

А. А. ПИХЛАК

КРИТИЧЕСКАЯ И ДОПУСТИМАЯ ТЕМПЕРАТУРЫ САМОНАГРЕВАНИЯ ДИКТИОНЕМОВОГО СЛАНЦА

В работах, посвященных борьбе с рудничными пожарами, по отношению к температуре самонагревания используют терминологические определения «критическая» и «допустимая». Критической называют ту температуру, начиная с которой происходит быстрое, все ускоряющееся самонагревание материала (рис. 1, точка А). Она может быть различной: от 25—30 до 70—80°C — в зависимости от свойств материала [1—7]. Температурные графики моделирования процесса самовозгорания угля показывают, что экспоненциальный рост температуры начинается уже при 25—35°C [6] (рис. 2). Время, за которое температура материала повышается до критической, является инкубационным периодом процесса самовозгорания [8].

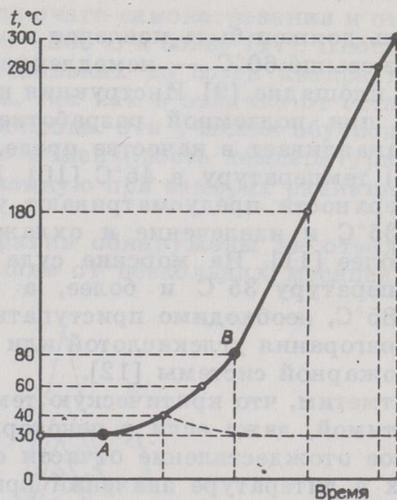


Рис. 1

Диаграмма самовозгорания угля по Гофбауеру [5]: точки А и В — соответственно начало и конец переходного интервала температур от инкубационного периода к возгоранию

Допустимая температура самонагревающегося материала — это температура, при которой следует приступать к выполнению предусмотренных правилами пожарно-профилактических мероприятий. Обычно для различных материалов и условий производства эта температура имеет различные значения, причем часто более высокие, чем значения критической температуры, так как допустимая температура устанавливается с учетом характера и темпа самонагревания материала, имеющегося опыта борьбы с самонагреванием и самовозгоранием, эффективности применяемых при этом технических средств, технологии разработки или складирования полезного ископаемого, а также времени, необходимого для организации и выполнения мероприятий, обеспечивающих своевременную ликвидацию очага. Так, правилами безопасности рекомендуется дополнительно уплотнять штабели угля при повышении температуры в них до 35—40°C, чтобы уменьшить доступ воздуха. Если температура достигает 50—60°C, разогревшийся

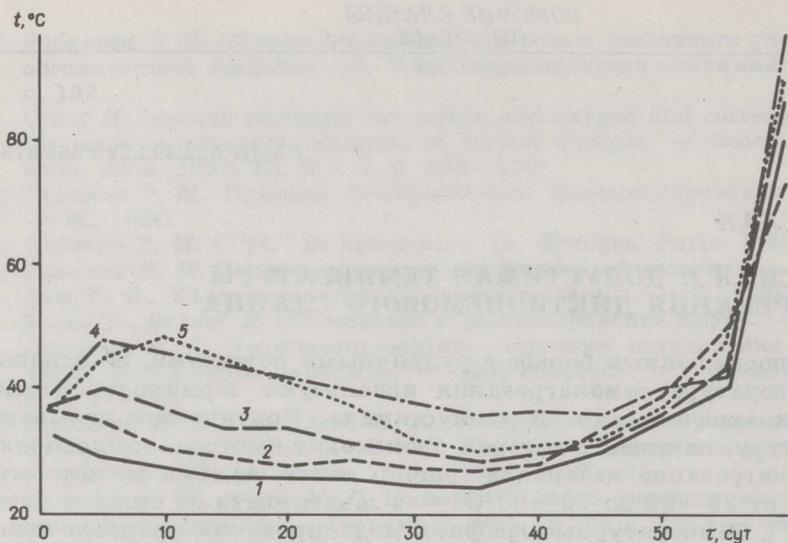


Рис. 2
Скорость самонагрева угля по высоте опытной камеры (1—5 от основания до верха) по Линдену с соавторами [6]

уголь должен быть извлечен из штабеля и охлажден, а при температуре свыше 60°C — немедленно извлечен и потушен водой на отдельной площадке [9]. Инструкция по предупреждению эндогенных пожаров при подземной разработке сульфидных медно-никелевых руд устанавливает в качестве предельно допустимой (в подземных камерах) температуру в 45°C [10]. Правила складирования этих руд на поверхности предусматривают уплотнение штабелей при температуре 35°C и извлечение и охлаждение руды, разогревшейся до 60°C и более [11]. На морские суда запрещено грузить руду, имеющую температуру 35°C и более, а в случае ее разогревания в трюме до 85°C , необходимо приступить к тушению возникающего очага самовозгорания углекислотой или инертными газами из судовой противопожарной системы [12].

Отметим, что критическую температуру нельзя отождествлять с допустимой, даже если в некоторых случаях их значения одинаковы. Такое отождествление отчасти объясняет широкий разброс приводимых в литературе значений критических температур. Во избежание ошибок мы предлагаем ввести понятие интервала переходных температур самонагрева, в котором происходит ускорение процесса и переход от инкубационного периода к стадии возгорания (рис. 1, дуга АВ). К этому интервалу относятся все критические и допустимые температуры; конечная его температура условна и равна примерно $80-90^{\circ}\text{C}$.

Сказанное выше мы учитывали при определении критических и допустимых температур самонагрева диктионемовых сланцев (далее — сланцы). Мы не располагаем непрерывными во времени рядами данных замеров температур самонагрева сланца в одной и той же точке отвала, начиная с температуры естественного фона (равной на глубине нейтрального слоя в 5—11 м от поверхности $5-6^{\circ}\text{C}$) и кончая температурой возгорания, которая равна 246°C [12, 14]. Поэтому для определения интересующих нас температур мы воспользовались как данными наших температурных наблюдений на отвалах карьера Маарду, так и результатами соответствующих тепловых расчетов, которые хорошо согласуются с первыми.

Содержание сланца в отвалах составляет 25—38% [15]. Раньше сланец укладывали в отвалы попеременно с другими породами вскрыши, а с 1982 г. на одном из участков разреза сланец укладывают селективно (толщина слоя до 6—7 м) в основание отвала на известняковую подушку (толщина около 1 м), а сверху перекрывают остальными вскрышными породами (толщина слоя не менее 4—5 м). Температура сланца в отвалах в большинстве случаев не превышает 25—35°C, причем наиболее высокая отмечается в наблюдательных скважинах на глубине примерно 9—10 м от поверхности отвала. Температуры, равные естественным фоновым (5—6°C) [14], как и экстремально высокие (200°C и более), отмечаются в скважинах крайне редко. Дистанционные измерения радиационной температуры поверхности отвалов, выполненные сотрудниками Института астрофизики и физики атмосферы АН ЭССР с борта самолета, показали, что она в среднем на 10—20°C выше температуры воздуха — 12°C (рис. 3) [16]. Это свидетельствует об общем разогреве отвалов.

Горная масса, которая слагает отвал, на 62—68% состоит из крупнокускового сланца и известняка. Поэтому она достаточно проницаема для воздуха и воды, способствующих развитию процессов самонагревания и образованию повышенного температурного фона. В местах, где сланцы лежат близко к поверхности отвала или где проницаемость его либо из-за большого скопления крупнокускового материала, либо из-за образования промоин или трещин усадки повышенная, на поверхности отвала обнаруживаются очаги самонагревания и отдушины с температурой от 40—50 до 300—500°C и более [17]. Площадь разогретых участков варьирует от нескольких до сотен квадратных метров. Они хорошо различимы зимой, так как в отличие от остальной поверхности не имеют снежного покрова. Эти участки обуславливают значительную пространственную изменчивость температурного поля на поверхности отвалов, обнаруженную при замерах радиационной температуры (см. рис. 3).

Очаги самонагревания и самовозгорания обнаружены на отвалах, с начала формирования которых прошло от нескольких месяцев до

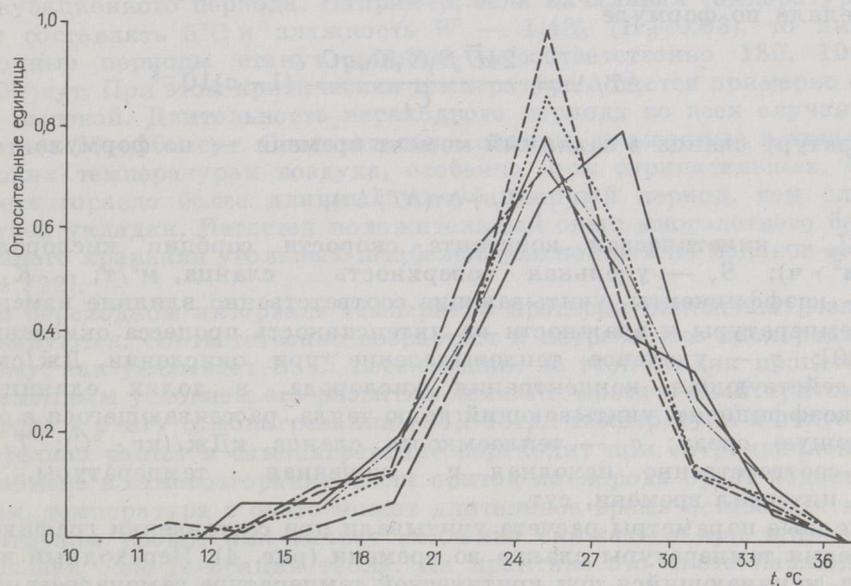


Рис. 3

Плотность распределения радиационных температур поверхности отвалов Маардуского карьера при температуре воздуха 12°C, замеренных с самолета при различных маршрутах [16]

15—18 лет. В основном они проявляются в молодых отвалах 3—5-летнего возраста и особенно часто там, где работы по планировке значительно отставали. Очевидно, что инкубационный период процесса самовозгорания для сланца имеет очень широкие временные пределы и что сланцы при имеющихся в отвалах условиях довольно долго сохраняют свою химическую активность по отношению к кислороду воздуха. Медленное экзотермическое окисление сланца в отвале, в результате которого температура сланца повышается по сравнению с естественным фоном на 10—20°C и более и приближается к критической температуре самонагрева, может привести к внезапному зарождению очагов самовозгорания, если доступ воздуха к разогретому сланцу по какой-либо причине (усадка, промоина, вскрытие и т. п.) улучшится. Эта опасность особенно велика при вскрытии крупных концентрированных скоплений сланца, образующихся при его селективном захоронении в основании отвалов. По данным Г. Л. Стадникова, в таких условиях аргиллиты, к которым относятся и диктионемовые сланцы, при вскрытии способны загораться почти мгновенно [18].

Время активного действия очагов на поверхности отвалов варьирует от нескольких месяцев до нескольких лет и зависит от множества факторов, в первую очередь от доступа кислорода, теплообмена и величины скопления горящего сланца.

Рост температуры сланца в процессе окисления был рассчитан для летних условий, наиболее благоприятствующих развитию процесса: начальная температура 11°C; влажность сланца W 9%, что соответствует H_w 0,2 (H_w — доля порового пространства, заполненная влагой) [19, 20]; действующая концентрация кислорода 20,6% при кинетических константах скорости сорбции кислорода \bar{U}_s 20,9, 4,08 и 2,5 см³/(м² · ч), определенных при температуре 20°C. Удельная поверхность сланца принималась равной 58 м²/т. Поскольку тепло- и массообмен при температурах менее 60°C несущественно влияет на температурные характеристики дисперсной системы, при расчете их не учитывали [6, 21].

Скорость повышения температуры в заданных интервалах времени определяли по формуле

$$\Delta T / \Delta \tau = \frac{24 \bar{U}_s S_y K_t K_w q C}{C_t} (1 - \alpha) 10^{-6},$$

температуру сланца в заданный момент времени — по формуле

$$T_2 = T_1 + \Delta \tau (\Delta T / \Delta \tau),$$

где \bar{U}_s — кинетическая константа скорости сорбции кислорода, см³/(м² · ч); S_y — удельная поверхность сланца, м²/т; K_t и K_w — коэффициенты, учитывающие соответственно влияние изменения температуры и влажности на интенсивность процесса окисления [19, 20]; q — удельное тепловыделение при окислении, Дж/см³; C — действующая концентрация кислорода, в долях единицы; α — коэффициент, учитывающий долю тепла, рассеивающегося в окружающей среде; c_t — теплоемкость сланца, кДж/(кг · °C); T_1 и T_2 — соответственно исходная и конечная температуры, °C; $\Delta \tau$ — интервал времени, сут.

Исходные параметры расчета учитывали при составлении графиков изменения температуры сланца во времени (рис. 4). Переходный интервал, начинающийся при критической температуре самонагрева (рис. 4, точка А), на графиках обозначен дугой АВ. Быстрое повышение температуры сланца начинается и происходит примерно в том же интервале температур, что и у углей (см. рисунки 1 и 2). Началь-

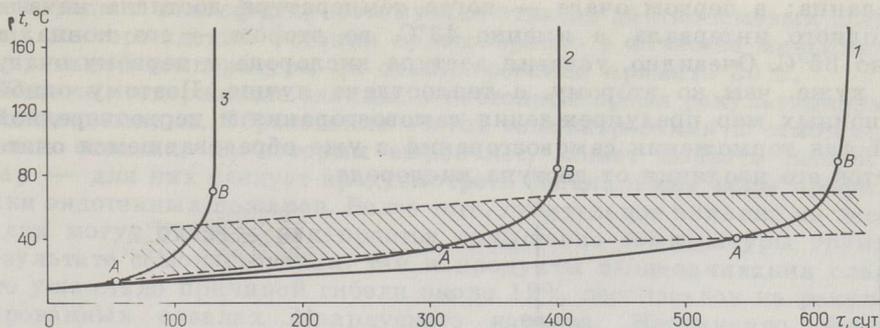


Рис. 4

Расчетные диаграммы самонагрева диктионемового сланца при начальной температуре 11°C , влажности 9% (H_w 0,2), действующей концентрации кислорода 20,6% и кинетических констант скорости сорбции кислорода

\bar{U}_s 2,5 (1), 4,08 (2) и 20,9 (3) $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{ч})$.

Заштрихованная зона соответствует переходному интервалу температур между критической и допустимой

ные и конечные температуры переходного интервала (точки A и B) у сланца, так же, как и у углей, тем ниже, чем выше его химическая активность по отношению к кислороду воздуха [7]. Так, при \bar{U}_s 20,9 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{ч})$ они соответственно равны 15 и 70°C , при \bar{U}_s 4,08 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{ч})$ — примерно 35 и 85°C , а при \bar{U}_s 2,5 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{ч})$ — примерно 40 и 90°C . Скорость повышения температуры возрастает в инкубационном периоде от 0,02 до 0,3—0,5 $^{\circ}\text{C}/\text{сут}$, в переходном интервале — от 0,3—0,5 до 30—40 $^{\circ}\text{C}/\text{сут}$, а при температурах выше переходного интервала превышает 40 $^{\circ}\text{C}/\text{сут}$. Длительность инкубационных периодов соответственно была равна 45, 320 и 540 сут (рис. 4). Уменьшение или увеличение начальных температуры и влажности процесса окисления приводит к изменению длительности инкубационного периода. Например, если начальная температура будет составлять 6°C и влажность W — 1,4% (H_w 0,03), то инкубационные периоды станут длиннее — соответственно 180, 1000 и 1300 сут. При этом критическая температура остается примерно столь же высокой. Длительность переходного периода во всех случаях достигает 70—100 сут. Следовательно, сланцы, уложенные в отвал при низких температурах воздуха, особенно при отрицательных, будут иметь гораздо более длинный инкубационный период, чем сланцы летней укладки. Известен положительный опыт многолетнего безаварийного хранения угольных штабелей, уложенных на ледяное основание [22].

В переходном интервале температур процессы окисления резко активизируются. Соответственно возрастает и потребление кислорода. Поэтому, как указывает В. С. Веселовский, на этой стадии процесса неизменным условием его развития является достаточный приток кислорода к очагу самонагрева [23]. Тогда температура в очаге стремительно растет и самонагревание переходит при затрудненном теплообмене в самовозгорание. Если приток кислорода будет недостаточным, температура в очаге может длительное время оставаться на достигнутом уровне или начнет медленно снижаться при теплоотдаче большей, чем генерация тепла. На практике это часто наблюдается в очагах, где температура достигла переходного интервала. В качестве примера на рис. 5 приведены графики изменения температуры в двух произвольно выбранных очагах самонагрева сланца. В обоих процесс самонагрева остановился и началось постепенное остыва-

ние сланца: в первом очаге — когда температура достигла начала переходного интервала, а именно 43°C , во втором — его конца, а именно 85°C . Очевидно, условия доступа кислорода к первому очагу были хуже, чем ко второму, а теплоотдача лучше. Поэтому одной из основных мер предупреждения самовозгорания и первоочередной мерой для торможения самовозгорания в уже образовавшемся очаге является его изоляция от доступа кислорода.

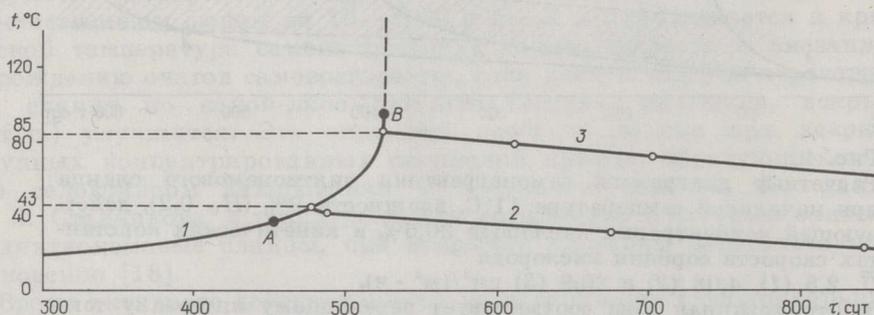


Рис. 5

Диаграммы изменения температуры в двух очагах самонагрева диктионемового сланца при недостаточном для развития процесса доступе кислорода: 1 — график разогревания, 2, 3 — графики остывания

Итак, препятствовать самонагреванию диктионемовых сланцев путем дополнительной изоляции очага и уплотнения отвала целесообразно уже тогда, когда температура в очаге достигает критической. Для сланца Тоолсеского месторождения, активность \bar{U}_s которого в среднем равна $4,08 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, эта температура составляет 35°C . Для сланца Маардуского месторождения (средняя \bar{U}_s $2,5 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ — 40°C . В местах, где активность сланца более высока, эта температура соответственно ниже. Так, для образца сланца с \bar{U}_s $20,9 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ она равнялась 15°C .

Нельзя допускать повышения температуры в отвалах до верхней границы переходного интервала (точка B). В таком случае скорость ее подъема становится настолько высокой, что она скачкообразно может подняться до температуры возгорания. К тушению очага следует приступать уже тогда, когда температура в очаге еще на 20°C ниже. Это обеспечит некоторый резерв времени для организации и проведения работ по подавлению очага. Следовательно, для сланца Тоолсеского месторождения максимально допустимая температура самонагревания 65°C , Маардуского — 70°C , а для образца сланца с экстремально высокой активностью — 50°C (на рис. 4 эти температуры обозначены разомкнутыми линиями, полоса между ними заштрихована). Таким образом, критические и максимально допустимые температуры самонагревания диктионемового сланца близки к таковым для бурых и каменных углей и сульфидных руд.

Для определения максимально допустимой температуры могут быть использованы и другие критерии оценки. Так, в [24] предложено исходя из температур начала выделения сернистого газа из очагов самонагревания сланца принимать в качестве предельно допустимой температуру, равную $50\text{—}60^{\circ}\text{C}$. Если приступать к тушению очага при температуре 50°C , то во всех случаях, даже при очень высокой активности сланца, обеспечивается достаточный срок для ликвидации очага и предотвращения эндогенного пожара, к тому же исключается и выделение SO_2 в атмосферу. Это немаловажно для охраны окружаю-

щей среды и атмосферы, поэтому для отвалов диктионемовых сланцев всех месторождений Эстонии целесообразно в качестве максимально допустимой температуры их самонагрева принять 50°C.

Отвалы, содержащие сланцы, в настоящее время рекультивируются под лесопосадки. Образование очагов самонагрева и самовозгорания в отвалах, на которых вырос лес, может вызвать лесной пожар — для них следует предусмотреть специальные меры профилактики эндогенных пожаров. Более того, губительное влияние на лесопосадки могут оказать как простое повышение температуры грунта в результате самонагрева, так и продукты выщелачивания сланца. Это уже стало причиной гибели около 12% лесопосадок на рекультивированных отвалах Маардуского карьера. Несомненно, биологи должны установить для облесенных отвалов специальные максимально допустимые температуры грунта, отвечающие требованиям обеспечения сохранности леса.

Для того, чтобы после передачи рекультивированных отвалов предприятиям лесного или сельского хозяйства они могли бы обеспечить безопасную эксплуатацию этих земель, целесообразно, чтобы горное предприятие вместе с землей передавало документацию, содержащую сведения о количестве, характере, глубине залегания и мощности скоплений захороненного диктионемового сланца по площади отвалов, данные о химическом составе и активности сланца по отношению к кислороду воздуха (\bar{U}_s), а также информацию о температурных наблюдениях и расположении наблюдательных скважин (точек) с указанием контуров обнаруженных действующих и потушенных очагов самонагрева и самовозгорания на передаваемой площади.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаген. О самовозгораниях и предосторожностях противу их. Новый магазин естественной истории, физики, химии и сведений экономических (Москва), 1822, ч. 2, № 4, с. 259—267.
2. Richters E. Ueber die Veränderung welche die Steinkohlen beim Lagern an der Luft erleiden. — Polytechnisches Journal von E. Dingler, 1870, Bd. 195, H. 4, S. 315—331; H. 5, S. 449—457; Bd. 196, H. 4, S. 317—326.
3. Erdmann E. Die Selbstentzündung der Kohlen unter besonderer Berücksichtigung der Braunkohle. — Brennstoff-Chemie, 1922, Bd. 3, H. 17, S. 257—262.
4. Гладштейн А. М. Изучение явления окисления углей и изменчивости их свойств при хранении. — Горный журнал, 1930, № 2—3, с. 139.
5. Гофбауер Ф. Борьба с подземными пожарами. — М., 1962.
6. Линденау Н. И., Маевская В. М., Крылов В. Ф. Происхождение, профилактика и тушение эндогенных пожаров в угольных шахтах. — М., 1977.
7. Шубников А. К., Хрисанфова А. И., Суходровская К. А. Исследования по обоснованию критических температур при хранении углей. — В кн.: Окисление и хранение твердых горючих ископаемых. М., 1958.
8. Веселовский В. С., Виноградова Л. П., Орлеанская Г. Л. и др. Прогноз и профилактика эндогенных пожаров. — М., 1975.
9. Орехов В. С. Пожарная охрана предприятий горной промышленности. — М., 1964.
10. Инструкция по предупреждению эндогенных пожаров при разработке сплошных медно-никелевых руд на рудниках «Маяк» и «Комсомольский» Норильского ордена Ленина горно-металлургического комбината им. А. П. Завенягина. — Норильск, 1972.
11. Инструкция по предупреждению эндогенных пожаров при поверхностном складировании сплошных сульфидных медно-никелевых руд Талнахского рудного узла. — Норильск, 1972.

12. Технические условия перевозки навалом на морских судах медно-никелевой руды Талнахского месторождения. — М., 1970.
13. Kirret O., Gerassimov N., Tikk A. Diktioneema kiltkivi termilisest lagun-damisest. — Teaduslik-tehniline kogumik, 1948, nr. 10, lk. 47—59.
14. Юрма М. Х. Применение методов гидрогеотермии для изучения водо-вмещающей толщи Эстонии. — В кн.: Методы анализа и обработки гидрогеологических данных для прогноза ресурсов подземных вод. Тал-лин, 1984, с. 216—221.
15. Пихлак А. А., Маремяэ Э. Я., Пикков В. В., Липпмаа Э. Т. О загряз-няющем влиянии отвалов Маардуского фосфоритового карьера на воду. — Изв. АН ЭССР. Биол., 1984, 33, № 3, с. 166—170.
16. Росс Ю., Антон Я. Экспериментальное исследование температуры под-стигающей поверхности в исчерпанных копях фосфорита в Маар-ду / Ин-т астрофизики и физики атмосферы АН ЭССР. — Тывравере, 1979.
17. Пихлак А., Пикков В., Маремяэ Э., Липпмаа Э. О влиянии самопроиз-вольного горения диктионемового сланца в отвалах на окружающую среду. — В кн.: Проблемы современной экологии : Вопросы приклад-ной экологии в Эстонии / Тез. докл. III Республ. экол. конф. 11—13 апреля 1985 г. Тарту, 1985, с. 165—167.
18. Стадников Г. Л. Самовозгорающиеся угли и породы, их геохимическая характеристика и методы опознавания. — М., 1956.
19. Пихлак А. А. О склонности диктионемовых сланцев из месторождений фосфоритов ЭССР к самовозгоранию. — Горючие сланцы, 1985, 1, № 3, с. 251—264.
20. Пихлак А. А. Сравнение полезных ископаемых по степени склонности к самовозгоранию. — Там же, № 4, с. 379—387.
21. Нерпин С. В., Чудновский А. Ф. Физика почвы. — М., 1967.
22. Исаченко Л. М. Опыт хранения углей в штабелях на ледяном основа-нии. — Изв. АН Каз. ССР. Хим., 1956, вып. 9, с. 127.
23. Веселовский В. С., Виноградова Л. П., Орлеанская Г. Л., Терпогосо-ва Е. А. Физические основы самовозгорания угля и руд. — М., 1972.
24. Певзнер М., Наумов В., Пуура В., Беленький П. Распределение диктио-немового сланца и температурный режим его самонагрева в отвалах Маардуского фосфоритового карьера. — Изв. АН ЭССР. Геол., 1982, 31, № 4, с. 131—139.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию
13. 09. 1985

Институт химической
и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

A. A. PIHLAK

CRITICAL AND PERMISSIBLE TEMPERATURES IN SPONTANEOUS HEATING OF ALUM SHALES

Very often critical and permissible temperatures of spontaneous heating are taken to be identical terms. Actually this is not so. A temperature at which the spontaneous heating process accelerates, quickly leading to spontaneous combustion, is called critical temperature. Permissible temperature is a technological parameter. When the temperature of a spontaneously heating material has reached a certain degree of permissible temperature, measures have to be taken to stop further spontaneous heating and abolish hotbeds. The time required for the temperature of a spontaneously heating material to reach the critical temperature is the incubation period. The transition temperature range in the process of spontaneous heating begins at the critical temperature, but the upper bound is less well defined. For coal it may range from 25 to 80°C, for alum shale, from 15 to 90°C. The transition range is characterized by an increase in spontaneous heating rate from tenths of a degree to tens of degrees C a day. All critical and permissible spontaneous heating temperatures are in

this range as well. The higher the chemical reactivity of the material towards atmospheric oxygen, the lower its critical temperature and the upper limit of the transition range.

The chemical reactivity of alum shale towards atmospheric oxygen \bar{U}_s is $2.5 \text{ cm}^3(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ and the critical temperature is 40°C . The upper limit of the transition range is 90°C . In case $\bar{U}_s = 4.8 \text{ cm}^3(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, the temperatures are 35 and 85°C , respectively; in case $\bar{U}_s = 20.9 \text{ cm}^3(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, they are 15 and 70°C . The spontaneous heating rate of alum shales ranges from $0.3\text{--}0.5^\circ\text{C}$ to $30\text{--}40^\circ\text{C}$ per day. The lowest permissible temperature for the Toolse shale is 35°C , for the Maardu one, 40°C . On reaching these temperatures, spoil heaps have to be capped to isolate hotbeds from atmospheric oxygen and the process of further oxidation must be closely controlled. If the hotbed temperature in the quarries reaches 65 and 70°C , respectively, hot spots have to be extinguished immediately to prevent spontaneous fire in the mines. Taking into consideration the fact that the discharge of SO_2 into the atmosphere begins already at $50^\circ\text{C}\text{--}60^\circ\text{C}$, the highest permissible temperature should be 50°C , on exceeding this limit measures have to be taken to prevent fire.

To ensure safe recultivation of the land under alum shale-containing spoil heaps, the agricultural and forestry managements should be provided with data on the structure of spoil heaps, the content and location of alum shale in them, its chemical reactivity towards atmospheric oxygen, the temperatures in spoil heaps and the location and characteristics of spontaneously heating hotbeds.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemical Physics and biophysics
Tallinn*