

вания τ , порядка ± 10 вблизи точки b . К смещению от точки c кривые II чувствительны еще меньше. Кривые повторного зажигания в плоскости G, τ лежат правее и выше соответствующих кривых на рис. 1.

При повторном зажигании расширяется область устойчивости зажигания, что иллюстрируется на рис. 4, б, где отложены кривые $\Delta\tau(G)$ разности времен устойчивости зажигания и индукционного периода для случаев зажигания исходного вещества I (по данным рис. 1), для времен окончания экспозиции в состояниях I и II на рис. 2. Это связано с более широкой прогретой зоной, которая должна образоваться при зажигании вещества через слой продукта его разложения. Отметим, что варьирование прозрачности m не меняет качественной картины, но количественно расширение области устойчивого зажигания тем меньше, чем менее прозрачно вещество.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виллюнов В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ.— Новосибирск: Наука, 1984.
2. Баклан С. И., Виллюнов В. И., Дик И. Г. ФГВ, 1986, 22, 6, 88.
3. Михеев В. Ф., Левашов Ю. В. ФГВ, 1973, 9, 4, 506.
4. Дик И. Г., Зурер А. Б., Кузнецов В. Т. ФГВ, 1979, 15, 3, 77.

г. Томск

Поступила в редакцию 2/VIII 1988

УДК 622.33 + 662.6

Ю. С. Степанов, В. А. Андрущенко

О МЕХАНИЗМЕ САМОВОЗГОРАНИЯ УГЛЯ

Гипотеза самовозгорания угля

По многочисленным литературным источникам основные причины самовозгорания углей связаны с доступом внешнего окислителя. Их можно перечислить в следующем порядке: взаимодействие с кислородом воздуха, причем за показатель самовозгорания принимается средняя константа сорбции O_2 углем, а само самовозгорание пропорционально крутизне, мощности пласта и площади его контакта с атмосферой [1]; критическая мощность скопления угля и понижение влажности [2, 3]; наличие пирофорного железа [4]; автоокисление в хорошо аэрируемых слоях скопления угля [5]; увеличение размера внутренних микропор (поверхности угля, подверженной окислению); рост скорости инжекции воздуха и повышенное содержание компонентов группы фюзинита; определенное остаточное содержание метана; трибохимическая, бактериальная и фенольные причины, а также ряд других (например, текстура и метаморфизм угля).

Предлагается принципиально иная гипотеза — самовозгорание за счет использования связанного O_2 в макромолекуле угля. По некоторым данным, его содержание может достигать 32% [6, 7], при этом только освобождение активного O_2 , связанного с азотом, может за счет экзотермии поддержать горение. Вскрытие угольных пластов при тушении эндогенных пожаров показало наличие очагов самовоспламенения на значительном удалении (более 10 м) от фронта горения, куда доступ внешнего окислителя был полностью исключен [8]. Ниже рассматривается альтернативное объяснение этому явлению.

Известно, что термическое разложение угля от начала выхода летучих до начала шлакования определяется критической температурой

$T^+ = 470 \div 1200$ °С. Достичь таких значений T^+ можно следующими путями.

1. Тепловым разогревом без роста давления p до достижения в некоторых очагах концентрации локальной тепловой компоненты E_T внутренней энергии E' , превышающей энергию связи внутреннего кислорода $E_{св}$. Это обычное горение и оно не может объяснить наличие локальных очагов самовоспламенения адиабатическим разогревом за счет теплопроводности впереди фронта горения.

2. Ударно-волновым механизмом роста p и T по адиабате Гюгонио с использованием уравнения состояния угля. При этом массив угля впереди фронта горения рассматривается как диссипативная структура с напряженными неоднородностями, распределение которых по размерам и включение в обмен энергией в процессе нагружения определяются величиной внешнего воздействия σ_0 и его скоростью ϵ [9]. Величина σ_0 зависит от напряжения в волнах сжатия, генерируемых искривленным фронтом пламени, и пропорциональна $\rho g H$ (ρ — плотность массива, H — глубина залегания угольного пласта). При этом время теплоприхода t_1 соизмеримо с продолжительностью волновых процессов, а время теплопотерь t_2 — со временем массопереноса. Тогда выполняется условие

$$t_1 \ll t_2. \quad (1)$$

Здесь возможны следующие варианты:

а) переход от σ_0 к критическим давлениям $p^+ \sim E_T \geq E_{св}$ происходит по адиабате Пуассона (чисто адиабатическое сжатие) до холодной компоненты волнового давления $p_x \geq p_{газ}$ ($p_{газ}$ — давление газа в газонаполненной микропоре угля, если за нее считать очаг самовоспламенения), после чего критические условия достигаются за счет кумулятивного схлопывания газонаполненного пузырька в близлежащей зоне пластического течения угля. Но при этом необходимо вначале довести уголь в пластической зоне до температур размягчения $T_p \sim 350 \div 450$ °С [10, 11]. Так как путь получения необходимой для этого энергии неизвестен, этот вариант представляется нереальным;

б) накопление критических условий впереди фронта пламени по ударно-волновому механизму за счет градиента температур, переносимого волнами сжатия, на достаточно большом расстоянии по механизму самоорганизации структур [9, 12].

Поскольку угли — вязкоупругие тела (соединение моделей Максвелла и Кельвина), к ним можно применить концепцию, лежащую в основе этого механизма. Согласно ему, избыточные напряжения σ_* , накапливаемые на напряженных неоднородностях L , переносятся со скоростью поперечных звуковых волн c_t от любого источника. Эти волны переносят энергию Гюгонио E_T практически сразу на весь пласт. Время накопления σ_* до критических условий (инкубационный период самовозгорания в очагах) может значительно превышать время волновых и тепловых процессов со скоростями массопереноса. Поэтому для этой гипотезы оправдано применение экспериментальной зависимости $E(T)$ угля [10] (E — модуль упругости).

Используемые представления о свойствах и строении угля

Современные представления об органической массе углей и их микрокомпонентов заключаются в том, что это — гетерогенная многокомпонентная система полимерного строения из звеньев различных структур. Их преобразование, связанное с притоком тепла, сопряжено с химической деструкцией и образованием устойчивой для данной температуры структуры [10]. Рассмотрим склонные к самовозгоранию бурые угли марки К со следующими свойствами: плотность $\rho = 1300$ кг/м³, влажность $W = (3 \div 8)$ %, скорость поперечных волн сжатия $c_t = 960$ м/с, содер-

жание углерода $C = 86\%$, температура самовозгорания при доступе внешнего окислителя $\sim 60^\circ\text{C}$, коэффициент Пуассона $\nu = 0,3$, исходный модуль упругости $E_0 = 3020$ МПа, теплота сгорания $Q = (21 \div 54) \cdot 10^4$ Дж/моль, теплоемкость $c_v = 14,04$ Дж/(моль \cdot К), вязкость $\eta = 6,8 \cdot 10^4$ Пз, напряжение сдвига $\tau = 1049$ Па, толщина пластического слоя $h = (6 \div 20) \cdot 10^{-3}$ м, радиус газонаполненных пор $R_0 = (6 \div 8) \times 10^{-7}$ м.

Согласно [10], зависимость $E(T)$ — практически линейно убывающая функция на участке от E_0 до $E(T_p)$:

$$E = E_0 - \gamma_1 T, \quad T_0 \leq T \leq T_p. \quad (2)$$

При $T > T_p$ нелинейный возрастающий участок $E(T > T_p)$ можно заменить гистограммой, каждый отрезок которой в определенном интервале температур ΔT_i описывается зависимостями

$$E(T) = E_{0i} + \gamma_i \Delta T_i, \quad T > T_p \quad (3)$$

до выхода $E(T > T_p)$ на асимптотику. Экспериментальные значения γ_i приведены ниже.

γ_i , Па/К	$2 \cdot 10^3$	$2,14 \cdot 10^6$	$2,64 \cdot 10^6$	$3,13 \cdot 10^6$	$3,42 \cdot 10^6$	$2,53 \cdot 10^6$
T , К	773	773—873	873—973	973—1073	1073—1173	1173—1273

Зависимость $E(t)$ представляется в виде функции $E(t) = \bar{E}_0(1 - \beta e^{-\alpha t})$, справедливой для ряда материалов. Связывая время теплоприхода t с температурой T , будем считать, учитывая (2), (3),

$$\begin{aligned} E_0 - \gamma_1 \Delta T &= \bar{E}_{01}(1 - \beta_1 e^{-\alpha_1 t}), \quad \Delta T \leq T_p - T_0, \\ E_{0i} + \gamma_i \Delta T_i &= \bar{E}_{02}(1 - \beta_2 e^{-\alpha_2 t}), \\ T_p < \Delta T_i < T_i, \quad E_{0i} &= E_{0i}(T_p), \quad i = 1, 2, 3 \dots \end{aligned} \quad (4)$$

В (4) принимается, что на убывающем ($T \leq T_p$) и возрастающем ($T > T_p$) участках изменения $E(T)$ подгоночные коэффициенты \bar{E}_{01} , α_1 , β_1 и \bar{E}_{02} , α_2 , β_2 постоянны. Значения E_0 , E_{0i} , γ_1 , γ_i , ΔT , ΔT_i известны из эксперимента [10].

По своему строению угли — высокомолекулярные соединения. Согласно [13], для $\rho = 1300$ кг/м³ значение средней молекулярной массы $\mu_1 = 5371$ (химическая формула угля $C_{315}H_{227}S_1N_6O_{26}$). Элементарное звено в структуре угля, согласно [7], имеет $\mu_2 = 402$ ($C_{29}H_{22}O_2$), что можно принять за структурную единицу. В дальнейшем необходимый расчет уравнения состояния угля производился по методике [14, 15] для μ_1 и μ_2 . Значения теплоемкостей брались из работ [16, 17]. Рассчитывались массовые u и волновые D скорости, давление Гюгонио $p_\Gamma = \sigma_*$, его тепловая p_τ и холодная p_x компоненты, сжатие σ и удельный объем v_1 , полная внутренняя энергия E_Γ , ее тепловая E_τ и холодная E_x компоненты, изменение теплоемкости c_v и температуры T . При этом использовались соотношения (Δp_x , Δp_Γ — приращения p_x и p_Γ) [14, 15]

$$\Delta p_x = \Delta p_\Gamma \frac{U}{U_{01}}, \quad D = u + 0,75 \left(\frac{\rho_0}{\mu}\right)^{1/3} u^{1/2} + 9,1 \left(\frac{\rho_0}{\mu}\right)^{2/3} \quad (5)$$

(ρ в г/см³, μ в г, D , u в км/с).

Значения энергии разрыва связей N—O и N=O $E_{cb} = 0,0413$, $0,113$ ($\mu_1 = 5371$) и $0,553$, $1,51$ МДж/кг ($\mu_2 = 402$) соответственно [10].

Полученное решение и его анализ

Согласно [9], одновременные накопление и релаксация напряжений на L со скоростью U описываются уравнением

$$\frac{d\sigma_*}{dt} = \rho c_i^2 \dot{\epsilon} - U \frac{\sigma_*}{L}. \quad (6)$$

В общем случае переменной ε , при которой σ_* не успевает релаксировать на неоднородностях L , функция $L(t)$ заранее неизвестна. Предположим, что вид этой функции таков, что величину U/L можно рассматривать как $2/t$. Предполагаем также, что L пропорционален размеру очага самовоспламенения. Исходное уравнение (6) с учетом хода экспериментальной зависимости $E(t)$ (4) и соотношения

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\sigma_*}{dt} \frac{1}{E} - \frac{1}{E^2} \frac{dE}{dt} \sigma_*$$

запишется в виде

$$\left(1 - \frac{\rho c_t^2}{E}\right) \frac{d\sigma_*}{dt} + \sigma_* \left(\frac{\rho c_t^2}{E^2} \widehat{E}_0 \beta \alpha e^{-\alpha t} + \frac{2}{t}\right) = 0, \quad (7)$$

где безразмерная переменная t считается нормированной по $t_0 = 1$ сут.

Решение (7) для двух вариантов $E(t)$ имеет следующий вид:

$$а) E = \widehat{E}_{01} (1 - \beta_1 e^{-\alpha_1 t}), \quad \Delta T \leq T_p - T_0,$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{\sigma_*}{\sigma_0} = & 2\rho c_t^2 \left\{ \frac{1}{[(2\widehat{E}_{01} - \rho c_t^2) - 2\widehat{E}_{01}\beta_1 t]} - \frac{1}{[(2\widehat{E}_{01} - \rho c_t^2) - 2\widehat{E}_{01}\beta_1]} \right\} + \\ & + \frac{\rho c_t^2 [\widehat{E}_{01}(\beta_1 + 1) - \rho c_t^2]}{(\rho c_t^2 - \widehat{E}_{01}) [\widehat{E}_{01}(\beta_1 - 1) + \rho c_t^2]} \cdot \frac{4(t-1)}{\{[(\widehat{E}_{01} - \rho c_t^2)(\beta_1 \widehat{E}_{01})^{-1}]^2 - \\ & - 3[(\widehat{E}_{01} - \rho c_t^2)(\beta_1 \widehat{E}_{01})^{-1}] + 2 + t[2 - (\widehat{E}_{01} - \rho c_t^2)(\beta_1 \widehat{E}_{01})^{-1}]\}} + \\ & + \frac{8(1 - \beta_1)}{\beta_1 [1 - (\widehat{E}_{01} - \rho c_t^2)(\beta_1 \widehat{E}_{01})^{-1}]} \cdot \frac{t-1}{t} + \frac{\widehat{E}_{01}}{\widehat{E}_{01} - \rho c_t^2} \ln |t|; \quad (8) \end{aligned}$$

$$б) E = \widehat{E}_{02} (1 - \beta_2 e^{-\alpha_2 t}), \quad T_p < \Delta T < T,$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{\sigma_*}{\sigma_0} = & 2\rho c_t^2 \left\{ \frac{1}{[(2\widehat{E}_{02} - \rho c_t^2) - 2\widehat{E}_{02}\beta_2 t]} - \frac{1}{[(2\widehat{E}_{02} - \rho c_t^2) - 2\widehat{E}_{02}\beta_2]} \right\} - \\ & - \frac{\rho c_t^2 [\widehat{E}_{02}(\beta_2 + 1) - \rho c_t^2]}{(\rho c_t^2 - \widehat{E}_{02}) [\widehat{E}_{02}(\beta_2 - 1) + \rho c_t^2]} \cdot \frac{4(t-1)}{\{[(\widehat{E}_{02} - \rho c_t^2)(\beta_2 \widehat{E}_{02})^{-1}]^2 - \\ & - 3[(\widehat{E}_{02} - \rho c_t^2)(\beta_2 \widehat{E}_{02})^{-1}] + 2 + t[2 - (\widehat{E}_{02} - \rho c_t^2)(\beta_2 \widehat{E}_{02})^{-1}]\}} - \\ & - \frac{8(1 - \beta_2)}{\beta_2 [1 - (\widehat{E}_{02} - \rho c_t^2)(\beta_2 \widehat{E}_{02})^{-1}]} \cdot \frac{t-1}{t} - \frac{\widehat{E}_{02}}{\widehat{E}_{02} - \rho c_t^2} \ln |t|. \quad (9) \end{aligned}$$

В варианте б считается, что правая часть (4) при $T > T_p$ описывает весь нелинейный участок $E(T)$.

Совместно решались две системы из шести трансцендентных уравнений, каждая при $T_p \leq 773$ К и при $T_p > 773$ К. Для первой брались выражения (8) для трех значений t и три первых уравнения (4) при $T = 473, 573, 673$ К. Соответствующие значения γ_1 приведены выше, а величины $E'_{01} = E_0 - \gamma_1 \Delta T$ брались из экспериментальной зависимости $E(T)$ [10]. Вторая система включала три формулы (9) и три вторых уравнения из (4) при $T = 873, 973, 1073$ К (всюду считалось $\sigma_0 = 1$ МПа, глубина залегания пласта $H \approx 20$ м). Решения находились численно на ЭВМ.

Полученные решения t давали инкубационные времена до начала воспламенения в очагах. Соответствующие значения σ_* в (8), (9) находились по уравнению состояния угля для $\mu_2 = 402$ и $\mu_1 = 5371$. Результаты расчетов отражены в таблице. Видно, что по принятому ударно-волновому механизму времена накопления критических условий растут вместе с T .

Графическое представление p_T, E_T как функций T [14, 15] с использованием (5) приведено для $\mu_1 = 5371$ и $\mu_2 = 402$ на рис. 1. Разрыв

T, K	$E_0', \text{ ГПа}$	$\sigma_0 = P_T, \text{ ГПа}$	β	α	$\bar{E}_0, \text{ ГПа}$	$t, \text{ сут}$	$\delta, \%$
473	1,0	1,0	0,9	0,0183	1,4305	18,5	<5
573	0,9	1,5				20,7	<5
673	0,818	2,3				23,9	<5
873	1,022	4,0	0,9	0,03	1,5	37,25	<3,8
973	1,286	5,0				45,9	<9,8

Примечание. δ — точность, $T = 673 \text{ К}$ — граница размягчения угля. Значения P_T соответствуют T из уравнения состояния для $\mu_2 = 402$.

внутренних связей для группы $N=O$ начинается значительно раньше, чем для $N=O$, и приходится на температуры ниже интервала размягчения. Для группы $N=O$ требуемые для этого температуры значительно выше. Кроме того, для $\mu_1 = 5371$ достижение критических условий происходит при $T < 400 \text{ К}$, т. е. значительно раньше, чем для $\mu_2 = 402$. Сравнение рис. 1 и данных таблицы показывает, что инкубационный период $t = 23,9$ сут для $\mu_2 = 402$ соответствует $T \approx 650 \text{ К}$ для группы $N=O$ и $T \approx 950 \text{ К}$ для группы $N=O$. Таким образом, для $N=O$ очаг может возникнуть при размягчении угля, а для $N=O$ — после размягчения. Подтверждается экспериментальный факт возникновения очагов самовоспламенения впереди фронта горения, где температура прогрева меньше, а не вблизи фронта горения. Из рис. 1 видно, что разорвать звено структуры угля значительно труднее, чем макромолекулу, и что последнее достигается при $T \ll T_p$. Так как, согласно рис. 1, σ_* слабо зависит от μ , значения t в таблице по порядку величин верны и для μ_1 . Таким образом, достигать критических условий методом схлопывания газонаполненного пузырька необязательно, кроме случая $\mu_2 = 402$.

О возможности принудительного режима горения угля

Рассмотренный механизм самовозгорания угля можно представить в виде схемы (рис. 2). Так как начальные условия σ_0 в очаге AA' сильнее начальных условий на OO' , последовательность времен образования последующих очагов будет описываться соотношениями $t_{BB'} < t_{CC'} < t_{AA'} \dots$ (соответственно расстояния между очагами будут сокращаться). Это чередование зон (горение, уголь, детонация в очаге) будет сокращаться по мере уменьшения расстояния между очагами, пока не сольется в единый процесс химического превращения по длине пласта.

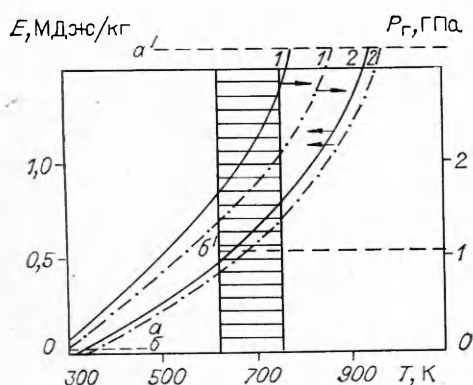


Рис. 1. Уравнение состояния угля.

— $\mu_2 = 402$; - - - $\mu_1 = 5371$; a, b — энергии связи для $\mu_1 = 5371$ (для групп $N=O$ и $N=O$ соответственно); a', b' — энергии связи для $\mu_2 = 402$ (для групп $N=O$ и $N=O$); заштрихован интервал размягчения угля.

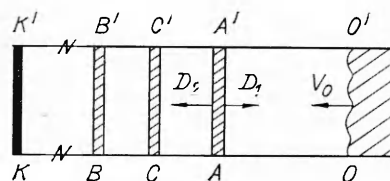


Рис. 2. Возможная схема пульсирующей детонации угля.

OO' — искривленный фронт горения угольного пласта; AA' — место возникновения первого очага самовоспламенения за счет внутреннего окислителя; AO — зона прогретого угля; D_2, D_1, U_0 — скорости детонации, ретонации, горения; CC', BB' — последующие очаги; KK' — отражатель для создания системы стоячих волн в угольном пласте.

По аналогии с волновым процессом в BB' при использовании внутреннего окислителя можно назвать предполагаемый механизм — переходом горения в детонацию.

Используемый эффект значительно усилится, если тонкий пласт угля в массиве будет иметь свойства волновода вследствие соотношения импедансов его и массива и пористости. При этом затухание σ_0 первоначальных волн сжатия от фронта пламени резко ослабляется. Явление можно усилить искусственным путем, если сделать пласт резонатором (поставив отражатель KK') и создав в нем систему стоячих волн, интенсифицирующих накопление σ_* вследствие интерференции и резонанса. «Затравку» очага AA' можно сделать не фронтом пламени OO' , а взрывом BB , создав более сильные напряжения и сократив инкубационный период. Возможно, что такой механизм принудительной детонации угля не реализовался вследствие того, что расстояние «слияния очагов» превышало длину обычного пласта и не выполнялось необходимое условие (1).

Выводы

1. Предложена принципиально новая гипотеза возникновения самовоспламенения в угле.
2. Полученная гипотеза проверена расчетами для линейного звена и структурной единицы угля.
3. Вероятность образования очагов самовоспламенения вдали от фронта горения выше, чем вблизи него.
4. Условия образования очагов самовоспламенения не требуют перехода угля в пластическое состояние и применения возможной при этом гипотезы кумулятивного схлопывания газонаполненного пузырька с выделением необходимой энергии (кроме случая $\mu_2 = 402$).
5. На основе предложенной гипотезы можно предложить механизм принудительной интенсификации горения угольного пласта путем перехода его в детонацию угля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каталог углей СССР, склонных к самовозгоранию/Под ред. Н. Н. Линденау, В. М. Маевской, Е. С. Вахрушева и др.— М.: Недра, 1982.
2. Саранчук В. И., Баев Х. А. Теоретические основы самовозгорания угля.— М.: Недра, 1976.
3. Саранчук В. И. Окисление и самовозгорание угля.— Киев: Наук. думка, 1982.
4. Войтковский Ю. Б., Александров И. В., Камнева А. И. ХТТ, 1984, 2, 19.
5. Александров И. В. ХТТ, 1984, 6, 45.
6. Делягин Г. Н. ФГВ, 1983, 19, 4, 110.
7. Русчев Д. Д. Химия твердого топлива.— Л.: Химия, 1976.
8. Панферова И. В. Дис. ... канд. техн. наук.— М.: МГИ, 1984.
9. Родионов В. П., Сизов И. А. ФТПРПИ, 1981, 4, 45.
10. Грязнов И. С. Пиролиз углей в процессе коксования.— М.: Metallургия, 1983.
11. Грязнов И. С. Пластическое течение и спекание углей.— Свердловск: Metallургияиздат, 1962.
12. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах.— М.: Мир, 1979.
13. Скляр М. Г., Солдатенко Е. М., Валтерс Н. А. // Структура и свойства углей в ряду метаморфизма.— Киев: Наук. думка, 1985.
14. Анисичкин В. Ф. ФГВ, 1984, 20, 2, 121.
15. Анисичкин В. Ф. ФГВ, 1979, 15, 2, 152.
16. Гончаров Е. И., Демидов Л. Г. ХТТ, 1973, 2, 154.
17. Melchior E., Luther H. Fuel, 1982, 61, 1071.

г. Москва

Поступила в редакцию 30/VIII 1988,
после доработки — 16/II 1989