

УДК 622.235:622.281.4

Л. И. Гречихин¹, Н. Р. Шевцов², И. В. Купенко², Н. Г. Куць³¹Минский государственный высший авиационный колледж, г. Минск, Беларусь;²Донецкий национальный технический университет, г. Донецк, Украина;³Луцкий национальный технический университет, г. Луцк, Украина

Физика горения и взрыва метановоздушной смеси и угольной пыли

Показано, что в атмосфере Земли при низких температурах в ночных условиях, молекулы кислорода в большом количестве пребывают в виде кластеров. Попадая в шахту, они адсорбируются в виде пленки на угольной пыли. Это может привести к самовоспламенению и к взрыву метановоздушной смеси.

Ключевые слова: горение, взрыв, метановоздушная смесь, угольная пыль, взрывозащита

Введение. Добыча угля в шахтах сопряжена с опасностью вспышки и взрыва метановоздушной смеси и угольной пыли в процессе ведения горных работ [1,2]. Подробный анализ условий возникновения горения и взрыва показал, что крупные взрывы-катастрофы происходят в межсезонье и в зимние месяцы [1]. В летние месяцы особо опасных взрывов, как правило, не наблюдается. Полагают, что это обусловлено изменением парциального давления кислорода в атмосфере Земли. Так в течение года содержание кислорода в атмосфере изменяется от 18,9% в летние месяцы до 21,1% – зимой. Качественно причина вполне понятная. Однако почему происходит такое изменение парциального давления кислорода в атмосфере Земли остается не вполне ясным. Что при этом происходит с атмосферой, каково ее состояние и почему при этом взрывы-катастрофы в угольных шахтах возникают преимущественно в межсезонье и зимой, тогда как парциальное давление кислорода изменяется не существенно. В связи с этим возникает цель: выяснить, в чем причина изменения состава атмосферы в различные времена года и как такое изменение может повлиять на условия изменения воспламенения метановоздушной смеси и угольной пыли в угольных шахтах. Цель может быть достигнута путем решения следующих задач:

- рассмотреть динамику формирования двухатомных и моноатомных молекул в атмосфере Земли;
- разработать механизм взаимодействия горючих газов с молекулами атмосферы Земли;
- определить, какие процессы адсорбции и десорбции происходят на поверхности углеродных частиц;
- определить условия, при которых может происходить воспламенение метановоздушной смеси и угольной пыли.

Формирование многоатомных молекул кислорода и азота в атмосфере Земли

Атмосфера Земли состоит в основном из молекул азота и кислорода. Молекулы кислорода и азота взаимодействуют между собой и друг с другом. Максимальная энергия бинарного взаимодействия реализуется, когда расположение этих молекул друг относительно друга будет такое, которое приведено на рис. 1. При таком расположении двухатомных молекул результирующая энергия связи ($E_{св.}$) равна сумме ковалентной ($E_{ков.}$), ионной ($E_{ион.}$), электрон-дипольной (E_{e-d}) и диполь-дипольной (E_{d-d}):

$$E_{св.} = E_{ков.} + E_{ион.} + E_{e-d} + E_{d-d}. \quad (1)$$

Конкретный расчет всех видов взаимодействий, выполненный по методике, разработанной в [3], приведен в табл. 1.

Так как энергия связи между двухатомными молекулами в воздухе достаточно большая, то получается, что в воздухе, как азот, так и кислород должны пребывать в виде кластерных образований, состоящих из 13 молекул (см. рис. 1).

Табл. 1. Энергия связи и ковалентные радиусы взаимодействующих молекул

| Молекулы | Радиусы атомов, Å | | Энергия связи, эВ | | | | Результирующая, эВ |
|-------------|-------------------|--------------|-------------------|------------|-----------|-----------|--------------------|
| | $r_{ков.,1}$ | $r_{ков.,2}$ | $E_{ков.}$ | $E_{ион.}$ | E_{e-d} | E_{d-d} | |
| $N_2 - N_2$ | 0,71 | 0,71 | 0,762 | 0,458 | - | 0,0067 | 1,227 |
| $O_2 - O_2$ | 0,66 | 0,66 | 0,799 | 0,468 | - | 0,039 | 1,306 |
| $N_2 - O_2$ | 0,71 | 0,66 | 1,092 | 0,423 | - | 0,037 | 1,552 |

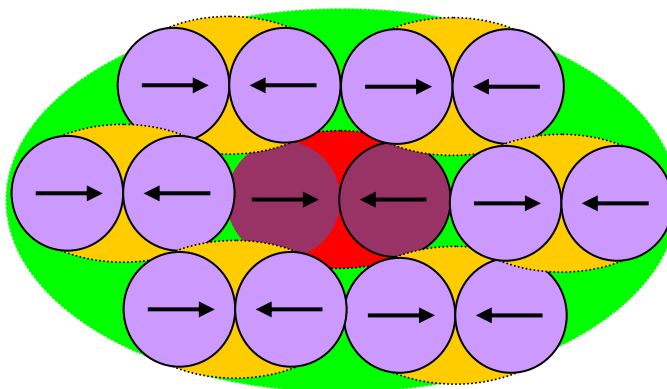


Рис. 1. Структура кластера из двухатомных молекул в горизонтальной плоскости

Такие кластеры в воздухе должны формироваться преимущественно в зоне тени, т.е. ночью, а днем под действием солнечного света они распадаются на отдельные молекулы, вследствие поглощения оптического излучения начиная с ближнего инфракрасного диапазона. В шахтах и в пещерах воздух должен быть совершенно другой. Он достаточно насыщен кластерами двухатомных молекул.

При низких температурах воздуха, т.е. зимой, кластеры двухатомных молекул более устойчивые и их концентрация в воздухе возрастает. Попадая в шахту, такие кластеры не распадаются из-за отсутствия солнечного света. Адсорбируясь на стенках, они создают жидкую пленку кислорода. Когда адсорбция происходит на угольной пыли, то частица угольной пыли обволакивается жидкой пленкой кислорода, а сталкиваясь с молекулами горючих газов происходит химическая адсорбция молекул кислорода с выделением тепла, т.е. реализуется процесс горения в жидком кислороде. Чтобы выяснить, как происходит этот процесс горения на молекулах горючих газов, а конкретно на молекулах метана, рассмотрим строение молекулы метана.

Образование многоатомных молекул горючих газов и воды

В учебнике [4] подробно описано строение молекулы метана CH_4 . Полагают, что молекулу метана можно описать тетраэдрической моделью. Кроме этого, полагают, что ряды однотипных соединений этана (C_2H_6), пропана (C_3H_8), бутана (C_4H_{10}), пентана (C_5H_{12}) и т.д. являются гомологическим рядом и отличаются друг от друга группой CH_2 , которая представляет собой устойчивую трехатомную молекулу. В этой молекуле атом углерода взаимодействует с молекулой водорода. Очевидно, что в молекуле метана атом углерода взаимодействует с двумя молекулами водорода и образуется также устойчивая пятиатомная молекула. Молекула этана образуется в результате взаимодействия простейшей молекулы CH_2 с простейшей молекулой метана, а дальнейшее наращивание гомологического ряда происходит путем взаимодействия предыдущей молекулы в этом ряде с молекулой CH_2 . В результате образуется гомологический ряд метана.

Если рассматривать образование молекулы CH_2 как бинарное взаимодействие атома углерода с молекулой водорода, то представляется возможность произвести расчет энергий бинарной связи $C-H_2$. Исходные данные для этих частиц приведены в табл. 2.

Структура молекулы CH_2 показана на рис. 2. Энергия разрыва связи $\text{C}-\text{H}_2$ определяется ковалентной и ионной связью, которые составляют 3,97 эВ. Вероятность пребывания валентного электрона вблизи атома углерода $P_1 = 0,454$, а вблизи молекулы водорода $P_2 = 0,107$. Вероятность обмена валентными электронами между атомом углерода и молекулой водорода $S = 0,372$. Энергия ионизации равна:

$$\Theta_{\text{CH}_2} = (1 - P_1 S) \Theta_{\text{C}} + P_2 (1 - S) \Theta_{\text{H}_2} = 10,395 \text{ эВ.} \quad (2)$$

Ее экспериментальное значение равно 10,396 эВ [5]. Отличие незначительное, что свидетельствует о правильности выбранной модели.

Табл. 2. Энергия ионизации (эВ), радиусы валентных электронов (Å) и эффективные заряды

| Атом, молекула | Энергия ионизации | | | Радиусы электронов | | | Эффективный заряд | | | r_e , Å |
|----------------------|-------------------|------------|------------|--------------------|-------|-------|-------------------|---------|---------|-----------|
| | Θ_1 | Θ_2 | Θ_3 | r_1 | r_2 | r_3 | Z_1^* | Z_2^* | Z_3^* | |
| C | 11,26 | 24,4 | 47,9 | 0,989 | 0,778 | 0,725 | 0,773 | 1,316 | 2,421 | - |
| O | 13,62 | 35,1 | 54,9 | 0,651 | 0,571 | 0,540 | 0,615 | 1,390 | 2,056 | - |
| H_2 | 15,426 | 48,11 | - | 0,714 | 0,529 | - | 0,765 | 1,765 | - | 0,741 |
| O_2 | 12,08 | 37,02 | - | 0,952 | 0,700 | - | 0,797 | 1,797 | - | 1,207 |
| N_2 | 15,58 | 41,19 | - | 1,021 | 0,736 | - | 1,103 | 2,103 | - | 1,098 |
| C_2 | 11,9 | 37,5 | - | 0,925 | 0,678 | - | 0,763 | 1,763 | - | 1,242 |
| CH_2 | 10,396 | 31,46 | 60,5 | 1,270 | 0,878 | 0,695 | 0,916 | 1,916 | 2,916 | |
| H_2O | 12,614 | 43,06 | 91,54 | 1,226 | 0,694 | 0,484 | 1,072 | 2,072 | 3,072 | |
| CH_4 | 11,81 | 34,39 | 68,27 | 1,35 | 0,883 | 0,656 | 1,106 | 2,106 | 3,106 | |

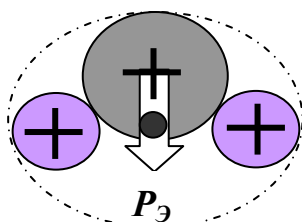


Рис. 2. Структура молекулы CH_2

Следовательно, по основным энергетическим параметрам разработанная модель анализа бинарного взаимодействия атома углерода с двухатомной молекулой водорода является достаточно приемлемой. Угол между связями углерод-водород определен для молекулы метана и полагают, что он составляет $109^{\circ}28'$, т.е. молекула метана образует тетраэдр. В случае молекулы CH_2 , предполагая угол между связями $109^{\circ}28'$, получаем, что межъядерное расстояние в молекуле водорода в составе CH_2 возрастает с 0,741 Å до $\approx 1,8$ Å. Это происходит вследствие расталкивания ядер атомов водорода в молекуле водорода, так как энергия ковалентной связи ослабевает вследствие обобщения одного валентного электрона молекулы водорода с образованием общей электронной оболочки молекулы CH_2 . Получается, что при образовании молекулы CH_2 деформация электронного облака молекулы водорода весьма существенная.

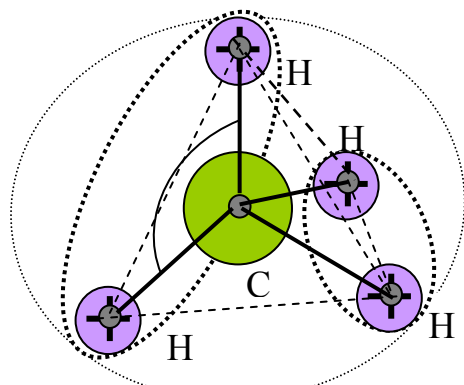


Рис.3. Строение молекулы метана

Атом углерода в молекуле CH_2 с вероятностью $P_1 = 0,454$ пребывает в виде отрицательного иона. Учитывая это обстоятельство, встроенный дипольный электрический момент для атома углерода должен возрастать на величину деформации электронных оболочек

$$\Delta P_{\text{э},\text{C}} = P_1 e \Delta r,$$

где $\Delta r = r_{\text{C}} - r_{\text{H}}$ – деформация электронной оболочки в атоме углерода за вычетом зеркального взаимодействия иона атома водорода (r_{C} и r_{H} – соответственно ковалентный радиус атома углерода и водорода).

Результирующий встроенный дипольный электрический момент молекулы CH_2 :

$$p_{\text{э,CH}_2} = p_{\text{э,C}} + \Delta p_{\text{э,C}} = (3,851 + 1,81) \cdot 10^{-30} = 5,66 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}. \quad (4)$$

где $p_{\text{э,C}}$ – встроенный дипольный электрический момент атома углерода, определенный в [6].

Аналогичная структура, которая реализуется для молекулы CH_2 , имеет место и для молекулы воды. Энергия разрыва связи $\text{O}-\text{H}_2$ равна 4,99 эВ. Экспериментальное ее значение – 5,00 эВ [5]. Вероятность пребывания валентного электрона вблизи атома кислорода $P_1 = 0,398$, а вблизи молекулы водорода $P_2 = 0,137$. Вероятность обмена валентными электронами между атомом кислорода и молекулой водорода $S = 0,385$. Энергия ионизации равна 12,83 эВ. Экспериментальное значение 12,614 эВ. Угол между связями $104,3^\circ$, что близко к углу тетраэдра $109^\circ 28'$. Такой угол получается вследствие увеличения межъядерного расстояния в молекуле водорода с $0,741 \text{ \AA}$ до $1,74 \text{ \AA}$. Результирующий дипольный электрический момент равен $6,032 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$. Экспериментальное значение – $6,167 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ [7].

Молекула метана образуется вследствие взаимодействия молекулы CH_2 с молекулой водорода. Общий вид молекулы метана показан на рис. 3 (молекулы водорода и метана на рис. 3 обведены пунктирными линиями).

Только ковалентная и ионная связь участвуют в таком взаимодействии и составляют 1,084 эВ. Вероятность пребывания валентного электрона вблизи молекулы CH_2 $P_1 = 0,414$, а вблизи молекулы водорода $P_2 = 0,127$. Вероятность обмена валентными электронами между атомом кислорода и молекулой водорода $S = 0,0865$. Энергия ионизации молекулы метана по (2) равна 11,81 эВ. Дипольный электрический момент $p_{\text{э,CH}_4} = (5,660 + 2,315) \cdot 10^{-30} = 7,975 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$.

Радиус шаровой поверхности, которая описывает тетраэдр с квадратным основанием в $1,8 \text{ \AA}$ с учетом ковалентных радиусов углерода и водорода, равен $1,35 \text{ \AA}$.

Взаимодействие молекул воздуха в угольных шахтах происходит не только с горючими газами, но и с угольной пылью. Уголь представляет собой слоистую структуру, которая формируется взаимодействием двухатомных молекул углерода [8]. Энергия связи двухатомных молекул в слое и между слоями приведены в табл. 3 [8].

Табл. 3. Энергия связи двухатомных молекул углерода в слое и между слоями

| Вещество | Энергия связи, эВ | | | | Результирующая, $E_{\text{рез}}$, эВ | $E_{\text{д-д}}/E_{\text{рез}}$ |
|---|-------------------|------------------|------------------|------------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| | $E_{\text{ков}}$ | $E_{\text{ион}}$ | $E_{\text{e-д}}$ | $E_{\text{д-д}}$ | | |
| $\text{C}_2 - \text{C}_2$ в слое | -1,209 | -0,005 | -0,162 | -2,496 | -1,855 | 1,346 |
| $\text{C}_2 - \text{C}_2$ между слоями слой под слоем | -0,025 | -0,022 | -0,003 | +0,232 | +0,182 | 1,275 |
| | -0,025 | -0,022 | -0,003 | -0,240 | -0,290 | 0,830 |

Энергия связи двухатомных молекул углерода в графене в основном определяется диполь-дипольным взаимодействием. Небольшое механическое смещение слоев друг относительно друга приводит к разлету слоев. Поэтому при производстве взрывных работ и при других технологических процессах в угольных шахтах образуется достаточно мелкая углеродная пыль в чешуйчатом виде, т.е. в виде графена.

Зная структуру и величину различных энергий связи, рассмотрим процесс адсорбции на молекулах горючих газов, на угольной пыли и на кластерных образованиях воды молекул воздуха.

Адсорбция молекул воздуха на молекулах горючих газов, на угольной пыли и на водяных каплях

Молекулы азота и кислорода воздуха достаточно интенсивно взаимодействуют друг с другом и с другими молекулами окружающей среды, а также с жидкими и кристаллическими телами. Такое взаимодействие обуславливает явление адсорбции. Различают физическую и химическую адсорбцию. Процесс взаимодействия вначале сопровождается физической, а затем физическая переходит в химической адсорбцию. При адсорбции молекул кислорода выделяется теплота и при этом происходит излучение света инфракрасного и видимого диапазона длин волн. Такой процесс называется горением. Горение происходит как в парогазовой фазе, так и на поверхностях жидких и твердых тел. Скорость протекания процесса горения в парогазовой фазе

значительно меньше, чем на жидких и твердых поверхностях. Рассмотрим подробнее процесс физической с переходом в химическую адсорбцию на различных адсорбентах.

На основании данных табл. 1 был произведен расчет бинарного взаимодействия молекул метана с молекулами азота и кислорода с учетом ковалентной, ионной, электрон-дипольной и диполь-дипольной связей. Результаты расчетов приведены в табл. 4.

Табл. 4. Энергия связи бинарного взаимодействия между различными частицами в эВ

| Параметры | Молекула CH ₂ | | | Метан | | Уголь | | Вода | |
|------------|--------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | O ₂ | N ₂ | H ₂ | O ₂ | N ₂ | O ₂ | N ₂ | O ₂ | N ₂ |
| $E_{ков.}$ | 0,684 | 0,545 | 1,023 | 1,131 | 0,534 | 2,073 | 1,924 | 1,200 | 1,248 |
| $E_{ион.}$ | 0,038 | 0,022 | 0,061 | 0,054 | 0,019 | 0,140 | 0,088 | 0,103 | 0,076 |
| $E_{e-д}$ | 0,723 | 0,428 | - | 0,876 | 0,553 | 0,406 | 0,341 | 0 | 0 |
| $E_{д-д}$ | 0,111 | 0,038 | - | 0,218 | 0,080 | 0,109 | 0,036 | 0,219 | 0,071 |
| $E_{рез}$ | 1,358 | 1,033 | 1,084 | 2,225 | 1,29 | 2,728 | 2,388 | 1,522 | 1,396 |

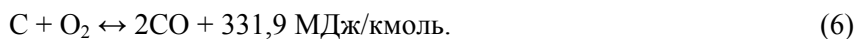
Из табл. 4 следует, что на молекулах CH₂ и метане, а также на угольной пыли и на поверхности воды молекулы кислорода и азота адсорбируются достаточно эффективно. Когда происходит адсорбция кислорода на метане, то выделяется энергия 2,225 эВ, что значительно превышает энергию связи молекул CH₂ и H₂. Поэтому, как только на поверхности метана появляется молекула кислорода, происходит мгновенный переход физической в химическую адсорбцию. Появляются молекулы CH₂O₂ и H₂ с выделением энергии 2,225 – 1,084 = 1,141 эВ. В свою очередь молекула CH₂O₂ претерпевает изменение вида



При этом выделяется энергия $\Delta E = D_{CO} + D_{H_2O} - D_{C-H_2} - D_{O_2} = 11,09 + 5,0 - 3,97 - 5,12 = 7,0$ эВ.

Итак, в начальной стадии процесса горения метана в окружающую среду поступают молекулы водорода, угарного газа и молекулы воды с выделением энергии 785,5 МДж/кмоль. Затем, при наличии в окружающей среде кислорода, молекулы водорода и угарного газа продолжают гореть, формируя фазу догорания. Действительно, спектроскопическими исследованиями горения топливно-воздушной смеси было доказано, что в фазе догорания горят угарный газ и водород [9,10].

На сажевых частицах протекают реакции горения с достаточно большим выделением энергии



В начальной стадии горения сажевых частиц в окружающую среду поступают молекулы только угарного газа, а в процессе догорания горит угарный газ. Учитывая это обстоятельство

получается, что молекул угарного газа в горючей смеси должно быть больше, чем молекул водорода. Конкретный анализ состава горючих газов при горении топлива, проведенный в [11], убедительно подтверждает этот вывод.

Адсорбция молекул кислорода на поверхности воды не приводит к горению. Реализуется только физическая адгезия. Молекулы кислорода обладают большей энергией связи по сравнению с азотом. Поэтому при достаточно длительном времени пребывания в атмосфере поверхность воды полностью покроется кислородной пленкой. Расположение молекул кислорода на водной поверхности показано на рис. 4. Количество монослоев молекул кислорода, которые адсорбируются на поверхности воды, в

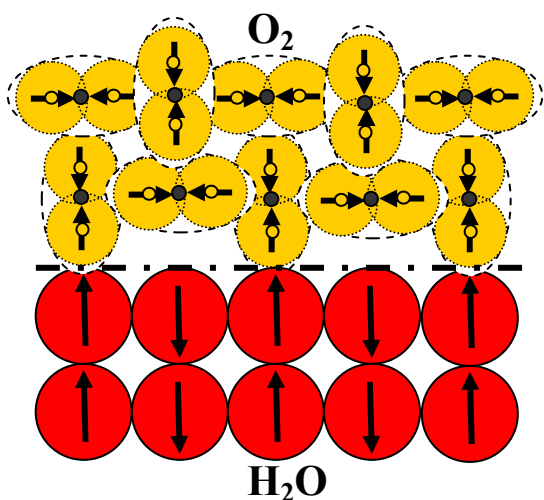


Рис. 4. Наиболее вероятное расположение молекул кислорода на поверхности воды

зависимости от температуры получено в работе [12] и показано, что в нормальных условиях количество монослоев кислорода на поверхности воды достигает до четырех. С уменьшением температуры количество монослоев возрастает почти по экспоненте.

Если в атмосфере присутствуют пары воды, то они покрыты жидким слоем кислорода. Особенно это явление должно проявляться на частицах тумана и в пургу на снежных частицах. Попадая в шахту, такие частицы приносят туда огромное количество кислорода. Это неизбежно приводит к воспламенению угольной пыли и метановоздушной смеси.

Воспламенение угольной пыли при химической адсорбции метана

Явление воспламенения используется в двигателях внутреннего сгорания, работающих по циклу Дизеля, а также при взрывах взрывчатых веществ (ВВ). Каким образом происходит взрыв топливо-воздушной смеси (ТВС) в камере сгорания при осуществлении цикла Дизеля подробно описано в работе [13], а взрыв ВВ – в [14]. Взрыв метановоздушной смеси (МВС) совместно с угольной пылью существенно отличается от взрыва ТВС и ВВ. В первом случае взрыв происходит, когда горючая смесь находится в газовой фазе, а во втором случае – в конденсированной фазе. При этом окислитель и горючее перемешаны на молекулярном уровне и спрессованы в твердую фазу.

В угольной шахте угольная пыль и горючий газ метан совместно с воздухом образуют горючую смесь. При этом угольная пыль и молекулы метана с кислородом воздуха взаимодействуют независимо. Максимальное тепловыделение при взаимодействии метана с кислородом воздуха происходит только при определенном соотношении концентраций окислителя и горючего. Известно [14], что это происходит, когда в воздухе находится $\approx 10\%$ молекул CH_4 . Реально в шахте такая концентрация метана если и возникает, то очень редко. Но даже в этом случае, чтобы произошел взрыв, необходимо внешним воздействием как-то поджечь такую смесь и существенно увеличить концентрацию взаимодействующих частиц путем повышения давления, как это имеет место в цикле Дизеля. Если где-то в горной выработке и возникают условия для взрыва, то такие условия локализуются в сравнительно малом пространстве (в начальной стадии, т. е. в форме вспышки) и не приносят больших разрушений.

В случае угольной пыли при температуре окружающей среды $15...30^\circ\text{C}$, константа химической реакции горения настолько незначительная, что горение угля вообще не должно возникать, а тем более взрыв. Но почему же возникают мощные взрывы в угольных шахтах, и тем более в межсезонье, а также в зимних условиях (в основном в феврале) следует выяснить.

В шахту поступает воздух, насыщенный частицами воды в жидкой (туман) или твердой (снежинки) фазе, которые окутаны кислородом. Такие частицы адсорбируются на угольной пыли и образуют на ее поверхности кислородную пленку, как это показано на рис. 5. Кстати, известные мощные ВВ окисливцы, получали путем пропитывания поглотителей (уголь, сажа, мох, торф, опилки и т.п.) жидким кислородом [15]. С их применением был построен Днепрогэс в 30-е годы XX столетия. Получается, что молекула метана взаимодействует не с отдельной молекулой кислорода, а с жидкой кислородной пленкой. В этом случае возникает

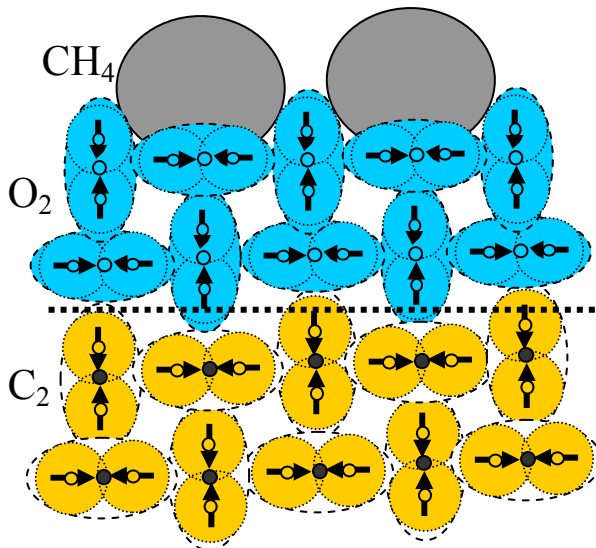


Рис. 5. Наиболее вероятное расположение молекул кислорода на поверхности угольной пыли и молекул метана на жидком кислороде

каталитическое горение.

Кинетика реакций горения достаточно проста [11]:

$$\frac{dn}{dt} = k_f n_T n_K. \quad (7)$$

Здесь количество прореагировавших частиц в единице объема за единицу времени dn/dt пропорциональна константе прямой химической реакции k_f и произведению $n_T n_K$ концентрации частиц топлива n_T (CH_4) и окислителя n_K (O_2) соответственно.

Константа химической реакции [11]:

$$k_f = 2(r_1 + r_2)^2 (2\pi k_B T / \mu)^{1/2} \exp(-E_a / k_B T), \quad (8)$$

где r_1, r_2 – ковалентные радиусы взаимодействующих частиц;

$\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ – приведенная масса;

M_1 и M_2 – соответственно массы взаимодействующих частиц.

Энергия активации для реакции вида $AB + CD \leftrightarrow AC + BD$ [11]

$$E_a = 0,29(D_{AC} + D_{BD} - D_{AB} - D_{CD}), \quad (9)$$

где D_{AB}, D_{CD}, D_{AC} и D_{BD} – соответственно энергии диссоциации молекул до протекания реакции D_{AB} и D_{CD} и после ее протекания D_{AC} и D_{BD} .

Для реакции горения метана на жидкой пленке кислорода $E_a \approx 0,331$ эВ.

Каталитические реакции горения метана на угольной частице протекают не одновременно на всех частицах. Поэтому возгорание угольных частиц, которые покрыты слоем кислорода, следует рассматривать последовательно в виде протекания цепной реакции, т.е. возгорание метана на одной частице инициирует возгорание близлежащих частиц путем их возбуждения ударной волной, возникающей при микровзрыве на одной из частиц. Такую модель возгорания угольной пыли, покрытой кислородом, при адсорбции на ней молекулы метана рассмотрим ниже.

Угольная пыль формируется двухатомными молекулами углерода, образуя при этом структуру графена, как это показано на рис. 1. Кластер графена содержит 13 молекул. Эффективный радиус такого кластера $\approx 2,86 \cdot 10^{-10}$ м. С учетом протекания реакций (5) и (6) в момент адсорбции молекулы метана на угольной частице выделяется вначале энергия 8,141 эВ, а при догорании еще 9,00 эВ. Мгновенное выделение такой энергии приводит к микровзрыву углеродной частицы. Реализуется точечный взрыв, который создает ударную волну. Скорость образовавшейся сферической ударной волны [11,16,17]

$$v_{\text{взв.}} = \frac{2}{5} \left(\frac{Q}{\alpha' \rho_c} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{r^{3/2}}, \quad (10)$$

где Q – энергосодержание каталитической реакции горения; α' – постоянная, равная 0,851; r – радиус взорвавшейся частицы.

За скачком уплотнения ударной волны термодинамические параметры определяются следующим образом [18]:

$$\begin{aligned} v &= \frac{2}{\gamma + 2} \left(1 - \frac{1}{M^2} \right) v_{\text{взв.}}; \\ P &= P_\infty \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{\gamma/(\gamma-1)}; \\ T &= T_\infty \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right). \end{aligned} \quad (11)$$

где P_∞ и T_∞ – соответственно давление и температура в окружающей среде, M – число Маха; γ – отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме.

При рассмотрении процесса воспламенения уравнения (11) применимы только тогда, когда скорость ударной волны больше скорости звука, т.е. $v_{\text{взв.}} > c = \sqrt{\gamma P_\infty / \rho_\infty}$. Взрыв происходит в объеме угольной частицы, на которой находится адсорбированный слой молекул кислорода. Тогда

$$v_{уд.с.} = \frac{2}{5} \left(\frac{8,141 \cdot e}{0,851 \cdot 1,29} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{(3 \cdot 0,925 \cdot 10^{-10} + 4 \cdot 0,952 \cdot 10^{-10})^{3/2}} = 25,8 \cdot 10^3 \text{ м/с.} \quad (12)$$

Расстояние, на котором скорость ударной волны будет равна скорости звука, составит

$$r_c = \left[\frac{2/5(Q/\alpha'\rho)}{c} \right]^{2/3} = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ м.} \quad (13)$$

В сферическом объеме такого радиуса произойдет возгорание ≈ 18 частиц. После их сгорания дополнительно выделится энергия $(318-18) \cdot 8,141 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж. Эта энергия точечного взрыва соответствует радиусу $1,2 \cdot 10^{-8}$ м и сформирует ударную волну, которая обладает скоростью $1,4 \cdot 10^3$ м/с. В соответствии с (13) радиус, на котором скорость такой ударной волны равна скорости звука, равен $3,14 \cdot 10^{-8}$ м, а скорость ударной волны $1,36 \cdot 10^3$ м/с. Расстояние, на котором скорость ударной волны станет равной скорости звука $1,48 \cdot 10^{-7}$ м. Длина свободного пробега молекул метана при столкновении с частицами угольной пыли $\approx 1,45 \cdot 10^{-7}$ м. Следовательно, на третьем шаге последовательного приближения полностью сформируется самовзрыв угольной пыли, окутанной жидким слоем молекул кислорода, при взаимодействии с молекулами метана. Температура во фронте ударной волны в соответствии с (11) равна ≈ 1300 К. При такой температуре метан с кислородом в газообразном состоянии будет гореть с выделением мощности в единице объема (1 м^3) $\approx 10^{10}$ Вт, т.е. произойдет взрыв метановоздушной смеси с распространением по сети горных выработок.

Выводы

Предложена новая гипотеза возникновения и развития взрывов газопылевых смесей в угольных шахтах, которая заключается в следующем. За счет вентиляции в угольных шахтах будут иметь место кластерные образования кислорода, азота и азота с кислородом. Это следует учитывать при решении проблемы взрывозащиты угольных шахт, а именно: рудничная атмосфера в межсезонье и в зимние периоды совершенно иная, чем в остальное время года. В это время в шахту нагнетается воздух, насыщенный частицами воды в жидкой (туман) или твердой (снежинки) фазе, которые покрыты жидким слоем кислорода. Попадая в шахту, такие частицы приносят туда огромное количество кислорода в виде кластеров. Они адсорбируются на угольной пыли и образуют на ее поверхности жидкую кислородную пленку.

Это приводит к самовозгоранию угольной пыли, которое инициирует воспламенение метановоздушной смеси с катастрофическими последствиями.

Косвенным подтверждением достоверности данного сценария служит взрыв угольной пыли (без участия метана), который произошел 11.03.2000 г. на шахте им. Н.П. Баракова (г. Краснодар). Шахта разрабатывала угольный пласт с выходом летучих веществ 29,9%, весьма опасный по взрывам пыли. Воспламенение произошло в момент разгерметизации баллона с жидким кислородом в запыленной горной выработке. С позиции предлагаемой гипотезы, причиной взрыва можно считать локальное самовоспламенение угольной пыли, поверхность которой покрылась жидкой кислородной пленкой. Местное горение перешло во взрыв с катастрофическими последствиями.

Из полученных результатов вытекает парадоксальная, на первый взгляд, рекомендация: во время осеннего и весеннего тумана, а также возникновения метели в зимних условиях угольную шахту нельзя проветривать, а, следовательно, нельзя осуществлять добычу угля.

Эту рекомендацию можно в некоторой степени реализовать для законсервированных и закрытых шахт. На действующих угольных шахтах следует в эти периоды усилить контроль над строгим выполнением мероприятий по обеспечению пылевзрывозащиты, в том числе по предотвращению воспламенения отложившейся на поверхности горных выработок взрывчатой угольной пыли.

Работа будет продолжена в направлении получения экспериментального доказательства правомерности кластерного подхода и оценке причин и условий воспламенения пылегазовоздушных смесей в угольных шахтах, а также разработки технических, технологических и организационных мероприятий по недопущению самовоспламенений угольной пыли в шахтах.

Библиографический список

1. Шевцов Н.Р. Взрывозащита горных выработок: Учебное пособие для вузов. – 2-е изд. перераб. и доп. – Донецк: Норд-Пресс, 2002. – 280 с.
2. Калякин С. А. Развитие научных основ безопасного производства взрывных работ в газоносных массивах угольных шахт. Докторская диссертация, ДонНТУ, 2011 г.
3. Гречихин Л.И., Куць Н.Г. Влияние стационарной и нестационарной теплопроводности на эффективность работы двигателя внутреннего сгорания
4. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов. - /Под ред. В.А. Рабиновича. – Л.: Химия, 1983. – 704 с.
5. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
6. Гречихин Л.И., Ю. Шмермбекк. Наноуровень обоснования ОКГ конденсированных сред. – Мн.: «Право и экономика», 2010. – 75 с.
7. Радциг А.А, Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. – М.: Атомиздат, 1980. – 240 с.
8. Гречихин Л.И. Наночастицы и нанотехнологии. – Мн.: «Право и экономика», 2008. – 403 с.
9. Гейдон А. Спектроскопия и теория горения. – М.: Изд-во иностр. лит., 1950. – 308 с.
10. Nagase K., Funatsu K. Spectroscopic analysis of diesel combustion flame by means of streak camera //SAE Techn. Pap. Ser. 1989. № 881226. P. 1-9.
11. Гречихин Л.И. Двигатели внутреннего сгорания. Физические основы технической диагностики и оптимального управления. – Мн.: Навука і техніка, 1995. – 270 с.
12. Куць Н.Г. Стационарная и нестационарная теплопроводность слоистых кристаллических сред в двигателях внутреннего сгорания. В печати.
13. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 587 с.
14. Хитрин Л.Н. Физика горения и взрыва. – М.: Изд-во московского университета, 1957. – 442 с.
15. Асонов В.А. Спутник взрывника. – М., Ленинград, Новосибирск: Государственное научно-техническое горно-геолого-нефтяное издательство, 1933. – 104 с.
16. Коробейников В.П., Мельникова В.С., Рязанов Е.В. Теория точечного взрыва. – М.: Физматгиз, 1961. – 332 с.
17. Костенбойм Х.С. Точечный взрыв. Методы расчета. Таблицы. – М.: Наука, 1974. – 255 с.
18. Седов Л.И. Механика сплошной среды. Т. 2. – М.: Наука, 1976. – 576 с.

Надійшла до редколегії 29.08.14

Показано, що в атмосфері Землі при низьких температурах у нічних умовах, молекули кисню у великій кількості перебувають у вигляді кластерів. Потрапляючи в шахту, вони адсорбуються у вигляді плівки на вугільному пилу. Це може привести до самозапалювання й до вибуху метаноповітряної суміші.

It is shown that in the Earth atmosphere at low temperatures at night conditions molecules of oxygen in large quantities are in the form of clusters. Once in the mine, they are adsorbed as a film on the coal dust. This can lead to spontaneous inflammation and explosion of methane-air mixture.