

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ САМООЧИЩЕНИЯ АТМОСФЕРЫ КАЛИЙНЫХ РУДНИКОВ И ИХ ОПИСАНИЕ В ЦИФРОВЫХ МОДЕЛЯХ ПРОВЕТРИВАНИЯ

М.А. Семин, Г.З. Файнбург, А.Н. Стариков
Горный институт УрО РАН, г. Пермь

Аннотация: Рассмотрены физико-химические процессы, определяющие способность рудничной атмосферы к самоочищению за счёт взаимодействия газовой фазы с поверхностью солей, пылевых частиц и влажных пород. Проанализированы механизмы сорбции, растворения и массопереноса на границе «газ – рассольная плёнка», влияющие на динамику концентраций вредных примесей в вентиляционных потоках. Предложено феноменологическое описание совокупного эффекта этих процессов с использованием эффективного коэффициента поглощения, зависящего от температуры, влажности и запылённости воздуха. Полученные соотношения позволяют учесть влияние самоочищения в уравнениях нестационарного массопереноса, применяемых в цифровых моделях проветривания рудников. Такой подход обеспечивает сопряжение молекулярных физико-химических взаимодействий с макроскопическим описанием воздушных потоков, что расширяет возможности количественного анализа вентиляции и повышения безопасности горных работ в подземных выработках.

Ключевые слова: самоочищение атмосферы рудников, физико-химическое взаимодействие, рассольная плёнка, сорбция газов, массоперенос, феноменологическая модель, рудничная вентиляция, цифровизация проветривания.

Рудничная атмосфера представляет собой воздушную среду подземных горных выработок шахт и рудников, состав которой, помимо природного атмосферного воздуха, включает газы и аэрозоли, выделяющиеся в результате технологических процессов (взрывные работы, отбойка и пересып руды, дегазация массива, выхлопные газы ДВС) и взаимодействия воздуха с горными породами. В отличие от земной атмосферы, где загрязнения быстро рассеиваются ветром, в подземных условиях примеси длительное время сохраняются в ограниченном объёме, что обусловило выделение термина «рудничная атмосфера» как отдельного понятия.

Загрязнение рудничной атмосферы является нежелательным, но практически неизбежным явлением, с которым борется система вентиляции. Её задача – вытеснять загрязнённый воздух и обеспечивать его разбавление свежими потоками. В отдельных случаях применяется очистка воздуха от пыли и газовых примесей с помощью фильтров или водяных завес.

Часть пылевого аэрозоля, перемещаясь по выработкам, постепенно оседает, что можно рассматривать как процесс самоочищения атмосферы. Для газов ситуация иная: вследствие диффузии и стремления к равномерному распределению по объёму их концентрация снижается гораздо медленнее. Тем не менее, результаты газовоздушных съёмов на калийных рудниках Верхнекамского месторождения калийно-магниевых солей (ВМКМС) показывают, что концентрации горючих газов в проходческо-очистных забоях значительно выше, чем в выработках главных направлений [1]. Этот феномен нельзя объяснить только разбавлением струи утечками свежего воздуха и измерительной погрешностью аппаратуры.

Ранее исследователями были предприняты попытки объяснить данный феномен с точки зрения физико-химических процессов, протекающих в рудничной атмосфере. В работе [1] изучены два механизма массопереноса, которые могут участвовать в процессах поглощения газовых примесей калийными солями:

- 1) конвективно-диффузионный перенос примесей в атмосфере выработки;
- 2) массопередача примеси к сорбирующей поверхности.

Кроме того, высказано предположение, что поглощение газов связано с β -радиоактивностью калийных руд, способствующей образованию аэроионов и их последующим реакциям

с кристаллической решёткой минералов. Данная гипотеза проверялась в работах [2-4]. Лабораторные исследования показали, что сильвинит способен поглощать CO_2 и углеводороды благодаря своей структуре, на поверхности которой протекают химические реакции под воздействием ионизирующего излучения. Однако более поздние эксперименты авторов из Горного института УрО РАН [5] показали, что фактор радиации незначителен, и основным механизмом сорбции являются межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса.

В шахтных условиях также зафиксированы изменения состава атмосферы: в [6] показано, что концентрация углеводородов и CO_2 в сильвините возрастает по мере приближения к воздухоподающему стволу.

Исследования процессов поглощения газов горными породами проводились и применительно к угольным шахтам [7, 8]. Для угольных пластов отмечено существенное влияние влаги на сорбцию метана [7, 9]: вода, заполняя поры угля, препятствует контакту газа с поверхностью и снижает сорбционную способность.

Влияние влаги на поглощение газов соляными породами, напротив, практически не исследовалось. Несмотря на меньшую пористость калийных руд по сравнению с углём, они активно взаимодействуют с водой. В [10] показано, что на поверхности сухой частицы соляного аэрозоля, попавшей во влажную атмосферу, уже через доли секунды формируется моно- или полимолекулярный слой рассола. Этот процесс происходит даже при умеренной относительной влажности (30-40%), типичной для рабочих зон калийных рудников.

При влажности 30% в 1 м^3 воздуха содержится примерно $1,73 \times 10^{23}$ молекул водяного пара, чего достаточно, чтобы покрыть поверхность площадью около $5,2 \times 10^4 \text{ м}^2$ – значительно больше площади стенок типичной тупиковой выработки ВМКМС. Таким образом, взаимодействие газов с соляным массивом чаще всего происходит через тонкую водяную плёнку, покрывающую минералы.

Исследования взаимодействия неполярных газов (например, метана) с водяными плёнками показывают, что молекулы метана, являясь гидрофобными, слабо растворяются в воде, но могут удерживаться у её поверхности за счёт слабых Ван-дер-Ваальсовых сил или образовывать клатратные структуры [11-13]. Аналогичным образом с водой взаимодействует водород.

Молекулы угарного газа (CO), напротив, гидрофобны, но обладают дипольным моментом [14, 15], что обеспечивает их лучшее взаимодействие с водой. В работе [5] показано, что концентрация метана, контактирующего с сильвинитом, снижается в среднем на 18%, тогда как для CO – на 40,8%. Сероводород (H_2S), являясь полярной молекулой, обладает ещё большей растворимостью в воде [16]. Схожие свойства проявляет и CO_2 , способный реагировать с водой с образованием угольной кислоты.

Помимо стенок выработок, газы могут контактировать с поверхностью **соляного аэрозоля**. Даже при концентрации 5 мг/м^3 (ПДК) и среднем размере частиц 10 мкм их суммарная поверхность в 1 м^3 воздуха составляет около $1,2 \text{ м}^2$ – сопоставимо или выше площади стенок 50-метровой тупиковой выработки сечением $15,5 \text{ м}^2$. На практике запылённость часто превышает ПДК в десятки и сотни раз [17], поэтому пылевой фактор необходимо учитывать при анализе процессов поглощения газов. Однако существующие модели пылегазовоздушных потоков, как правило, рассматривают пыль и газы независимо [18, 19].

Следует отметить, что вода, адсорбированная на поверхности минералов, быстро превращается в насыщенный рассол ($\sim 26,3\% \text{ NaCl}$ по массе при 20°C) [20]. Это изменяет интенсивность поглощения газов: для полярных газов (H_2S , CO_2) растворимость повышается, а для неполярных (CH_4 , CO) – снижается. Исследования [21-23] показывают, что добавление соли к воде уменьшает активность воды и снижает растворимость неполярных газов, но может увеличивать растворимость полярных.

Таким образом, способность рассола адсорбировать гидрофобные газы ограничена, что особенно важно для объяснения наблюдаемого снижения концентрации метана

вдоль вентиляционных трактов калийных рудников. С учетом этого можно предположить, что наблюдаемый иногда на практике эффект уменьшения концентрации гидрофобных газов обусловлен в первую очередь значительной площадью контакта воздушного потока, содержащего газовую примесь, с покрытой рассольной плёнкой поверхностью соляного минерала. Однако количественная оценка этих процессов необходима для уточнения моделей проветривания и расчёта потребного количества воздуха.

Для количественного описания поглощения газов влажной поверхностью соли перспективным является моделирование взаимодействия газовой фазы с рассольной плёнкой. Здесь важно перейти от молекулярного описания взаимодействия газа с поверхностью минерала к феноменологическим параметрам, которые могут быть непосредственно использованы в инженерных расчётах вентиляции.

В частности, вычисленные величины потоков массопередачи и равновесных концентраций на границе «газ – рассольная плёнка» могут быть обобщены в виде эффективных коэффициентов поглощения. Эти коэффициенты, в свою очередь, используются при построении укрупнённых моделей вентиляционных потоков, где межфазные процессы учитываются неявно – через дополнительный член стока примеси в уравнениях переноса.

Такой подход обеспечивает сопряжение микромасштабного уровня (физико-химические взаимодействия) и макромасштабного уровня (аэродинамика вентиляционных струй) в рамках единой методологии моделирования. Это позволяет включить процессы самоочищения и сорбции газов соляным массивом в общую систему цифрового описания проветривания рудников.

В развиваемой нами концепции цифровизации процессов проветривания предлагается использовать иерархию моделей различного уровня детализации. На верхнем уровне такие модели описывают аэродинамические процессы переноса и разбавления воздушных масс, а на нижнем – физико-химические взаимодействия газов с пылью, влагой и поверхностью горных пород.

Для инженерных расчётов целесообразно представлять совокупность этих межфазных процессов в виде феноменологического члена стока примеси:

$$I = K(C - C_*),$$

где K – эффективный коэффициент поглощения (распада) примеси, зависящий от температуры, влажности и запылённости воздуха, C – концентрация примеси, C_* – равновесная концентрация. Такой подход позволяет учитывать процессы самоочищения атмосферы без необходимости прямого описания молекулярных взаимодействий. Аналогичный подход ранее применялся для описания оседания пыли [24].

Обобщённое уравнение изменения концентрации вредных примесей для протяжённых выработок с учётом этого члена можно записать в виде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_9 \frac{\partial C}{\partial x} \right) - K \frac{P}{S} (C - C_*) + J,$$

где U – средняя по сечению выработки скорость потока, D_9 – эффективный коэффициент диффузии, включающий молекулярную, турбулентную и дисперсионную составляющие, P – периметр выработки, S – площадь поперечного сечения выработки, J – источник выделения примеси.

Такое феноменологическое описание объединяет микромасштабные физико-химические процессы с макроскопическими характеристиками вентиляционных потоков. Оно позволяет количественно учитывать эффекты самоочищения атмосферы рудников и использовать полученные зависимости в цифровых моделях проветривания и при расчётах требуемого количества воздуха.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Медведев И.И., Красноштейн А.Е. Аэрология калийных рудников / УрО АН СССР. – Свердловск, 1990. – 251 с.: ил.
2. Селиванова С.А., Кириченко Л.В., Баранников В.Г., Хохрякова В.П. Гигиенические исследования сорбционных свойств минерала сильвинита в сооружениях из природных калийных солей // Санитарный врач. – 2019. – № 2. – С. 47-51.
3. Селиванова С.А. Гигиенические особенности формирования и оптимизация физико-химических условий внутренней среды сильвинитовых сооружений: автореф. дис. ... к.м.н.: 14.02.01 / Селиванова Светлана Алексеевна. – Пермь, 2019. – 24 с.
4. Баранников В.Г., Кириченко Л.В., Рязанова Е.А., Сидорова Д.А., Селиванова С.А., Хохрякова В.П. Гигиенические исследования естественных факторов калийных солей Западного Урала // Перм. медицинский журн. – 2018. – Т. 35, № 3. – С. 106-112.
5. Суханов А.Е., Бруев Н.А., Газизуллин Р.Р., Стариков А.Н. Исследование сорбционных свойств солей на примере газов, содержащихся в атмосфере калийных рудников // Изв. Тульского гос. ун-та. Науки о Земле. – 2023. – № 1. – С. 495-507. – DOI: 10.46689/2218-5194-2023-1-1-495-507.
6. Красноштейн А.Е. Физико-химический механизм в процессе адсорбции ядовитых примесей рудничной атмосферы калийными солями / ППИ. – Пермь, 1976. – Деп. В ОНИИТЭхим 28.06.1976 г., № 893.
7. Wang F., Yao Y., Wen Z., Sun Q., Yuan X. Effect of water occurrences on methane adsorption capacity of coal: A comparison between bituminous coal and anthracite coal // Fuel. – 2020. – V. 266. – С. 117102. – DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117102.
8. Bai G., Xiaokun Z., Xueming L., Xihya Z., Yuantao C. Influence of carbon dioxide on the adsorption of methane by coal using low-field nuclear magnetic resonance // Energy & Fuels. – 2020. – V. 34, № 5. – P. 6113-6123. – DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c00474.
9. Pajdak A. Studies on the influence of moisture on the sorption and structural properties of hard coals // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2020. – V. 103. – номер статьи. 103193. – DOI: 10.1016/j.ijggc.2020/103193.
10. Кузнецова Ю.Л. Эволюция размера растворимой аэрозольной частицы во влажном воздухе // Вычислительная механика сплошных сред – 2022. – Т. 15, № 1. – С. 31-44. – DOI: 10.7242/1999-6691/2022.15.1.3.
11. Reed S.K., Westacott R.E. The interface between water and a hydrophobic gas // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2008. – V. 10, № 31. – P. 4614-4622. – DOI: 10.1039/b801220b
12. Sloan Jr E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. – Boca Raton: CRC Press, 2007. – 752 p.
13. Chau P., Mancera R.L. Computer simulation of the structural effect of pressure on the hydrophobic hydration of methane // Molecular Physics. – 1999. – V. 96, № 1. – P. 109-122. – DOI: 10.1080/00268979909482943.
14. Collings M.P., Dever J.W., Fraser H.J., McCoustra M.R.S. Laboratory studies of the interaction of carbon monoxide with water ice // Astrophysics and Space Science. – 2003. – V. 285, № 3-4. – С. 633-659. – DOI: 10.1023/A:1026144806831.
15. Föhlisch A., Nyberg M., Hasselström J., Pettersson L.G.M. How carbon monoxide adsorbs in different sites // Physical review letters. – 2000. – V. 85, № 15. – P. 3309-3312. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.3309.
16. Shah M.S., Tsapatsis M., Siepmann J.I. Hydrogen sulfide capture: from absorption in polar liquids to oxide, zeolite, and metal-organic framework adsorbents and membranes // Chemical reviews. – 2017. – V. 117, № 14. – С. 9755-9803. – DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00095.
17. Исаевич А.Г., Кормищиков Д.С. Исследование пылевой обстановки в условиях калийного рудника, опыт снижения запыленности атмосферы рабочих мест // Изв. Тульского гос. ун-та. Науки о Земле. – 2018. – № 4. – С. 60-74.
18. Исаевич А.Г. Научное обоснование методологии управления пылевой обстановкой в горных выработках калийных рудников: дис. ... докт. техн. наук: 2.8.6: защищена 12.07.23 / Исаевич Алексей Геннадьевич. – Пермь, 2023. – 266 с.
19. Файнбург Г.З., Исаевич А.Г., Зайцев А.В. Повышение эффективности проветривания тупиковых комбайновых выработок калийных рудников по пылевому фактору // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2021. – № 8. – С. 38-50. – DOI: 10.25018/0236-1493-2021-8-0-38.
20. Ельчищева Т.Ф. Влажностный режим помещений зданий с производственной средой, содержащей гигроскопические соли // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии. – 2016. – № 4. – С. 13-21.
21. Leaist D.G. Absorption and diffusion of sulphur dioxide into aqueous sodium chloride solutions // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1988. – V. 84, № 2. – P. 581-589. – DOI: 10.1039/F19888400581.
22. Harned H.S., Davis R. The ionization constant of carbonic acid in water and the solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solutions from 0 to 50 // Journal of the American Chemical Society. – 1943. – V. 65, № 10. – P. 2030-2037. – DOI: 10.1021/ja01250a059.
23. Suleimenov O.M., Krupp R.E. Solubility of hydrogen sulfide in pure water and in NaCl solutions, from 20 to 320° C and at saturation pressures // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1994. – V. 58, № 11. – P. 2433-2444. – DOI: 10.1016/0016-7037(94)90022-1.
24. Семин М.А., Исаевич А.Г., Трушкова Н.А., Бублик С.А., Казаков Б.П. К вопросу о расчете распространения вредных примесей в системах горных выработок // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2022. – № 2. – С. 82-93. – DOI: 10.15372/FTPRPI20220208.