

*С.П. Греков, д-р техн. наук, ст. науч. сотр.,
П.С. Пашковский, д-р техн. наук, профессор, В.П. Орликова
(Научно-исследовательский институт горноспасательного дела
и пожарной безопасности «Респиратор»)*

ОСОБЕННОСТИ ОЧАГОВОГО САМОВОЗГОРАНИЯ УГЛЕЙ

Предложена математическая модель процесса самонагрева в слое угля как пористой среде. На основании результатов экспериментальных исследований углей в лабораторных условиях установлена зависимость между израсходованным на реакцию окисления угля кислородом и температурой угля. С использованием данных исследований зарубежом и в НИИГД «Респиратор» получены результаты изменения соотношений CO и O₂ в очаге горения от времени и температуры. Предполагая, что процесс самонагрева начинается с заметного увеличения температуры, и относя выделившуюся теплоту к соответствующему объему угля, получили распределение температур и концентраций CO по объему скопления на примере шахты «Комсомолец».

Ключевые слова: гетерогенный процесс, реакционная поверхность, низкотемпературное окисление, скорость реакции, энергия активации, очаговое самовозгорание.

С.П. Греков, П.С. Пашковский, В.П. Орликова

ОСОБЛИВОСТІ ОСЕРЕДКОВОГО САМОЗАЙМАННЯ ВУГІЛЛЯ

Запропоновано математичну модель процесу самонагрівання у шарі вугілля як у пористому середовищі. На підставі результатів експериментальних досліджень вугілля в лабораторних умовах встановлено залежність між киснем, витраченим на реакцію окислення вугілля, та температурою вугілля. З використанням даних іноземних досліджень та НДІГС «Респиратор» отримано результати зміни співвідношень CO та O₂ в осередку горіння від часу і температури. Припускаючи, що процес самонагрівання починається з моменту часу помітного збільшення температури, та, відносячи тепло, що виділяється, до відповідного об'єму вугілля, отримано розподіл температур і концентрацій CO в об'ємі скупчення на прикладі шахти «Комсомолец».

Ключові слова: гетерогенний процес, реакційна поверхня, низкотемпературне окиснення, швидкість реакції, енергія активації, осередок самозаймання.

S.P. Grekov, P.S. Pashkovskiy, V.P. Orlikova

PECULIARITIES OF THE LOCALIZED SPONTANEOUS COMBUSTION OF COALS

The mathematical model of the process of the spontaneous heating in a coal layer as in the porous medium is proposed. On the grounds of the results of experimental investigations of coals under laboratory conditions the dependence between oxygen used up for coal oxidation reaction and coal temperature was established. With the use of the data of foreign investigations and the data of the NIIGD "Respirator" the results of change of CO and O₂ ratios in the heat source depending on time and temperature were received. Supposing that the process of spontaneous heating begins after the point of time of the marked increase of temperature and attributing the released heat to the appropriate volume of coal the distribution of temperatures and CO-concentrations in the volume of the accumulation in terms of the "Komsomolets" mine was received.

Keywords: heterogeneous process, reactionary surface, low-temperature oxidation, reaction rate, activation energy, localized spontaneous combustion.

Состояние вопроса. Известно, что уголь окисляется при любом контакте с кислородом. Однако самовозгорание в скоплении отбитого угля, в трещинах целика наблюдается далеко не всегда. Оно происходит отдельными сравнительно небольшими очагами, между которыми уголь может быть весьма мало нагрет или даже обладать первичной температурой либо температурой окружающего его массива. Подобный характер самовозгорания обусловлен неоднородностью фильтрационных, сорбционных и теплопроводных свойств угля в скоплении или в целике и различием условий взаимодействия с окружающей средой участков, расположенных на поверхности скопления и внутри него, создающих естественную неоднородность температурного поля. Так как интенсивность окисления и, следовательно, интенсивность тепловыделения находятся в прямой зависимости от температуры, то участки скопления, где температура выше, имеют тенденцию быстрее самонагреваться, чем участки 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 отдельных очагов интенсивного разогревания с температурой, превосходящей температуру в остальной части скопления на несколько десятков градусов. Но в силу естественного теплообмена температура в очагах интенсивного разогревания стремится снизиться 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. Следовательно, дальнейшее развитие таких очагов зависит от соотношения скоростей изменения тепловыделения (генерации теплоты) и теплоотдачи (рассеивания теплоты).

В литературе неоднократно приводили физические модели теплового взрыва [1-7]. При этом рассмотрена простейшая модель П-образного очага разогревания (рис. 1).

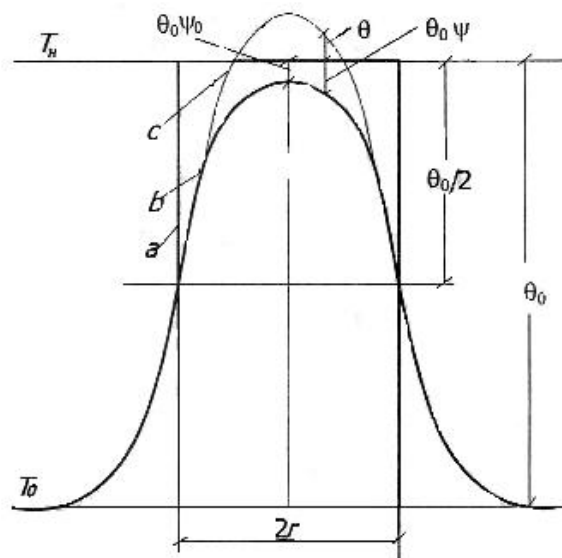


Рисунок 1– Распределение температуры в очаге теплового взрыва

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 $2r$ (кривая *a*). Если окружающая среда ведет себя как инертное тело, то за счет потерь теплоты теплопроводностью в окружающее пространство температура в очаге разогревания понизится, а ее распределение определится в виде некоторой кривой *b*. Однако для реакционноспособной окружающей среды можно ожидать повышение температуры в центре очага, и в определенный момент времени она превысит начальную температуру очага разогревания (кривая *c* на рис. 1).

Необходимо определить, будет ли температура очага уменьшаться за счет непрерывного отвода теплоты на периферию, или же в центре очага возникнет неконтролируемый рост температуры, приводящий к возникновению теплового взрыва и распространяющийся на весь массив химически реагирующего вещества. В последнем случае необходимо найти распределение температуры по всей области реагирующего вещества во времени, начиная с момента $\tau > 0$ в области $R_0=2r$.

Цель работы – на основании математической модели неизотермической кинетики гетерогенного окисления угля показать возможное распределение температур и концентраций пожарных газов по скоплению угля при наличии очагового самонагревания и его влияние на инкубационный период самовозгорания.

Основная часть. Обратимся к модели неизотермической кинетики гетерогенного окисления углей, приведенной в работе [8]. Используем полученное в этой работе решение задачи для температуры T , К, при различной концентрации горючих веществ в угле и газоносности пластов в виде

$$T = T_0 + \frac{wS}{\alpha\Pi} \quad (1)$$

где T_0 и T – начальная и текущая температуры, К;

w – интенсивность тепловыделения, 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 определим из зависимости

$$w = \xi a_{O_2} a_C^2 k q, \quad (2)$$

где ξ – доля реакционной поверхности угля, связанная с поверхностным комплексом;

a_{O_2} и a_C – концентрации кислорода и углерода, моль/м³;

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

q – теплота реакции окисления, Дж/моль.

Выражая параметр w через основную характеристику угля – массовую долю в нем летучих веществ V^r , % [8], получаем

$$w = 1322\xi a_{O_2} (a_C^2 k)^{0.48} (V^r)^{0.5}. \quad (3)$$

Долю реакционной поверхности угля ξ , связанную с поверхностным комплексом и зависящую от газоносности угля J_0 , м³/т, и энергии активации E , Дж/моль, определяем по формуле, приведенной в работе [8]:

$$\xi = 1 - \frac{\exp(-\nu t)}{\mu} + \frac{\nu}{\mu} [\exp(-\mu t) - \exp(-\nu t)]. \quad (4)$$

где ν – константа скорости образования поверхностного комплекса, ч⁻¹, равная

$$\nu = 2,2 \cdot 10^{11} E^{-2,46}, \quad (5)$$

μ – константа скорости выделения метана, ч⁻¹, определяемая зависимостью

$$\mu = \frac{1,2 \cdot 10^{-3} J_0}{R^{1,7}} \exp[-2,4 \cdot 10^{-2} (V^r)^{-0,8} t]. \quad (6)$$

J_0 – газоносность пласта, м³/т;

R – радиус частиц угля, м;

t – время, ч.

Произведение ξa_{O_2} соответствует объемной доле кислорода $\Delta C_{O_2} = C_0 - C_1$, %, израсходованного на процесс окисления. Примем за толщину скопления угля, подверженного самонагреванию, $m = 0,17$ м и такую же его ширину [9]. Используя $V^r = 30$ %, $a_{O_2} = 6,37$ моль/м³, получим значения ξ , меняющиеся во времени по мере окисления угля (табл. 1).

Таблица 1

Расчетные и экспериментальные данные по динамике параметров окисления угля марки Ж

Показатель	Время t , ч						
	100	200	300	400	500	600	650
ξ	0,0022	0,0073	0,0139	0,0212	0,0289	0,0366	0,0406
$C_{CO}/\Delta C_{O_2}$	$4,37 \cdot 10^{-5}$	$4,49 \cdot 10^{-4}$	$1,91 \cdot 10^{-3}$	$5,63 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$2,79 \cdot 10^{-2}$	$3,88 \cdot 10^{-2}$
ΔC_{O_2} , %	0,0061	0,0378	0,1007	0,1920	0,3064	0,4390	0,5108
C_{CO} , %	$2,67 \cdot 10^{-7}$	$1,70 \cdot 10^{-5}$	$1,93 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$4,11 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$1,98 \cdot 10^{-2}$
T , К	298,1	299,4	303,6	312,4	327,4	350,3	365,3

Для подтверждения достоверности использования сведений о газовом составе при расчете температуры очага самонагревания угля воспользуемся данными автора [9] по 27 случаям исследования углей в лабораторных условиях. Проанализированы угли всего спектра углефикации: от длиннопламенных до антрацитов, критические температуры самовозгорания – 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 м²/кг (рис. 2).

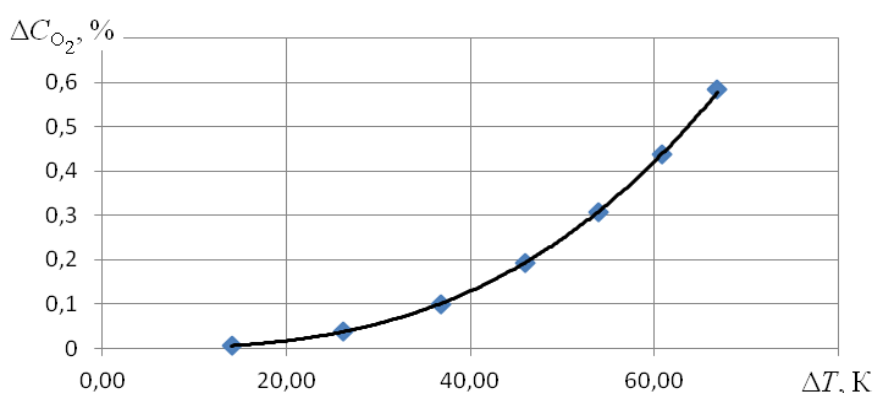


Рисунок 2 – Зависимость температуры угля марки Ж от концентрации кислорода, израсходованного на его окисление

Из анализа представленных на рис. 2 данных следует, что в изученном диапазоне температур их зависимость от израсходованного на реакции окисления кислорода может быть принята изменяющейся по формуле

$$\Delta C_{O_2} = 2,75 \cdot 10^{-6} (\Delta T)^{2,82} \quad (7)$$

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

$$T = T_0 + 77,7 (\Delta C_{O_2})^{0,34} \quad (8)$$

Для возможности использования полученных результатов в условиях горных выработок, где израсходованный на реакции окисления угля кислород подвергается разбавлению воздухом аварийного участка, необходимо учитывать еще один компонент газового состава продуктов окисления угля для нахождения температуры очага пожара. В качестве такого компонента используем оксид углерода, довольно точно обнаруживаемый в шахтных условиях экспресс-методом и практически не поглощаемый углями, породами и шахтными водами. Найдем зависимость $T = f(C_{CO}/\Delta C_{O_2})$, в которой C_{CO} – объемная доля оксида углерода на исходящей из пожарного участка струе воздуха, %, а ΔC_{O_2} – разность объемных долей кислорода на свежей и исходящей струе воздуха, %.

Отношение $C_{CO}/\Delta C_{O_2}$ для каждого типа угля находят в лабораторных условиях газодинамическим методом путем пропуска кислорода через слой угля с такой же скоростью, которая характерна для условий его самонагревания в шахтах, т.е. порядка $1 \cdot 10^{-5} \dots 1 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$.

Воспользуемся теоретическими и экспериментальными данными динамики параметров окисления угля марки Ж, приведенными выше, и экспериментальными данными авторов [10], изучавших склонность углей к самонагреванию, из которых получим результаты, представленные в строке 2 табл. 1.

Из данных табл. 1 имеем

$$\frac{C_{CO}}{\Delta C_{O_2}} = 2,08 \cdot 10^{-12} t^{2,63}, \quad (9)$$

$$\frac{C_{CO}}{\Delta C_{O_2}} = 9,22 \cdot 10^{-6} T^{1,86}, \quad (10)$$

$$C_{CO} = 2,8 \cdot 10^{-19} t^{5,89}. \quad (11)$$

Экспериментальные данные взаимосвязи температуры угля с соотношением $C_{CO}/\Delta C_{O_2}$ представлены на рис. 3.

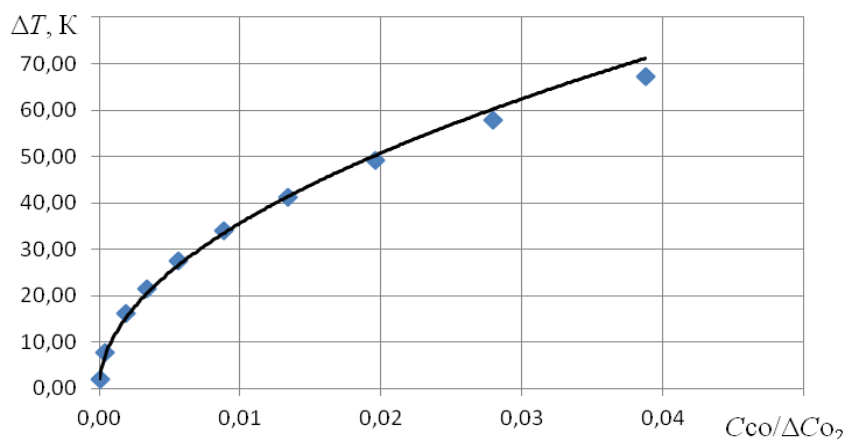


Рисунок 3 – Изменение прироста температуры очага самонагревания угля марки Ж от соотношения $C_{CO}/\Delta C_{O_2}$

Из представленных данных и расчетов по формуле (11) следует, что пороговое значение объемной доли оксида углерода, допустимое в шахтах и равное 0,0017 %, по превышению которого судят о начале процесса самовозгорания угля, наступает через промежуток времени, составляющий 431,3 ч. Однако это время получено исходя из того, что в самонагревании участвует одновременно весь объем угля, принятый в расчетах и равный 0,005 м³, что маловероятно. Используем далее предложенную выше модель очагового самовозгорания угля. При очаговом самовозгорании начало процесса нагревания угля возникает, вероятно, значительно раньше. Если предположить начало процесса с момента времени $t = 100$ ч, когда началось увеличение температуры угля (строка 5 табл. 1), то выделившуюся в результате нагрева теплоту надо отнести к соответствующему объему угля (табл. 2).

Таблица 2–Результаты расчетов распределения температуры и концентрации CO и O₂ по объему скопления угля для времени инкубационного периода $t = 650$ ч

V, m^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
$\frac{C_{CO}}{\Delta C_{O_2}} \Big _{\Delta T = \Delta T_i} = f(V)$	0,3592	0,3527	0,3288	2,8077	0,2081	0,1190	0,0353
$\Delta C_{O_2} \Big _{V=V_i} = f(\bar{T})$	1,9749	1,9538	1,8749	1,7090	1,4336	1,0329	0,5061
$C_{CO} \Big _{\Delta T = \Delta T_i} = f(V)$	0,7095	0,6891	0,6164	0,4798	0,2983	0,1229	0,0179

В этом случае распределение температуры по объему, вычисленное для различных промежутков времени, видно на рис. 4, а, а распределение концентрации – на рис. 4, б.

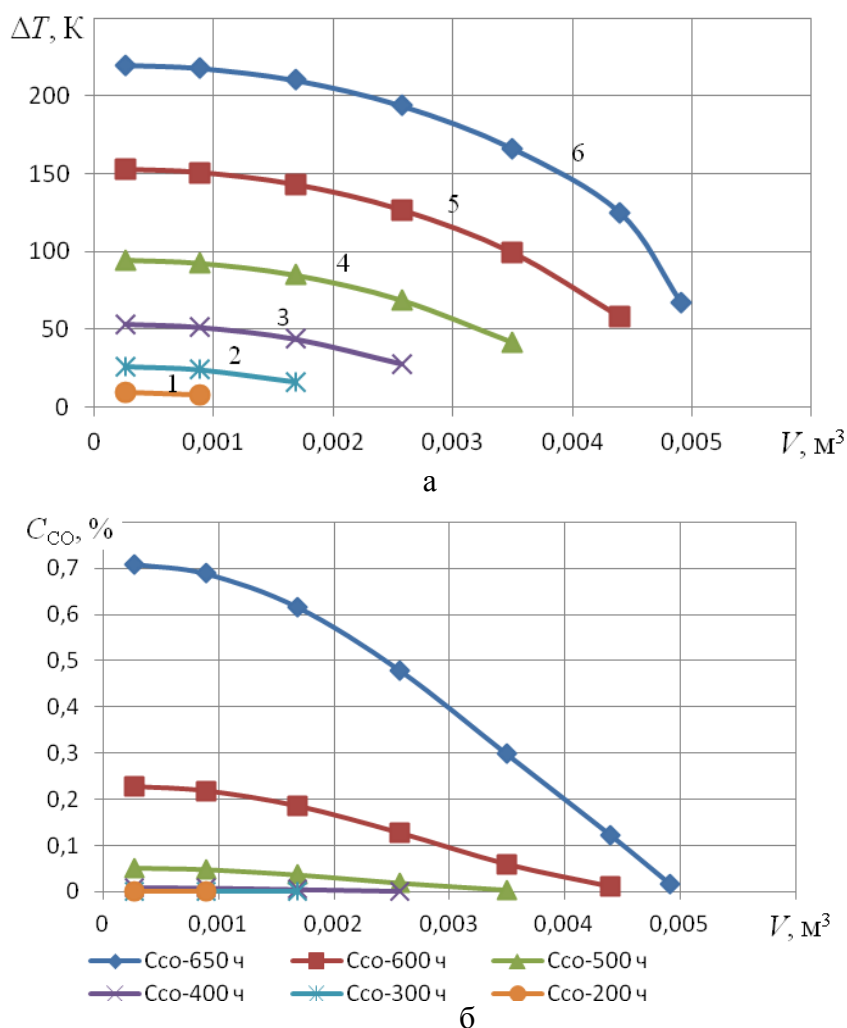


Рисунок 4 – Распределение температуры (а) и концентрации CO (б) по объему скопления угля для моментов времени:
 1 – 200 ч; 2 – 300 ч; 3 – 400 ч; 4 – 500 ч; 5 – 600 ч; 6 – 650 ч

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

Таким образом, принимая за первоначальный объем очага самонагрева $V = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$, что соответствует $R_0 = 3 \text{ см}$, инкубационный период будет значительно меньше, чем рассчитанный по размерам минимального скопления угля, подверженного самовозгоранию, равного $0,17 \times 0,17 \times 0,17 \text{ м}$. Примерно такой же объем горящего угля был обнаружен на шахте «Северная» в 2012 г., что подтверждает возможность использования предложенных зависимостей для определения первоначального очага самовозгорания угля.

Выводы. Предложена модель очагового самонагрева угля. На примере данных шахты «Комсомолец» показана возможность расчета изменения температуры угля и концентрации оксида углерода по мере развития очага самонагрева. Установлено, что превышение допустимой объемной доли оксида углерода (0,0017 %) на выходе из очага самонагрева 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 ΔC_{O_2} .

Список литературы

1. Мержанов А.Г. О критических условиях теплового очага разогрева. – Черноголовка, 1968. – 14 с.
2. Thomas P.H. A comparison of some hot spot theories, *Combust. and flame.* – 1965. – Vol. 9, N 4. – Pp. 369-372.
3. Merzhanov A.G., Averson A.E. The present state of the thermal theory, *Combust. and flame.* – 1971. – Vol. 16, N 1. – Pp. 89-124.
4. Thomas P.H. An approximate theory of “Hot Spot” criticality, *Combust. and flame.* – 1973. – Vol. 21, N 1. – Pp. 99-109.
5. Мержанов А.Г. Задача об очаговом тепловом взрыве /А.Г.Мержанов, В.В. Барзыкин, В.Т.Гонтковская // ДАН СССР. – 1963. – Т. 148, № 2. – С. 380-383.
6. Мержанов А.Г. Закономерности теплового взрыва в условиях нагрева с постоянной скоростью / А.Г.Мержанов, А.Г. Струнина // Научно-технические проблемы горения и взрыва. – 1965. – № 1. – С. 59-68.
7. Горшков В.И. Самовозгорание веществ и материалов. – М.: ВНИИПО, 2003. – 446 с.
8. Греков С.П. Определение температуры самовозгорания угля по соотношению оксида углерода и убыли кислорода на аварийном участке / С.П.Греков, П.С.Пашковский, В.П.Орликова // ВіТР. Безопасність і пожежна техніка. – Польща, 2(2015).
9. Пашковский П.С. Эндогенные пожары в угольных шахтах / П.С. Пашковский. – Донецк: Ноулидж, 2013. – 791 с.
10. Münzner H., Peters W. Zur Kinetik der Kohleoxidation im Temperaturbereich 30 °C – 100 °C. Eingegangen am 26. August 1965. S. 399-407.

References

1. Merzhanov, A.G. (1968), *O kriticheskikh usloviyakh teplovogo ochaga razogreva* [About critical conditions of the thermal heat of warming-up], Chernogolovka, Russia.
2. Thomas P.H. (1965), “A comparison of some hot spot theories” // *Combust. and flame*, vol. 9, pp. 369-372.
3. Merzhanov A.G., Averson A.E. (1971), “The present state of the thermal theory // *Combust. and flame*. vol. 16, pp. 89-124.
4. Thomas P.H. (1973), “An approximate theory of “Hot Spot” criticality” // *Combust. and flame*, vol. 21, pp. 99-109.
5. Merzhanov, A.G., Barzykin, V.V. and Gontkovskaya, V.T. (1963), “The problem about the focal thermal explosion”, *DAN SSSR*, vol.148, pp. 380-383.
6. Merzhanov, A.G. and Strunina, A.G. (1965), “Behaviour of the thermal explosion under conditions of heating with the constant velocity”, *Nauchno-tekhnicheskiyeproblemygoreniya i vzryva*, no. 1, pp. 59-68.
7. Gorshkov, V.I. (2003), *Samovozgoraniyeveshchestv i materialov* [Spontaneous combustion of substances and materials], VNIIPPO, Moscow, Russia.
8. Grekov, S.P., Pashkovskiy, P.S. and Orlikova, V.P. (2015), “Determination of the temperature of the spontaneous combustion of coal on the ratio of carbon oxide and oxygen decrease in the emergency district”, *ВіТР. BesopasnostI pozharnayatekhnika*, no. 2, Poland.
9. Pashkovskiy, P.S. (2013), *Endogennyyepozhary v ugolnykhshakhtakh*[Spontaneous fires in coal mines], Knowledge, Donetsk, Ukraine.
10. Münzner H., Peters W. Zur Kinetik der Kohleoxidation im Temperaturbereich 30 °C – 100 °C. Eingegangen am 26. August 1965. S. 399-407.

