

УДК 622.822.2

ВЛИЯНИЕ АНТИПИРОГЕНОВ НА СОРБЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ РАЗОГРЕТОГО УГЛЯ

INFLUENCE OF ANTIPIROGENOV ON A HOT COAL SORPTION

Портола Вячеслав Алексеевич^{1,2},

докт. техн. наук, проф., E-mail: portola2@yandex.ru

Portola Vyacheslav A.^{1,2}, Dr. Sc. (Engineering), Professor.

Торосян Елена Самвеловна²,

аспирант, E-mail: eltorosjan@mail.ru

Torosyan Elena S.², graduate student

¹Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28.

¹T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation.

²Юргинский технологический институт Томского политехнического университета, 652057, Россия, г. Юрга, ул. Ленинградская, 26.

²Yurginsky Technological Institute of Tomsk Polytechnic University, 26 street Leningrad, Yurga, 652057, Russian Federation

Аннотация. Приведены результаты исследования влияния различных антипирогенов на сорбционную активность к кислороду разогретого угля. Установлено, что обработками водными составами антипирогенов существенно замедляет скорость сорбции кислорода разогретым углем. Однако с течением времени наблюдается увеличение скорости сорбции кислорода за счет испарения жидкости.

Abstract. The results of the study on the impact of various antipirogenov sorptioning active oxygen coal heated. It was found that treatment with aqueous formulations of antipyrrogenic significantly slows the rate of sorption of oxygen warmed with coal. However, over time, an increase in the oxygen adsorption rate due to evaporation of the liquid.

Ключевые слова: уголь, скорость сорбции кислорода, процесс самовозгорания, шахта, антипироген.

Keywords: carbon, oxygen adsorption rate, the process of spontaneous combustion, mine, antipirogen.

Возникновение эндогенных пожаров на угольных шахтах приводит к значительным экономическим потерям, опасности отравления людей и возможности воспламенения взрывоопасных скоплений горючих газов и угольной пыли. Поэтому на угольных шахтах применяется ряд мероприятий для предупреждения процессов самовозгорания. На практике широкое распространение получило использование антипирогенов, обработка которыми снижает скорость сорбции кислорода углем. В результате уменьшается выделение тепла в угольном скоплении, что позволяет существенно замедлить развитие процесса самовозгорания или полностью предотвратить возникновение эндогенного пожара.

Способностью уменьшать скорость сорбции кислорода углем обладает большое количество органических и неорганических веществ. Простейшие антипирогены оказывают чисто механическое воздействие на уголь, образуя на его поверхности слой, препятствующий доступ молекулам кислорода к активным центрам. К наиболее доступным антипирогенам можно отнести воду, оставляющую на поверхности угля пленку жидко-

сти. Однако антипирогенное воздействие воды проявляется только для свежееобнаженного, ранее не окисленного угля. Если уголь длительное время находился на воздухе, то на его поверхности образовалась пленка из окисленного угля, препятствующая проникновению кислорода к активным центрам. Обработка водой угля, длительное время подвергавшегося воздействию воздухом, может приводить к разрушению слоя окисленного угля и увеличению скорости сорбции кислорода. Поэтому для окисленного угля в качестве антипирогенов, оказывающих механическое воздействие, применяют более сложные вещества, образующие прочные пленки на обрабатываемой поверхности.

Класс антипирогенов, производящих химическое воздействие на уголь, включает вещества, взаимодействующие с активными центрами на поверхности угля без образования радикалов, что предотвращает развитие цепных процессов. Такие антипирогены могут распадаться с образованием новых веществ, в том числе инертных газов, выделение которых способно снизить концентрацию кислорода у обработанной поверхности угля.

Первые исследования влияния различных ве-

ществ на сорбционную активность угля проводились под руководством академика А.А. Скочинского [1]. Большие работы в области изыскания антипирогенов низкотемпературного окисления углей были проведены в Институте горючих ископаемых [2]. Испытывались преимущественно водные растворы неорганических соединений. В результате проведенных опытов было установлено положительное действие растворов сернокислового, углекислотного и хлористого аммония, хлористого натрия и кальция, бикарбоната кальция и показана принципиальная возможность использования этих веществ в качестве антипирогенов. Широкие исследования воздействия различных веществ на сорбционную активность угля по отношению к кислороду воздуха проводились также под руководством В.С. Веселовского [3]. В Кузбассе поиском антипирогенов занималась В.М. Маевская [4].

Широкое применение антипирогенов на угольных шахтах позволило существенно снизить количество эндогенных пожаров. Так, в Кузбассе за период с 1951 по 1961 г ежегодно возникало от 11 до 43 эндогенных пожаров [5]. Для снижения аварийности на шахтах были проведены широкие исследования процесса самовозгорания угля, на основании которых предложены новые пути предотвращения эндогенных пожаров на горных предприятиях. Внедрение разработанных способов и средств позволило значительно уменьшить количество самовозгораний, возникающих на шахтах месторождения. В последнее время на угольных шахтах Кузбасса ежегодно возникает только 2-3 пожара от самовозгорания угля [6].

Анализ результатов ранее проведенных экспериментов показывает, что в некоторых случаях получались противоречивые результаты у разных исследователей относительно некоторых веществ. Так, исследования В.С. Веселовского показали, что суспензии гашеной извести в лучшем случае являются нейтральными в отношении скорости окисления угля, в некоторых условиях этот состав может быть катализатором окисления. В то же время работами А.И. Хрисанфовой и В.М. Маевской установлено, что эти суспензии являются наиболее эффективными антипирогенами из числа дешевых и недефицитных материалов.

Может быть несколько причин различного воздействия одного вещества на уголь. Основная причина заключается в том, что эксперименты с углем практически не воспроизводимы из-за изменения химического состава, размера частиц, их распределения в скоплении и в каждой новой исследуемой пробе. Причем физические и химические свойства проб угля изменяются не только в зависимости от места их отбора, но и во времени из-за процессов поглощения кислорода, выделения метана и водяного пара, распада угля и пр. Вторая причина изменения результатов воздействия веществ на уголь происходит из-за различных внешних условий проведения экспериментов.

Так, может меняться температура в лаборатории, атмосферное давление, состав воздуха в помещении. Значительно воздействовать на результаты экспериментов по изучению сорбции кислорода углем способно такое внешнее воздействие, как неосторожное встряхивание исследуемой пробы угля.

В настоящее время для предупреждения и тушения эндогенных пожаров в угольных шахтах могут быть использованы следующие составы: глинистая пульпа, азот, хлористый кальций, хлористый аммоний, фосфорнокислый аммоний, марганцевокислый калий, азотнокислый аммоний, сернокислый алюминий, гашеная известь, фенолформальдегидная смола, полиакриламид, инертная пыль, размол доменного и мартеновского шлаков, отвальные пески, воды слива хвостохранилищ алюминиевых заводов, отходы содовых заводов и др.

Однако обычно исследования влияния антипирогенов на сорбционную активность угля проводились при комнатной температуре. На практике антипирогены применяются для обработки скоплений угля с естественной температурой окружающей среды для предупреждения процессов самовозгорания. Так, растворы антипирогена нагнетают в скважины, пробуренные в целики угля, оставляемые в выработанном пространстве. Разрыхленные потери угля, оставляемые в выработанном пространстве, также обрабатывают водным раствором антипирогена, распыляемом в потоке утечек воздуха [7]. Для реализации способа используется оборудование для приготовления и подачи водного раствора антипирогена, размещаемое на вентиляционном штреке, и генератор аэрозолей, устанавливаемый в тупике конвейерного штрека.

Между тем целесообразно исследовать воздействие антипирогенов на предварительно разогретый уголь. Так, обрабатываемый антипирогеном уголь или углесодержащие горные породы могут иметь повышенную температуру из-за некоторых технологических процессов. В качестве примера можно привести перевозку угля и углесодержащих пород в автотранспорте от мест добычи до угольных складов и отвалов. Проведенные замеры показали, что за счет обогрева кузова самосвалов выхлопными газами перевозимый уголь может нагреваться до температуры 70-90 °С [8, 9]. Для предотвращения самовозгорания таких скоплений целесообразно проводить их обработку водными составами антипирогенов сразу при разгрузке самосвалов.

Прогретые массы угля могут остаться после тушения очагов самовозгорания в выработанном пространстве шахт. Недоступность таких очагов существенно затрудняет контроль температуры обрабатываемого угля. Поэтому подаваемого хладагента может оказаться недостаточно для охлаждения разогретого угля до естественной темпе-

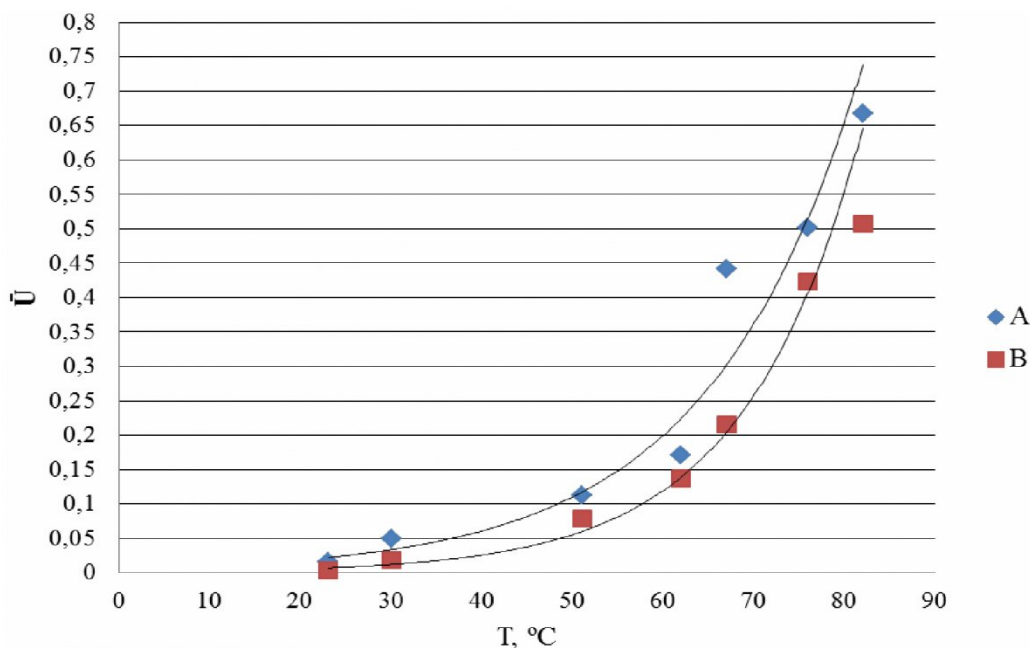


Рис. 1. Изменение химической активности углей при повышении температуры: A – через 24 ч после начала эксперимента; B – через 72 ч

ратуры горных пород. Оставшийся в выработанном пространстве разогретый уголь с повышенной сорбционной активностью по отношению к кислороду способен быстро самовозгореться в условиях притока свежего воздуха.

Аналогичная ситуация может сложиться при борьбе с самовозгоранием породных отвалов на земной поверхности. Зачастую на отвалах оказываются прогретыми огромные массы углесодержащих пород, охлаждение которых до естественных температур окружающей среды оказывается невозможным или экономически нецелесообразным. Так, проведенные на отвале угольного разреза замеры показали, что общая площадь тепловых аномалий с очагами самовозгорания составляет около 323300 м². Температура в эпицентре очагов доходит до 400 °C, глубина прогрева меняется в зависимости от длительности существования процесса самовозгорания, интенсивности горения и в среднем равна 3 м. Поэтому общий объем прогретой горной массы составляет около 969900 м³. Расчеты показали, что для охлаждения такого объема горных пород требуется около 577321 м³ жидкости.

Учитывая возможность существенного нагрева угля и углесодержащей массы при различных технологических процессах, в серии экспериментов были проведены исследования изменения сорбционной активности угля и выделения различных газов в процессе разогрева. Для оценки сорбционной активности угля пробы раздробленного угля с размером частиц 1-3 мм массой 100 г помещались в сорбционные сосуды и герметично закрывались. Затем сорбционные сосуды помещали в термостаты, где поддерживались постоянные

температуры. В изотермических условиях насыпки угля выдерживались 24 часа, после чего пробы газа, контактировавшие с углем, отбирались для определения концентрации кислорода и других выделившихся газов. После продувки пробы атмосферным воздухом уголь вновь помещали в сорбционный сосуд, герметизировали и вновь выдерживали 24 часа при определенной температуре. Такие замеры повторялись через каждые 24 часа в течение 10 суток. Вычисление константы скорости сорбции кислорода производилось по формуле [3]

$$K = -\frac{V}{M\tau} \ln \frac{C_A(1-C_0)}{C_0(1-C_A)}, \quad (1)$$

где V – объем воздуха, находящийся в соприкосновении с углем, см³; M – масса пробы угля, г; τ – время контакта воздуха с углем, ч. C_0 – начальная концентрация кислорода в сосуде, доли ед.; C_t – концентрация кислорода через время t , доли ед.

Изменение скорости сорбции кислорода углем в зависимости от температуры приведено на рис. 1. Значения скорости сорбции даны в см³/(г·час).

Анализ приведенных на рис. 4 результатов показывает, что нагревание угля существенно увеличивает скорость сорбции кислорода углем. Причем наблюдается экспоненциальный рост скорости сорбции в зависимости от температуры. Так, химическая активность угля, измеренная через 24 часа выдержки при температуре 23 °C, равнялась 0,016 см³/(г·час). При температуре 80 °C эта величина возросла в 41 раз до 0,667 см³/(г·час). Из представленных результатов можно также сделать вывод, что увеличение длительности контакта угля с воздухом снижает скорость сорбции кис-

лорода углем. Причиной такого эффекта может быть образование пленки из окисленного угля на поверхности исследуемых образцов, препятствующей проникновению кислорода к активным центрам.

Проведенные исследования показали, что с ростом температуры угля существенно увеличивается выделение метана, оксида углерода, сероводорода. Так, концентрация метана в сорбционном сосуде при температуре угля более 70 °С превышала 3 %. Сероводород был зафиксирован при температуре 50 °С, а при нагреве до 80 °С его концентрация достигла 1,2 мг/м³. Особенно быстро увеличивалось при нагреве угля выделение оксида углерода. Уже при температуре 50 °С содержание оксида углерода в сосуде составило 0,0485 %, а при нагреве до 70 °С достигло 0,368 %.

Для предупреждения возникновения очагов самовозгорания в скоплениях угля, разогретых при различных технологических процессах, и предотвращения рецидивов подавленных пожаров, целесообразно снизить скорость сорбции кислорода активированного угля подачей антипирогенов. В экспериментах исследовалось влияние на химическую активность разогретого угля следующих водных составов.

1. 3% щавелевокислый натрий;
2. 3% оксида кальция;
3. 3% хлористого кальция;
4. 3% кальция фосфата;
5. 3% дигидроортофосфата кальция;
6. 3% аммония сернокислого;
7. 3% ацетата кальция;
8. 3% смачивателя для угольной пыли «Эльфор-М»;
9. 3% пенообразователя «Эльфор»;
10. 3% жидкого стекла;
11. 3% кальция азотнокислого;
12. 3% кальция щавелевокислого;
13. 3% металлургического шлака;
14. 3% глины;
15. 3% фторангидрида.

Для исследования сорбционной активности угля по отношению к кислороду использовались

пробы массой 100 г. Обработка проб угля производилась соответствующим водным составом массой 10 г. Контрольные пробы необработанного угля и обработанные антипирогеном пробы помещали в сорбционные сосуды емкостью 0,95 литра, герметично закрывали и выдерживали при температуре 70 °С в течение 12 часов. Затем из сосудов отбирали пробы воздуха и измеряли в них концентрацию кислорода, метана, оксида углерода и сероводорода. Константу скорости сорбции кислорода углем определяли по формуле (1).

После отбора пробы газа сорбционный сосуд с углем продували атмосферным воздухом, вновь герметизировали и выдерживали при температуре 70 °С 12 часов. Общая продолжительность выдержки угля в условиях поддержания температуры 70 °С составила 100 часов. Результаты исследования веществ, существенно снижающих скорость сорбции кислорода разогретым углем, приведены в табл. 1.

Эксперименты показали, что тенденция изменения сорбционной активности предварительно разогретого угля во времени существенно отличается у необработанного угля и обработанного водным составом антипирогена. Из приведенных данных видно, что скорость сорбции контрольной пробы угля, необработанной, через 12 часов выдержки при температуре 70 °С, равна 0,273 см³/(г·ч). С течением времени скорость сорбции кислорода углем уменьшается, что можно объяснить образованием на его поверхности пленки из окисленного угля. Аналогичное изменение скорости сорбции угля во времени наблюдается при комнатной температуре. Так, при температуре 23 °С через 12 часов активность угля составляла 0,018 см³/(г·ч), через 36 ч 0,014 см³/(г·ч), а через 60 ч 0,010 см³/(г·ч).

У всех обработанных водными составами антипирогенов проб угля вначале происходит резкий спад скорости сорбции кислорода (в 2-4 раза), затем наблюдается постепенное увеличение активности угля. Взвешивание проб угля показало снижение их массы во времени. Поэтому одной из причин уменьшения скорости сорбции кислорода

Таблица 1

Вид обработки угля	Скорость сорбции угля, см ³ /(г·ч) через интервалы времени, ч				
	12	36	60	84	Среднее значение
необработан	0,273	0,245	0,186	0,182	0,217
3% оксида кальция	0,083	0,086	0,164	0,207	0,130
3% кальция фосфата	0,076	0,095	0,167	0,195	0,127
3% аммония сернокислого	0,067	0,068	0,071	0,113	0,072
3% глины	0,064	0,085	0,118	0,205	0,112
3% кальция азотнокислого	0,102	0,106	0,157	0,186	0,132

Таблица 2

Вид обработки угля	Скорость сорбции угля, см ³ /(г·ч) через интервалы времени, ч				
	12	36	60	84	Среднее значение
3% хлористого кальция	0,102	0,113	0,132	0,174	0,130
3% металлургического шлака	0,121	0,154	0,193	0,256	0,181
3% жидкого стекла	0,145	0,152	0,165	0,173	0,159
3% смачивателя «Эльфор-М»	0,137	0,158	0,187	0,206	0,172
3% пенообразователя «Эльфор»	0,138	0,176	0,206	0,224	0,186

является постепенное испарение жидкой фазы из угля, сопровождающееся сокращением защитной пленки. Выделение пара из угля также может приводить к разрушению образующегося слоя окисленного угля. Средняя скорость сорбции кислорода за контрольные 84 ч снизилась в результате обработки составами в 1,5-3,0 раза.

Из результатов исследования можно сделать вывод, что в наибольшей степени снижает сорбционную способность нагретого угля аммоний сернокислый. Вторым по эффективности составом для снижения сорбционной активности разогретого угля является глинистая суспензия. Менее эффективно на сорбционную активность угля в начальный момент воздействуют водные составы хлористого кальция, металлургического шлака, жидкого стекла, смачивателя и пенообразователя «Эльфор» (табл. 2).

Из приведенных результатов видно, что сразу после обработки этими антипирогенами сорбционная активность угля снижается в 1,5-2,0 раза. Затем, по мере испарения жидкости, также наблюдается повышение сорбционной активности угля. За период наблюдения средняя скорость сорбции обработанного угля уменьшилась в 1,2-1,7 раза. Аналогичное воздействие на разогретый уголь оказывали и остальные исследованные составы, однако снижение скорости сорбции кислорода происходило с меньшей интенсивностью.

Таким образом, проведенные исследования показали, что все исследованные водные составы снижают сорбционную активность угля, разогре-

того до температуры 70 °С. Однако с течением времени сорбционная активность разогретого угля начинает возрастать из-за испарения жидкости. Поэтому для сохранения антипирогенного воздействия на разогретый уголь после использования таких составов необходимо уменьшить скорость испарения жидкости или добавлять новые порции воды.

Снижение скорости испарения воды происходит при увеличении относительной влажности окружающего воздуха. Проведенные исследования показали, что в выработанном пространстве угольных шахт сохраняется высокая относительная влажность рудничной атмосферы [10], достигающая 100 %. Поэтому в выработанном пространстве антипирогенное воздействие водных составов на разогретый уголь будет сохраняться длительное время. При снижении относительной влажности исходящего из выработанного пространства воздуха целесообразно повторять подачу антипирогена или воды.

На земной поверхности испарение жидкости из горных пород зависит от влажности окружающего воздуха, которая будет определяться погодными условиями. Наиболее интенсивно жидкая фаза антипирогена будет испаряться из разогретых породных отвалов в сухую погоду. Для предотвращения испарения водной части состава и сохранения антипирогенного эффекта в разогретую горную массу необходимо также периодически добавлять водные составы или воду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковлев Д.И. Углекислотные лаборатории. М.: Углетехиздат, 1957. – 516 с.
2. Ингибиторы для борьбы с окислением и самовозгоранием ископаемых углей. М., изд-во АН СССР, 1959. – 134 с.
3. Физические основы самовозгорания угля и руд/ В.С. Веселовский, Л.Н. Виноградова, Г.Н. Орлеанская и др. — М.: Наука, 1972. — 148 с.
4. Маевская В.М. Антипирогены для профилактики и тушения эндогенных пожаров. Изв. вузов. Горный журнал. – 1961. – № 8. – С. 46-51.
5. Дмитрюк Н.Ф. Борьба с подземными пожарами от самовозгорания угля / Н.Ф. Дмитрюк, Ф.Ф. Эйнер, К.М. Ремезов, З.Л. Рыкова. – Москва, ЦИТИ угля, 1962. – 128 с.
6. Портола В.А., Галсанов Н.Л., Шевченко М.В., Луговцова Н.Ю. Эндогенная пожароопасность шахт Кузбасса. // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2012. – № 2. – С. 44–47.

7. Белавенцев Л. П. Применение антипирогенов в виде аэрозолей для профилактики эндогенных пожаров // Борьба с эндогенными пожарами в шахтах : труды / Вост. науч.-исслед. ин-т по безопасности работ в горной пром-сти. – Кемерово, 1984. – С. 36–45.
8. Портола В.А., Торосян Е.С. Интенсификация процесса самовозгорания угля при перевозке автомобильным транспортом. Безопасность труда в промышленности. – 2015. – № 1. – С. 46–49.
9. Portola V.A., Torosyan E.S., Kuznetsova A.S. Indirect Negative Influence of Coal Motor Vehicles on the Environment. Applied Mechanics and Materials. Vol 770 (2015) pp 690-694.
10. Портола В.А., Лабукин С.Н. Изменение теплофизических параметров воздуха в горных выработках шахты «Распадская» // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2008. – № 3. – С. 31-35.

REFERENCES

1. Jakovlev D.I. Uglehimicheskie laboratorii. M.: Ugletehzdat, 1957. – 516 s.
2. Ingibitory dlja bor'by s okisleniem i samovozgoraniem iskopaemyh uglej. M., izd-vo AN SSSR, 1959. – 134 s.
3. Fizicheskie osnovy samovozgoranija uglja i rud/ V.S. Veselovskij, L.N. Vino-gradova, G.N. Orleanskaja i dr. — M.: Nauka, 1972. — 148 s.
4. Maevskaja V.M. Antipirogeny dlja profilaktiki i tushenija jendogennyh po-zharov. Izv. vuzov. «Gornyj zhurnal». – 1961. – № 8. – S. 46-51.
5. Dmitrjuk N.F. Bor'ba s podzemnymi pozharimi ot samovozgoranija uglja / N.F. Dmitrjuk, F.F. JEjner, K.M. Remezov, Z.L. Rykova. – Moskva, CITI uglja, 1962. – 128 s.
6. Portola V.A., Galsanov N.L., Shevchenko M.V., Lugovcova N.JU. JEndogennaja pozharoopasnost' shaht Kuzbassa. Vestnik KuzGTU. – 2012. – № 2. – S. 44–47.
7. Belavencev L. P. Primenenie antipirogenov v vide ajerozolej dlja profilak-tiki jendogennyh pozharov // Bor'ba s jendogennymi pozharimi v shahtah : trudy / Vost. nauch.-issled. in-t po bezopasnosti rabot v gornoj prom-sti. – Kemerovo, 1984. – S. 36–45.
8. Portola V.A., Torosjan E.S. Intensifikacija processa samovozgoranija uglja pri perevozke avtomobil'nyh transportom. Bezopasnost' truda v promyshlennosti. – 2015. – № 1. – S. 46–49.
9. Portola V.A., Torosyan E.S., Kuznetsova A.S. Indirect Negative Influence of Coal Motor Vehicles on the Environment. Applied Mechanics and Materials. Vol 770 (2015) pp 690-694.
10. Portola V.A., Labukin S.N. Izmenenie teplofizicheskikh parametrov vozduha v gornyh vyrabotkah shahty «Raspadskaja» // Vestnik KuzGTU. – 2008. – № 3. – S. 31-35.

Поступило в редакцию 17 мая 2016 .
Received 17 May 2016