

## Влияние влаги на процесс низкотемпературного окисления угля

Рассмотрены виды влаги, присутствующие в угле, и механизмы ее удерживания на угольной поверхности. Предложен метод неизотермической кинетики для исследования процесса выделения влаги из угля. Проведен сравнительный анализ углей различной стадии метаморфизма и влажности. Установлена функциональная зависимость константы скорости окисления угля от влажности.

**Ключевые слова:** влага, константа скорости окисления, неизотермическая кинетика, хроматографический метод.

**Контактная информация:** orlikova.69@yandex.ru

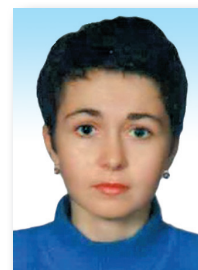
Исследуя склонность угля к самовозгоранию, рассматривают влияние различных факторов на процесс его окисления (степень метаморфизма, зольность, метаноносность, сернистость, влажность, нарушенность угольного пласта и др.). По мнению Г. Стадникова, «...присутствие влаги и воздуха является ближайшим условием самовозгорания, без наличия воды до сих пор не было констатировано ни одного самовозгорания» [1]. Отмечено, что влага, присутствующая в угле, влияет на интенсивность и характер протекания низкотемпературного окисления [2], а сорбция влаги и кислорода, как считает А. В. Геджер, каким-то образом взаимосвязаны, вследствие чего влага способствует самовозгоранию [3].

В настоящее время нет единого мнения о характере влияния влаги на процесс окисления угля и на склонность его к самовозгоранию. Известно, что влажный уголь должен «тратить» на испарение влаги значительное количество теплоты, образовавшейся вследствие окисления. С одной стороны, это обстоятельство, казалось бы, указывает на то, что влажный уголь хуже подвержен самовозгоранию. Однако, с другой стороны, наличие влаги значительно увеличивает реакционную способность пирита и способствует протеканию других химических реакций, ведущих к самовозгоранию угля. Так, при изменении влажности углей Подмосковского бассейна их химическая активность может как возрастать, так и снижаться в 2–3 раза [4]. Следовательно, некоторая влажность угля повышает его склонность к самовозгоранию, а избыток снижает химическую активность угольной субстанции вследствие заполнения ее поверхности.

Такая неопределенность в оценке влияния влаги на склонность углей к самовозгоранию связана с тем, что большинство исследователей учитывают только общее содержание влаги в угле, но не учитывают кинетику ее выделения из угля, которая непосредственно связана с его структурой и отвечает за доступность окислителя к реакционной поверхности. Содержание влаги



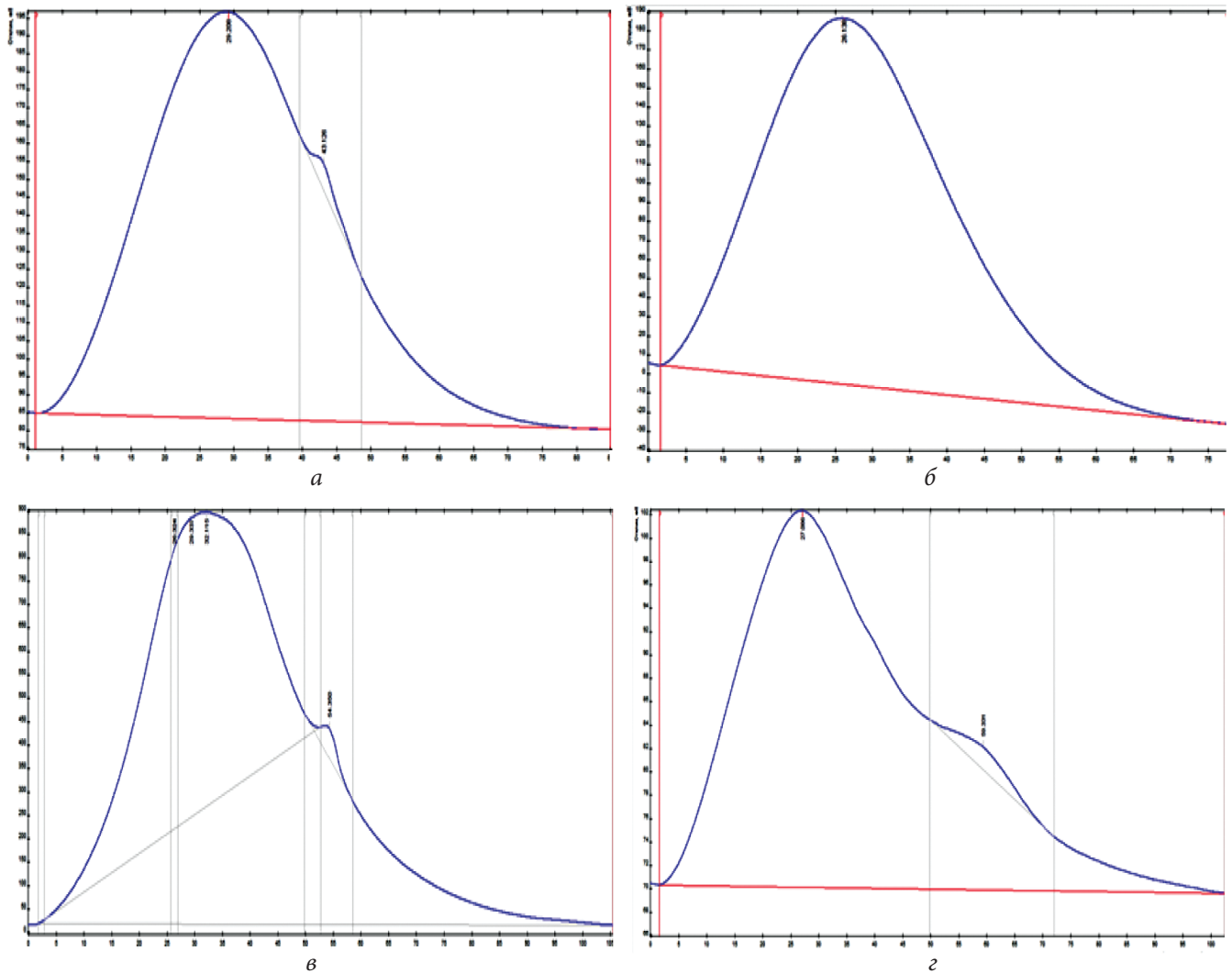
**Б. И. КОШОВСКИЙ,**  
канд. хим. наук  
(НИИГД «Респиратор»)



**В. П. ОРЛИКОВА,**  
инж.  
(НИИГД «Респиратор»)

должно быть пропорционально удельной поверхности угля и пористости, с увеличением которых снижается прочность и тем самым возрастает склонность к измельчению и самовозгоранию. На этом основании предполагают, что влажность угля – один из основных факторов, определяющих его склонность к самовозгоранию. Влагу угля подразделяют на внешнюю и внутреннюю.

*Внешняя влага.* При добыче угля, транспортировании и хранении в него попадают подземные и грунтовые воды, влага из атмосферы воздуха, вызывая поверхностное увлажнение кусков топлива. С уменьшением радиуса кусков удельная поверхность топлива увеличивается и соответственно возрастает количество удерживаемой ею внешней влаги. К внешней



**Рис. 1.** Хроматограммы выделения воды для углей фракционного состава 0,25–0,5 мм: *а* – шахта «Тошковская» ГП «Первомайскуголь», пласт  $m_3$ , марка угля Д; *б* – шахта «Кураховская» ГП «Селидовуголь», пласт  $l_1$ , марка угля Д; *в* – ПСП «Шахта «Новодонецкая», пласт  $k_7$ , марка угля Г; *г* – шахта «Полтавская» ГП «Орджоникидзеуголь», пласт  $l_3$ , марка угля Т.

влаге также относят капиллярную, т. е. влагу, заполняющую капилляры и поры, сильно развитые в торфе и бурых углях. В зависимости от радиуса капилляра различают макромолекулярную влагу, которая находится в капиллярах с радиусом больше  $10^{-4}$  мм, и микромолекулярную, содержащуюся в капиллярах со средним радиусом меньше  $10^{-4}$  мм. Капиллярную влагу удаляют механическим путем и тепловой сушкой. Кроме того, к внешней влаге можно отнести осмотическую воду, которая связана с углем непрочно, поэтому легко удаляется из материала.

**Внутренняя влага.** Различают адсорбционную и химически связанную влагу. Адсорбцион-

ная влага, образующаяся после удаления из угля капиллярной и осмотической, представляет собой мономолекулярную пленку, удерживаемую на поверхности угля силами поверхностного натяжения. Для удаления этой влаги необходима длительная сушка. Химически связанная влага образуется в результате гидратирования полярных групп угольной поверхности, входящих в состав кристаллогидратов минеральной части угля. Удалить ее без разрушения вещества невозможно.

Таким образом, угли содержат разные формы влаги, которые по-разному влияют на склонность их к самовозгоранию. Определить содер-

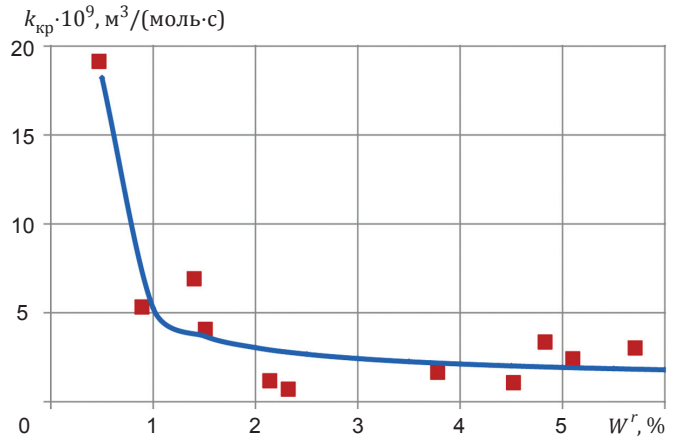
жание каждой формы влаги и оценить влияние на склонность углей к самовозгоранию – довольно сложная задача. Исследование кинетики образования влаги традиционным изотермическим методом имеет недостатки:

- поскольку значения энергии связи для молекул воды разных форм влаги со стенками угля достаточно близки, в процессе ее десорбции одна их форм влаги незаметно исчезает и постепенно переходит в другую. Исходя из этого интегральность изотермического метода малоинформативна, так как невозможно установить долю каждой формы влаги;
- молекулы воды связаны с поверхностью угля силами различной природы, поэтому при разных способах выделения влаги из угля получают отличающиеся значения обезвоженной массы, т. е. разную влажность;
- наличие неизотермической области, предшествующей достижению заданной температуры, которая существенным образом может исказить кинетические параметры.

Чтобы изучить кинетику выделения влаги из угля, целесообразно использовать метод неизотермической кинетики, позволяющий разделить во времени выделения различных форм влаги и определить их влияние на склонность углей к самовозгоранию.

Для проведения исследований в неизотермическом режиме пробу угля массой 1–1,5 г и фракционным составом от 0,25 до 1 мм загружали в хроматографическую колонку с внутренним диаметром 3 мм и длиной 1 м, которую помещали в термостат хроматографа. После этого устанавливали расход газа-носителя (гелия) через колонку с углем (30 см<sup>3</sup>/мин) и включали программированный нагрев термостата со скоростью 2 °С/мин. Уголь сушили в потоке инертного газа, который после выхода из колонки поступал в детектор по теплопроводности. Суммарное количество влаги, содержащейся в угле, определяли по разности массы пробы угля, взятой до и полученной после проведения сушки.

Движущая сила удаления влаги из угля – разность между парциальным давлением паров воды над углем и продувочным газом. В данном случае продувочный газ – гелий, парциальное давление паров равно нулю. Поэтому скорость удаления влаги пропорциональна парциальному давлению паров воды над углем – функции температуры.



**Рис. 2.** Зависимость константы скорости окисления при критической температуре  $k_{кр}$  от влажности угля  $W^r$ .

Удаление влаги происходит за счет внешней и внутренней диффузии. Внешняя диффузия – это испарение влаги с поверхности угля, а внутренняя – компенсация испарения влаги за счет поднятия воды по капиллярам из внутренних слоев материала к его поверхности.

При планировании экспериментов авторы исходили из того, что уголь пронизан капиллярами, длина которых равна среднему диаметру фракции, умноженному на коэффициент извилистости. При этом время выхода максимума концентрации влаги лимитируется фракционным составом исследуемого угля (табл. 1).

Таблица 1

Шахта; пласт	Марка угля	Время выхода воды $\tau_{\max}$ мин, для фракции угля, мм			
		0,05	0,175	0,375	0,75
«Тошковская» ГП «Первомайск-уголь»; $m_3$	Д	16,08	22,62	29,21	38,69
«Центральная» ГП «Красноармейскуголь»; $k_8^B$	Г	16,76	26,54	27,07	33,35
«Червоноградская», ГП «Львов-уголь»; $n_8$	Г	16,23	24,96	25,39	37,79
«Северная» ГП «Макеевуголь»; $m_3$	ОС	16,34	24,68	23,60	34,07
«Комсомолец Донбасса» ПАО «ДТЭК»; $l_4$	Т	15,91	18,22	19,98	29,68

Из данных табл. 1 следует, что для различных углей, фракционный состав которых составляет 0–0,1 мм, время выхода максимума концентрации влаги почти одинаково. Это объясняется тем, что при указанном измельчении длина капилляров становится примерно одинаковой, в связи с чем влага находится на поверхности угля и скорость десорбции приблизительно равна скорости испарения воды с открытой поверхности.

Для сравнительной оценки выбирали угли разной стадии метаморфизма и влажности с одинаковым фракционным составом от 0,25 до 0,5 мм (табл. 2). В качестве основных параметров хроматографического пика использовали время удерживания (время выхода максимума

пика), удельную площадь и удельную ширину на половине высоты (площадь пика и ширина на половине высоты, отнесенные к массе угля).

Из представленных данных для разных углей характерный параметр – время выхода максимума на выходной кривой. Оно тем больше, чем меньше степень доступности удельной поверхности. Количество влаги, которое определяется площадью пика, находящейся под выходной кривой, характеризует пористость угля, создаваемую системой капилляров. Однако абсолютное значение влаги еще не может быть характеристикой склонности угля к самовозгоранию. Это связано с тем, что эффективность окисления – существенный фактор склонности угля к самовозгоранию – не прямо пропорциональна

Таблица 2

Шахта; пласт	Марка угля	Дробимость угля	Влага, %	Время выхода, мин	Удельная площадь пика, мВ·мин/г	Удельная ширина на половине высоты пика, мин/г	$k_{кр} \cdot 10^9$ , м <sup>3</sup> /(с·моль)
1. «Тошковская» ГП «Первомайскуголь»; $m_3$	Д	3,9	4,83	29,21	3374,15	29,78	3,36
2. «Кураховская» ГП «Селидовуголь»; $l_1$	Д	4,2	5,71	26,14	5381,11	28,03	3,03
3. «Червоноградская» ГП «Львовуголь»; $n_8$	Г	3,5	2,32	25,39	6296,83	21,15	0,71
4. «Центральная» ГП «Красноармейскуголь»; $k_8^B$	Г <sub>к</sub>	7,5	3,78	27,07	6366,6	27,28	1,66
5. ООО «Краснолиманское»; $m_4^2$	Г <sub>эн</sub>	20,4	1,40	31,93	1583,29	36,06	6,92
6. «Алмазная» ООО «ДТЭК «Добропольеуголь»; $l_1$	Г	37,7	0,47	27,92	1897,7	33,66	19,14
7. «Молодогвардейская» ПАО «Краснодонуголь»; $k_2$	Ж	15,0	5,10	43,55	3851,59	9,76	2,42
8. «Ясиновская-Глубокая» ГП «Макееуголь»; $m_3$	ОС	25,9	1,51	27,01	922,76	35,78	4,07
9. «Северная» ГП «Макееуголь»; $m_3$	ОС <sub>к</sub>	33,1	0,89	23,60	772,8	27,67	5,33
10. «Полтавская» ГП «Орджоникидзеуголь»; $l_3$	Т <sub>э</sub>	5,6	2,14	27,09	376,53	11,69	1,18
11. «Комсомолец Донбасса» ПАО «ДТЭК»; $l_4$	Т	6,1	4,52	19,976	439,11	22,88	1,07

**Примечание.** Заключение о склонности угля к самовозгоранию [5]: 1, 5, 6, 8 – склонны к самовозгоранию; 2, 3, 4, 7, 9–11 – не склонны.

суммарному значению удельной поверхности, а определяется возможностью доступа к ней молекул окислителя.

Полученные пики изменения концентрации во времени (рис. 1) имеют размытую тыльную часть, что характеризуется рядом факторов, а именно:

- нелинейность равновесной изотермы адсорбции (отклонение изотермы распределения от закона Генри) вызывает искажение хроматографических пиков, связанное с растяжением тыла;

- влага, испарившаяся в начальный период сушки, легко восполняется притоком ее изнутри, что приводит к обострению фронта пика;

- по мере испарения влаги скорость поступления ее по капиллярам к поверхности уменьшается и это приводит к снижению ее образования и размытию тыла пика.

Появление пиков и изгибов на более поздней стадии выхода кинетической кривой связано с наличием в угле прочно удерживаемых молекул воды, входящих в состав кристаллогидратов – составляющей минеральной части угля. Среди веществ, прочно удерживающих воду, следует упомянуть каолинит, гипсовый камень, глинозем и др. Заметная скорость дегидратации этих веществ начинается с температуры выше 120 °С, что вызывает появление более поздних пиков для всех исследуемых углей.

Анализируя данные табл. 2, отметим, что для углей, склонных к самовозгоранию, удельная ширина на половине высоты приблизительно равна или превышает 30 мин/г. В то же время для установления склонности угля к самовозгоранию в соответствии с действующим нормативным документом [5] определяют такие физико-химические свойства угля, как дробимость и константа скорости окисления, поэтому важно проанализировать влия-

ние влаги на данные величины. В результате исследования не прослеживается четкая зависимость основных хроматографических параметров от дробимости изучаемых углей, что, вероятно, подтверждает сложность процесса удаления влаги. Однако влияние влаги на константу скорости окисления угля можно описать зависимостью (рис. 2), из которой видно, что при влажности угля до 2 % наблюдается обратная зависимость от  $k_{кр}$ , а от 2 и до 6 % – на константу скорости окисления угля влага не влияет. Зависимость с коэффициентом корреляции  $r = 0,96$  описывается уравнением вида

$$k_{кр} = [-4,75 + 4,94(W^r)^{0,04}]^{-1}.$$

**Выводы.** Влага имеет важное значение в процессе самовозгорания угля. Рекомендуется использовать установленную функциональную зависимость, позволяющую оценивать химическую активность угля с учетом присутствующей влаги.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Стадников Г. Л. Самовозгорающиеся угли и породы, их геологическая характеристика и методы опознания / Г. Л. Стадников. – М.: Углекимиздат, 1956. – 479 с.
2. Исхаков Х. А. Роль сорбционной влаги в процессах окисления углей / Х. А. Исхаков // Химия твердого топлива. – 1990. – № 2. – С. 19–24.
3. Геджер А. В. Химия твердого топлива / А. В. Геджер. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1951. – Т. 1. – С. 12 – 50.
4. Голынская Ф. А. Характеристика наиболее действенных факторов самовозгорания углей в пластах / Ф. А. Голынская // Горный информ. аналит. бюл. – 2011. – № 2. – С. 19–23.
5. Склонность к самовозгоранию углей, шахтных пород и отходов углеобогащения. Методика определения: КД 12.01.04.009–2000. – Днепропетровск: НИИГД, 1991. – 28 с.