

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

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)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Донецк – 2020

Работа выполнена в Государственном научно-исследовательском институте горноспасательного дела, пожарной безопасности и гражданской защиты «РЕСПИРАТОР» Министерства по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий Донецкой Народной Республики, г. Донецк.

Научный руководитель: **Греков Святослав Павлович**, доктор технических наук, старший научный сотрудник, главный научный сотрудник Государственного научно-исследовательского института горноспасательного дела, пожарной безопасности и гражданской защиты «Респиратор» Министерства по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий Донецкой Народной Республики, г. Донецк

Официальные оппоненты:

Ведущая организация:

Защита диссертации состоится «__» _____ 2020 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 01.008.01 при ГОУВПО «ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» по адресу: 283001, г. Донецк, ул. Артема, 58, I учебный корпус, к. 203.

Тел./факс: +38(062)304-30-55, E-mail: uchensovets@donntu.org.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУВПО «ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» по адресу: 283001, г. Донецк, ул. Артема, 58, II учебный корпус, адрес сайта университета: <http://donntu.org>.

Автореферат разослан «__» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 01.008.01
доктор технических наук, профессор

И.А. Бершадский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 ацетиленов 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 са-

мовозгоранию 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 самонагревания 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 произведения 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 $\frac{C_{CO_2}}{C_{O_2}}$, где коэффициенты a и b характеризуют массовый 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 теплопереноса, 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. Обос-

нованность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждена соответствием полученных зависимостей основным физическим законам и установленным 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 образовании, 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: 15 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 шесть 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, представлены цель и задачи исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первом разделе выполнен анализ методов исследования процесса самовозгорания угля, приведены обзор и анализ современных способов определения стадии развития самонагревания угля и очага возникновения концентраций газов, опасных для здоровья шахтеров.

Существующие методы контроля процесса самовозгорания угля основаны на исследованиях В.С. Веселовского, В.М. Маевской, В.И. Саранчука,

В.А. Компанец, П.С. Пашковского, С.П. Грекова и других, в результате которых установлена решающая роль сорбции кислорода твердой поверхностью. Сорбционные процессы являются источником самонагрева угля и формирования условий теплового баланса при переходе самонагрева в самовозгорание. При этом в работах авторов J.M. Kuchta, W. Peters, H. Jüntgen, R. Müller, Wang De-ming приведены исследования не только химической активности угля, но и динамики газов, образующихся при его самовозгорании на горнодобывающих предприятиях различных стран.

Наличие огромного количества факторов, влияющих на процесс окисления угля, значительно усложняет разработку методов прогноза и предотвращения его самовозгорания. Основными индикаторными газами считают оксид углерода и водород, что обусловлено их химическими свойствами, адсорбционной способностью и пределом обнаружения. В большинстве случаев считают, что объемная доля оксида углерода 0,01 % в выработке свидетельствует о развитии процессе горения. Однако такая интерпретация данных газового анализа не имеет достаточного научного обоснования и правомочна лишь как обобщение опыта для конкретных условий. Доля индикаторных газов в шахтном воздухе при наличии очага самовозгорания зависит не только от стадии этого процесса, но и от подачи в выемочное поле воздуха и его утечек в выработанное пространство. Поэтому исследователи использовали соотношение различных газов, таких, как оксид углерода и водород, этан и метан, оксид и диоксид углерода, этилен и ацетилен.

Анализ результатов ранее выполненных теоретических исследований процесса самовозгорания угля показал, что большинство существующих математических моделей недостаточно учитывают особенности низкотемпературного окисления, так как не содержат уравнения химической кинетики применительно к шахтным условиям.

На основании результатов выполненного анализа состояния вопроса сформулированы цель и задачи исследований, разработана общая методика и приведены основные методы исследований.

Второй раздел посвящен исследованиям сорбционных процессов в газонасыщенных угольных скоплениях. Предложена физическая модель процесса, в которой поверхность угля состоит из свободной η и реакционной ζ поверхности, которую можно описать равенством

(1)

где η_0 – часть первоначально свободной поверхности; μ – константа скорости выделения метана, с^{-1} ; τ – время с момента разрушения угольного пласта, с.

Часть реакционной поверхности угля в результате химических реакций ξ связана с образованием монослоя на поверхности угля. Учитывая скорость образования этого мономолекулярного адсорбционного слоя на поверхности угля 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, образова-

ния и распада поверхностного комплекса в дифференциальном виде

$$\frac{dC_0}{dt} = w - u - v_1 C_0 - v_2 C_0 \quad (2)$$

где w – константа скорости конденсации молекул кислорода при адсорбции, c^{-1} ; u – константа скорости десорбции кислорода, c^{-1} ; C_0 – объемная доля кислорода в газовой фазе, %; v – константа скорости образования мономолекулярного адсорбционного слоя, c^{-1} ; v_1 – константа скорости распада адсорбционного слоя при соударении молекул газа, c^{-1} ; v_2 – константа скорости распада адсорбционного слоя при его термическом разложении, c^{-1} .

В уравнениях (2) штрихами обозначены производные функций по времени. К системе уравнений (2) добавим начальные условия

Решение первого уравнения системы (2) с учётом (1) и начальных условий для определения реакционной поверхности можно представить в виде

$$C_0 = C_0^0 \exp\left[-(w - u - v_1 C_0 - v_2 C_0)t\right] \quad (3)$$

Анализ полученного решения показывает, что со временем реакционная поверхность адсорбента увеличивается от нуля до предельного значения, которое находят из уравнения Лэнгмюра.

При низкотемпературном окислении считаем, что состояние адсорбции устанавливается раньше образования адсорбционного слоя на поверхности угля, поэтому из зависимости (3) получим выражение

$$(4)$$

Используем зависимость (4) при решении второго уравнения системы (2) для определения части реакционной поверхности, связанной с адсорбционным слоем на поверхности угля, и получим

$$\frac{dC_0}{dt} = w - u - v_1 C_0 - v_2 C_0 \quad (5)$$

Для процесса хемосорбции кислорода на пористой поверхности угля можно пренебречь распадом монослоя, поэтому из формулы (5) получим

$$\frac{dC_0}{dt} = w - u - v_1 C_0 - v_2 C_0 \quad (6)$$

Таким образом, установлено выражение для определения реакционной поверхности угля при низкотемпературном окислении, которая зависит от константы скорости образования мономолекулярного адсорбционного слоя.

Разработка математической модели низкотемпературного окисления угля с переменной реакционной поверхностью базировалась на системе уравнений адсорбции и теплопроводности. Исходят из того, что система состоит из адсорбента (угля) в виде пористой частицы радиуса R_1 , находящейся в потоке адсорбтива (кислорода), т.е. поглощаемого вещества, находящегося в объёме газовой фазы. В начальный момент времени извне и внутри частицы температура и

концентрация кислорода равны. С момента времени $\tau > 0$ концентрация кислорода в потоке изменяется по произвольной функции $C(\tau) = f(\tau)$ 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

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} - k C, \quad (7)$$

при граничных и начальных условиях

$$C = C_0, \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0, \quad (8)$$

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_0 – концентрация кислорода в неподвижной фазе, $\text{моль}/\text{м}^3$; k – константа скорости реакции, с^{-1} ; R_1 – радиус зерна сорбента, м; C_g – текущая концентрация кислорода в газовой фазе на границе раздела фаз, $\text{моль}/\text{м}^3$; C_{g0} – 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

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + q, \quad (9)$$

при граничных и начальных условиях

$$T = T_c, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad (10)$$

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, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$; T_c – температура среды, К .

Решение уравнения (9) в безразмерном виде, осредненного по радиусу в предположении, что μ_k , получено в виде

$$T = T_c + \frac{q}{\alpha} \left(1 - \frac{1}{\mu_k} \right), \quad (11)$$

где μ_k – корни уравнения $\mu^2 + \frac{q}{\alpha T_c} = 0$.

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

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{q}{c_V}, \quad (12)$$

Далее рассмотрен процесс поглощения кислорода с учетом реакционной

поверхности угля различной стадии метаморфизма и химической активности. Для определения концентрации кислорода в скоплении угля воспользуемся решением уравнений (7), упростив его для случая быстрого протекания адсорбции на поверхности пор, что характерно для углей

$$\frac{C_0 - C}{J_0} = \frac{\rho}{\rho_0} \tau, \quad (13)$$

где C – концентрация кислорода в межкусковом пространстве на границе с углем, моль/м³, определяется зависимостью

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{\rho}{\rho_0} \tau\right); \quad (14)$$

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 окисления и температура связаны уравнением Аррениуса, в котором температура определена равенством (11). Для 23 проб угля различной стадии метаморфизма исследованы скорости поглощения кислорода при реакции окисления для времени τ достижения углем критической температуры, и ее зависимости от энергии активации и доли летучих веществ.

В третьем разделе приведены методика и результаты экспериментальных исследований реакционной активности углей.

Исследования проведены для подтверждения адекватности полученных результатов теоретических исследований сорбционной способности угля, определения кинетических параметров низкотемпературного окисления, используемых при расчете температуры самовозгорания угля и времени ее достижения.

Определение термодинамических характеристик адсорбции проводили с помощью газохроматографического метода, в основе которого лежит представление об установлении равновесия газ-конденсированная фаза для адсорбированного кислорода, характеризуемого коэффициентом распределения (адсорбции) Γ . Приравнявая правые части уравнений Гиббса-Гельмгольца и энергии Гиббса, и учитывая, что энтальпия адсорбции численно равна теплоте адсорбции Q_a , но с обратным знаком, получаем в экспоненциальной форме

$$\Gamma = \frac{R T}{Q_a} \exp\left(-\frac{Q_a}{R T}\right), \quad (15)$$

где Γ – коэффициент адсорбции; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К; ΔS_a – энтропия адсорбции, Дж/(моль·К).

Принимая в качестве ΔS_a энтропию активации $\Delta S^\#$, можем говорить о влиянии энтропийного множителя на процесс адсорбции. Для случая газовой адсорбции определен коэффициент Γ , используя удельный удерживаемый объем V_g , и установлена зависимость логарифма удельного удерживаемого объема от обратной температуры, тангенс угла наклона которой характеризует теплоту адсорбции Q_a . Из анализа полученных значений термодинамических характеристик различных углей можно предположить, что при его низкотемпературном окислении адсорбированные на поверхности твердого топлива молекулы

кислорода соединяются между собой водородными связями и имеют физическую природу процесса.

В связи с тем, что доля активных молекул, способных к осуществлению реакции, определяется энтропией активации ΔS^\ddagger (логарифмом предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса), в интервале температур от T_0 до $T_{кр}$ исследована зависимость от энергии активации для 32 углей различной стадии метаморфизма. Значения E и k_0 получены хроматографическим методом и рассчитаны из уравнения Аррениуса. Для всех исследуемых углей установлена прямолинейная зависимость $\ln k_0$ от E .

Для получения обобщающих сведений о численных значениях теплоты реакции окисления проведены экспериментальные исследования углей с долей летучих веществ от 7 до 35 %. Из анализа полученных результатов, представленных на рисунке 1, установлено, что произведение теплоты q и константы скорости окисления k представляет собой скорость выделения теплоты, Дж/(моль·с), образующейся при окислении угля и характеризует его химическую активность.

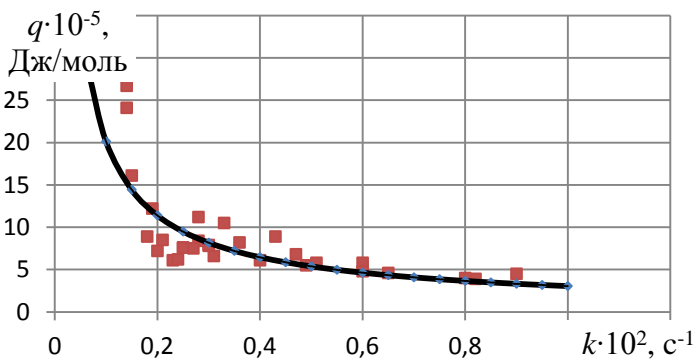


Рисунок 1 – Зависимость теплоты реакции окисления q от константы скорости окисления k

Установлена зависимость скорости тепловыделения от доли летучих веществ угля V^{daf} , %, и получено эмпирическое выражение для ее описания в виде

ние для ее описания в виде

$$(16)$$

При низкотемпературном окислении угля протекают реакции, приводящие к изменению его физико-химических свойств, что влияет на кинетику адсорбционно-реакционного процесса. Поэтому, используя выражение (6), рассчитана константа скорости образования мономолекулярного адсорбционного слоя v для промежутка времени, равного достижению углем критической температуры самовозгорания. Анализ полученных результатов показывает снижение скорости реакции во времени для углей различной стадии метаморфизма до минимального значения при $\tau = 300$ ч, что закономерно с точки зрения радикально-цепной теории (рисунок 2).

При медленном низкотемпературном окислении поверхностных слоев угля происходит значительное изменение его свойств, сопровождающееся главным образом увеличением количества трещин, уменьшением механической прочности и увеличению его удельной поверхности. Это способствует проникновению кислорода в глубь угля и протеканию химических реакций окисления, сопровождающихся выделением теплоты, и при недостатке теплообмена приводит к самонагреванию угля. Подтверждением этому является второй участок

кривой на рисунке 2, на котором после минимума значения v постепенно увеличиваются, достигая максимума для времени, равного инкубационному при самовозгорании угля $\tau = \tau_{\text{инк}}$. Различие в характере увеличения окислительных процессов во многом определяется стадией метаморфизма исследуемых углей.

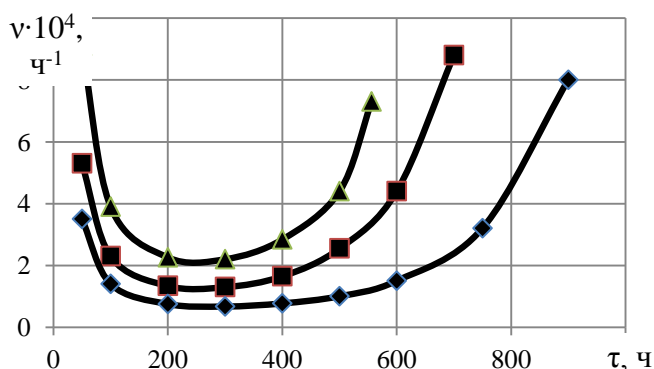


Рисунок 2 – Зависимость константы скорости образования мономолекулярного адсорбционного слоя от времени для угля шахт: ■ – «Ореховская»; ▲ – «Александровская»; ◆ - Им. Г.Г. Капустина

Для нахождения константы скорости образования мономолекулярного адсорбционного слоя установлена зависимость ее от энергии активации (рисунок 3), что позволит по результатам экспериментальных исследований кинетических параметров окисления угля установить динамику его реакционной поверхности.

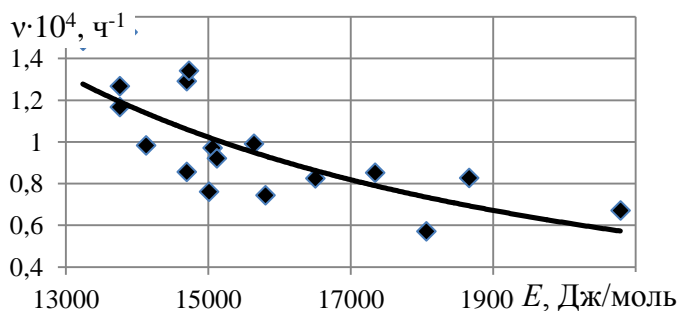


Рисунок 3 – Зависимость константы скорости образования мономолекулярного адсорбционного слоя от энергии активации для времени $\tau = 300$ ч

В четвертом разделе разработан метод бесконтактного определения температуры самовозгорания угля по соотношению концентраций оксида углерода и адсорбированного кислорода, а также выполнен расчет экономической эффективности от внедрения результатов работы.

Исследования гетерогенного окисления угля позволили рассмотреть процесс самовозгорания угля и получить аналитическое решение для определения его температуры. Рассмотрим скопление угля, подверженное самовозгоранию, как некоторый минимальный объем, необходимый для развития процесса. Примем во внимание, что скорость фильтрации воздуха через такое скопление мала, поэтому уравнение температуры в зоне самовозгорания запишем в виде

$$\text{---}, \quad (17)$$

где T – температура в очаге самовозгорания, К; T_0 – начальная температура, К; Q – интенсивность источника теплоты, Вт/м³; S – площадь поперечного сечения скопления угля, м²; α – коэффициент теплообмена между скоплением угля и окружающими его породами, Вт/(м²·К); Π – периметр скопления угля, м.

Интенсивность тепловыделения q , Дж/(м³·с), согласно ранее проведен-

ным экспериментальным исследованиям, представим в виде

(18)

В этом выражении величина C_{CO} соответствует концентрации адсорбированного кислорода, израсходованного в процессе самовозгорания угля. Скорость тепловыделения Q и реакционная поверхность угля ξ зависят от доли летучих веществ. Используя выражения (20) - (22), определена температура угля при $m = 0,19$ м, $\Pi = 0,76$ м, $S = 0,036$ м² и $\alpha = 0,41$ Дж/(с·м²·К) и установлена зависимость от концентрации адсорбированного кислорода, принимающего участие в реакции его окисления углей марки Ж.

Для использования полученных результатов в шахтных условиях, где пожарные газы подвергаются разбавлению подающимся в горную выработку воздухом, необходимо учитывать оксид углерода, довольно точно определяемый экспресс-методом и практически не поглощаемый углями, породами и шахтными водами. Установим зависимость T от C_{CO}/C_{CO}^c , в которой T – температуры самонагрева, а C_{CO}/C_{CO}^c – концентрации оксида углерода и адсорбированного кислорода на исходящей из пожарного участка струе воздуха, %.

Исследование динамики концентраций анализируемых газов показало, что по мере окисления угля увеличиваются концентрации выделяющегося оксида углерода и адсорбированного кислорода, израсходованного в процессе окисления. Графически зависимость T от C_{CO}/C_{CO}^c для углей марки Ж и Т представлена на рисунке 4.

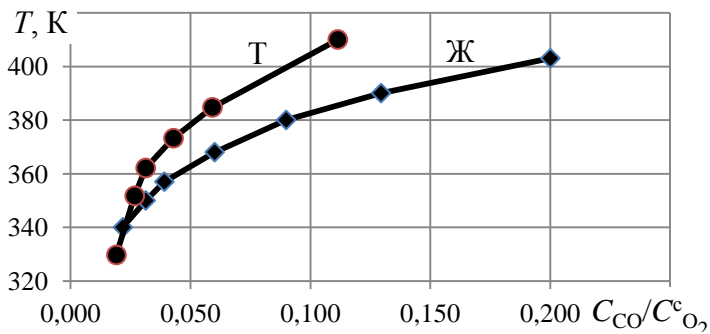


Рисунок 4 – Зависимость температуры самонагрева углей марки Ж и Т от отношения концентраций

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_{CO}^c для углей различной стадии метаморфизма, имеющие общий вид

$$T = a + b \cdot \left(\frac{C_{CO}}{C_{CO}^c} \right)^n \quad (19)$$

где C_{CO} – концентрация оксида углерода в шахтном воздухе, %; C_{CO}^c – концентрация адсорбированного кислорода в шахтном воздухе, %; a и b – коэффициенты, зависящие от доли летучих веществ угля V^{daf} , %.

Разработана и аттестована «Методика бесконтактного определения температуры самовозгорания угля». Использование метода бесконтактного кон-

троля температуры самовозгорания угля по газовому составу позволит контролировать процесс самовозгорания угля и своевременно применять разработанные мероприятия по предупреждению возникновения эндогенного пожара.

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 его 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 ν , 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 характеристики адсорбции кислорода углем и определены значения теплоты адсорбции Q_a , показывающие физическую природу начального этапа 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 _____, которые позволили разработать метод бесконтактного контроля температуры самовозгорания угля.

7. Впервые разработан метод бесконтактного контроля температуры самовозгорания угля в выработанном пространстве по соотношению концентраций _____ и _____ 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых изданиях ВАК Минобрнауки ДНР:

1. 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.

2. Пашковский, П.С. Окисление углей в импульсном реакторе [Текст] / П.С. Пашковский, Б.И. Кошовский, **В.П. Орликова** // Науковий вісник УкрНДІПБ, 2012. – № 2. – С. 21-27. – ISSN 2079-9969.

3. 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.

4. Греков, С.П. Тепловой эффект окисления углей и эндогенная пожароопасность [Текст] / С.П. Греков, П.С. Пашковский, **В.П. Орликова** // Уголь Украины. – 2014. – № 10. – С. 46-50. – ISSN 0041-5804.

5. **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.

6. Греков, С.П. Определение температуры очага самонагревания угля и времени его зарождения по концентрации пожарных газов [Текст] / С.П. Греков, П.С. Пашковский, **В.П. Орликова** // Науковий вісник УкрНДІПБ. – 2015. – № 1 (31). – С. 62-73. – ISSN 2079-9969.

7. Греков, С.П. Контроль за признаками самонагревания угля [Текст] / С.П. Греков, П.С. Пашковский, **В.П. Орликова** // Уголь Украины. – 2015. – № 5. – С. 40-43. – ISSN 0041-5804.

8. 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.

9. Греков, С.П. Реакционная активность органических материалов и их пожароопасность [Текст] / С.П. Греков, П.С. Пашковский, **В.П. Орликова** // Науковий вісник УкрНДПБ. – 2015. – № 2 (33) – С. 26-31. – ISSN 2079-9969.

10. 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.

11. 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.

12. 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.

13. Универсальный комплексный показатель пожароопасности органических материалов [Электронный ресурс] / С.П. Греков, П.С. Пашковский, А.А. Всякий, **В.П. Орликова** // Научный вестник НИИГД «Респиратор»: науч.-техн. журн. – 2016. – Вып. 4(53). – С. – 24-36. – Режим доступа: <http://respirator.dnmchs.ru/>.

14. **Орликова, В.П.** Параметры адсорбции кислорода на поверхности угля [Текст] / В.П. Орликова // Научный вестник НИИГД «Респиратор»: науч.-техн. журн. – 2018. – Вып. 4(55). – С. – 36-43. – ISSN 2414-5769.

15. **Орликова, В.П.** Оперативный контроль пожароопасной ситуации в горной выработке [Текст] / В.П. Орликова // Научный вестник НИИГД «Респиратор»: науч.-техн. журн. – 2019. – Вып. 3(56). – С. – 64-72. – ISSN 2414-5769.

Публикации в зарубежных научных изданиях, входящих в наукометрическую базу SCOPUS:

16. 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 і пожежна техніка. – Польща, 3(2015). – С. 119-127. – ISSN 1895-8443, DOI:10.12845/bitr.39.3.2015.10.

Публикации в нецензурируемых изданиях РФ, входящих в наукометрическую базу РИНЦ:

17. Греков, С.П. Сорбционные процессы при низкотемпературном окислении угля [Текст] / С.П. Греков, **В.П. Орликова** // Наукоемкие технологии разработки и использования минеральных ресурсов: науч. журнал / Сиб. гос. индустр. ун-т; под общ. ред. В.Н. Фрянова. – Новокузнецк, 2017. – № 3. – С. 398-401. – ISSN 2311-8342.

18. Пашковский, П.С. Совершенствование методики определения склонности к самовозгоранию углей Донецкого бассейна [Текст] / П.С. Пашковский, С.П. Греков, **В.П. Орликова** // Наукоемкие технологии разработки и использования минеральных ресурсов: науч. журнал / Сиб. гос. индустр. ун-т; под общ.

ред. В.Н. Фрянова. – Новокузнецк, 2018. – № 4. – С. 416-420. – ISSN 2311-8342.

19. Греков, С.П. Сорбционные процессы при низкотемпературном окислении угля [Текст] / С.П. Греков, П.С. Пашковский, А.А. Всякий, **В.П. Орликова** // Научные технологии разработки и использования минеральных ресурсов: науч. журнал / Сиб. гос. индустр. ун-т; под общ. ред. В.Н. Фрянова. – Новокузнецк, 2019. – № 5. – С. 376-382. – ISSN 2311-8342.

Публикации в сборниках материалов международных научно-практических конференций:

20. Пашковский, П.С. Исследование процесса окисления угля [Текст] / П.С. Пашковский, Б.И. Кошовский, **В.П. Орликова** // Пожарная безопасность и аварийно-спасательное дело: состояние, проблемы и перспективы: мат. XI Междунар. научно-практ. конф. – Киев, 2013. – С. 434-436.

21. Греков, С.П. Прогноз параметров эндогенного пожара по данным мониторинга газов на исходящих струях горных выработок [Текст] / С.П. Греков, **В.П. Орликова** // Математическое моделирование в образовании, науке и производстве: мат. IX Междунар. конф. – Тирасполь, 2015. – С. 155-158.

22. Греков, С.П. Реакционная способность угля [Текст] / С.П. Греков, **В.П. Орликова** // Надзвичайні ситуації: безпека та захист: мат. Всеукраїнської науково-практ. конф. з міжнар. участю. – Черкаси, 2015. – С. 221-223.

23. **Орликова, В.П.** Гетерогенные процессы при низкотемпературном окислении угля [Текст] / В.П. Орликова // Математическое моделирование в образовании, науке и производстве: мат. X Междунар. конф. – Тирасполь, 2017. – С. 152-157.

24. Пашковский, П.С. Обоснование параметров определения температуры самонагрева угля по концентрации пожарных газов [Электронный ресурс] / П.С. Пашковский, С.П. Греков, **В.П. Орликова** // Безопасность жизнедеятельности предприятий в промышленно развитых регионах: Материалы XII Междунар. научно-практ. конф. – Кемерово: КузГТУ, 2017. – С. 141. – ISBN 978-5-906969-44-6.

25. Греков, С.П. Теплообменные процессы очагового самовозгорания угля [Текст] / С.П. Греков, **В.П. Орликова** // Современные тенденции развития естествознания и технических наук: сб. науч. тр. по мат. Междунар. научно-практ. конф. – Белгород, 2018. – С. 166-169. - ISBN 978-5-6040826-2-1.

АННОТАЦИЯ

Орликова Виктория Петровна. **Бесконтактный контроль температуры самовозгорания угля по концентрации газов, исходящих из выработанного пространства.** – На правах рукописи

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям 05.26.01 – Охрана труда (по отраслям) (технические науки) и 05.26.03 – Пожарная и промышленная безопасность (по отраслям) (технические науки). – ГОУВПО «ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» Министерства образования и науки Донецкой Народной Рес-

публики. – Донецк, 2019.

В работе исследованы процессы гетерогенного низкотемпературного окисления угля, приводящего к повышению его температуры и изменению газового состава шахтного воздуха. Установлено, что реакционная поверхность частиц угля при низкотемпературном окислении зависит от константы скорости образования мономолекулярного адсорбционного слоя, для динамики которой определены минимальные и максимальные значения. В результате изучения сорбционных и теплообменных процессов газохроматографическим методом определена функциональная взаимосвязь температуры угля и концентрации адсорбированного кислорода. Установлены аналитические зависимости температуры угля различной стадии метаморфизма от соотношения концентрации оксида углерода, образующегося в результате окисления, и адсорбированного кислорода.

Для обоснования необходимости применения разработанных мероприятий по предупреждению возникновения эндогенного пожара и прогнозу опасных концентраций газов, исходящих из выработанного пространства, разработан метод бесконтактного контроля температуры самовозгорания угля по соотношению концентраций оксида углерода и адсорбированного кислорода.

Ключевые слова: температура, самовозгорание угля, шахтный воздух, низкотемпературное окисление, оксид углерода, кислород, сорбция.

ABSTRAKT

Orlikova Victoria Petrovna. **Non-contact control of coal spontaneous combustion temperature by concentration of gases emanating from the developed space.** – As a manuscript

Thesis for the degree of candidate of technical Sciences in the specialty 05.26.01 – Occupational safety and 05.26.03 – Fire and industrial safety. – State educational institution of higher professional education «DONETSK NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY» of the Ministry of education and science of the Donetsk People's Republic. – Donetsk, 2019.

A mathematical model of the process of oxidation and chemisorptions of coal particles with a variable reaction surface is developed, which allows establishing the temperature dynamics at low-temperature oxidation for adiabatic and non-adiabatic conditions of heat exchange of a coal particle with the environment. Sorption and heat exchange processes at low-temperature oxidation by gas chromatographic method were studied and the functional relationship between the temperature of coal and the concentration of adsorbed hydrogen was determined. The analytical dependences of the temperature of coal at different stages of metamorphism on the ratio of the concentration of carbon monoxide formed as a result of oxidation and adsorbed oxygen are established.

To justify the need for measures to prevent spontaneous combustion of coal and the occurrence of endogenous fire, a method of contactless control of the temperature of spontaneous combustion of coal in the developed space by the ratio of con-

centrations of carbon monoxide and adsorbed oxygen was developed.

Key words: temperature, coal spontaneous combustion, mine air, low temperature oxidation, carbon monoxide, oxygen, sorption.