

А. А. ПИХЛАК

СРАВНЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ ПО СТЕПЕНИ СКЛОННОСТИ К САМОВОЗГОРАНИЮ

По методике, разработанной в Институте горного дела им. А. А. Скочинского, показателем химической активности полезных ископаемых и других промышленных материалов является их средняя кинетическая константа скорости сорбции кислорода \bar{U} , см³/г · ч (за 50—250 ч от начала опыта, при постоянных температуре и влажности воздуха и диаметре частиц материала 1—3 мм [1—4]). Кинетическая константа скорости сорбции кислорода \bar{U} служит также основой для оценки степени склонности полезных ископаемых к самовозгоранию [2, 5]. Преимущество названного выше метода по сравнению с другими, используемыми для оценки склонности полезных ископаемых к самовозгоранию, состоит в том, что с его помощью в условиях, имитирующих натурные, исследуются непосредственно процессы, ведущие к самовозгоранию. Недостатком же этой методики является несопоставимость получаемых кинетических констант скорости сорбции кислорода. Причина в том, что количество сорбируемого в единицу времени кислорода при определении \bar{U} рассчитывается относительно веса материала, в то время как процесс окисления происходит на поверхности частиц, которая различна у одинаковых навесок материала, различающихся по удельным весам. Действительно, при одинаковой крупности частиц и весе, но разном удельном весе удельные поверхности материалов различны:

$$S_{уд} = \frac{6K_{\phi}}{\gamma d_{cp}} \quad (1)$$

Здесь $K_{\phi} = 4 \sqrt[2.26]{d_{cp}}$ — коэффициент формы;

$$d_{cp} = \frac{d_2 - d_1}{\ln d_2 - \ln d_1} \quad \text{— средний диаметр частиц, см;}$$

d_1 и d_2 — соответственно наименьший и наибольший диаметры частиц в пробе, см.

Чем больше различие в удельных весах сравниваемых материалов, тем существеннее разница их удельных поверхностей и тем большую ошибку мы делаем, сопоставляя их кинетические константы скоростей сорбции кислорода \bar{U} . Отсюда следует, что одинаково активными по отношению к кислороду воздуха будут только такие материалы, у которых равны кинетические константы скорости сорбции кислорода, приведенные к единице поверхности материала \bar{U}_s , см³/м² · ч.

Сопоставляемые между собой показатели рассчитываются по формуле [5]

$$U_s = \frac{V \cdot 10^4}{S\tau} \ln \frac{C}{C_0} \quad (2)$$

где V — объем воздуха в сорбционном сосуде, см³; S — поверхность пробы, см²; τ — время сорбции кислорода, ч; C_0 и C — начальная и конечная (через τ часов) концентрации кислорода в сорбционном сосуде, в долях единицы.

Если известен удельный вес материала, то кинетическую константу скорости сорбции кислорода U можно выразить через U_s :

$$U_s = \frac{U \gamma d_{cp} \cdot 10^4}{6K_{\phi}} = \frac{U \cdot 10^4}{S_{уд}} \quad (3)$$

Кинетическая константа скорости сорбции кислорода, представленная в виде U_s , кроме сопоставимости ее значений, имеет еще то преимущество, что ее можно успешно использовать в различных инженерных расчетах, так как по гранулометрической характеристике и плотности материала всегда можно рассчитать его удельную и общую поверхности, а отсюда также объем поглощаемого им кислорода и количество генерируемого тепла [5—8].

Рассмотрим значения \bar{U}_s для ряда полезных ископаемых (табл. 1). Химическая активность по отношению к кислороду воздуха у сланца-кукерсита в среднем в 2—3 раза ниже, чем у углей и углистых сланцев, а максимальная активность у него такая же, как у углей марки «К» Донецкого бассейна и диктионемовых сланцев Маардуского месторождения фосфоритов ЭССР. Среднее значение \bar{U}_s диктионемовых сланцев Тоолсеского месторождения ЭССР почти в 2 раза выше, чем у диктионемовых сланцев Маардуского месторождения, и в 4 раза больше, чем у сланца-кукерсита, а максимальное значение превышает этот показатель для бурых углей Подмосковского бассейна. Следует отметить, что горючие (кукерсит) и диктионемовые сланцы имеют более широкий диапазон колебаний значений \bar{U}_s по сравнению с углями. Недаром при хранении этих материалов в штабелях или захоронении в отвалах возможны локальные, очень активные окислительные процессы.

Гипергенное окисление полезных ископаемых и промышленных материалов и их самонагревание и самовозгорание — процесс очень сложный, зависящий от множества факторов. Это наглядно показывает уравнение генерации тепла в процессе окисления

$$\Delta Q = U_s S_{уд} K_t K_w q C m \Delta t \cdot 10^{-4} \quad (4)$$

Здесь q — удельное тепловыделение при окислении, кал/см³O₂; C — концентрация кислорода, в долях единицы; m — вес окисляющегося материала, г; Δt — интервал времени, ч; $K_t = \xi^{0,1 \Delta T}$ — коэффициент, учитывающий влияние изменения температуры на интенсивность процесса окисления [9]; ξ — температурный коэффициент, показывающий, во сколько раз увеличивается U_s при повышении температуры на 10°C (величина ξ для различных материалов колеблется в пределах 1,2—2,4); ΔT — разность температур, °C;

$K_w = \left[\frac{H_{w_2}}{H_{w_1}} \right]^b \exp [-c(H_{w_2} - H_{w_1})]$ — коэффициент, учитывающий влияние изменения влажности на интенсивность процесса окисления [9]; где b и c — эмпирические коэффициенты; H_{w_1} и H_{w_2} — степень заполнения влагой межкускового пространства соответственно при определении U_s в лабораторных условиях и таких, при которых рассчитывается генерация тепла, в долях единицы.

Заполнение влагой межкускового пространства дисперсного материала определяется уравнением [10]

$$H_w = S \gamma_1 W \gamma_2^{-1} (\gamma_1 - \delta)^{-1} (100 - W)^{-1},$$

где W — весовая влажность материала, %; γ_1 — кажущийся удельный вес материала, г/см³; γ_2 — удельный вес смачивающей жидкости, г/см³; δ — насыпной вес материала, г/см³.

На рис. 1 приведен график зависимости коэффициента K_w от изменения степени заполнения межкускового пространства влагой H_{w_2} (при $H_{w_1} = 0,01$ и константных b и c , равных, соответственно, 1 и 9,7). Коэф-

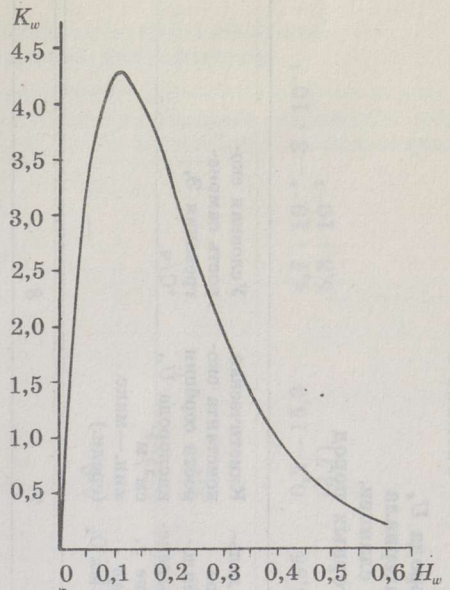


Рис. 1
Зависимость коэффициента K_w , учитывающего влияние изменения влажности материала на интенсивность процесса его окисления, от степени заполнения влагой межкускового пространства дисперсного материала H_{w2} .

коэффициент K_w достигает максимума при $H_{w2}=0,1$. Увлажнение сухого материала, равно как и высушивание переувлажненного, приводит к резкому увеличению кинетической константы скорости сорбции кислорода U_s и, следовательно, к увеличению генерации тепла. Заметно также, что сорбция кислорода абсолютно сухим материалом должна быть ничтожно малой (рис. 1).

Скорость разогревания зависит от количества выделяемого тепла, теплоемкости материала и условий теплообмена с окружающими породами и внешней средой.

Тепло, расходуемое на разогревание самого окисляющегося материала

$$\Delta Q = m c_i \Delta T, \quad (5)$$

где c_i — теплоемкость материала, кал/г · °С.

Подставляя значение ΔQ в уравнение (4) с учетом доли потерь тепла α , получим

$$m c_i \Delta T = U_s S_{уд} K_i K_w q C m (1 - \alpha) \cdot 10^{-4} \cdot \Delta T.$$

Отсюда скорость повышения температуры при самонагревании

$$\frac{\Delta T}{\Delta \tau} = \frac{U_s K_i K_w q C (1 - \alpha)}{c_i S_{уд}} \cdot 10^{-4}. \quad (6)$$

Из формулы (6) ясно, что скорость повышения температуры является наиболее универсальной характеристикой процесса самонагревания: в ней отражены все факторы, участвующие в этом процессе. Поэтому она может служить показателем при сравнительной оценке степени склонности материалов к самовозгоранию.

Действительно, подставляя в выражение (6) полученные лабораторным путем значения U_s и принимая K_i и K_w равными единице (что соответствует стандартным условиям определения U_s), $C=0,2$ и $\alpha=0$ (т. е. пренебрегая рассеиванием тепла), так как известно, что при температуре меньше 60°С, отвечающей критической температуре самонагревания, в дисперсных материалах массообмен, радиационный и конвективный теплообмены пренебрежимо малы [11], мы получим некоторую условную скорость самонагревания (Θ), которую можно использовать в качестве показателя, комплексно характеризующего потенциальную склон-

Таблица 1

Кинетические константы скорости сорбции кислорода U_s и условные скорости повышения температуры материала в процессе самонагревания Э для диктиномемовых сланцев, сланца-кукерсита и других полезных ископаемых и горных пород

Месторождение	Материал	Плотность γ , г/см ³	Удельная поверхность $S_{уд}$, см ² /г	Удельная поверхность $S_{уд}$, см ² /г	Удельная емкость C , кал/г × °С	Удельное тепловыделение q , кал/мл O ₂	Кинетическая константа скорости сорбции кислорода \bar{U}_s , мин. ⁻¹ макс. (средн.)	Условная скорость самонагревания Э, °С/ч
1	2	3	4	5	6	7	8	
Кузнецкий бассейн	Уголь	1,30	140,4	0,295	3,85	1,7—5,2 (3,0)	$6,2 \cdot 10^{-2} - 1,9 \cdot 10^{-1}$ ($1,0 \cdot 10^{-1}$)	
Донецкий бассейн	Уголь марки «К»	1,31	139,3	0,285	3,85	2,8—4,3	$1,0 \cdot 10^{-1} - 1,6 \cdot 10^{-1}$ (—)	
	Уголь марки «Ж»	1,27	143,7	0,300	3,85	2,3—2,7	$8,4 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$ (—)	
	Уголь марки «Д» Углистые сланцы	1,35	135,2	0,328	3,85	5,8—9,6 (—) 1,7—2,6	$1,8 \cdot 10^{-1} - 3,0 \cdot 10^{-1}$ (—)	
Подмосковный бассейн	Бурый уголь	1,36	134,2	0,331	3,85	4,9—14,8 (7,4)	$1,5 \cdot 10^{-1} - 4,6 \cdot 10^{-1}$ ($2,3 \cdot 10^{-1}$)	

1	2	3	4	5	6	7	8
Сланцевый бассейн, ЭССР	Сланец- кукерсит	1,37	125,5	0,274	5,0	0,2—4,5 (1,1)	$8,7 \cdot 10^{-3}$ — $2,1 \cdot 10^{-1}$ ($5,0 \cdot 10^{-2}$)
	То же	2,02	84,7	0,176	5,0	0,2—4,5 (1,1)	$9,1 \cdot 10^{-3}$ — $2,2 \cdot 10^{-1}$ ($5,3 \cdot 10^{-2}$)
Тоолеское, ЭССР	Диктиономовые сланцы	2,2	78,1	0,215	5,0	1,7—20,9 (4,5)	$6,2 \cdot 10^{-2}$ — $7,6 \cdot 10^{-1}$ ($1,6 \cdot 10^{-1}$)
	Пиритизиро- ванный пес- чанник	3,0	57,3	0,203	3,49	1,5—15,6 (6,5)	$3 \cdot 10^{-2}$ — $3,1 \cdot 10^{-1}$ ($1,3 \cdot 10^{-1}$)
Маардуское, ЭССР	Диктиономовые сланцы	1,8	95,5	0,270	5,0	1,4—4,20 (2,4)	$5 \cdot 10^{-2}$ — $1,5 \cdot 10^{-1}$ ($8,5 \cdot 10^{-2}$)
	Пиритизиро- ванный пес- чанник	3,64	47,2	0,194	3,49	2,5	$4,2 \cdot 10^{-2}$
Гайское, Урал	Серный колчедан	—	—	—	—	1,9	—
Сибайское, Урал	Серный колчедан	—	—	—	—	1,7	—
Талнахское, Красноярский край	Сплошные сульфидные медно-нике- левые руды	4,33	42,2	0,171	3,95	0,2—15,3 (2,7)	$4,7 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-1}$ $5,3 \cdot 10^{-2}$

**Классификация полезных ископаемых по степени их
потенциальной склонности к самовозгоранию**

Степень склонности к самовозгоранию	Кинетическая константа скорости сорбции кислорода углей		Условная скорость самонагрева Э, °С/ч
	\dot{U} , см ³ /г · ч [2]	U_s , см ³ /м ² · ч [5] (в пересчете на удельную поверхность)	
Не склонные	<0,003	<0,2	<7,8 · 10 ⁻³
Мало склонные	0,003—0,015	0,2—1,2	7,8 · 10 ⁻³ —4,7 · 10 ⁻²
Склонные	0,015—0,080	1,2—6,0	4,7 · 10 ⁻² —2,3 · 10 ⁻¹
Весьма склонные	>0,080	>6,0	>2,3 · 10 ⁻¹

ность материалов к самовозгоранию. Исходя из вышеприведенных условий,

$$\Theta = \frac{\lambda T}{\lambda_T} = \frac{0,2U_s}{c} S_{уд} \cdot 10^{-4}. \quad (7)$$

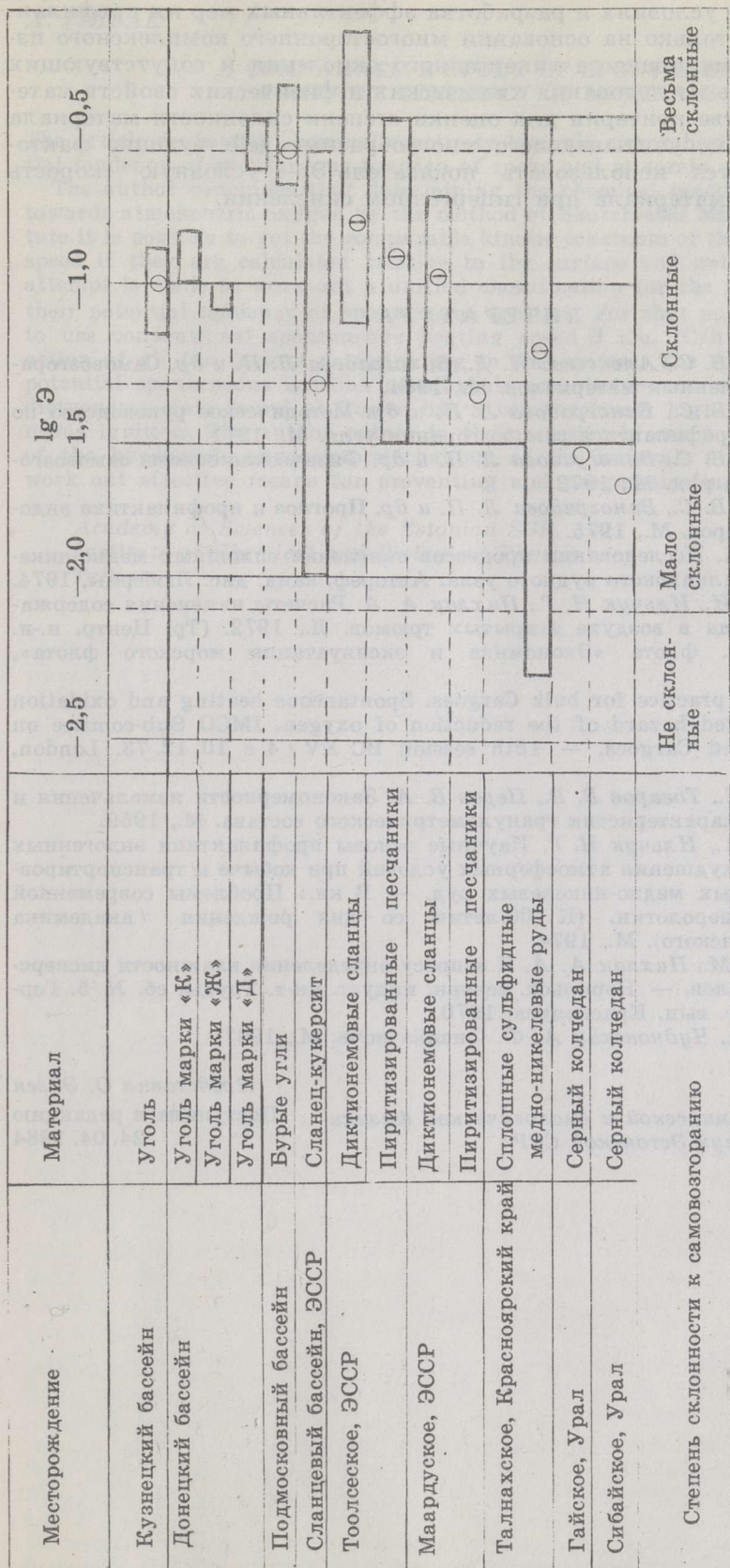
В физическом смысле этого показателя отражена скорость повышения температуры дисперсного материала с крупностью частиц 1—3 мм при начальной температуре 25°С, заполнении влагой межкускового пространства $H_{w1}=0,01$, свободном доступе кислорода воздуха ($C=0,2$) и отсутствии рассеивания тепла. Очевидно, потенциально более склонны к самовозгоранию материалы, условная скорость самонагрева Э которых выше и которые благодаря этому быстрее достигают критической температуры, составляющей для большинства материалов 60—80°С (значения Э для различных полезных ископаемых и горных пород см. в табл. 1).

Для того чтобы оценить с помощью показателя Э степень потенциальной склонности материала к самовозгоранию, необходимо иметь соответствующую шкалу оценок. За основу таковой примем разработанную в Институте горного дела им. А. А. Скочинского классификацию углей по степени склонности к самовозгоранию (табл. 2 [2]). Отметим, что это — первая попытка создания подобного рода единой классификации. Поэтому не исключено, что накопление большего количества данных и опыт использования показателя Э на практике позволят скорректировать приведенные в табл. 2 граничные значения Э для различных степеней склонности к самовозгоранию материала.

При сравнении степени потенциальной склонности к самовозгоранию различных полезных ископаемых и горных пород в соответствии с градацией, приведенной в табл. 2 (рис. 2), выявляется, что сланец-кукерсит может быть отнесен к мало склонным или склонным, диктионемовые сланцы Маардуского месторождения — к склонным, Тоолсеского месторождения — к склонным и весьма склонным к самовозгоранию полезным ископаемым. Эта оценка соответствует данным многолетней практики добычи сланца-кукерсита и диктионемовых сланцев в Эстонии.

Следует добавить, что задавая различные значения K_t , K_w , C и α и подставляя их в формулу (6), получим ряд значений Э, позволяющих оценить возможные изменения степени потенциальной склонности исследуемого материала к самовозгоранию при различном сочетании условий, могущих встретиться в практике, что весьма ценно для прогнозирования эндогенных пожаров, а также при выборе мер профилактики.

Из представленного выше следует, что достаточно надежная оценка степени потенциальной склонности полезных ископаемых и промышленных материалов к самовозгоранию, прогнозирование эндогенных пожа-



⊖ — пределы и среднее значение Э; ○ — отдельная проба материала

Рис. 2

Сравнительная характеристика степени потенциальной склонности к самовозгоранию некоторых полезных ископаемых и горных пород по показателю их условной скорости самонагрева Э

ров в различных условиях и разработка эффективных мер их профилактики возможны только на основании многостороннего комплексного изучения механизма процесса гипергенного окисления и сопутствующих явлений, а также исследования химических и физических свойств материалов. В качестве критерия для оценки степени склонности материала к самовозгоранию, учитывающего многообразные действующие факторы, рекомендуется использовать показатель Э — условную скорость самонагревания материала при гипергенном окислении.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Веселовский В. С., Алексеева Н. Д., Виноградова Л. П. и др.* Самовозгорание промышленных материалов. М., 1964.
2. *Веселовский В. С., Виноградова Л. П. и др.* Методическое руководство по прогнозу и профилактике самовозгорания угля. М., 1971.
3. *Веселовский В. С., Виноградова Л. П. и др.* Физические основы самовозгорания угля и руд. М., 1972.
4. *Веселовский В. С., Виноградова Л. П. и др.* Прогноз и профилактика эндогенных пожаров. М., 1975.
5. *Пихлак А. А.* Исследования процессов окисления сплошных медно-никелевых руд Талнахского рудного узла. Автореф. канд. дис. Люберцы, 1974.
6. *Васильев В. И., Ильчук Н. Г., Пихлак А. А.* Расчеты изменения содержания кислорода в воздухе закрытых трюмов. Л., 1972. (Тр. Центр. н.-и. ин-та морск. флота «Экономика и эксплуатация морского флота», вып. 154).
7. Code of saef practice for bulk Cargoes. Spontaneous heating and oxidation and the related hazard of the reduction of oxygen. IMCO Sub-comitee on containers and Cargoes. — 15th session BC XV / 4 с 10. 12. 73. London, 1973.
8. *Андреев С. Е., Товаров В. В., Перов В. А.* Закономерности измельчения и исчисления характеристик гранулометрического состава. М., 1959.
9. *Пихлак А. А., Ильчук Н. Г.* Научные основы профилактики эндогенных пожаров и ухудшения атмосферных условий при добыче и транспортировке сульфидных медно-никелевых руд. — В кн.: Проблемы современной рудничной аэрологии. (К 100-летию со дня рождения академика А. А. Скочинского). М., 1974.
10. *Богданов Б. М., Пихлак А. А.* К вопросу определения влажности дисперсных материалов. — Норильск. вечерн. индуст. ин-т. Труды, сб. № 5. Горно-металлург. вып. Красноярск, 1970.
11. *Нерпин С. В., Чудновский А. Ф.* Физика почв. М., 1967.

Представил О. Эйзен

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

*Поступила в редакцию
24. 04. 1984*

A COMPARATIVE STUDY OF SPONTANEOUS IGNITION TENDENCY OF MINERALS

The article deals with chemical reactivity towards atmospheric oxygen and potential tendency of spontaneous ignition of rocks and minerals.

The author concludes that determining the chemical reactivity of the samples towards atmospheric oxygen by the method of Skotchinski Mining Research Institute it is possible to get the comparable kinetic constants of the oxygen absorption speed if they are calculated relative to the surface and not to the weight. An attempt is made to work out a unified classification for the minerals to evaluate their potential tendency of spontaneous ignition. For that purpose it is advisable to use conventional spontaneous heating speed Θ i.e. $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ which conveys the action of all the factors participating in the process. The comparative study of potential spontaneous ignition of oil-shale and dictyonema slate shows that the dictyonema slate found at Toolse has a comparatively high tendency of spontaneous ignition. The author points to the necessity to carry out complex studies of the hypergenic oxydation mechanism of the minerals and rock in order to work out effective means for preventing and prognosticating spontaneous fires.

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