

6
АЧ5

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
Казахской ССР

Карагандинский политехнический институт

На правах рукописи

Л. А. ПОЛЯНСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАЗРАБОТКЕ ЭФФЕКТИВНЫХ СРЕДСТВ
ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ПОЖАРОВ

Специальность 05.311 - "Подземная разработка и экс-
плуатация угольных, рудных и нерудных месторождений"

А в т о р е ф е р а т

диссертации, представленной на соискание ученой
степени кандидата технических наук

г. Караганда, 1970 г.

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
Казахской ССР

Карагандинский политехнический институт

На правах рукописи

Л. А. ПОЛЯНСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАЗРАБОТКЕ ЭФФЕКТИВНЫХ СРЕДСТВ
ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ПОЖАРОВ

Специальность 05.311 - "Подземная разработка и экс-
плуатация угольных, рудных и нерудных месторождений"

А в т о р е ф е р а т

диссертации, представленной на соискание ученой
степени кандидата технических наук

г. Караганда, 1970 г.

А45
Работа выполнена в КНИУИ и Карагандинском отделении
ВостНИИ

Научные руководители:

Член-корреспондент АН Каз.ССР, заслуженный деятель
науки и техники, доктор химических наук, профессор
АЗЕРБАЕВ И.Н.

Кандидат технических наук
НЕНАРОКОВ Г.В.

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор ХАРИТОНОВ Г.В.

Кандидат химических наук, КИРИЛОС И.В.

Ведущее предприятие - комбинат "Карагандауголь"

Автореферат разослан "25" октября 1970 г.

Защита диссертации состоится "26" ноября 1970 г.

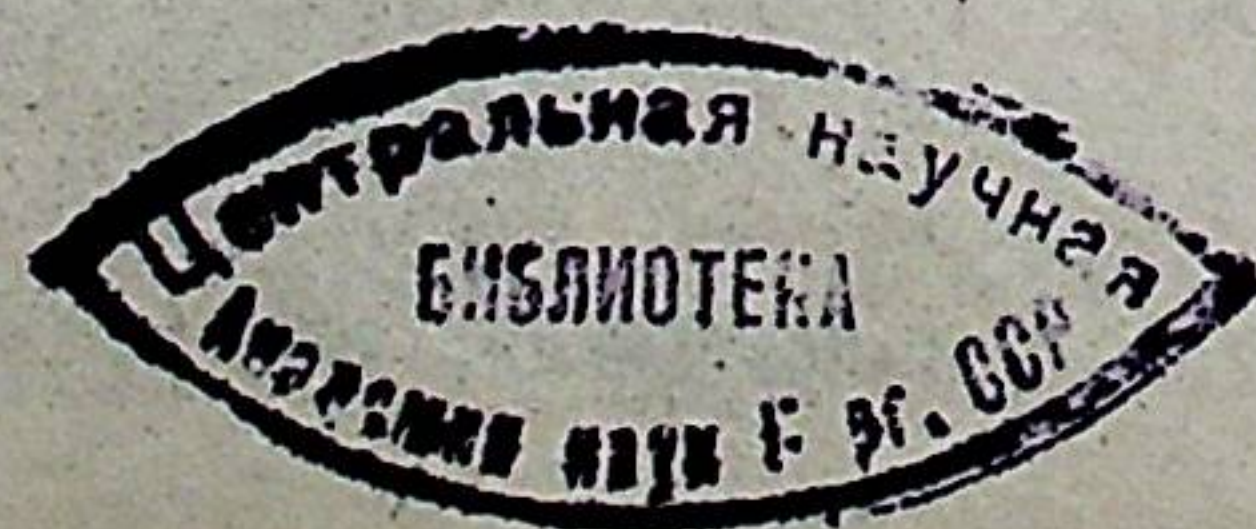
на заседании Совета Карагандинского политехнического института.

Отзывы просим направлять в двух экземплярах, заверенных
печатью, по адресу: г.Караганда, Бульвар Мира, 56, КПИИ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ученый секретарь Совета,
доцент, кандидат технических
наук

Н. ГРАЩЕНКОВ



В В Е Д Е Н И Е

Совершенствование способов предупреждения подземных пожаров на шахтах Карагандинского бассейна является одним из основных вопросов в области создания безопасных условий труда шахтеров.

До настоящего времени основной мерой предупреждения эндогенных пожаров являлась изоляция выработанного пространства перемычками и профилактическое заиливание. Вместе с тем число подземных пожаров, возникающих из-за высокой склонности углей к самовозгоранию и низкой герметичности изолирующих сооружений, продолжает оставаться высоким, что и определило необходимость выполнения работ по изысканию эффективных антипирогенов и герметизирующих покрытий.

С этой целью была разработана методика оценки эффективности антипирогенов с учетом влияния шахтных условий; проведены исследования значительного количества химических веществ с различным механизмом антипирогенного действия (водорастворимые соли неорганических и органических веществ, тормозящие процесс окисления путем обрыва цепей и уничтожения активных радикалов; гелеобразующие растворы, снижающие химическую активность угля за счет тампонажа пор и трещин; суспензии, механически заполняющие поры и трещины и препятствующие диффузии кислорода к углю, и, наконец, пленочные антипирогены, обладающие низкой горючестью, высоким пределом прочности при разрыве, хорошим сцеплением с обрабатываемой поверхностью и воздухо непроницаемостью).

Одной из мер по предупреждению экзогенных пожаров является применение огнезащитных покрытий. Однако существующие покрытия имеют ограниченное применение в силу высокой стоимости, малой эффективнос-

ти, сложности приготовления и нанесения.

Разработанное нами огнезащитное покрытие отличается дешевизной, недефицитностью сырья, простотой в изготовлении и применении. Полигонные огневые испытания показали, что обработкой огнезащитным покрытием древесины достигается перевод ее из категории легкогораемых в категорию трудногораемых материалов.

Предложенные антипирогены и покрытия в течение ряда лет применялись в Карагандинском бассейне на шахтах ББ 3/3-бис им. Кирова, 35, 31-бис, 107, 12-Чурубай-Нуринской, 101, 120, 22, "А" им. Костенко и др., что позволило предупредить возникновение подземных пожаров и повысить безопасность труда шахтеров. Для широкого внедрения предложенных рекомендаций разработаны и изданы: "Руководство по приготовлению и применению антипирогенов и покрытий на шахтах УП Каз.ССР" и "Руководство по приготовлению и нанесению огнезащитного покрытия из жидкого стекла и асбеста на деревянную крепь".

В основу диссертационной работы положены результаты исследований, проведенных в лабораторных и производственных условиях в течение 1964-1970 гг. при непосредственном участии автора.

Промышленное внедрение проводилось на шахтах комбината "Карагандауголь". Диссертационная работа состоит из 6 глав и заключения; содержит 182 страницы машинописного текста, 40 таблиц, 55 рисунков и 34 приложения.

Глава I. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА, ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

В главе дан критический обзор теорий самовозгорания углей и соответствующих им теоретических основ для выбора антипирогенов.

В связи с разнообразием теорий самовозгорания (пиритная, фенольная, уголь-кислородного комплекса, перекисная, радикально-цепных ре-

акций и т.д.) и методов определения химической активности угля при оценке одного и того же антипирогена нередко получались противоречивые данные.

Такое положение объясняется отсутствием единой методики обработки угля в лабораторных и шахтных условиях, а также оценки антипирогенов.

В настоящее время теоретическая основа самовозгорания, как физико-химического процесса, протекающего под влиянием горнотехнических факторов, разработана профессором В.С.Веселовским и его школой. В связи с этим появилась возможность классифицировать антипирогены по возможному взаимодействию их с углем. В соответствии с этой классификацией выделяются:

- 1) химическое ингибирование реакций окисления;
- 2) блокировка поверхности кусков угля пленками;
- 3) изолирующие покрытия трещиноватых целиков;
- 4) тампонаж трещин в целиках;
- 5) блокировка пор в угле.

Оценка эффективности антипирогенов проводилась лишь по снижению химической активности угля.

Учитывая недостаточность такой оценки, необходимо было выяснить как долго антипирогены сохраняют свои свойства, т.к. этот срок определяет продолжительность инкубационного периода окисления угля в шахте. Кроме того необходимо было установить сохраняется ли антипирогенное действие при раздавливании целиков и образовании свежих поверхностей, а также при воздействии воды на обработанный уголь.

Применение пленочных антипирогенов в горной промышленности до настоящего времени было крайне ограниченным. Такое положение объясняется, по всей вероятности, недостаточной изученностью основных свойств пленочных покрытий, обеспечивающих необходимую безопасность.

Вместе с тем пленочное покрытие, используемое в шахте, может обеспечить сопротивление диффузии кислорода к углю и герметичность изолирующих сооружений, если оно, помимо воздухопроницаемости, обладает достаточной силой сцепления с материалом перемычки, углем и породой, высоким пределом прочности при разрыве и низкой горючестью.

Критический анализ ранее выполненных работ, а также состояния пожарной безопасности на шахтах Карагандинского и других бассейнов позволил выявить следующие задачи, подлежащие решению:

1. Разработать методику и провести исследования по выбору и оценке эффективных антипирогенов для углей Карагандинского бассейна с учетом влияния шахтных условий.

2. Объяснить механизм взаимодействия с углем наиболее эффективных антипирогенов.

3. Выявить основные физико-химические и механические свойства пленочных покрытий, рекомендуемых как для герметизации изолирующих сооружений, так и для использования в качестве антипирогенов. Разработать методику, провести исследования по изысканию покрытий и осуществить оценку их основных свойств.

4. С целью снижения пожарной опасности шахт разработать огнезащитное покрытие для крепельной древесины.

5. На основе промышленных испытаний антипирогенов и огнезащитного покрытия разработать технологию приготовления и применения их в шахтах.

Глава II. ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕЙ С ЦЕЛЬЮ ВЫБОРА ЭФФЕКТИВНЫХ АНТИПИРОГЕНОВ

Для выбора профилактических жидкостей, способных тормозить про-

цесс окисления в течение длительного времени в условиях, приближенных к шахтным, и выяснения механизма взаимодействия их с углем, была разработана расширенная методика исследований.

По этой методике влияние антипирогенов на химическую активность углей определялось несколькими методами: пергидролевым ГИ АН ПНР, сорбционным - ИГД им. А.А.Скочинского, методом высокотемпературного окисления - МакНИИ. Определение окисленности углей производилось по сумме фенольных и карбоксильных групп.

Использование методов микроскопии позволило установить изменение трещиноватости микрокомпонентов вещественно-петрографического состава угля, микротвердости этих компонентов, а также проследить характер заполнения микротрещин и пор антипирогенами и кристаллизацию солей на их внутренней поверхности. Применение физических методов исследования дало возможность проследить изменение теплоты сгорания углей в процессе длительного окисления кислородом воздуха, а также при воздействии на уголь антипирогенов. Кроме того, проводились термографические определения на дериватографе с целью установления изменения эндо- и экзотермических эффектов в процессе окисления чистого угля, а также обработанного различными антипирогенами.

Испытаниям подвергались водорастворимые органические, неорганические, гелеобразующие растворы и суспензии.

Критерием оценки эффективности антипирогена по пергидролевному методу служило время достижения максимальной температуры, а по сорбционному методу - изменение скорости сорбции кислорода. В результате проверки более 300 веществ в различных сочетаниях и концентрациях был выявлен ряд антипирогенов, снижающих химическую активность карагандинских углей. К ним относятся хлориды натрия, калия и кальция с добавлением смачивателя ДБ и без него; растворы жидкого стекла и его гели, тетраборат натрия, йодистый метил, смачиватель ДБ,

сегнетова соль, гидрохинон, натрий олеиновокислый и др.

Всесторонней проверке подвергались антипирогены, обладающие хорошей растворимостью, простотой в приготовлении, а также дешевой. Водные растворы хлоридов натрия, калия и кальция с добавлением смачивателя ДБ и без него, водные и гелеобразующие растворы жидкого стекла, с применением в качестве инициатора гелеобразования NH_4Cl , более полно отвечают этим требованиям.

Изучение зависимости скорости окисления углей от процентного содержания указанных веществ в растворах, позволило установить оптимальные концентрации антипирогенов.

Так, водные растворы жидкого стекла наиболее эффективны при концентрации от 1 до 15%. Уголь обработанный 1%-ным раствором жидкого стекла, снижает химическую активность в 1,21 раза, а 15-ным - в 3,16 раза. Дальнейшее увеличение концентрации этого раствора нецелесообразно из-за незначительного снижения скорости сорбции кислорода и возрастания стоимости антипирогена.

Такой же характер снижения химической активности наблюдается при обработке углей хлоридами.

Раствор HCl 7%-ной концентрации снижает химическую активность углей в 1,8 раза; 10%-ный - в 2 раза; 7%-ный NaCl - в 2,3 раза; а 10%-ный - в 2,9 раза и т.д. Стабилизация процесса окисления при обработке угля хлоридами наблюдается с 10%-ной концентрации.

Помимо водорастворимых солей в качестве антипирогенов испытывались гелеобразующие растворы.

Образующийся гель, заполнив поры и трещины в угле, препятствует диффузии кислорода и, удерживая большое количество воды, уменьшает температурный потенциал системы уголь-гель.

Лучшие результаты показали растворы жидкого стекла с хлористым аммонием в качестве инициатора гелеобразования.

В процессе исследований установлены концентрации гелеобразующего раствора и инициатора гелеобразования, а также время образования геля. Выявлена зависимость между скоростью окисления и концентрацией антипирогена.

При определении влияния гелеобразующих растворов на химическую активность угля установлено, что торможение процесса окисления осуществляется как до выпадения из раствора геля кремневой кислоты, за счет химического взаимодействия с углем, так и после образования геля в порах и трещинах, снижающего скорость диффузии кислорода и увеличивающего теплоемкость угля.

Глава III. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ВЫЯСНЕНИЮ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНТИПИРОГЕНА С УГЛЕМ

После выбора и оценки эффективных свойств антипирогенов были проведены исследования по изучению сохранности этих свойств во времени, при разрушении угля, под действием воды, т.е. под влиянием тех условий, которые могут воздействовать на обработанный антипирогеном уголь в шахте.

Все эксперименты были разделены на 4 серии (по числу требований, предъявляемых к антипирогенам). Выяснялось сохранение эффективности антипирогена во времени (1 и 4 серии), при механическом воздействии на обработанные угли (2 серия) и действии воды (3 серия). Результаты опытов приведены в табл. I.

В 1-ой серии опытов установлено, что значения констант скорости сорбции кислорода " \bar{u} " и газовых характеристик " S " углей, обработанных профилактическими жидкостями, меньше чем у необработанных.

Механическому воздействию (без уменьшения и с уменьшением фракции от -3+1 до 0,35-0,55 мм) подвергались угли как обработанные

Таблица 1

Серия опытов	Наименование водных растворов веществ 5%-ной концентрации, которыми обработан уголь	Характер обработки	Методы определения химической активности углей		Сумма фенольных и карбоксильных групп, мг-экв КОН на 100 г угля	Теплота сгорания, ккал. (α)	Пределы изменения микротвердости, кг/мм ²
			МАННИИ	ИГД им. А. А. Скопинского			
			S	$\sum O_2, \text{мл.}$			
I	Железо-аммонийные квасцы	Обработка угля антипирогенами по общей методике	13,8	0,0113	47,19	5648	33,0 ÷ 29,0
	Жидкое стекло		13,7	0,0123	56,42	5702	28,8 ÷ 22,9
	Аммоний двухромовокислый		13,5	0,0130	66,67	6102	36,0 ÷ 33,0
	Исходный		31,9	0,0230	86,42	5864	
а)	Железо-аммонийные квасцы	Механическое воздействие без уменьшения фракции	18,9	0,0112	67,27		
	Жидкое стекло		18,5	0,0077	39,62		
	Аммоний двухромовокислый		13,5	0,0097	50,87		
	Исходный		28,5	0,0219	79,19		
б)	Железо-аммонийные квасцы	Механическое воздействие с уменьшением фракции от -3+1 до 0,35-0,55	44,1	0,0228	70,98		
	Жидкое стекло		35,0	0,0220	69,52		
	Аммоний двухромовокислый		19,2	0,0250	77,96		
	Исходный		48,7	0,0267	92,07		
III	Железо-аммонийные квасцы	Смыв антипирогена водой	11,5	0,0270	55,08		
	Жидкое стекло		13,0	0,0262	63,79		
	Аммоний двухромовокислый		11,5	0,0266	68,49		
	Исходный		17,4	0,0269	53,89		
IV	Железо-аммонийные квасцы	Окисление угля на воздухе в естественных условиях в течение 2-х месяцев	11,8	0,0047	35,10	5543	30,8 ÷ 25,7
	Жидкое стекло		13,9	0,0045	24,34	5615	27,6 ÷ 21,4
	Аммоний двухромовокислый		11,6	0,0040	21,85	6004	33,0 ÷ 24,0
	Исходный		24,7	0,0069	26,11	5540	

так и необработанные антипирогеном.

С изменением фракции углей, обработанных антипирогенами, окисление протекает значительно медленнее, чем у исходного (необработанного). Это указывает на то, что антипирогенное действие характеризуется не только тампонажем пор и трещин, но и химическим взаимодействием раствора с углем.

В 3-ей серии опытов установлено, что после обмыва водой углей, обработанных антипирогенами, сорбционная способность их возрастает и приближается к исходному углю. Это объясняется смыванием антипирогена и увеличением "И" при обработке угля водой.

При длительном окислении угля в естественных условиях (4 серия) действие антипирогена сохраняется: значения показателей "И" и "S" у обработанных углей продолжают оставаться меньшими, чем у исходного угля в этой и I серии опытов.

Изменение величины теплоты сгорания показывает, что процесс окисления исходного угля идет быстрее, чем обработанного. За два месяца она изменилась на 324 ккал у исходного угля, а у углей, обработанных растворами жидкого стекла и двухромовокислого аммония, снизилась всего лишь на 87 и 98 ккал.

Сумма фенольных и карбоксильных групп у углей после 2-х месячного окисления возросла, но у обработанных она меньше, чем у исходного.

С целью выяснения влияния антипирогена на тепловые эффекты реакции были проведены термографические исследования. При сравнении термограмм, полученных при испытании углей на дериватографе, установлено, что более глубокий эндотермический эффект наблюдается у угля, обработанного жидким стеклом, затем двухромовокислым аммонием, квасцами, и наименьший - у исходного. Он начинается при более низ-

ких и заканчивается при более высоких температурах и имеет большее время существования.

Следовательно, процесс окисления в области эндотермического эффекта у углей, обработанных антипирогенами идет медленнее, что увеличивает время скрытого (инкубационного) периода подготовки угля к самовозгоранию.

В процессе окисления угля эндотермический эффект сменяется экзотермическим. Тепло, образующееся в результате взаимодействия кислорода с углем, накапливается, значительно ускоряя процесс, приводя к самонагреванию и самовозгоранию угля.

Экзотермический эффект у обработанных углей начинается и заканчивается при более высоких температурах.

Время существования этого эффекта минимальное у углей, обработанных жидким стеклом - 11 мин. (у исходного - 15 мин.), а эндотермического эффекта соответственно 25 и 16 мин.

Микроскопические исследования пропитки угля антипирогеном показали, что раствор фильтруется не только по трещинам, заполненным кальцитом и трещинам усыхания, но и по линзам фюзена. После испарения растворителя соли выкристаллизовываются в порах.

Для выяснения влияния антипирогена на развитие трещиноватости проводились петрографические анализы, показавшие уменьшение количества трещин выветривания у углей, обработанных антипирогенами. Микротвердость углей, обработанных эффективными антипирогенами, уменьшается по сравнению с необработанным углем.

Проведенные химические, термографические и петрографические исследования позволили выяснить механизм взаимодействия профилактических жидкостей с углем.

Действие антипирогена объясняется нами не только механическим

заполнением пор и трещин водным раствором или выкристаллизовавшимися солями, но и химическим взаимодействием профилактических жидкостей с углем, поскольку изменение микротвердости свидетельствует о перестройке молекулярной структуры углей, т.е. о химическом взаимодействии антипирогена с легкоокисляющимся веществом группы витринита.

Было установлено, что в результате взаимодействия профилактических жидкостей с углем на поверхности пор и трещин образуется окисленный слой двух разновидностей. При обработке углей водой и растворами веществ, не тормозящими процесса окисления, как и при окислении углей кислородом воздуха, первоначально происходит увеличение микротвердости, вызванное перестройкой молекулярной структуры в результате полимеризации и поликонденсации, а затем уменьшение её в результате дальнейшего окисления и деструкции вещества. У углей, обработанных антипирогенами, фиксируется только лишь понижение микротвердости, что свидетельствует о торможении процесса окисления посредством химического взаимодействия антипирогена с углем.

Окисленный слой с более плотной структурой и большей микротвердостью, чем у витринита угля, под действием влаги набухает, и, действуя как клин, разрывает вещество угля и корки соли. Это приводит к образованию свежей поверхности за счет разрастания трещин в угле и притока кислорода.

Окисленный слой с менее плотной структурой и низкой микротвердостью, чем у витринита, при набухании не способен разорвать более плотное вещество угля. Его набухание приводит к тому, что трещины как бы заплывают и уменьшаются в размерах. В результате этого проницаемость угля для кислорода воздуха резко падает и процесс окисления замедляется.

Таким образом, проведенные исследования позволили объяснить механизм взаимодействия антипирогенов с углем и установить, что рекомендуемые нами антипирогены сохраняют свои свойства в условиях, приближенных к шахтным.

Глава IV. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ВЫБОРУ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ АНТИПИРОГЕНОВ

Пленкообразующие вещества, применяемые в горном деле для повышения герметизации изолирующих сооружений, защиты древесины от возгорания и угля от окисления, тем эффективнее, чем выше их воздухопроницаемость и предел прочности сцепления как с материалом перемычки, так и с углем или породой. Под влиянием динамических и статических нагрузок не только перемычка, но уголь и порода деформируются, разрушаются. Если покрытие не обладает достаточной эластичностью, оно трескается, осыпается (как, например, глиняные части) и не обеспечивает воздухопроницаемости перемычки. Следовательно, количественная оценка предела прочности покрытия при разрыве является одним из основных факторов, определяющих его качество. Помимо этого изолирующие покрытия должны обладать низкой возгораемостью.

С целью изыскания пленочных антипирогенов и антипиренов, исследовались эмульсии латекса, полиакриламидная, эпоксидная, мочевино-формальдегидная смолы, лаки и мастики.

Оценка воздухопроницаемости покрытия, обеспечивающего герметичность изолирующих сооружений, проводилась:

а) по количеству кислорода, проникшего к углю через покрытие, и количеству выделившихся при этом продуктов окисления;

б) по количеству воздуха, прошедшего за 1 мин. через испытываемую пленку ($S = 10 \text{ см}^2$) при разности давления по обеим ее сторонам, равной 100 мм водяного столба;

в) по скорости воздуха в лабораторной штольне за перемычкой с пленочным покрытием, при компрессии воздуха перед ней.

Проведенные исследования показали, что обработка углей водными растворами полиакриламидной смолы и латекса снижает их химическую активность к поглощению кислорода в 1,6-1,7 раза только лишь при значительных концентрациях указанных веществ (15-20%), т.е. когда образуется прочная, ненарушенная пленка.

Пленки эпоксидной и мочевино-формальдегидной смол, получаемые как с использованием отвердителя, так и без него, лака "Кукерсоль" надежно тормозят процесс окисления только при полной их целостности.

Недостатком этих покрытий явилась хрупкость и значительная стоимость.

Пленки каучука, получаемые в горном деле путем одновременного нанесения на поверхность эмульсии латекса и 10%-ного раствора CaCl_2 , обладают высокой эластичностью, но недостаточной силой сцепления с обрабатываемой поверхностью, в связи с чем они не обеспечивают необходимого воздухопроницаемости изолирующих сооружений и защиту угля от окисления. Сравнительные данные приведены в табл.2.

Нами было установлено, что добавление в латекс марки СКМС-ЗОРП двумодульного натриевого стекла плотностью 1,4-1,45 г/см³, значительно увеличивает прочность сцепления пленки покрытия с различными материалами (дерево, уголь, бетон, порода).

Куски угля весом 100 г и уголь крупностью -3+1 мм, обработанные указанными покрытиями, совершенно не поглощают кислород.

Было испытано около 40 различных сочетаний указанных веществ и установлено, что пленка, образующаяся после высыхания смеси, состоящей из равных весовых частей латекса и жидкого стекла, обладает наибольшей прочностью сцепления. Однако эластичность образующейся пленки

Таблица 2

Состав покрытия	Предел прочности сцепления пленки покрытия с обрабатываемой поверхностью, кгс/см ²		Предел прочности при растяжении, кгс/см ²	Относительное удлинение пленки покрытия, %	Воздухопроницаемость покрытия, мл/мин.	Горючесть пленки покрытия, потеря веса, %
	уголь	дерево				
Латекс марки СКМС-30РП	1,35	0,94	42,12	498,0	0,5	26,0
Латекс + 10% $CaCl_2$	0,06	0,05	15,3	526,0	43	28,7
Латекс + жидкое стекло (9:1)	2,33	4,47	46,3	353,0	5,5	18,2
Латекс + жидкое стекло + смачиватель ДБ (9:1:0,1)	3,26	3,57	64,1	468,0	4,3	15,5
Латекс + жидкое стекло (1:1)	1,75	5,09	-	-	3,3	13,0
Латекс + жидкое стекло (2:1)	3,36	5,83	16,4	-	8,0	13,8
Битумно-латексно-кукерсольная мастика	2,06	4,00	18,25	200,0	2,5	10,9
Жидкое стекло + асбест (10:1)	10,00	14,00	-	-	10,0	1,0

уменьшается по мере увеличения количества жидкого стекла.

Наибольшей эластичностью и прочностью сцепления с обрабатываемой поверхностью обладает покрытие, состоящее из 1 весовой части жидкого стекла и 9 частей латекса. Добавление 0,1% смачивателя ДБ к общему объему смеси снижает вязкость ее и сохраняет вышеперечисленные свойства.

Другое покрытие (смесь 10 весовых частей жидкого стекла с 1-2 весовыми частями коротковолокнистого асбеста) снижает химическую активность углей крупностью -3+1 мм в 1,7-2 раза и полностью изолирует куски угля весом 100 г. Однако это покрытие обладает низкой водостойкостью.

Для обводненных шахт было предложено покрытие на основе сланцевого лака "Кукерсоль". Приготовленная на этом лаке без подогрева битумно-латексно-кукерсольная мастика (БЛК) состоит из следующих компонентов (в % по весу): "Кукерсоль" - 52%, битум (марки БН-4) - 26%, латекс (марки СКМС-30РП) - 5%, портландцемент - 5%, асбест (марки 7-370 или 7-450) - 10%.

Образующаяся после высыхания водостойкая пленка полностью изолирует уголь от проникновения кислорода.

Наибольшей воздухопроницаемостью обладают покрытия, полученные методом коагуляции латекса хлористым кальцием, затем покрытие, состоящее из жидкого стекла и асбеста.

Покрытие из жидкого стекла с латексом (в весовых соотношениях 9:1) с добавкой смачивателя ДБ и без него, а также мастика БЛК имеют незначительную воздухопроницаемость - в 10 раз меньше в сравнении с пленкой, полученной методом коагуляции латекса 10%-ным раствором $CaCl_2$.

Наибольшим пределом прочности и относительным удлинением облада-

т покрытия, состоящие из 9 частей латекса и 1 части жидкого стекла как с добавлением смачивателя ДБ ($64,1 \text{ кгс/см}^2$), так и без него ($46,3 \text{ кгс/см}^2$), наименьшим - мастика БЛК ($18,25 \text{ кгс/см}^2$) и покрытие, состоящее из жидкого стекла и латекса в соотношении 1:2 ($16,4 \text{ кгс/см}^2$).

Прочность сцепления с обрабатываемой поверхностью (адгезия) измерялась силой, необходимой для отрыва покрытия от основы образца стандартной площади.

Для каждого покрытия определялось значение сил сцепления с углем, деревом, породой. Покрытия, получаемые коагуляцией латекса хлористым кальцием, обладают самыми малыми силами сцепления ($0,08 \text{ кгс/см}^2$), а покрытие, состоящее из латекса и жидкого стекла (в соотношении 2:1) имеет силу сцепления равную $3,73 \text{ кгс/см}^2$, т.е. в 46,6 раза больше. Сила сцепления покрытия из латекса в смеси с жидким стеклом и со смачивателем ДБ в 34,9 раза больше в сравнении с покрытием, полученным коагуляцией латекса хлористым кальцием. Проведенные исследования позволили разработать и рекомендовать для шахт эффективные и недорогие пленочные антипирогены с целью изоляции выработанного пространства, предохранения от окисления угля в массиве, в штабелях и складах.

Глава У. РАЗРАБОТКА ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ШАХТ

Экзогенные пожары в горных выработках быстро развиваются и распространяются при наличии горючих материалов (крепёжная древесина, уголь, оставляемый в целиках, вентиляционные трубы и т.д.). Защита этих материалов от внешних тепловых импульсов может быть осуществлена специальными покрытиями. Для оценки качества разработанных покрытий был применен метод огневой трубы. Критерием оценки горючести

материала являлось наличие пламени или потеря в весе образца. Предложенное нами огнезащитное покрытие, основными компонентами которого являются двухмодульное натриевое стекло и коротковолокнистый хризотилловый асбест (в весовом соотношении 10:1) имеет достаточно высокие огнезащитные свойства. В результате исследований были определены концентрации связующего и наполнителя, а также изучено влияние плотности жидкого стекла на огнезащитные свойства покрытия. Установлено, что огнезащитные свойства двухслойного покрытия улучшаются с увеличением количества асбеста в жидком стекле до 5 весовых частей. Дальнейшее увеличение количества наполнителя нецелесообразно, т.к. огнезащитные свойства повышаются незначительно, а нанесение покрытия усложняется. Наилучшая связь между асбестом (марки К-6-30, К-6-45 и 7-300), выпускаемым Джетыгаринским асбестовым комбинатом, и жидким стеклом, обеспечивается при плотности последнего $1,4-1,5 \text{ г/см}^3$. Разбавление жидкого стекла ухудшает огнезащитные свойства покрытия.

Предложенное покрытие обладает значительными силами сцепления с обрабатываемой поверхностью, выдерживает многократный цикл ударов и пленка его не разрушается. Для повышения водостойкости в состав покрытия добавлялось одно из водоотталкивающих химических веществ: канифоль, стеариновая кислота и метилсиликонат натрия. Наибольшей водостойкостью обладает покрытие с содержанием 1% (к общему объему смеси) метилсиликоната натрия (ГКМ-II). Рядом опытов было доказано, что огнезащитные свойства покрытия достигаются за счет физико-химических свойств минерала асбеста в целом, а не отдельными компонентами, входящими в его состав.

Для окончательных выводов о возможности применения покрытия в шахте и установления области его применения были проведены полигонные испытания в условиях, приближенных к шахтным. Огневые испытания в опытной штреке на поверхности шахты № 31 и в огневой штольне шах-



ты № 107 с имитацией пожара от пробуксовки транспортной ленты и воспламенения метана показали, что обработанная огнезащитным составом деревянная крепь в течение 1-1,5 часа выдержала максимальный тепловой импульс 5,5-7 млн.ккал при тепловом напряжении 100-120 тыс.ккал/мин. Обработка древесины огнезащитным составом устраняет возможность развития и распространения пожара от внешних причин и переводит древесину из категории легкогорючих в категорию трудногорючих материалов. Полигонные испытания позволили определить область применения покрытия в шахте, разработать технологию приготовления и нанесения его на шахтную крепь.

Результаты исследований одобрены Министерством угольной промышленности СССР и рекомендованы к широкому внедрению.

Глава VI. ПРОМЫШЛЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

С помощью разработанных антипирогенов с 1964 по 1970 гг. на шахтах бассейна был предупрежден ряд пожаров. Из профилактических жидкостей наибольшее применение нашел водный раствор жидкого стекла, подаваемый в шпур и дегазационные скважины, пробуренные в месте активного выделения окиси углерода. С помощью этого антипирогена на шахте № 3-3-бис им.Кирова была подавлена окись углерода на 22 откаточном штреке. Эти мероприятия позволили сохранить 8 млн. тонн угля, подготовленных для выемки и сэкономить 872,7 тыс. рублей.

Устойчивое выделение окиси углерода на пикете 65 шахты 35 было ликвидировано с помощью 5-7%-ного раствора жидкого стекла, подаваемого в шпур глубиной 3 м. Так как околострековис целики сильно разрушены и водный раствор антипирогена вытекал, то подача его производилась с быстросхватывающимся цементом. Суспензия цемента в растворе жидкого стекла закупоривала микropopи и микротрещины в угле. Эти

мероприятия позволили локализовать очаг самовозгорания угля в лавах пластов $K_{14}-K_{13}$ и по подсчетам шахтных работников дали экономический эффект 238 тыс.руб. В июне 1968 г. ликвидация начальной стадии самовозгорания угля на участке № 6 пласта K_{12} шахты № 120 осуществлялась обработкой массива 1,5-2% раствором жидкого стекла через дегазационные скважины. Для контроля за температурным и газовым режимом выработанного пространства в действующей западной лаве верхнего слоя на почву были уложены температурные датчики и воздухоотборные шланги. Газовой съемкой было установлено возможное место очага самонагревания. Применением антипирогена снижена химическая активность угля. С помощью температурных датчиков и воздухоотборных шлангов осуществлялся не только контроль за развитием окислительного процесса, но и управление им.

На шахте "А" им.Чостенко с целью снижения химической активности угля в выработанном пространстве лав проводилась обработка массива гелеобразующим раствором жидкого стекла с хлористым аммонием через дегазационные скважины. Проведенные работы позволили снизить химическую активность угля и лава 2-б западного блока была отработана без признаков самонагревания.

С помощью разработанных антипирогенов в 1969-1970 гг. были предупреждены пожары на шахтах № 35, 101, 120, 22. Для повышения качества изоляционных сооружений на шахтах № 12-Чурубай-Нуринская, 12-Основная, 31, 107, 36, 22 применены герметизирующие покрытия на основе латекса и жидкого стекла. На шахте № 12-Чурубай-Нуринская были обработаны 21 перемычка на влином вентиляционном штреке пласта D_6 . Проведенная через год проверка состояния покрытия на обработанных перемычках показала, что пленка его не утратила основных качеств: эластичности, прочности сцепления с обрабатываемой поверхностью, воздухо-

непроницаемости.

Разработанные нами герметизирующие покрытия помимо применения их в шахте были использованы для устранения потерь угля от выдувания из железнодорожных полувагонов при их транспортировке. Опытная перевозка, проведенная нами по распоряжению Министерств путей сообщения и угольной промышленности СССР, со станции Караганда-Распределительная до станции Магнитогорск-Грузовой показала, что потери угля из обработанных защитной пленкой полувагонов снизились в среднем с 2-3 тн до 500-600 кг на каждый полувагон.

С целью повышения пожарной безопасности шахт за первое полугодие 1970 г. огнезащитным покрытием обработано 3070 погонных метров горных выработок на шахтах № 22 им. 50-летия Октябрьской революции, 47 им. Горбачева, 35, 107-108. Промышленное внедрение огнезащитного покрытия на шахте № 107 позволило не только обеспечить ритмичную и бесперебойную работу транспортного уклона пласта K_{12} , но и получить экономию в 28,5 тыс. руб.

Для внедрения разработанных средств предупреждения подземных пожаров изданы "Руководство по приготовлению и применению антипирогенов и покрытий" и "Руководство по приготовлению и нанесению огнезащитного покрытия на деревянную крепь".

В настоящее время на лесном складе № 2 комбината "Караганда-уголь" строится цех по обработке затыжки огнезащитным составом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований по разработке и применению новых средств предупреждения и тушения подземных пожаров, выполненные автором, сводятся в основном к следующему:

I. Разработана методика выбора и оценки антипирогенов с учетом сохранения эффективности их во времени, при действии воды и механи-

ческих разрушений.

2. Выяснено влияние на процесс окисления углей водных растворов ряда органических и неорганических веществ, гелеобразующих растворов; предложены эффективные профилактические жидкости для предупреждения и тушения пожаров. Установлены оптимальные их концентрации. Объяснен механизм антипирогенного действия.

3. Петрографическими исследованиями определено влияние профилактических жидкостей на развитие трещин окисления (степень выветривания) угля, что позволило впервые произвести оценку эффективности антипирогена петрографическим методом.

4. Разработана методика исследования пленочных антипирогенов с учетом их физико-химических и физико-механических свойств и проведены испытания наиболее эффективных покрытий.

5. Предложены новые покрытия с широким диапазоном использования, обладающие достаточно высоким пределом прочности при разрыве и воздухо-непроницаемостью, прочностью сцепления с обрабатываемой поверхностью, эластичностью и низкой возгораемостью. Они могут быть применены для защиты от окисления угля в массиве и в штабелях, для герметизации изолирующих сооружений, для снижения потерь угля мелких классов от выдувания из железнодорожных вагонов при их транспортировке.

6. Применение пленкообразующих, водных и гелеобразующих растворов в качестве антипирогенов на шахтах № 3-бис им. Кирова, 35, 31-бис, 120, 107, 12-Чурубай-Нуринская, шахта "А" им. Костенко, позволило повысить безопасность труда шахтеров и с меньшими материальными затратами предупредить и ликвидировать эндогенные пожары.

Перевозка коксующегося концентрата с применением защитной пленки со станции Караганда-Распределительная до станции Магнитогорск-Грузовой позволила сократить потери в среднем от 2 т до 500-600 кг на каждый полувагон.

7. Для защиты от возгорания деревянной крепи разработан огнезащитный состав на основе жидкого стекла и коротковолокнистого асбеста, обработкой которым достигается перевод древесины из категории легкогораемых в категорию трудногораемых материалов.

8. Полигонные испытания в экспериментальной штольне показали, что древесина, обработанная огнезащитным составом, способна выдерживать значительные тепловые напряжения (100-120 тыс. ккал/мин).

9. Для широкого внедрения разработанных средств повышения пожарной безопасности на шахтах комбината Карагандауголь была разработана технология приготовления и использования антипирогенов и покрытий, представленная в "Руководстве по приготовлению и применению антипирогенов и покрытий на шахтах Карагандинского бассейна" и в "Руководстве по приготовлению и нанесению огнезащитных покрытий из жидкого стекла и асбеста на деревянную крепь".

10. Результаты исследований и полигонных испытаний огнезащитного состава были доложены в Министерстве УП СССР, получили одобрение и рекомендованы для внедрений в угольные бассейны страны. За первое полугодие 1970 г. покрыто огнезащитным составом 3070 п.м. деревянной крепи горных выработок шахт № 22 им. 50-летия Октябрьской революции, им. Горбачева, 35, 107/108 и бункер привозных углей Сабурханской ЦОФ.

Комбинатом Карагандауголь решено при центральном лесном складе построить пункт по обработке затылки огнезащитным составом.

Материалы работы доложены и обсуждены: на XIV научно-технической конференции преподавателей и студентов КТИ, г. Караганда, 1968; на конференции по использованию углей Киргизии, Фрунзе, 1969; на Всесоюзной конференции по карбиду кальция, синтезу и технологии на базе ацетилена, г. Темиртау, 1969; на объединенном заседании лаборатории химии угля Института органической химии, сектора профилактики

эндогенных пожаров Института физики и механики горных пород АН Киргизской ССР и кафедры органической химии Киргизского Государственного университета, г. Фрунзе, 1970; на техническом совете Карагандинского отделения ВостНИИ, г. Караганда, 1970; на заседании кафедры рудничной вентиляции и охраны труда Карагандинского политехнического института, г. Караганда, 1970; на технических советах шахт, трестов и комбината "Карагандауголь".

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Коагулирующиеся растворы, как средство предупреждения и тушения подземных эндогенных пожаров. Научные труды КНИУИ, изд-во "Недра", № 28, 1966. (Соавторы Г.Н. Крикунов, Р.И. Котлер).

2. Покрытия для усиления изоляции в борьбе с самовозгоранием углей. Научные труды КНИУИ, изд-во "Недра", № 28, 1966. (Соавторы Г.Н. Крикунов, В.Д. Карпушин, Р.И. Котлер).

3. Исследования склонности углей к самовозгоранию, разработка и применение мер предупреждения и тушения подземных пожаров. Технология, механизация, автоматизация и безопасность работ на шахтах Карагандинского бассейна, изд-во "Недра", 1968. (Соавторы Г.Н. Крикунов, Р.И. Котлер).

4. Новый огнезащитный состав. Плакат ОНТИ УП Каз.ССР, 1968. (Соавторы Г.Н. Крикунов, В.А. Александров).

5. Определение склонности углей к самовозгоранию новых шахтных полей по керновым пробам. Журнал "Химия твердого топлива" АН СССР, № 3, 1968. (Соавторы Г.Н. Крикунов, Т.К. Сванидзе, В.Ф. Яковенко).

6. Новый огнезащитный состав для перевода шахтного крепления в трудногораемое состояние с целью повышения пожарной безопасности шахт. ЦИНТИ Каз.ССР, Алма-Ата, 1968. (Соавторы П.И. Трухин, Н.И. Василькин, Д.Н. Обухов, Ф.И. Гельфанд, Г.Н. Крикунов, В.А. Александров).

7. Руководство по приготовлению и нанесению огнезащитного покрытия из жидкого стекла и асбеста на деревянное крепление. ОНТИ УПИ Каз.ССР, Караганда, 1969. (Соавторы Н.М.Трухин, Н.И.Васькин, Д.Н.Обухов, Д.Л.Худин и др.).

8. О механизме воздействия водных растворов жидкого стекла на угольное вещество. Техника безопасности охрана труда и горно-спасательное дело, № 6, 1970. (Соавторы Г.Н.Крикунов, В.А.Александров).

9. Эффективные антипирогены для предупреждения и тушения эндогенных пожаров. Техника безопасности охрана труда и горно-спасательное дело, № 1 (19), 1969.

10. Руководство по применению ингибиторов, антипирогенов и покрытий на шахтах Управления угольной промышленности Каз.ССР, г.Караганда, 1967. (Соавторы Г.Е.Иванченко, Р.И.Котлер, Г.Н.Крикунов).

11. Новые покрытия на основе латекса для изоляции отработанных участков шахт. Материалы конференции по использованию карбида кальция, г.Темиртау, 1969. (Соавтор И.Н.Азербасев).

12. Предупреждение потерь угля от выдувания при железнодорожных перевозках. ОНТИ УПИ Каз.ССР, Караганда, 1969. (Соавторы Г.Н.Крикунов, В.А.Александров).

Лд. № 04218 Подписано к печати 23.10.70 г. Бум. I/I6
Объем I п.л. Заказ № 189. Тираж 150 экз.

Издатель, Карагандинский политехнический институт
Б.Мира, 56.