Калякин С.А. (д-р техн. наук, доц.) Донецкий национальный технический университет, Донецк

ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ УГЛЯ И ПЫЛЕГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ В ШАХТАХ

В статье приведены критический анализ основных положений пожаровзрывоопаности угля и его пылевидных фракций в выработках и исследования термохимических показателей угольного вещества. Установлено, что угольное вещество является нестабильным соединением, склонным к саморазложению вследствие отрицательной теплоты образования угольных макромолекул. Образующиеся при разрушении угля наночастицы угольной пыли пирофорны и могут самовозгораться как местах скопления пыли, так и виде пылегазовых аэрозолей. В результате уточнен механизм самовозгорания угля и спонтанных взрывов пылегазовой среды-аэрозолей в угольных шахтах.

Ключевые слова: уголь, угольная пыль, наночастицы, аэрозоль, теплота образования угля, кислородный индекс, метастабильность, самовозгорание, пирофорность, взрыв

Введение. Уровень производственного травматизма на угольных шахтах Украины в XXI веке по-прежнему остается высоким. По статистическим данным МУП Украины и Государственного комитета по промышленной безопасности, охране труда и горному надзору на угольных шахтах в период с 2000 по 2009 годы произошло 670 аварий [1]. Смертельный травматизм шахтеров на 1 млн. т добычи угля в эти годы составляет 2,0...2,5 чел. Основная часть шахтеров гибнет в шахтах при взрывах газа и угольной пыли (около 22%), пожарах (около 3%) и газодинамических явлениях — выбросах угля, породы и газа (около 4%). Общее число аварий, связанных с пожарами, взрывами газа, пыли и внезапными выбросами в угольных шахтах составляет примерно 50% от общего числа всех аварий в шахтах.

Таким образом, решение проблемы предотвращения взрывов, пожаров и обеспечение безопасных условий труда в угольных шахтах относится к приоритетным по национальным масштабам проблемам.

Анализ последних публикаций показал, что в глубоких угольных шахтах Донбасса, уровень смертельного травматизма устойчиво высокий, несмотря на то, что годовая добыча угля на Украине составляет примерно 80 млн. т. Долгое время мировым лидером по уровню смертельного травматизма в угольной промышленности был Китай. Однако в 2006 году правительство Китая, в связи со сложившейся критической ситуацией в горной отрасли, ежегодно на шахтах погибало от 5000 до 7000 шахтеров, одобрило подготовленную консультантами Asian Development Bank программу исследований и план разработки стратегии обеспечения безопасности в угольных шахтах.

Для реализации программы по исследованиям и подготовки специалистов для угольных шахт было выделено 600 млн. долл. США. В целом разработка плана включала три этапа действий по обеспечению безопасности работ в угольных шахтах:

- предварительный анализ и оценка текущей ситуации;
- обзор и анализ международного опыта;
- разработка стратегии и оценка факторов, действующих на безопасность угольных шахт.

В основе проведенных в Китае исследований лежат разработка и внедрение эффективных способов борьбы с пожарами, взрывами газа и пыли в шахтах. За последние годы число взрывов и пожаров на угольных шахтах Китая резко снизилось за счет внедрения передовых способов борьбы со взрывами газа, пыли и пожарами. Поэтому можно считать, что только решение проблемы борьбы со взрывами и пожарами на угольных шахтах Украины позволит сделать качественный скачок в обеспечении безопасности работ в шахтах.

Целью работы являются исследование пожаровзрывоопасности угля, его пылевоздушных смесей с горючими газами и оценка опасности наночастиц угольной пыли при воспламенении пылегазовых аэрозолей.

Материалы исследований. Запыленность воздуха в угольных шахтах предопределяется технологическими факторами: механизация и интенсивность проведения горных работ, способами и системой разработки угольного пласта, а также природными свойствами угля — выбросоопасность, газоносность, влажность, которые формируют его пылеобразующую способность.

Особую роль запыленность воздуха в шахте играет в вопросе промышленной безопасности как во влиянии на профессиональные вредности здоровья шахтеров, так и на взрывоопасность среды в горных выработках.

Взрывоопасность запыленного воздуха в шахте определяется концентрацией угольной пыли и мощностью источника воспламенения, действующего на образовавшуюся пылевоздушную смесь (ПВС).

Фактическая запыленность воздуха в очистном забое при интенсивной добыче угля достигает значений концентрации витания мелких частиц пыли в воздухе — $C_{6.n.} = 5 \text{ г/m}^3$ [2]. При работе на комбайнах средств пылеподавления это значение концентрации уменьшается примерно в 10 раз. Тем не менее, при работе угольных и проходческих комбайнов установлено, что в воздух поступает от 5% до 10% от общего количества разрушаемого угля разных по размерам частиц пыли [3]. При интенсивности отбойки угля очистным комбайном равной 2,5 т/мин. получается, что удельное пылевыделение (C_y) в зоне рабочего органа комбайна может находиться в пределах от 125 кг/т.мин. до 250 кг/т.мин. На выбросоопасных пластах, склонных к выбросам угля и газа, запыленность воздуха в забоях лав и подготовительных выработок может быть еще более высокой.

Эти значения пылевыделения при работе комбайна в очистном забое можно перевести в концентрацию пыли, образующуюся в зоне работы комбайна. Предположим для угольного пласта мощностью 1.5 м, сечение лавы около 4 м 2 , а скорость воздуха, обтекающего комбайн около 4 м 2 с. Тогда в зоне работы комбайна ежесекундно может образоваться концентрация угольной пыли равная $C_n = 87...174 \text{ г/м}^3$.

Полученные концентрации угольной пыли в зоне работы комбайна являются взрывоопасными, так как они превышают нижний концентрационный предел взрываемости угольной пыли в воздухе ($C_{n.к.n.}$). В связи с этим степень опасности горных выработок по взрывам пыли и газа должна определяться с учетом общей концентрации угольной пыли, образованной в зоне работы комбайна, а не по величине отложения пыли на стенках подготовительных и очистных выработок. Кроме того отложения пыли в выработках и выработанном пространстве подготовительных участков и лав представляют еще и дополнительную опасность, в связи с возможностью возникновения подземных пожаров от самовозгорания угольной пыли. Кроме того с глубиной разработки и повышением напряженного состояния горного массива при разрушении угля существенно возрастает доля наночастиц в угольной пыли, которые обладает высокой поверхностной энергией, пирофорностью и легко разносятся воздухом по выработкам. Все эти факторы требуют достоверной оценки пожаровзрывоопасности угольной пыли в горных выработках шахт.

Взрывоопасной угольной пылью является пыль с содержанием летучих веществ более 10%. Границы взрываемости угольной пыли достаточно широкие и включают интервал концентраций пыли в воздухе от 15 г/м 3 до 3000 г/м 3 . При реализации механизма взрыва угольной пыли различают три фазы взрыва:

- воздействие воздушной ударной волны, которое вызывает турбулентную неравномерность концентрации пыли, и взвешивание отложений пыли в выработке, что определяет размеры пылевого облака;
- воздействие нагретого ударной волной воздуха и пламени на угольную пыль приводит к тому, что угольное облако воспламеняется; воспламенению предшествует пиролиз

и дегазация угольных частиц, выделяющих горючие газы, образующих с воздухом взрывчатую смесь, воспламеняющуюся при высокой температуре;

- догорание частиц угольной пыли после взрыва газа с образованием продуктов неполного сгорания в виде оксида углерода, который способен воспламеняться при поступлении в выработку свежего воздуха.

При таком механизме взрыва угольной пыли в выработке предполагается, что в качестве инициатора взрыва выступает некоторый объем сгорающей метано-воздушной смеси (МВС). При переходе горения МВС во взрыв, образуется ударная волна, которая взвешивает пыль и образует поток высокотемпературных продуктов взрыва, принимающих участие в пиролизе частиц угля и воспламенении горючих газов, выделяющихся из пыли.

Вместе с тем согласно [4], общепризнанный механизм взрыва угольной пыли имеет ряд противоречий, которые подтверждены экспериментально.

Первое заключается в роли ударной волны, которую она играет при воспламенении ПВС. В опытном штреке МакНИИ были проведены опыты по изучению воспламенения MBC (концентрация CH_4 от 8 до 10%) и ПВС (концентрация угольной пыли 300 г/м³, уголь пласта та, выход летучих не менее 33%), открытыми детонирующими зарядами ВВ. Использовали ПВВ IV класса аммонит Т-19. В результате исследований было установлено, что аммонит Т-19 воспламеняет ПВС зарядом 493 г и не воспламеняет зарядом 406 г. МВС аммонит Т-19 воспламеняет зарядом 25 г и не воспламеняет зарядом 15 г. Вместе с тем при взрыве МВС объемом не менее 0,1...0,25 м³ происходит воспламенение ПВС. При этом начальное давление во фронте ударной волны, образованной детонирующей МВС составляет около 1,2·10⁶ Па, а начальное давление во фронте ударной волны, образованной детонирующим открытым зарядом аммонита составляет 4,6·10⁷ Па, то есть почти в 40 раз больше, чем у МВС. Таким образом, можно сделать вывод, что при воспламенении ПВС она гораздо менее чувствительна к действию ударной волны, чем МВС. Вместе с тем, взрыв определенного объема МВС легче вызывает взрыв ПВС, чем равноценный ему по энергии взрыва заряд аммонита. Так, если принять в качестве граничного заряда, заряд аммонита Т-19 равный 450 г, то окажется, что этому заряду ВВ соответствует по энергии взрыва объем MBC, равный 0,487 м³, то есть в 2.9 раза больший, чем критический объем МВС, вызывающий взрыв ПВС в эксперименте. Это указывает на то, что только ударную волну, действующую на взрывоопасную ПВС нельзя рассматривать как основной фактор, вызывающий ее взрыв. Поэтому остановимся на действии газообразных продуктов взрыва ВВ и МВС на взрывчатую ПВС. Агрессивность действия продуктов взрыва источника, который вызывает воспламенение ПВС, будем характеризовать энтальпией (содержанием энергии на 1 моль газа) газообразных продуктов взрыва аммонита Т-19 и равноценного ему объема МВС.

Расчет показывает, что энтальпия продуктов взрыва аммонита равна $H_2 = 107,5$ кДж/моль, а MBC (9,5% CH_4) только 73,05 кДж/моль, то есть значительно меньше, чем у аммонита. Тем не менее, продукты горения и взрыва MBC гораздо легче вызывают воспламенение ПВС, чем газообразные продукты взрыва аммонита. Вместе с тем при горении заряда аммонита Т-19 в угольной оболочке, осуществленного по специальной методике, разработанной В.И. Зениным и Ю.В. Манжосом, находящегося в опытном штреке со взрывчатой ПВС, было вызвано ее воспламенение. Оказалось, что выгорание заряда аммонита Т-19 массой всего 100 г вызывает воспламенение ПВС. Таким образом, в случае горения ВВ наблюдается резкое снижение массы заряда необходимого для воспламенения ПВС. Так, детонирующий заряд аммонита Т-19 вызывает воспламенение ПВС зарядом 493 г, а выгорающий заряд массой менее 100 г. Следовательно, определяющую роль в воспламенении ПВС играет состав образующихся газообразных продуктов взрыва источника, ответственного за воспламенение пыли. Поэтому дальнейшие исследования в опытном штреке были проведены с целью изучения влияния состава продуктов взрыва различных ВВ, заряды которых вызывали воспламенение ПВС. Исследовали воспламеняющую спо-

собность ПВВ – аммонита ПЖВ-20, который имеет нулевой кислородный баланс, и его газообразные продукты взрыва содержат практически только диоксид углерода, азот и пары воды. Параллельно с этим ВВ испытывали ВВ подобного компонентного состава, но за счет изменения соотношения в их составе содержания нитрата аммония и тротила одно BB имело отрицательный кислородный баланс ($K_{6l} = -3.74\%$), а другое BB имело положительный кислородный баланс ($K_{62} = +1,84\%$). Известно, что у BB с отрицательным кислородным балансом в продуктах взрыва наряду с продуктами полного окисления содержатся дополнительно оксид углерода и водород, а у ВВ с положительным кислородным балансом оксиды азота и кислород. Заряд ПЖВ-20, который не воспламенил ПВС равнялся 493 г, а у ВВ с положительным и отрицательным кислородным балансом предельный заряд был существенно меньше 224 г, то есть ниже более, чем в два раза. Это указывает на то, что газообразные продукты взрыва, содержащие водород, кислород, оксид углерода и оксиды азота у источника, воспламеняющего ПВС, влияют на механизм ее воспламенения гораздо больше, чем изменение энтальпии и температуры продуктов взрыва, сбалансированных по кислороду ВВ.

Второе несоответствие теории и эксперимента при воспламенении ПВС и пыли заключается в действии солей-ингибиторов на газообразные продукты пиролиза и дегазации угольной пыли при их воспламенении в воздухе. Известно, что хлориды металлов хорошо ингибируют реакции окисления при воспламенении МВС и водорода в его смесях с воздухом. Однако, в работе [5] экспериментально показано, что хлорид натрия при воспламенении ПВС ее не ингибирует. Более того, до настоящего времени неизвестно эффективных ингибиторов горения и взрыва ПВС, кроме распыленной воды. Попытки ингибировать ПВС порошками известных солей-ингибиторов метана и других углеводородов не дали положительного результата. Для прекращения горения пыли нужно вводить в ПВС столько солей-ингибиторов, как и при осланцевании угольной пыли, инертной сланцевой пылью. Это указывает на то, что при горении пыли, или не происходит пиролиза угля с выделением известных углеводородов, или на этой стадии процесса выделяются из угля промежуточные продукты с ненасыщенными валентными связями, то есть радикалы, которые удерживаются активной поверхностью частицы пыли сильнее, чем их может адсорбировать кристалл соли-ингибитора. Поэтому рассмотренные два недостатка предложенного механизма горения и взрыва ПВС позволяют выдвинуть предположение, что при горении и взрыве угольной пыли необходимо учитывать химизм процесса взаимодействия частиц угля и кислорода, происходящего на поверхности частицы и химическую активность разрушенных макромолекул угля при их взаимодействии с окружающей средой.

В пользу этого предположения можно привести третий факт несоответствия принятой теории горения угольной пыли и эксперимента. Он заключается в том, что интервал концентраций взрываемости пыли в воздухе может быть от 15 г/м³ до 3000 г/м³, и его размах нельзя объяснить ранее предложенным механизмом горения ПВС. Действительно, для мелкодисперсной пыли с выходом летучих веществ около 40% имеем нижний концентрационный предел взрываемости пыли равный примерно 15 г/м³. Однако, если посчитать для этой концентрации угля максимальный объем газов летучих веществ, образующихся при его дегазации, то получиться, что он равен всего 6 л или 0,6%, на 1 м³ воздуха. При такой концентрации не один из известных горючих газов не взрывается. Аналогичная картина несоответствия наблюдается при горении пыли с концентрацией, соответствующей верхнему пределу ее взрываемости в воздухе. В этом случае выделяется столько горючих газов, что в их смеси с воздухом не хватает кислорода (менее 9,5% O_2) для поддержания горения и взрыва. Таким образом, становится очевидным то, что необходим новый подход в объяснении процессов, происходящих при горении и взрыве угольной пыли в смеси с воздухом.

Известно, что показателем химической активности угля является константа скорости сорбции кислорода [6, 7]. При этом окисление углей представляет собой сложный про-

цесс, состоящий из совокупности большого числа макроскопических стадий. В результате опытов было установлено следующее.

- 1. Все угли при комнатной температуре поглощают кислород из воздуха. Этот процесс необратим поглощенный кислород не может быть извлечен из угля путем откачки в вакууме. Из этого следует, что поглощенный углем кислород связывается химически с углем.
- 2. Скорость поглощения углем кислорода пропорциональна концентрации кислорода в газовой среде.
- 3. Увеличение скорости поглощения кислорода углем с повышением температуры характеризуется экспоненциальной зависимостью. После охлаждения угля его активность становится больше, чем при окислении без нагревания.
- 4. Хемосорбция кислорода углем приводит к образованию поверхностных оксидных комплексов, которые представляют собой, целую гамму поверхностных химических соединений. Эти комплексы могут распадаться при повышенных температурах с образованием активных центров на поверхности частиц угольного вещества.
- 5. Аналитические исследования углей показали наличие перекисных групп на поверхности частиц угольного вещества, что свидетельствует о протекании процессов хемосорбции при первом контакте угля с кислородом воздуха.

На основании вышеизложенных фактов предложена следующая схема многостадийного окисления углей кислородом воздуха, протекающая в три этапа:

- первая стадия (низкотемпературная) до 100^{0} С, при которой на поверхности частиц углей образуются перекисные комплексы, возможно гидроперекисные -O-O-H, связанные с боковой цепью углеводородных атомов;
- вторая стадия (среднетемпературная) до 150^{0} С, характеризуется распадом перекисных и гидроперекисных групп с образованием свободных радикалов, которые вызывают радикально-цепной процесс окисления углей с экзотермическим тепловым эффектом реакции приводящим к самовозгоранию угля;
- третья стадия (высокотемпературная) выше $150^{0}C$, характеризуется образованием соединений типа оксиугля, которые распадаются с выделением газообразных продуктов, среди которых в основном диоксид углерода и выделяется большого количества тепла, что приводит к устойчивому горению угля.

На основании вышеизложенного в последнее время наибольшее число сторонников находит предложенная перекисная гипотеза самовозгорания частиц угля. По этой гипотезе самовозгорание угля объясняется инициирующим действием продуктов распада перекисных групп. Вместе с тем, образование соединений перекисного характера свойственно всем углям, в то время как самовозгорание углей происходит только в отдельных случаях при особых условиях. Поэтому попытаемся дать уточненную схему механизма воспламенения угля и взрыва пылевоздушной смеси. Для этого будем акцентировать внимание на следующих вопросах, которые по нашему мнению могут дать более обстоятельное объяснение механизму воспламенения, горения угля и взрывам угольной пыли.

Первый основан на достоверных фактах поглощения углем кислорода и образованием на его поверхности активных кислородосодержащих комплексов, которые могут распадаться и инициировать самовозгорание угля. Однако до сих пор не дано, какое при этом необходимо весовое или процентное соотношение угля и кислорода воздуха, при котором процесс самовозгорания становится самоподдерживающимся и переходит в устойчивое горение угля. Вполне очевидно, что, если кислорода не хватает для окисления угля, то его стационарное горение становится не возможным и процесс самовоспламенения затухает.

Второй связан с уточнением радикально-цепного процесса окисления, возникающего при распаде перекисных групп на поверхности частиц угля, инициирующих его самовоспламенение. В этом случае воспламенение угля должно быть вызвано не саморазогревом, а лавинным размножением радикалов на поверхности частиц угля и быстрыми реак-

циями радикалов с углеводородами в боковой цепи органической молекулы угольного вещества. Скорость разветвленного цепного процесса определяется скоростью изменения числа активных центров, являющихся носителями цепей промежуточных реакций при окислении. При этом скорость разветвления цепей должна быть больше скорости обрыва цепей на поверхности частицы угля. В этом случае концентрация активных центров и скорость их размножения с повышением температуры резко возрастают, а на поверхности стенки частицы активные центры в результате гетерогенного взаимодействия гибнут. Поэтому зависимость скорости цепного воспламенения частицы угля зависит как от температуры реакции, так и от площади поверхности частицы.

Температура растет с величиной теплового эффекта экзотермической реакции окисления, а следовательно, определяется термохимией процесса окисления угля, который до настоящего времени подробно не исследован в части влияния отрицательной теплоты образования угольных макромолекул на тепловой эффект реакции на поверхности частиц угля, участвующих в процессах окисления.

Третий вопрос, как бы вытекает и является следствием второго. Способность к горению и величина тепловыделения на поверхности частиц угля определяется не только параметрами реакции горения, но и пирофорностью частиц угля в потоке воздуха или кислорода проникающего в угольные отложения, находящиеся в выработанном пространстве. При реализации совместного цепного и теплового механизма воспламенения частиц угля в воздушном потоке становится очевидным то, что самовоспламенение и взрыв пылевоздушных смесей может быть как спонтанным, обусловленным только размерами частиц угля и содержанием кислорода, так и связанным с активностью органических макромолекул угля. Особенно актуальным этот вопрос становится для наночастиц угля, образующихся при разрушении угольных пластов.

Рассмотрим в предложенном порядке эти три вопроса.

Уголь, как и любой горючий материал, характеризуется критической концентрацией кислорода, ниже которой невозможно его горение. Критическая концентрация кислорода, ниже которой отсутствует горение твердого горючего, называют кислородным индексом – KU. Этот показатель позволяет охарактеризовать как взрывоопасность взвешенной в воздухе угольной пыли, так и ее пожароопасность в виде пылевых отложений в выработ-ках

В общем виде для углей с брутто-формулой $C_aH_eN_cO_dS_i$ при их горении и взрыве можно составить следующую реакцию окисления:

$$C_a H_6 N_c O_d S_i + K_c O_{0,422} N_{1,588} \rightarrow 2a C O_2 + \frac{b}{2} H_2 O + 2i S O_2 + \frac{1,588 K_c + c}{2} N_2$$

Для стехиометрической реакции окисления коэффициент K_c определяется по формуле:

$$K_c = \frac{(2a+2i+\frac{b}{2})-d}{0.422},\tag{1}$$

 $a, \, b, \, c, \, d, \, i$ — число атомов углерода, водорода, азота, водорода и кислорода в макромолекуле 1 кг угля;

где

0,422 и 1,588 – содержание атомов кислорода и азота в воздухе.

Согласно работы [8], если известен стехиометрический коэффициент реакции окисления угля воздухом K_c и его нижний концентрационный предел взрываемости пыли $C_{n.к.n.}$, то можно определить кислородный индекс угля по формуле:

$$KH = 12,94 - 8,78 \exp\left[-0,00011(C_{n.\kappa.n.} \cdot K_c)^{2,4803}\right], \%.$$
 (2)

Зависимость нижнего концентрационного предела взрывчатости угольной пыли от состава угля получена в МакНИИ на основании многочисленных экспериментальных взрывов ПВС в опытном штреке:

$$C_{H.K.\Pi.} = 53.3 \exp(-0.045V_{z}) + 1.4 \exp(-0.032V_{z}) \cdot 3_{y}, \text{ r/m}^{3},$$
 (3)

где V_2 – выход летучих продуктов из угля, %;

 3_{v} – зольность угля, %.

По уравнениям (1), (2), (3) сделан расчет $C_{n,\kappa,n}$, KU и K_c для углей средней степени химической зрелости угольного вещества по данным анализа угля из угольных пластов шахт Донбасса, заимствованного из работы [9]. Результаты расчета приведены в табл. 2.

Расчеты показывают, что *КИ* углей различной степени метаморфизма практически не изменяется, а нижний концентрационный предел взрываемости угольной пыли этих углей изменяется в пределах от 10 до 30 г/м³. Это позволяет сделать вывод, что активность угольного вещества при взрыве ПВС определяется не только $C_{n,\kappa,n}$, но и содержанием кислорода в его макромолекулах. Так для углей средней степени зрелости угольного вещества, содержание кислорода в макромолекулах меняется от 11,4% до 3,6%. Для этих углей известен верхний концентрационный предел взрывчатости ПВС, который находится в пределах от 1,5 кг/ m^3 до 3,0 кг/ m^3 , то есть в среднем около 2,0 кг/ m^3 . Тогда можно сравнительно легко определить роль кислорода, находящегося в макромолекулах угольного вещества на степень окисления угля при взрыве пыли в воздухе. В этом случае должен выполняться баланс по КИ между кислородом, участвующем в реакции окисления пыли и кислородом угля. Согласно данных табл. 2 среднее содержание кислорода в углях средней степени зрелости составляет около 7,5%. Для пылевоздушной смеси, имеющей $C_{e,\kappa,n}=2,0$ кг/м³ имеем в смеси содержание воздуха 38,3%, а угольной пыли 61,7%. Баланс по кислороду для этой взрывчатой смеси равен: $0.21 \cdot 38.3 + 0.075 \cdot 61.7 = 12.7\%$, то есть практически равен КИ (12,94%) для углей. Это указывает на то, что активность пыли углей при взрыве возрастает с увеличением содержания кислорода в их макромолекулах. В этом случае необходимо также учитывать влияние на процессы, происходящие при воспламенении и взрыве ПВС поглощенного углем кислорода из воздуха, особенно его пылью, имеющей весьма большую поверхность контакта угля с воздухом. Попытаемся показать это влияние на примере. Пусть макромолекула угля представляет собой полициклический ароматический углеводород, имеющий эфирные, тиоэфирные и полиметиленовые группы молекул, соединяющие ароматические фрагменты. На рис.1 показано превращение данной макромолекулы угля в активный уголь в результате присоединения атомов кислорода к концевым группам молекул с образованием перекисных и эфирных групп. По уравнениям (1), (2), (3) сделаем расчет для углей со структурной формулой, показной на рис. 1, вышеприведенных показателей, характеризующих горение и взрыв угольного вещества. Результаты расчета для этих углей представлены в табл. 3.

После поглощения кислорода из воздуха сравнительно устойчивая макромолекула угольного вещества превращается в метастабильную форму, способную самопроизвольно разлагаться. Метастабильность активной формы угольного вещества связана с повышением в нем содержания кислорода, который может даже превышать KU угля, а также наличием нестойких перекисных и сероуглеродных связей, легко разлагающихся с образованием активных радикалов. Во влажной атмосфере с повышенной температурой активный уголь начинает самопроизвольно разлагаться. Саморазложение угля инициируется распадом перекисных групп и образованием продуктов окисления угля CO, H_2O и сернистого газа SO_2 .

Таблица 2 – Результаты расчетов $C_{\mu,\kappa,n}$, $K\! U$, $K_{\mathcal{C}}$ для разных углей

КИ,	$C_{\scriptscriptstyle H.\kappa.n}$	Марка угля, шахта,	Технический анализ, %			Элементный			Брутто-формула, атом на 1 кг макро-					K_c	
%	.,	пласт				анализ, %			молекулы угля						
	Γ/M^3		W_a	A_d	S_{dt}	V_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	C	H	O	N	S	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
-	-	Б, ш. Новомиргород-	42,	11,9	2,9	63,2	65,4	6,1	24	54,45	60,51	15,0	1,142	0,91	-
		ская	0												
12,94	11,4	Д. ш. Кураховская, ℓ_4	1,9	8,6	5,6	43,0	79,0	5,2	11,4	65,77	51,59	7,125	1,142	1,175	361,5
12,94	10,5	Γ . ш. Лидиевка, ℓ_3	1,6	0,4	2,3	38,0	82,2	5,4	9,4	68,44	53,57	5,875	1,071	0,719	377,3
12,94	15,8	Ж. ш. Засядько, ℓ_1	-	7,2	1,1	32,7	86,1	5,4	6,0	71,68	53,57	3,75	1,0	0,344	395,9
12,94	23,6	К. ш. Батова, к8	-	6,0	3,0	22,4	88,6	4,8	2,4	73,77	47,62	1,5	0,857	0,94	406,9
12,94	27,2	ОС. ш. Ясиновская-	-	9,0	1,7	21,0	88,9	4,5	3,6	74,02	44,64	2,25	0,857	0,531	400,9
		Глубокая, ℓ_6								3					
-	-	А. ш. Прогресс, h ₈	-	7,3	1,5	4,2	93,7	1,9	2,1	78,02	18,85	1,31	0,571	0,469	-

б) уголь активный в результате поглощения кислорода

Рис. 1 Преобразование угля в активную форму

Таблица 3 — Результаты расчета $C_{\mu,\kappa,n}$, KU для углей с поглощением кислорода из воздуха

N_0N_0	Химическая форму-	Характери-	K_c	$C_{{\scriptscriptstyle H.K.n.}}$, %	КИ, %	Стойкость
Π/Π	ла угля	стика угля	κ_c	$C_{H.K.N.}$, 70	KVI, 70	угля
1	$C_{65,6}H_{54,2}N_{1,26}S_{1,26}O_{6,3}$	исходный	366,2	1,37	12,94	устойчивый
2	$C_{59,5}H_{49,2}N_{1,145}S_{1,145}O_{1}$	уголь с по- глощением кислорода	318,6	1,18	12,94	метаста- бильный, саморазла- гающийся

Температура при этом повышается, угольное вещество начинает прогреваться и происходит его термодеструкция и частичный пиролиз с образованием в основном метана и водорода. Это можно представить так:

$$C_{59,5}H_{49,2}N_{1,145}S_{1,145}O_{11,45} \xrightarrow{paзложение} \underbrace{C_{56,5}H_{43,2}N_{1,145}O_{6,16}}_{xumuчески измененный уголь} +1,145SO_2 +2H_2O + CO + 2CH_4 + H_2$$

Важным следствием подобного разложения угля является образование горючих газов CO, H_2 , CH_4 и химически измененных макромолекул угольного вещества в результате термодеструкции угля. Образующиеся при распаде макромолекулы начинают взаимодействовать между собой, образуя кластеры и наночастицы угля. Поэтому макромолекулы угля, образуют наночастицы, которые могут при определенных условиях самовоспламеняться и поджигать горючие газы, находящиеся в контакте с ними. Дальнейший ход процесса воспламенения определен изменением внутренней энергии в системе «горючий газ — наночастицы угля». Пусть температура в данной системе в начальный момент времени равна T_o . Скорость тепловыделения в системе равна

$$q^{+} = Q \cdot W, \tag{4}$$

скорость теплоотдачи в данной системе определяется зависимостью:

$$q^{-} = \alpha \cdot \frac{S}{V} \cdot (T - T_o), \qquad (5)$$

где α – коэффициент теплоотдачи;

S и V – площадь и объем системы.

Кинетика процесса в системе подчиняется уравнению:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho \cdot C_{v}} \cdot (q^{+} - q^{-}), \tag{6}$$

где ρ , C_{ν} – плотность и теплоемкость вещества в системе.

Согласно Н.Н. Семенову на пределе теплового воспламенения при $q^+(T) = q^-(T)$ можно установить критическую температуру самовоспламенения [10]:

$$T_{\hat{e}\hat{\sigma}} = \frac{E}{2R} \cdot \left[1 - \sqrt{1 - 4 \cdot \frac{RT_o}{E}} \right],\tag{7}$$

где R – газовая постоянная;

E — энергия активации.

Тогда получается, что если в системе «воздух-уголь-горючие газы» с определенным критическим объемом, в котором содержание кислорода больше или равно $K\!U$ горючих веществ, а теплота экзотермической реакции $Q \geq E$ больше энергии активации реакции окисления угля, то в данной системе произойдет самовозгорание и взрыв. Условия взрыва в системе также определяются верхним и нижним концентрационными пределами взрываемости горючих веществ.

Становится очевидным следующий факт, что скорость выделения тепла в рассматриваемой системе зависит от химических факторов: скорости реакции разложения и окисления угольного вещества и энергии -Q, выделяющейся в результате реакции, а теплоотдача только от физических параметров: теплоемкости, плотности и размеров системы, в которой идет реакция. Определение физических параметров затруднений не вызывает, а вот определение химических параметров и в частности энергии, которая выделяется при разложении угольного вещества встречает трудности. Эти трудности обусловлены тем, что до настоящего времени нет четких данных о теплоте образования молекул угольного вещества и преобразования угля в толще Земли. Без знаний достоверной величины теплоты образования молекул угольного вещества невозможно установить теплоту реакции разложения угля и его частиц нанопыли, а следовательно оценить пожаро- и взрывоопасность ПВС.

Непосредственно в угольных пластах на больших глубинах невозможно определить продукты реакции деструкции и перестройки угольного вещества, а также тепловой эффект реакции Q при перестройке угля. Тем не менее реакцию разложения угля можно искусственно осуществить, например, в калориметрической бомбе, сжигая уголь в чистом кислороде, для получения теплового эффекта сгорания Q_{ce} , так, чтобы при сгорании образовались исключительно высшие оксиды углерода, водорода и серы: CO_2 , H_2O , SO_2 . В этом случае теплоту образования макромолекул угля можно легко определить как разность между тепловым эффектом сгорания Q_{ce} , и суммарной теплотой образования продуктов горения угля - CO_2 , H_2O , SO_2 - q_i :

$$Q_{o\delta p} = Q_{cz} - \sum n_i \cdot q_i, \tag{8}$$

где n_i — количество молей і-го продукта реакции.

Однако и такой подход для решения проблемы определения истинной теплоты образования молекул угольного вещества в каменном угле встречает определенные трудности. Они заключаются в том, что не выделено из каменного угля чистое угольное вещество (без минеральной фазы), образующие его.

Поэтому гипотетически представим себе макромолекулу угольного вещества как набор элементарных углеводородных соединений типа C_aH_b , $C_aH_bN_c$, $C_aH_bO_d$, $C_aH_bS_i$. Даже, если для набора элементарных органических соединений подобного типа, отражающих особенности строения и состава угольного вещества определить теплоту сгорания в калориметрической бомбе, то можно предположить, что и при определенном их наборе и соотношении в угле теплота сгорания угля будет адекватна содержанию C, H, N, O, S в веществе. Подобный подход предложен в работе [11] для определения энтальпии образования угля. Можно еще более конкретизировать задачу определения теплоты сгорания углеводородов сложного строения, введя понятие кислородного коэффициента — K_o .

Кислородный коэффициент вещества определяет какое количество кислорода не хватает для сгорания единицы массы углеводорода состава $C_aH_bN_cO_dS_i$.

Тогда его можно определить по формуле:

$$K_o = \frac{16}{M_b} ([d] - 2[a] - 2[i] - \frac{[b]}{2}), \tag{9}$$

где M_b – молекулярный вес углеводорода.

В теории взрывчатых веществ (ВВ) известно, что их энергетические характеристики зависят от кислородного коэффициента ВВ [12]. Поэтому попытаемся доказать, что и для всех углеводородов состава C_aH_b , $C_aH_bN_c$, $C_aH_bO_d$, $C_aH_bS_i$, $C_aH_bN_cO_d$, теплота их сгорания в калориметрической бомбе зависит от значения кислородного коэффициента углеводорода. Для этого по данным опытных определений калориметрической теплоты сгорания углево-

дорода, выполненных в работе [13] сделан корреляционный анализ парной зависимости теплоты сгорания Q_{ce} от K_o . Всего проанализировано 107 соединений по термохимическим данным таблиц JANAF. Установлено, что калориметрическая теплота сгорания углеводорода достаточно хорошо коррелирует с кислородным коэффициентом углеводорода. Получена эмпирическая зависимость теплоты сгорания углеводорода от его кислородного коэффициента при воде парообразной, график показан на рис. 2:

$$Q_{cz} = 1636,11 - 10527,75 K_o + 2115,283 K_o^2 + 445,158 \cdot K_o^3, кДж/кг,$$
 (10)

коэффициент корреляции /r/=0.977.



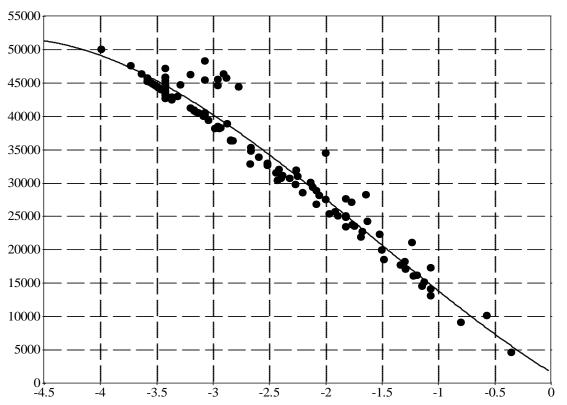


Рис. 2. График зависимости теплоты сгорания углеводородов в калориметрической бомбе от их кислородного коэффициента K_0

 K_0

Точность расчета теплоты сгорания углеводорода по уравнению (10) дает погрешность примерно 2% по сравнению с экспериментальным определением его теплоты сгорания в калориметрической бомбе.

Таким образом, по уравнению (10) можно аналитически определить теплоту сгорания макромолекул чисто угольного вещества, а по уравнению (8) рассчитать теплоту образования макромолекул угольного вещества. Расчеты теплоты образования молекул основных марок углей и фуллерена C_{70} , приведены в табл. 4.

Результаты, приведенные в табл. 4 наглядно показывают, что по мере роста химической зрелости угля теплота образования молекул угольного вещества становится все более отрицательной (в термохимии знаки энтальпий образования продуктов заменяются на противоположные). Этот вывод подтверждает гипотезу о метастабильности угольного вещества и указывает на то, что оценку метастабильности углей можно делать по его теплоте образования. Необходимо отметить, что наиболее подходящей структурой макромолекул угольного вещества зрелых углей является структура из соединенных неустойчивыми мо-

лекулярными мостиками полициклических ароматических углеводородов, имеющих отрицательную теплоту образования.

таблица + тезультаты расчетов теплоты образования углей и фуллерена										
Мар- ка	Брутто		ла уголы атом на к		(ества,	Q_{cr} ,	Σ (niqi),	Ko	Q _{обр.} , кДж/кг	
угля	C	Н	N	O	S	кДж/кг	кДж/кг			
Б	54,45	60,51	1,141	15,0	0,91	27804,23	29012,8	-2,0156	-1208,57	
Д	65,77	51,59	1,142	7,125	1,75	33700,47	32638,16	-2,4594	+1062,3	
Γ	68,44	53,57	1,071	5,875	0,719	34829,9	33622,22	-2,548	+1207,68	
Ж	71,68	53,57	1,0	3,75	0,344	36388,53	34785,89	-2,673	+1602,6	
К	73,77	47,62	0,857	1,5	0,94	37302,2	35065,82	-2,748	+2236,37	
OC	74,02	44,64	0,857	2,25	0,531	36801,17	34682,5	2,7067	+2118,66	
Α	78,02	18,25	0,571	1,31	0,469	35993,64	33047,4	-2,641	+2946,2	
Фул-										
лерен	83,33	-	-	-	-	36314,71	32791,2	-2,667	+3523,5	

Таблица 4 – Результаты расчетов теплоты образования углей и фуллерена

Полученные результаты позволяют оценить теплоту реакции разложения угольного вещества в зонах скопления угольной пыли, а также в выбросоопасных зонах угольных пластов и в зонах повышенного горного давления. В этих зонах в результате механохимической активации угольного вещества оно разлагается с выделением тепла и газообразных продуктов разложения.

Например, для угля марки \mathcal{K} пласта ℓ_1 шахты им. А.Ф. Засядько можно составить следующие уравнения реакции разложения:

$$\begin{split} C_{71,68}H_{53,57}N_{1,0}O_{3,75}S_{0,344} \rightarrow & 0.344SO_2 + 0.5N_2 + 1.531CO + 1.531H_2O + 12.627CH_4 + 59.053C + Q \\ Q &= \Sigma ni \cdot qi - Q_{obp} = 1583.5 - (-1602.6) = 3186.1 \text{ кДж/кг}. \end{split}$$

При адиабатическом процессе разложения чистого угольного вещества тепловой эффект реакции дает большое количество энергии, по величине сопоставимое с энергией взрыва конденсированных взрывчатых веществ. Это указывает на то, что по своей химической сущности макромолекулы угольного вещества представляет собой метастабильные вещества, способные к спонтанному разложению, что приводит к внезапным выбросам угля и газа, самовозгоранию угля и пирофорности наночастиц угольной пыли.

Пирофорность – способность твердого горючего материала в мелкораздробленном состоянии к самовоспламенению в потоке воздуха без дополнительного нагрева из вне. Пирофорность частиц угольного вещества связана с протеканием экзотермических реакций на их поверхности и прогревом угля до температуры самовоспламенения. При этом тепловыделение прямопропорционально площади поверхности частицы, а ее прогрев зависит от теплоемкости и массы частиц, то есть обратно пропорционален от ее размеров. Тогда температуру шароподобной частицы на момент теплового равновесия можно найти из простого соотношения:

$$\frac{2S_{u} \cdot \Delta_{u} \cdot \rho_{u} \cdot Q}{V_{u} \cdot \rho_{u} \cdot C_{v} \cdot \Delta T} = 1,$$

$$\Delta T = \frac{6\Delta_{u} \cdot Q}{r_{u} \cdot C_{v}},$$
(12)

 C_{70}

где ΔT – приращение температуры при нагреве частиц в результате экзотермической реакции;

 $\Delta T = T_e - T_o$, T_e – температура воспламенения;

 Δ_{u} – поверхностный слой частицы, в котором идет экзотермическая реакция;

 $r_{\rm q}$ — радиус частиц.

Исследования методом электронно-микроскопического анализа угольных частиц углей всех стадий метаморфизма позволили установить наличие на поверхности частиц пленочных покрытий, образованных в результате соединения угля с кислородом воздуха [14]. С убыванием размера частиц, доля объема покрытия растет и изменяется в среднем от 100 до 150 нм. Тогда, если в этой поверхностной оксипленке угля, перекисные комплексы инициируют реакции, которые вызывают разложение и окисление угольного вещества, то происходит выделение энергии и по уравнению (12) можно оценить приращение температуры частицы в результате ее прогрева.

Принимаем толщину оксипленки на угольной частице равную $\Delta = 150$ нм, тогда радиус частицы равен $r_u = 6\Delta = 900$ нм (0,9 мк), а температура частицы угля при его разложении в оксипленке будет равна

$$T_{\nu} = \frac{6\Delta}{r_{\nu}} \cdot \frac{Q}{C_{\nu}} + T_{o}, \, {}^{o}K.$$

Для угля марки \mathcal{K} теплоемкость C_{ν} при T=500...600 °K равна 2,8 кДж/кг · K, а энергия разложения угля наночастицы определяется выделяющейся энергией, которая зависит от теплоты образования макромолекул угольного вещества (Q=1602,6 кДж/кг). Следовательно, температура наночастицы угля при начальной температуре $T_o=300$ °K будет равна не менее:

$$T_{\rm q} = \frac{6.150}{900} \cdot \frac{1602.6}{2.8} + 300 = 872^{\,\rm o} \text{K}.$$

Таким образом, доказано, что угольные частицы с радиусом около одного микрона в случае разложения угольного вещества, вследствие отрицательной теплоты образования угольных молекул прогреваются до температур, при которых возможно самовозгорание наночастиц. Другой важный вывод, что при разложении угольного вещества выделяются горючие газы, которые в случае самовозгорания угольных наночастиц тоже воспламеняются, а их смеси-аэрозоли с воздухом взрываются. Одновременное присутствие метана и других горючих газов в пылегазовом аэрозоле снижают нижний концентрационный предел взрываемости угольной пыли. Этот факт был экспериментально установлен в МакНИИ, в результате проведенных экспериментальных работ была получена эмпирическая зависимость, позволяющая определить нижний концентрационный предел взрываемости угольной пыли в присутствии метана - $C_{vn}^{CH_4}$ [15]:

$$C_{vn}^{CH_4} = 53.3 \exp(-0.045V^2 - 0.69C_{CH_2}) + 1.4 \exp(-0.032V^2)A_c$$
, Γ/M^3 , (13)

где $\,C_{{\it CH}_4}\,$ - концентрация метана в пылегазовой смеси, % об.;

 V^{ε} - выход летучих и газов из угля, %;

 A_c - зольность угля, %.

Для мелкодисперсной пыли выбросоопасного угольного пласта l_I АП «Шахта им. А.Ф.Засядько (марка угля - Ж, выход летучих V^c =34%, зольность A_c =7,0 %) по уравне-

нию (1) определен ее нижний концентрационный предел взрываемости. Однако по этому уравнению могут быть получены значения нижних концентрационных пределов взрываемости метана и угольной пыли в пылегазовой системе «метан - угольная пыль - воздух». Так зависимость нижнего концентрационного предела взрываемости метана C_{CH_4} от концентрации угольной пыли C_{yz} в этой системе, включая и ее нижний концентрационный предел взрываемости, позволяет оценить взрывоопасность системы «метан - угольная пыль - воздух». Результаты расчетов взрывоопасности этой системы приведены на рис. З в виде графика, который описывается эмпирической зависимостью:

$$C_{CH_4}(1 - 0.06285 C_{yz} + 0.02284 C_{yz}) = 5.004 - 0.03068 C_{yz},$$
 (14)

где C_{CH_4} в % об., а C_{yz} в г/м³.

Анализ полученных результатов на рис. 3. показывает, что можно четко выделить четыре области, три из которых характеризуют области взрывчатости метано - пылевоздушных смесей.

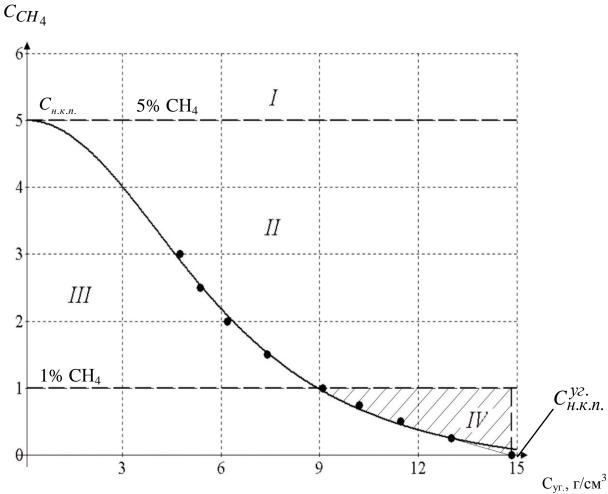


Рис.3. График зависимости нижнего концентрационного предела взрываемости метана в аэрозольной системе «метан-угольная пыль-воздух» (сплошная линия) при изменении содержания в ней угольной пыли (C_{vz}) с учетом ее предела взрываемости

Первая – область (I), в которой концентрация метана C_{CH_4} больше его нижнего концентрационного предела взрываемости. В этой области ведущую роль в воспламенении

взрывоопасной смеси играет метан. Вторая область (II) характеризует взрывчатость метано - пылевоздушных смесей, причем их взрывчатость определяется уже соотношением концентраций метана и угольной пыли. Критическое значение этого соотношения на границе взрываемости смеси можно получить из уравнения (2):

$$0.02284 C_{vz}^{2} - 0.06285 C_{vz} + 0.3068 C_{vz} / C_{CH_{4}} - 5.004 / C_{CH_{4}} + 1 = 0.$$
 (15)

Используя критическое отношение (15) можно установить, при каких концентрациях метана и угольной пыли в системе «метан - угольная пыль - воздух» она становится взрывчатой. Третья область (III) соответствует соотношениям концентраций метана и угольной пыли, при которых данная система не является взрывчатой. Однако существует и четвертая область (IV) взрывчатых концентраций в системе «метан - угольная пыльвоздух», которая характеризуется тем, что в этой области концентраций метана и угольной пыли концентрация метана удовлетворяет требованиям пылегазового режима ($C_{CH_4} \le 1\%$), а концентрация пыли в ней может быть даже ниже ее нижнего концентрационного предела взрываемости в воздухе. Этот факт говорит о том, что в атмосфере выработок технологических участков угольных шахт может образовываться взрывоопасная пылегазовая среда в виде аэрозоля, которая, тем не менее, имеет приемлемые по принятым требованиям пылегазового режима параметры безопасности как для газовой защиты, так и по взрывчатости витающей угольной пыли. Следовательно, в результате исследований условий воспламенения и взрыва угля обоснованы и уточнены механизмы самовоспламенения угольной пывзрыва, образующихся пылегазовых систем из продуктов разложения угля. Они включают следующие положения.

- 1. Угольная пыль в пылевоздушных смесях более легко воспламеняется продуктами горения и взрыва горючих газов, чем от действия ударных волн при взрыве конденсированных взрывчатых веществ. Это указывает на то, что частицы угольной пыли разлагаются и горят в результате адсорбции ими на поверхности кислорода воздуха и активных центров из продуктов реакций газовых смесей.
- 2. Существует критическая концентрация кислорода в пылевоздушных смесях, при которой процесс горения угля невозможен, она характеризуется кислородным индексом угля.
- 3. Макромолекулы угольного вещества углей средней степени химической зрелости содержат от 3,6% до 11,4% кислорода, а их мелкодисперсные частицы еще поглощают кислород из воздуха. Установили, что при взрыве и горении угольной пыли в реакции окисления угля, принимает участие не только кислород воздуха, но и кислород, содержащийся в угле. При этом его общее содержание в ПВС при ее горении должно быть не менее 12,94%.
- 4. Термохимические показатели реакции окисления угля характеризуются теплотой образования макромолекул угольного вещества. Установили, что угли средней химической зрелости имеют отрицательную теплоту образования молекул угольного вещества. Поэтому при его разложении выделяется дополнительная энергия, которая идет на поддержание процессов разложения и горения угля. В результате угольное вещество представляет собой метастабильное соединение, склонное к спонтанному разложению.
- 5. При разложении угля образуется большое количество горючих газов и наночастиц химически модифицированного угля, которые могут накапливаться в угольных отложениях в выработках и выработанном пространстве. Образующаяся система «угольное вещество горючие газы воздух» нестабильна и в случае саморазогрева наночастиц угля в газовоздушном аэрозоле способна к самовозгоранию и взрыву.
- 6. Наночастицы угольной пыли, имеющие радиус около одного микрона пирофорны и способны самовоспламенятся, так как при разложении макромолекул угольного веще-

ства с отрицательной теплотой образования выделяется энергия способная прогреть частицу угля до температур 800...900 °К.

7. Проведенные исследования позволили установить аномальную взрывчатость метано - пылеугольного аэрозоля в зависимости от его состава и концентрационных пределов взрываемости метана и угольной пыли. Установлено ранее неизвестное явление снижения нижних концентрационных пределов взрываемости метана и угольной пыли в их аэрозолях, образующихся в горных выработках при работе очистных и проходческих комбайнов.

Выводы.

Критический анализ и исследования термохимических показателей угольного вещества показали, что пожаровзрывоопасность углей, газопылевых аэрозолей и отложений пыли может быть связана с метастабильностью макромолекул угольного вещества и возможностью образования наночастиц угольной пыли, которые обладают пирофорностью. Поэтому в угольных шахтах при существующей технологии добычи угля и развитии средств пожаро- и взрывозащиты всегда существует опасность спонтанного развития пожара или взрыва пылегазовой среды. Дальнейшие исследования необходимо проводить в направлении разработки специальных ингибиторов реакций разложения угольного вещества и поглощения кислорода в местах скоплениях угольной пыли и горной техники оснащенной непрерывно действующими генераторами, создающими в призабойных пространствах локальные объемы инертной газовой среды, способной ингибировать окислительные реакции во взрывоопасных пылегазовых аэрозолях. Их работа должна быть неотделима от технологического цикла и увязана с техническими средствами автоматики контроля и мониторинга шахтной атмосферы в зонах работы очистных и проходческих комбайнов

Библиографический список

- 1. Булгаков Ю.Ф. Способ выявления признаков потенциальных аварийных ситуаций в угольных шахтах / Ю.Ф. Булгаков, С.А. Алексеенко, В.И. Муравейник, И.А. Шахлисламова // Вісті Донецького гірничого інституту. 2010. № 2. С. 85-90.
- 2. Ксенофонтова А.И. Теория и практика борьбы с пылью в угольных шахтах / А.И. Ксенофонтова, А.С. Бурчаков. М.: Недра, 1965. 238 с.
- 3. Мамаев В.И. Предупреждение взрывов пылеметановоздушных смесей / В.И. Мамаев, Ж.А. Ибраев, В.А. Лигай, Д.М. Шередекин, И.С. Яценко. М.: Недра, 1990. 159 с.
- 4. Померанцев В.В. Самовозгорание и взрывы натуральных топлив / В.В. Померанцев, С.Г. Шагалова, В.А. Резник, В.В. Кушнаренко. Л.: Энергия. Ленинград. отд-ние, 1978. 144 с.
- 5. Кашуба О.И. Исследование влияния примесей хлористого натрия на взрывчатость угольной пыли / О.И. Кашуба, Ю.В. Манжос // Импульсная обработка материалов: Сб. научн. статей НГУ. Днепропетровск: НГУ, 2005. С. 90-93.
- 6. Природные опасности в шахтах, способы их контроля и предотвращения / Е.Ф. Карпов, Ф.С. Клебанов, Б. Фирганек и др. Под ред. Ф.С. Клебанова. М.: Недра, 1981. 481 с.
- 7. Кучер Р.В. Структура ископаемых углей и их способность к окислению / Р.В. Кучер, В.А. Компанеец, Л.Ф. Бутузова. Киев: Наукова думка, 1980. 168 с.
- 8. Калякин С.А. Взрывоопасность горючих газов и наночастиц пыли, генерируемых угольным веществом и борьба со взрывами на угольных шахтах / С.А. Калякин, В.К. Костенко, Е.Л. Завьялова / Вісті Донецького гірничого інституту. 2012. № 1. С. 122-131.
- 9. Шевкопляс В.Н. Оценка структурных и технологических характеристик углей по данным дериватографии и пиролиза / В.Н. Шевкопляс, С.Н. Лящук, Л.Ф. Бутузова // Химия твердого топлива. -2004. № 5. -C. 68-75.
- 10. Зельдович Я.Б. Математическая теория горения и взрыва / Я.Б. Зельдович, Г.И. Баренблатт, В.Б. Либрович, Г.М. Махвиладзе. М.: Наука, 1980. 478 с.
- 11. Пинчук В.А. Структура, свойства и энтальпия образования органической массы бурых углей Украины / В.А. Пинчук, Г.Л. Шевченко, С.Г. Живолуп // Металлургическая теплотехника: сб. научн. тр. НМетАУ. Днепропетровск: ПП «Грек О.С.» 2010. С. 157-164.
- 12. Авакян Γ .А. Расчет энергетических и взрывчатых характеристик BB / Γ .А. Авакян. М.: Академия Γ енерального штаба, 1964. 106 с.
- 13. Stull D.R. JANAF Thermochemical Tables, Second edition / D.R. Stull, H. Prophet. U.S. Natl. Bur. Stand, 1971.

- 14. Романенко С.Б. Пылевая динамика в угольных шахтах / С.Б. Романенко, Ю.Ф. Руденко, В.Н. Костаренко. М.: «Горное дело», 2011. 256 с.
- 15. Петрухин М.П. Борьба с угольной пылью в шахтах/ М.П. Петрухин, Г.С. Гродель, Н.И. Шеляев. М.: Недра, 1981.-271 с.

Надійшла до редколегії __._.2013

Калякін С.О.

Донецький національний технічний університет, Донецьк ПОЖЕЖЕВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНІСТЬ ВУГІЛЛЯ ТА ПИЛОГАЗОВИХ СУМІШЕЙ В ШАХТАХ

У статті наведено критичний аналіз основних положень пожежевибухонебезпечності вугілля і його пилоподібних відкладень у виробках і дослідження термохімічних показників вугільної речовини. Встановлено, що вугільна речовина є нестабільним з'єднанням, схильним до саморозкладення, внаслідок негативної теплоти утворення вугільних макромолекул. Утворені при руйнуванні вугілля наночастинки вугільного пилу пірофорні і можуть самозайматися в місцях їх скупчення. В результаті уточнено механізм самозаймання вугілля і спонтанних вибухів пилогазового середовища у вугільних шахтах.

Ключові слова: вугілля, вугільний пил, наночастинки, теплота утворення вугілля, кисневий індекс, метастабільність, самозаймання, пірофорність, вибух

Kalyakin S.O.

Donetsk national technical university, Donetsk

FLAMMABLE AND EXPLOSIBLE HAZARDS OF COAL AND AIR-DUST MIXTURES IN MINES

The article presents a critical analysis of the main provisions of flammable and explosion safety of coal dust and its depositions in the workings and performance of thermochemical studies of coal. Found that the coal substance is unstable compound prone to self-destruction, due to the negative heat of formation of coal macromolecules. The resulting fracture of coal dust nanoparticles pyrophoric and they can flame by themselves in their places of accumulation. As a result, the mechanism of spontaneous combustion of coal and spontaneous explosions of dust-gas medium in the coal mines was clarified in this article.

Keywords: coal, coal dust, nanoparticles, the warmth of formation of coal, oxygen index, metastability, spontaneous combustion, pyrophoric, explosion