ведения горноспасательных работ и оснащение ВГСЧ / Сб. научн. трудов. – Донецк: ВНИИГД, 1987. – С. 52-58.

49 Березовский, А.А. Математические модели процессов диффузии, сопровождаемой адсорбцией и химическими реакциями [Текст] / А.А. Березовский // Нелинейные краевые задачи математической физики и их приложения: сб. науч. тр. / НАН Украины. Ин-т математики; ред. А.М. Самойленко. – Киев, 1998. – С. 29-31.

50 Wang H. Coal Oxidation at Low Temperatures: Oxidation Products, reaction Mechanism and Chemical Kinetics [Электронный ресурс] / H. Wang // Ph. D. thesis, The University of Newcastle, Australia, 2002. – Режим доступа: [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(03\)00042-X](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(03)00042-X).

51 Канторович, Б.В. Основы теории горения и газификации твердого топлива [Текст] / Б.В. Канторович. – М.: АН СССР, 1958. – 598 с.

52 Пашковский, П.С. Сорбционные процессы в газонасыщенных угольных скоплениях с переменной поверхностью [Текст] / П.С. Пашковский, С.П. Греков, И.Н. Зинченко // Вестник Херсонского нац. техн. ун-та. – Херсон: ХНТУ, 2007. –

С. 247-251. – ISBN 5-7763-2514-5.

53 Веселовский, В.С. Физические основы самовозгорания угля и руд [Текст] / В.С. Веселовский, Г.Л. Орлеанская, Е.А. Терпогосова. – М.: Наука, 1972. – 147 с.

54 Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость [Текст] / С. Грег, К. Синг: Пер. с англ. 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306 с.

55 Греков, С.П. Истечение метана из частиц угля [Текст] / С.П. Греков, Б.И. Кошовский, М.В. Илык и др. // Горноспасательное дело: сб. науч. тр. / НИИГД «Респиратор». – Донецк, 2002. – С. 74-88.

56 Греков, С.П. Охлаждение угля за счет дросселирования выделяющегося метана [Текст] / С.П. Греков, В.П. Орликова, А.А. Всякий // Горноспасательное дело: сб. науч. тр. / НИИГД «Респиратор». – Донецк, 2013. – Вып. 50. – С. 97-106. – ISSN 0130-1268.

57 Баклан, В.В. Неизотермическая кинетика хемосорбции газов микропористыми сорбентами [Текст] / В.В. Баклан, С.П. Греков, А.Е. Калюсский // Журнал физической химии, 1996. – Т. 70, № 8. – С. 1527-1529. – ISSN 0044-4537.

58 Греков, С.П. Сорбция вещества сферическим зерном при наличии необратимой химической реакции первого порядка [Текст] / С.П. Греков, Н.А. Родинова, А.Е. Калюсский, Б.П. Пясецкий // Инженерно-физический журнал. – 1984. – Т. 70, № 1. – С. 146-147.

59 Греков, С.П. Математическая модель сорбции вещества сферическим зерном при наличии реакций в газовой фазе и сорбенте [Текст] / С.П. Греков, А.Е. Калюсский, А.И. Цевмат, И.В. Поляков // Теоретические основы химической технологии, 1989. – Т. 23. – С. 680-684.

60 Лыков, А.В. Теория теплопроводности [Текст] / А.В. Лыков. – М.: Высшая школа, 1967. – 599 с.

61 Веселовский, В.С. Начальная стадия окисления каменных и бурых углей [Текст] / В.С. Веселовский. – Химия твердого топлива, 1971. – № 5. – С. 51-54.

62 Веселовский, В.С. Самовозгорание промышленных материалов / В.С. Веселовский, Н.Д. Алексеева, Л.П. Виноградова и др. – М.: Наука, 1964. –

246 с.

63 Веселовский, В.С. Изучение скорости окисления углей и сульфидных руд [Текст] / В.С. Веселовский, Е.А. Терпогосова., Н.Д. Алексеева // В кн.: Проблемы рудничной аэрологии. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – С. 261-271.

64 Kam A.Y. The Oxidation of Bituminous Coal: Part 2: Experimental Kinetics and Interpretation / A.Y. Kam, A.N. Hixson, D.D. Perlmutter // Chem. Eng. Sci, 1976. – V. 31. – P. 815-819. – Режим доступа: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(76\)80055-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(76)80055-3).

65 Karsner G.G. A Model for Coal Oxidation Kinetics. Part 1: Reaction under Chemical Control / G.G. Karsner, D.D. Perlmutter // Fuel, 1982. – V. 61. – P. 29-34. – Режим доступа: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(82\)90289-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(82)90289-7).

66 Окисление и самовозгорание твердого топлива [Текст] / В.И. Саранчук, Д. Русчев, В.К. Семененко, Л.Я. Галушко, К. Маркова, Л.В. Пашенко, Г.П. Темеорова. – Киев: Наук. думка, 1994. – 263 с. – ISBN 5-12-03993-6.

67 Склонность к самовозгоранию углей, шахтных пород и отходов углеобогащения. Методика определения [Текст]: КД 12. 01.04.009-2000. – Утв. Минтопэнерго Украины 26.09.2000; введ. в действие с 26.09.2000. – Донецк: НИИГД, 2000. – 28 с.

68 Альперович, В.Я. Исследование методом газовой хроматографии скорости сорбции молекулярного кислорода углями [Текст] / В.Я. Альперович, П.С. Пашковский, Ф.Ф. Эйнер // Химия твердого топлива, 1971. – № 5. – С. 145-148.

69 Пашковский, П.С. Окисление углей в импульсном реакторе [Текст] / П.С. Пашковский, Б.И. Кошовский, В.П. Орликова // Науковий вісникУкрНДІПБ, 2012. – № 2. – С. 21-27. – ISSN 2079-9969.

70 Рогинский, С.З. Основы применения хроматографии в катализе [Текст] / С.З. Рогинский, М.И. Яновский, А.Д. Берман. – М.: Наука, 1972. – 270 с.

71 Пашковский, П.С. Влияние дробимости на склонность угля к самовозгоранию [Текст] / П.С. Пашковский, Б.И. Кошовский, И.Н. Коваль // Уголь Украины. – 1990. – С. 29. – ISSN 0041-5804.

72 Тайц, Е.М. Методы анализа и испытания углей [Текст] / Е.М. Тайц,

И.А. Андреева. – М.: Недра, 1983. – 301 с.

73 Греков, С.П. Неизотермическая кинетика гетерогенного окисления ископаемых углей кислородом воздуха и их самонагревание [Текст] / С.П. Греков, Б.И. Кошовский, А.А. Березовский, Я. Цыганкевич // Химия твердого топлива. – 2001. – № 1. – С.27-37. – ISSN 0023-1177.

74 Пашковский, П.С. Определение склонности углей к самовозгоранию [Текст] / П.С. Пашковский, С.П. Греков, Я. Цыганкевич, И.А. Шайтан // Горноспасательное дело: сб. науч. тр. / НИИГД «Респиратор». – Донецк, 2000. – С. 10-16.

75 Греков, С.П. Определение склонности углей к самовозгоранию [Текст] / С.П. Греков, В.П. Орликова, А.А. Всякий // Горноспасательное дело: сб. науч. тр./ НИИГД «Респиратор». – Донецк, 2014. – Вып. 51. – С. 88-99. – ISSN 0130-1268.

76 Киперман, С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе [Текст] / С.Л. Киперман. – М. Химия, 1979. – 352 с.

77 Мелвин-Хьюз Е.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах [Текст] / Е.А. Мелвин-Хьюз // Пер. с англ. Под ред. д-ра хим. наук И.П. Белецкой. – М.: Химия, 1975. – 472 с.

78 Еремин, В.В. Основы физической химии [Текст] / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко. – М.: Экзамен, 2005. – 480 с. – ISBN 5-472-00834-4.

79 Беркман, С. Катализ в неорганической и органической химии / С. Беркман, Д. Морелл, Г. Эглофф // Пер. с англ. и ред. Г. М. Цигуро. – Кн. 1 – Москва - Ленинград: Гостоптехиздат, 1949. – 754 с.

80 Киселев, А.В. Физико-химическое применение газовой хроматографии [Текст] / А.В. Киселев, Я.И. Яшин. – М.: Химия, 1973. – 214 с.

81 Орликова, В.П. Хроматографический метод определения термодинамических характеристик адсорбции кислорода [Текст] / В.П. Орликова // Горноспасательное дело: сб. науч. тр./ НИИГД «Респиратор». – Донецк, 2014. – Вып. 51. – С. 158-163. – ISSN 0130-1268.

82 Сталл, Д. Химическая термодинамика органических соединений [Текст] /

Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке // Пер. с англ. канд. хим. наук В.А. Левицкого и В.М. Сахарова ; Предисл. чл.-кор. АН СССР Я. И. Герасимова. – М.: Мир, 1971. – 807 с.

83 Определение термодинамических характеристик адсорбции наночастиц серебра в условиях обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии / А.Д. Шафигулина, О.Г. Ларионов, А.А. Ревина, К.В. Пономарёв, А.О. Ларионова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13. – Вып. 6. – С. 920-927. – ISSN 1680-0613.

84 Макаревич, Н.А. Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности / Н.А. Макаревич // Мат. XV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. – Москва. – 2005. – С 29.

85 Исаев, А.В. Экспериментальное определение параметров уравнений адсорбции / А.В. Исаев // Инжен. журнал: Наука и инновации. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2013. – № 5. – 9 с. – Режим доступа: <https://rucont.ru/efd/276404>.

86 Орликова, В.П. Развитие процесса низкотемпературного окисления углей [Текст] / В.П. Орликова // Научный вестник НИИГД «Респиратор»: науч.-техн. журн. – Донецк, 2018. – № 4(55). – С. 36-43. – ISSN 2414-5777.

87 Кошовский, Б.И. Хроматомикрокалориметрический метод определения теплот низкотемпературного окисления углей [Текст] / Б.И. Кошовский, В.Я. Альперович, Н.В. Каледин // Химия твердого топлива, 1983. – № 5. – С. 37-40. – ISSN 0023-1177.

88 Греков, С.П. Графоаналитический способ определения инкубационного периода самовозгорания угля [Текст] / С.П. Греков, Б.И. Кошовский, А.А. Всякий // Уголь Украины. – 2010. – № 11. – С. 34–36. – ISSN 0041-5804.

89 Греков, С.П. Лабораторно-аналитический способ определения инкубационного периода самовозгорания угля [Текст] / С.П. Греков, Б.И. Кошовский, В.П. Орликова // Уголь Украины. – 2012. – № 8. – С. 31-33. – ISSN 0041-5804.

90 Греков, С.П. Тепловой эффект окисления углей и эндогенная пожароопасность [Текст] / С.П. Греков, П.С. Пашковский, В.П. Орликова // Уголь Укра-

ины. – 2014. – № 10. – С. 46-50. – ISSN 0041-5804.

91 Греков, С.П. Реакционная активность углей [Текст] / С.П. Греков, В.П. Орликова // Горноспасательное дело: Сб. науч. тр. / НИИГД «Респиратор». – Донецк, 2015. – Вып. 52 – С. 78-90. – ISSN 0130-1268.

92 Пашковский, П.С. Развитие процесса низкотемпературного окисления углей [Текст] / П.С. Пашковский, С.П. Греков, В.П. Орликова, А.А. Всякий // Горноспасательное дело: Сб. науч. тр. / НИИГД «Респиратор». – Донецк, 2015. – Вып. 52 – С. 153-167. – ISSN 0130-1268.

93 Каталог коллекторских свойств углей и антрацитов Донецкого и Львовско-Волынского бассейнов [Текст].– Макеевка: Изд-во МакНИИ, 1985. – 48 с.

94 Греков, С.П. Моделирование хемосорбционных процессов кислорода углями разных степени метаморфизма при температурах 30...100 °С [Текст] / С.П. Греков, Б.И. Кошовский, И.Н. Зинченко // Горноспасательное дело: сб. науч. тр. / НИИГД «Респиратор». – Донецк, 2008. – Вып. 45. – С. 34-44.

95 Пашковский, П.С. Расчет коэффициентов диффузии в углях с использованием хроматографического метода [Текст] / П.С. Пашковский, С.П. Греков, Т.Г. Салахутдинов // Горноспасательное дело: сб. науч. тр. / НИИГД «Респиратор». – Донецк, 2014. – Вып. 51. – С. 78-87. – ISSN 0130-1268.

96 Гольберт, К.А. Введение в газовую хроматографию / К.А. Гольберт, М.С. Вигдергауз. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1990. – 352 с. – ISBN 5-7245-0412-X.

97 Эйнер, Ф.Ф. Хроматографическое определение коэффициентов диффузии кислорода в поры угля [Текст] / Ф.Ф. Эйнер, С.Е. Штукарина, В.Я. Альперович, Б.И. Кошовский // Химия твердого топлива, 1979. – № 1. – С. 29-31.

98 Драйздейл, Д. Введение в динамику пожаров [Текст] / Д. Драйздейл // Пер. с англ. К.Г. Бомштейна; Под ред. Ю.А. Кошмарова, В.Е. Макарова. – М.: Стройиздат, 1990. – 424 с.: ил. – Перевод. изд.: An Introduction to Fire Dynamics / D. Drysdale. – John Wiley and Sons, Chichester, 1985. – ISBN 5-274-00771-6.

99 Греков, С.П. Особенности очагового самовозгорания углей [Текст] / С.П. Греков, П.С. Пашковский, В.П. Орликова // Пожежна безпека: зб. наук. праць

ЛДУ БЖД – Львов, 2015. – № 27. – С. 50-56. – ISSN 2078-6662.

100 Пашковский, П.С. Критические параметры самовозгорания угля [Текст] / П.С. Пашковский, С.П. Греков, В.П. Орликова // Уголь Украины. – 2016. – № 1. – С. 23-27. – ISSN 0041-5804.

101 Пашковский, П.С. Актуальные вопросы борьбы с самовозгоранием угля [Текст] / П.С. Пашковский, С.П. Греков, И.Н. Зинченко. – Донецк: Арпи, 2012. – 656 с. – ISBN 978-966-2555-04-2.

102 Игишев, В.Г. Выделение индикаторных пожарных газов при окислении угля на стадиях самонагревания и беспламенного горения [Текст]/ В.Г. Игишев, П.А. Шлапаков, С.А. Хаймин, С.А. Син // Вестник: Пожарная и промышленная безопасность. - № 4. – 2015. – С. 55-58. – ISSN 2072-6554.

103 Огурецкий, В.В. Исследование закономерностей изменения содержания кислорода в очистных выработках угольных шахт [Электронный ресурс]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.26.01/ Огурецкий Владимир Владимирович. – Кемерово, 2006 – 22 с. – Режим доступа: <http://tekhnosfera.com/issledovanie-zakonomernostey-izmeneniya-soderzhaniya-kisloroda-v-ochistnyh-vyrabotkah-ugolnyh-shaht#ixzz5MABfc0a7>.

104 Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Инструкция по контролю состава рудничного воздуха, определению газообильности и установлению категорий шахт по метану и/или диоксиду углерода». – Серия 05. – Выпуск 34. – М.: ЗАО «Научно-технический центр исследований проблем промышленной безопасности», 2013. – 64 с. – ISBN 978-5-9687-0548-8.

105 Греков, С.П. Особенности низкотемпературного окисления углей и их пожароопасность [Текст] / С.П. Греков, А.А. Всякий, В.П. Орликова // Уголь Украины. – 2015. – № 7-8. – С. 51-54. – ISSN 0041-5804.

106 Греков, С.П. Инженерный метод определения инкубационного периода самовозгорания угля [Текст] / С.П. Греков, П.С. Пашковский, А.А. Всякий // Уголь Украины. – 2015. – № 3-4. – С. 46-50. – ISSN 0041-5804.

107 Греков, С.П. Особенности теплоотдачи при очаговом самонагревании органических материалов [Текст] / С.П. Греков, В.П. Орликова // Уголь

Украины. – 2015. – № 6. – С. 40-43. – ISSN 0041-5804.

108 Münzner H. Zur Kinetik der Kohleoxidation im Temperaturbereich 30 °C – 100 °C / H. Münzner, W. Peters. – Eingegangen am 26. – August 1965. – P. 399-407.

109 Греков, С.П. Контроль за признаками самонагрева угля [Текст] / С.П. Греков, П.С. Пашковский, В.П. Орликова // Уголь Украины. – 2015. – № 5. – С. 40-43. – ISSN 0041-5804.

110 Соболев, Г.Г. Горноспасательное дело [Текст] / Г.Г. Соболев / Изд. 2 перераб. и доп. – М.: Недра, 1979. – 432 с.

111 Мержанов, А.Г. О критических условиях теплового очага разогрева [Текст] / А.Г. Мержанов. – Черноголовка, 1968. – 14 с.

112 Thomas, P.H. A comparison of some hot spot theories. Combust and flame / P.H. Thomas, 1965. – Vol. 9, N 4. – P. 369-372.

113 Merzhanov, A.G. The present state of the thermal theory. Combust and flame / A.G. Merzhanov, A.E. Averson, 1971. – Vol. 16, N 1. – P. 89-124.

114 Thomas, P.H. An approximate theory of «Hot Spot» criticality, Combust.and flame / P.H. Thomas, 1973. – Vol. 21, N 1. – P. 99-109.

115 Мержанов, А.Г. Задача об очаговом тепловом взрыве [Текст] / А.Г. Мержанов, В.В. Барзыкин, В.Т. Гонтковская // ДАН СССР. – 1963. – Т. 148, № 2. – С. 380-383.

116 Мержанов, А.Г. Закономерности теплового взрыва в условиях нагрева с постоянной скоростью [Текст] / А.Г. Мержанов, А.Г. Струнина // Научно-технические проблемы горения и взрыва. – 1965. – № 1. – С. 59-68.

117 Горшков, В.И. Самовозгорание веществ и материалов [Текст] / В.И. Горшков. – М.: ВНИИПО, 2003. – 446 с. – ISBN 5-901140-16-8.

118 . Греков, С.П. Определение температуры самовозгорания угля по соотношению оксида углерода и убыли кислорода на аварийном участке [Текст] / С.П. Греков, П.С. Пашковский, В.П. Орликова // ВіТР. Безопасність и пожарная техника. – Польша, 3(2015). – С. 119-127. – ISSN 1895-8443, DOI:10.12845/bitp.39.3.2015.10.

119 Греков, С.П. Особенности очагового самовозгорания углей [Текст] /

С.П. Греков, П.С. Пашковский, В.П. Орликова // Пожежна безпека: зб. наук. пр. / ЛДУ БЖД – Львов, 2015. – № 27. – С. 50-56. – ISSN 2078-6662.

120 Анализ аварий и горноспасательных работ на предприятиях, обслуживаемых подразделениями ГВГСС за 2018 год. – Донецк, 2019. – 76 с.

121 Методические указания по определению экономической эффективности использования в угольной промышленности новой техники, связанной с предупреждением и тушением подземных пожаров [Текст]: утв. Минуглепром СССР 28.11.1980. – Москва, 1981. – 114 с.

122 Амоша, А.И. Методология оценки эффективности инноваций в угольном производстве [Текст] / А.И. Амоша, А.И. Кабанов, В.Е. Нейенбург, Ю.З. Драчук: Монография // НАН Украины. Ин-т экономики пром-ти. – Донецк, 2005. – 250 с. – ISBN 966-02-3519-4.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

**Методика бесконтактного определения температуры
самовозгорания угля**

Методический документ по метрологии

Государственная система обеспечения единства измерений

**Методика бесконтактного определения температуры
самовозгорания угля**

МВИ 040-05/05-2019 ДН

**Донецк
НИИГД «РЕСПИРАТОР»
2019**

Предисловие

1 РАЗРАБОТАНО: Государственный научно-исследовательский институт горноспасательного дела, пожарной безопасности и гражданской защиты «РЕСПИРАТОР» МЧС ДНР

2 РАЗРАБОТЧИК: **В.П. Орликова**

3 АТТЕСТОВАНО: ГП "Донецкстандартметрология" в соответствии с требованиями ГОСТ 8.010 и ГОСТ Р 8.563, свидетельство 0040-05/05-2019 ДН от "11" 11 2019 г.

4 ВЗАМЕН: впервые

Методику выполнения измерений рекомендуется проверять регулярно: не реже одного раза в пять лет после её вступления в действие или последней проверки, если не возникает необходимости проверять её раньше в случае принятия нормативно-законодательных актов, которыми регламентированы другие требования, чем те, что установлены в данной методике выполнения измерений.

Право собственности на этот документ принадлежит Государственному научно-исследовательскому институту горноспасательного дела, пожарной безопасности и гражданской защиты «РЕСПИРАТОР» МЧС ДНР
Воспроизводить, тиражировать и распространять его полностью или частично на любых носителях информации без официального разрешения запрещено.

Содержание

	Стр.
1 Сфера применения.....	1
2 Нормативные ссылки.....	1
3 Требования к погрешности измерений.....	2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы.....	2
4.1 Средства измерений.....	2
4.2 Вспомогательные устройства.....	2
4.3 Реактивы.....	2
5 Метод измерений.....	2
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды.....	3
7 Требования к квалификации оператора.....	4
8 Условия выполнения измерений.....	3
9 Подготовка к выполнению измерений.....	3
9.1 Приготовление цеолитов.....	3
9.2 Подготовка хроматографической колонки.....	3
9.3 Подготовка хроматографа.....	3
9.4 Условия хроматографирования.....	4
9.5 Регенерация цеолитов.....	4
9.6 Установление градуировочной характеристики.....	4
9.7 Отбор газовой пробы.....	5
10 Порядок выполнения измерений.....	5
11 Обработка результатов измерений.....	5
12 Оформление результатов измерений.....	6
13 Контроль точности результатов измерений.....	6
Библиография.....	7

Методический документ по метрологии

Государственная система обеспечения единства измерений

Методика бесконтактного определения температуры самовозгорания угля

Дата введения 2019-11-11

1 СФЕРА ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ «Методика бесконтактного определения температуры самовозгорания угля» устанавливает методику выполнения измерений при определении температуры угля в подземных выработках шахт по соотношению концентраций оксида углерода и адсорбированного кислорода.

Настоящая методика выполнения измерений (далее по тексту - МВИ) позволяет определять температуру угля в диапазоне от 0 до температуры воспламенения летучих веществ в подземных выработках шахт, которая для каменных углей равна 300-350 °С, а для тощих – 600-700 °С.

Целью настоящей МВИ является обеспечение достоверных измерений температуры самовозгорания угля в пробе шахтного воздуха, результаты которых используют в сфере или вне сферы государственного метрологического надзора.

Область применения данной МВИ – установление стадии самовозгорания угля и контроль температуры при тушении подземных пожаров согласно требованиям НПАОТ 10.0-1.01.

МВИ рекомендуется к применению в лабораториях Государственных военизированных горноспасательных отрядов Министерства по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий Донецкой Народной Республики (МЧС ДНР).

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей МВИ использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 8.010-2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.019-2017 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 2939-63 Газы. Условия для определения объема

ГОСТ 5583-78 (ИСО 2046-73) Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия

ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 10727-2015 Нити стеклянные однонаправленные. Технические условия

ГОСТ 22967-90 (СТ СЭВ 2486-80, СТ СЭВ 3399-81) Шприцы медицинские инъекционные многократного применения. Общие технические требования и методы испытаний (с Изменением N 1)

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 28498-90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

ГОСТ Р 8.563-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений

ГОСТ Р 51568-99 (ИСО 3310-1-90) Сита лабораторные из металлической проволочной сетки. Технические условия

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

НПАОТ 10.0-1.01-16 Правила безопасности в угольных шахтах, утвержденные совместным приказом Государственного Комитета горного и технического надзора ДНР и Министерства угля и энергетики ДНР от 18 апреля 2016 г. № 36/208

Примечание – При использовании настоящей МВИ целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящей МВИ следует руководствоваться заменяющим (измененным стандартом). Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 ТРЕБОВАНИЯ К ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

При бесконтактном определении температуры угля в газовой пробе шахтно-

го воздуха по данной МВИ, при условии выполнения всех рекомендаций, предел допускаемой относительной погрешности измерений по данной методике составляют $\pm 9,4$ % при доверительной вероятности 0,95.

4 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы.

4.1 Средства измерений

4.1.1 Комплекс хроматографический газовый «ХРОМОС ГХ-1000» с детектором по теплопроводности, предел детектирования по пропану в гелии $5 \cdot 10^{-9}$ г/см³ по [1].

4.1.2 Хроматограф горноспасательный ПОИСК-2 по [2].

4.1.3 Весы электронные 300 ВЛ-0,1ГР, предел взвешивания 300 г, цена деления 5 мг, 2 кл. по ДСТУ EN 45501.

4.1.4 Гигрометр психрометрический ВИТ-2, цена деления шкалы 0,2 °С по [3].

4.1.5 Барометр-анероид БАММ-1, диапазон измерения от 80 кПа до 106 кПа, погрешность измерения не более $\pm 0,2$ кПа по [4].

4.1.6 Секундомер механический, предел измерения времени 60 мин, цена деления секундной шкалы 0,2 с, класс точности 2 по [5].

4.2 Вспомогательные устройства

4.2.1 Хроматографическая колонка из нержавеющей стали длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм.

4.2.2 Стекловолокно по ГОСТ 10727.

4.2.3 Сита лабораторные с диаметром ячейки 0,25 и 0,50 мм по ГОСТ Р 51568.

4.2.4 Шприц медицинский номинальным объемом 20 см³ с допускаемой погрешностью $\pm 0,8$ см³ по ГОСТ 22967.

4.2.5 Эксикатор по ГОСТ 25336.

4.2.6 Шкаф сушильный СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3,5-И1 с диапазоном температур в рабочей камере от плюс 50 до плюс 350 °С по [6], ТУ 16-681.032-84.

4.3 Реактивы

4.3.1 Гелий газообразный марки А, объемная доля основного вещества не менее 99 % по [7].

4.3.2 Оксид углерода, поверочная газовая смесь СО-N₂, объемная доля оксида углерода в смеси равна 0,0201 % по [8].

4.3.3 Кислород газообразный, объемная доля основного вещества не менее 99 % по ГОСТ 5583.

4.3.4 Азот газообразный, объемная доля основного вещества не менее 99,6 % по ГОСТ 9293.

4.3.5 Молекулярные сита СаА по [9], фракция 0,25-0,5 мм.

Допускается применение средств измерений, испытательного и вспомогательного оборудования, отличных от указанных в перечне, но не уступающим им по метрологическим и техническим характеристикам, а также реактивов и материалов по качеству не ниже указанных в настоящей МВИ.

Измерения проводят, используя поверенные или аттестованные средства измерений.

5 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Самовозгорание угля – процесс, обусловленный непрерывно развивающимися окислительными реакциями. Развитие процесса самовозгорания угля начинается со стадии его самонагревания, т.е. естественного повышения температуры твердого топлива в результате его окисления, которое начинается при создании благоприятных условий для аккумуляции теплоты. Если в результате изменения внешних факторов тепловыделение превышает его отвод во внешнюю среду, то температура угля постепенно повышается до критического значения и начинается ранняя стадия самовозгорания угля. Эта стадия характеризуется интервалом температур от критического значения до температуры воспламенения летучих веществ, выделяющихся из угля.

Кроме изменения температуры в очаге самовозгорания угля происходят существенные изменения состава шахтного воздуха: уменьшение концентрации кислорода, увеличение доли пожарных газов, содержащих наиболее опасный оксид углерода.

Метод основан на косвенном определении температуры угля в подземных выработках шахт по соотношению концентраций оксида углерода и адсорбированного кислорода.

Концентрации оксида углерода и кислорода определяют хроматографическим методом с использованием детектора по теплопроводности.

На шахтах, разрабатываемых пласты угля, склонного к самовозгоранию, должен быть организован контроль ранних признаков самовозгорания угля. Наблюдение и контроль необходимо вести на всех объектах и местах горных выработок, в которых возможно возникновение эндогенного пожара или появление его признаков: охранные целики угля у горных выработок, выработанные пространства, места геологических нарушений и скоплений измельченного угля, отработанные и изолированные участки, исходящие вентиляционные струи участков и крыльев шахт.

6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений температуры самонагревания угля соблюдают следующие требования.

6.1 При работе с электроустановками необходимо соблюдать правила по технике безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019.

6.2 Помещение должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и быть обеспечено средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6.3 Производственные или лабораторные помещения должны быть оснащены вытяжной вентиляцией согласно ГОСТ 12.4.021.

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже техника-химика, владеющих основами химического анализа, знающих устройство или опыт работы на газовом хроматографе и в химической лаборатории, прошедшего инструктаж по технике безопасности и санитарии на рабочем месте.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При проведении измерений в лаборатории соблюдают следующие условия:

температура окружающего воздуха, °С	16-24;
атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.)	84-106,7 (630-800);
относительная влажность воздуха, %	30-85;
напряжение в сети, В	220±22;
частота переменного тока, Гц	50±1.

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Приготовление цеолитов

Цеолиты измельчают, отсеивают фракцию 0,25-0,50 мм, прокаливают в муфельной печи при плюс 350 °С в течение 2-4 ч, затем охлаждают в эксикаторе. Заполнение колонки сорбентом выполняют в соответствии с требованиями Руководства по эксплуатации хроматографа.

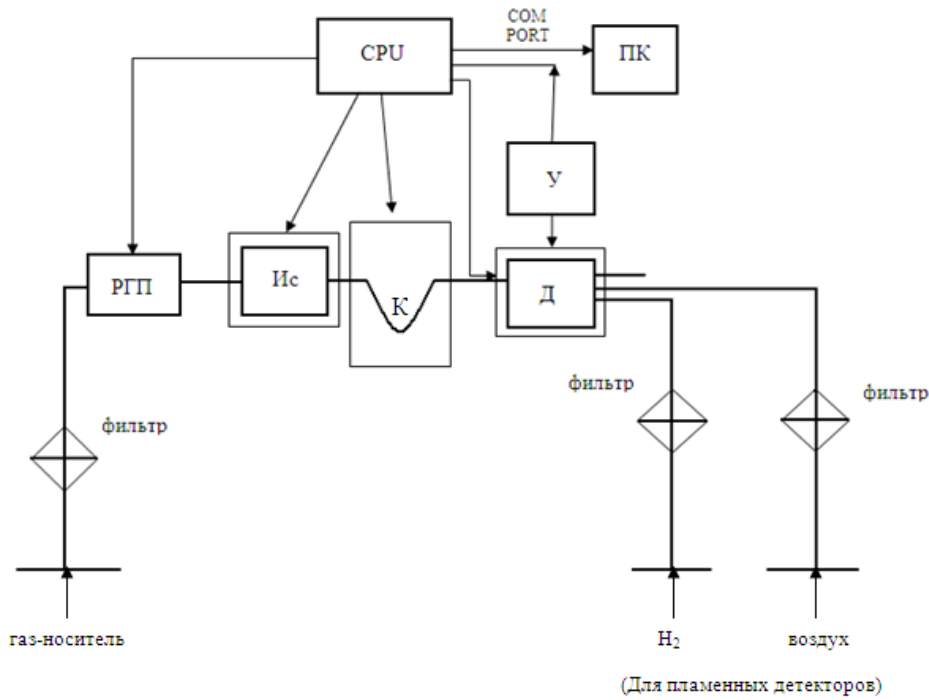
9.2 Подготовка хроматографической колонки

Подготовку колонки выполняют в соответствии с требованиями Руководства по эксплуатации хроматографа.

9.3 Подготовка хроматографа

Подключение хроматографа к сети, проверку на герметичность и выход его на режим выполняют в соответствии с требованиями Руководства по эксплуатации.

Структурная схема хроматографического комплекса представлена на рисунке 1.



РГП – регулятор газовых линий; Ис – испаритель; К – колонка;
 Д – детектор; У – усилитель;
 CPU – блок управления; ПК – персональный компьютер

Рисунок 1 – Структурная схема комплекса хроматографического газового «ХРОМОС ГХ-1000»

Колонку, заполненную цеолитом, устанавливают в термостат хроматографа и кондиционируют в потоке газа-носителя при плюс 70 °С в течение 3 ч. Затем охлаждают термостат, подсоединяют колонку к детектору, устанавливают температуру хроматографирования и определяют эффективность колонки по кислороду и азоту.

Эффективность хроматографической колонки считают удовлетворительной, если степень разрешения R_s , 1, для кислорода и азота не менее 1,5. Степень разрешения вычисляют по формуле

$$R_s = \frac{\tau_2 - \tau_1}{(S_2/h_2) + (S_1/h_1)}, \quad (1)$$

где τ_1 и τ_2 – время удерживания кислорода и азота, мин;

S_1, S_2 и h_1, h_2 – площадь и высота пиков кислорода и азота, мВ·мин и мин, соответственно.

При несоблюдении данного условия необходимо провести регенерацию цеолитов.

9.4 Условия хроматографирования

При измерении объемной доли оксида углерода и кислорода соблюдают следующие условия хроматографирования:

температура термостата, °С	50;
температура детектора, °С	60;
газ-носитель	гелий;
расход газа-носителя, см ³ /мин	20;
ток моста детектора, мА	88;
объем пробы, см ³	0,1;
время хроматографического анализа, мин	10.

9.5 Регенерация цеолитов

В случае ухудшения разделения компонентов анализируемой смеси проводят регенерацию цеолитов в токе газа-носителя (предварительно отсоединив конец колонки от детектора) при температуре плюс 350 °С.

9.6 Установление градуировочной характеристики

Для установления градуировочной характеристики готовят пять серий градуировочных смесей, охватывающих диапазон измеряемых концентраций определяемых компонентов. Проводят по пять параллельных измерений каждой градуировочной смеси и определяют значения высот пиков h , мВ. Градуировочную характеристику устанавливают в виде зависимости

$$k = m\bar{h} + n, \quad (2)$$

где k – объемная доля определяемого компонента в анализируемой пробе, %;

\bar{h} – среднеарифметическое значение высоты пика, мВ;

m и n – коэффициенты уравнения, которые равны: для оксида углерода – 0,046 %/мВ и – 0,123 %; для кислорода – 1,624 %/мВ и 1,911 %, соответственно.

9.7 Отбор газовой пробы

Пробу шахтного воздуха отбирают на исходящей из очистного забоя струе в соответствии с приложением 14 Устава по организации и ведению горноспасательных работ ГВГСС МЧС ДНР [10].

10 ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Пробу шахтного воздуха из камеры резиновой вводят через кран-дозатор в колонку хроматографа. Проводят три параллельных измерения каждой пробы. Рассчитывают среднеарифметическое значение высоты пика \bar{h} и определяют объемную долю оксида углерода и кислорода по следующим градуировочным зависимостям:

$$k_{\text{CO}} = 0,046\bar{h} - 0,123, \quad (3)$$

$$k_{\text{O}_2} = 1,620\bar{h} + 2,069. \quad (4)$$

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Объемную долю определяемого компонента в пробе шахтного воздуха при стандартных условиях (20 °С и 101,3 кПа) рассчитывают по формуле

$$C = k \frac{101,3(293+T)}{293P}, \quad (5)$$

где T – температура окружающей среды при выполнении анализа, К;
 P – атмосферное давление, кПа.

Концентрацию кислорода, адсорбированного углем, $C_{O_2}^c$, %, устанавливают по формуле

$$C_{O_2}^c = \xi C_{O_2}, \quad (6)$$

где ξ – доля реакционной поверхности угля, 1, которая зависит от концентрации летучих веществ V^{daf} , %, по формуле

$$\xi = -7,24 \cdot 10^{-6}(V^{daf})^2 + 2,99 \cdot 10^{-4}(V^{daf}) + 3,76 \cdot 10^{-3} \quad (7)$$

C_{O_2} – концентрация кислорода в шахтном воздухе, %, определенная по формуле (5).

Температуру самовозгорания угля T , К, рассчитывают по формуле

$$T = a \left(\frac{C_{CO}}{C_{O_2}^c} \right)^b, \quad (8)$$

где C_{CO} – концентрация оксида углерода в шахтном воздухе, %;

$C_{O_2}^c$ – концентрация адсорбированного кислорода в шахтном воздухе, %;

a и b – коэффициенты, которые рассчитывают по формулам

$$a = 0,0062(V^{daf})^3 - 0,6474(V^{daf})^2 + 17,7(V^{daf}) + 426,9. \quad (9)$$

$$b = 2,998 \cdot 10^{-6}(V^{daf})^3 - 0,0003(V^{daf})^2 + 0,0103(V^{daf}) + 0,0317. \quad (10)$$

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения температуры самовозгорания угля в пробе шахтного воздуха представляют в виде

$$T \pm \Delta T, P = 0,95, \quad (11)$$

где T – среднее арифметическое значение трех параллельных измерений темпера-

туры самовозгорания угля, К;

Δ – предел допускаемой относительной погрешности измерений температуры самовозгорания угля, равный 0,09.

13 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Контроль градуировочной характеристики проводят при поверке хроматографа, а также в случае его ремонта, регенерации цеолитов или замены газов.

Используют поверочную газовую смесь оксида углерода и кислорода. Каждую смесь вводят в хроматограф не менее трех раз, вычисляют среднее арифметическое значение объемной доли определяемого компонента по формулам (3) и (4). Полученные значения объемной доли определяемого компонента сравнивают с концентрацией поверочной газовой смеси по формуле

$$\delta = \frac{k_p - k_{\text{ПГС}}}{k_{\text{ПГС}}}, \quad (12)$$

где k_p – измеренное значение объемной доли определяемого компонента, %;

$k_{\text{ПГС}}$ – значение объемной доли определяемого компонента в поверочной газовой смеси, %.

Результаты проверки считают удовлетворительными, если δ не превышает значения 2,4 % для оксида углерода и 3,82 % для кислорода.

Библиография

- [1] ТУ 4215-003-50686735-06 Комплекс хроматографический газовый «ХРОМОС ГХ-1000».
- [2] ТУ 12.43.112-84 Хроматограф горноспасательный ПОИСК-2.
- [3] ТУ 25-11.1645-84 Гигрометр психрометрический. Технические условия.
- [4] ТУ 25-11.1513-79 Барометр-Анероид метеорологический БАММ-1. Технические условия.
- [5] ТУ 25-1894.003-90 Секундомеры механические. Технические условия.
- [6] ТУ 16-681.032-84.
- [7] ТУ У 14299304-002 Гелий газообразный. Технические условия.
- [8] ТУ 2114-009-53373468-2015 Оксид углерода, поверочная газовая смесь СО-N₂. Технические условия.
- [9] ТУ 38401 231-78 Молекулярные сита СаА.
- [10] Устав по организации и ведению горноспасательных работ Государственной военизированной службой Министерства по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий Донецкой Народной Республики, утв. Приказом МЧС ДНР № 965 от 09.12.2015, зарег. Минюстом ДНР № 856 от 28.12.2015.



**МИНИСТЕРСТВО ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ТОРГОВЛИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ**

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ДОНЕЦКИЙ НАУЧНО - ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЦЕНТР
СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ»**

г. Донецк -283004, ул. Челюскинцев, 289
(Свидетельство о наделении полномочиями № АМ 001-2018 выдано 02 августа 2018 г.)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

№ 0040-05/05-2019 ДН от « **11** » **11** **2019** г.

Методика выполнения измерений Методика бесконтактного определения температуры
наименование измеряемой величины:

самовозгорания угля, разработанная
при необходимости указывают объект и метод измерений

НИИГД «РЕСПИРАТОР»

наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ
(ул. Артема 157, Донецк, 83048)

и регламентированная в документе МВИ 040-05/05-2019 ДН (7 стр.), аттестована в соответствии с ГОСТ 8.010 и ГОСТ Р 8.563

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов
по разработке МВИ

вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ,
другие виды работ

В результате аттестации МВИ установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками:

см. на обороте

диапазон измерений, характеристики погрешности измерений (неопределенность измерений) и (или) характеристики, составляющих реальность (при необходимости – нормативы контроля)

Заместитель генерального
директора по метрологии



Т.А. Моцак
личная подпись

Т.А.Моцак

расшифровка подписи

« 11 » 11 2019 г.

М.П.

СОГЛАСНО ОРИГИНАЛУ

Исполнительный секретарь
диссертационного совета Д 01.008.01
И.А. Бершадский



Моцак

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(рекомендуемое)

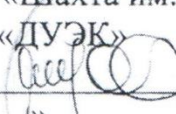
Акт внедрения результатов работы в ОП «Шахта им. А.А. Скочинского»

УТВЕРЖДАЮ:

Главный инженер

ОП «Шахта им. А.А. Скочинского»

ГП «ДУЭК»

 Ю.А. Клименко« » _____ 2016 г

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы

Орликовой Виктории Петровны

Комиссия в составе:

Клименко Ю.А. – главный инженер – председатель комиссии;

Литовченко С.И. – главный технолог;

Товстун Е.А. – начальник уч. ВТБ

настоящим актом подтверждает факт использования результатов диссертационной работы Орликовой В.П. по теме «Разработка метода бесконтактного определения температуры самонагревания угля по газовому составу» при исследовании способности углей к окислению и установлении склонности их к самовозгоранию.

На основе результатов полученных при выполнении диссертационной работы были выполнены исследования проб угля пласта h_6^1 «Смоляниновский» и получены кинетические параметры окисления твердого топлива, что позволяет установить склонность к самовозгоранию данного угля для условий шахты имени А.А. Скочинского ГП «ДУЭК» (Отчет и Заключение НИИГД «Респиратор» МЧС ДНР от 29.08.2016 г.).

Председатель комиссии _____

Ю.А. Клименко

Члены комиссии:

С.И. Литовченко

Е.А. Товстун

СОГЛАСНО ОРИГИНАЛУ

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 008.01 И.А. Бершадский

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(рекомендуемое)

Акт внедрения результатов работы в ПАО «Шахтоуправление «Донбасс»

УТВЕРЖДАЮ:
 Главный инженер ПАО
 «ШАХТОУПРАВЛЕНИЕ «ДОНБАСС»
 А.С. Рыбалко
 «___» _____ 2016 г.

А К Т

внедрения результатов диссертационной работы

Орликовой Виктории Петровны

Комиссия в составе:

Председателя: и.о. главного инженера шахты «Щегловская-Глубокая»	В.В. Бачмаги
Членов комиссии: главного технолога ПАО «Шахтоуправление «Донбасс» начальника участка ВТБ шахты	А.П. Ковшевного А.Ю. Абдула
геолога шахты	В.А. Подриза

Настоящим актом подтверждает факт использования результатов диссертационной работы Орликовой В.П. по теме «Разработка метода бесконтактного определения температуры самонагрева угля по газовому составу» при исследовании способности углей к окислению и установлении склонности их к самовозгоранию.

На основе результатов полученных при выполнении диссертационной работы были выполнены исследования проб угля пласта I₈¹ «София» и получены кинетические параметры окисления твёрдого топлива, что позволяет установить склонность к самовозгоранию данного угля для условий выемочного участка лавы №1 шахты «Щегловская-Глубокая» ПАО «Шахтоуправление «Донбасс» (Отчёт и Заключение НИИГД «Респиратор» МЧС ДНР от 31.08.2016г.).

Председатель комиссии:

В.В. Бачмага

Члены комиссии:

А.П. Ковшевный

А.Ю. Абдула

В.А. Подриз

