

УДК 622.822.225

Особенности низкотемпературного окисления углей и их пожароопасность

На основании экспериментальных данных об удельной реакционной поверхности угля выполнено моделирование процесса его низкотемпературного окисления с учетом образования поверхностного комплекса, дросселирования из угля метана и испарения влаги. Предложено уравнение для определения инкубационного периода самовозгорания угля.

Ключевые слова: самовозгорание, выделение метана, влажность, инкубационный период, реакционная активность.

Контактная информация: orlikova.69@yandex.ru

Низкотемпературное окисление углей характеризуется реакционной активностью – важнейшей характеристикой, от которой зависит процесс выделения теплоты и нагревания угля. Многочисленные исследования позволили эмпирически проанализировать данные их реакционной способности, хотя некоторые принципиальные вопросы механизма окислительного процесса до конца не выяснены. Согласно тепловой теории Н. Н. Семенова горение возникает в результате выделения избытка теплоты при протекании цепных реакций.

На процесс окисления угля влияют разные факторы, в том числе размеры зерен, влажность, газоносность угля, концентрация кислорода, размеры реакционной поверхности. С уменьшением зерен реакционная поверхность увеличивается. Высокая газоносность вызывает эффект дросселирования метана из частиц угля, который приводит к уменьшению его температуры. Свободная влага в угле при испарении также способствует снижению температуры.

Изучая реакционную способность углей, обычно исходят из того, что поверхность частиц угля, доступная для реагирования, не изменяется [1, 2]. В случае гетерогенных процессов реакционная поверхность непрерывно меняется в связи с тем, что при адсорбции кислорода образуются и распадаются поверхностные соединения, частицы угля реагируют при проникновении в них кислорода и в результате вблизи поверхности образуются частицы твердых продуктов реакции (зола) [2]. На изменение реакционной поверхности влияет также метановыделение и испарение влаги, что рассмотрено в работе [3], но требует дальнейшего развития с учетом перечисленных факторов.

Таким образом, на основании многочисленных исследований установлено, что при низкотемпературном окислении угля протекают реакции кислорода с адсорбентом, что приводит



С. П. ГРЕКОВ,
доктор техн. наук
(НИИГД «Респиратор»)



А. А. ВСЯКИЙ,
инж.
(НИИГД «Респиратор»)



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

к изменению физико-химических свойств, а это влияет на кинетику адсорбционно-реакционного процесса.

Исследование влияния физико-химических свойств углей и их петрографического состава на эндогенную пожароопасность и статистического материала о происшедших пожарах за длительный промежуток времени позволили разрабо-

тать две методики определения склонности углей к самовозгоранию. Первая, изложенная в Руководстве [4], основана на статистическом материале о пожарах, вторая, представленная в нормативном документе [6], – на анализе физических процессов адсорбции кислорода углями. При явном преимуществе второй методики оставалось невыясненным определение доли реакционной поверхности угля, которая принимает участие в окислении. Использование в методике доли реакционной поверхности, равной 0,01–0,02, теоретически необоснованно и искажает расчетное время инкубационного периода.

Частично этот вопрос рассмотрен в работе [5], где предложена зависимость для вычисления концентрации кислорода в угле, принимающего участие в реакции окисления. Она базируется на экспериментах по поглощению кислорода углями разной газоносности и влажности. Тем не менее правильнее было бы связать концентрацию кислорода в угле, вступающего в реакции окисления, с переменной реакционной поверхностью и получить аналитические зависимости для ее вычисления. Это позволит точнее рассчитывать инкубационный период самовозгорания угля, что имеет практическое значение.

Цель исследований – моделирование процесса поглощения кислорода углями по ранее разработанным теоретическим предпосылкам образования и распада поверхностного комплекса и экспериментальным данным НИИГД «Респиратор», определение доли реакционной поверхности, на которой возможны гетерогенные процессы для разных типов углей, их газоносности и энергии активации и на основе этого уточнение расчета инкубационного периода самовозгорания.

Чтобы выявить особенности низкотемпературного окисления углей, вызванного высокой газоносностью и влажностью, воспользуемся вначале зависимостью для определения инкубационного периода самовозгорания угля, не принимая во внимание эти параметры, приведенной в КД [6], однако учитывая теплообмен угля с окружающей средой:

$$t_{\text{и}} = \ln(T_{\text{кр}}/T_0) \rho c_V T_0 \exp(4,9 \text{Bi}^{0,65}) / (q \xi \alpha_{\text{O}_2} \alpha_{\text{C}}^* k_{\text{кр}}), \quad (1)$$

где $t_{\text{и}}$ – инкубационный период самовозгорания угля, с;
 T_0 и $T_{\text{кр}}$ – начальная и критическая температуры самонагревания угля, К;
 ρ – плотность угля, кг/м³;

c_V – теплоемкость угля, Дж/(кг · К);

$\text{Bi} = \alpha t / (2\lambda)$ – критерий теплообмена Био;

α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м² · К);

m – скопление материала, м;

λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м · К);

q – теплота реакции окисления угля, Дж/моль;

ξ – доля реакционной поверхности, принимающей участие в окислении угля;

α_{O_2} и α_{C}^* – концентрации кислорода и углерода в угле, моль/м³;

$k_{\text{кр}}$ – константа скорости окисления угля при критической температуре, м³/(моль · с).

Для определения доли реакционной поверхности ξ , принимающей участие в окислении угля, воспользуемся результатами определения склонности углей к самовозгоранию (таблица) [5].

Параметр ξ находим из формулы (1), принимая равным инкубационному периоду самовозгорания угля, найденному в соответствии с КД [6], и учитывая остальные данные таблицы, приведенной в труде [5]. Результаты вычислений даны в графе 5.

Найденная доля реакционной поверхности ξ , принимающей участие в окислении угля на так называемых реакционных центрах, имеет значения 0,003–0,007 и полностью определяется характеристикой угля. Величины ξ относятся ко времени инкубационного периода самовозгорания угля. Они постоянно меняются по мере поглощения кислорода и окисления угля. Поэтому в целях теоретического исследования реакционной поверхности различных углей обратимся к математической модели [7]. В работе [8] рассмотрен ход гетерогенной реакции первого порядка с адсорбцией кислорода и предложена физическая модель процесса: поверхность угля состоит из свободной поверхности η и реакционной, занятой молекулами кислорода ζ , а также поверхности, занятой молекулами метана. Это позволило получить равенство

$$\eta + \zeta = 1 - (1 - \eta_0) \exp(-\mu t_p), \quad (2)$$

где η_0 – доля первоначальной свободной поверхности;
 μ – константа скорости выделения метана, с⁻¹;
 t_p – время с момента разрушения угольного пласта, с.

Доля реакционной поверхности ξ в результате химических реакций будет связана с поверхностным комплексом. При этом учтем скорость образования поверхностного комплекса и его распад при соударении с молекулами га-

Шахта	Пласт	Газоносность, м ³ /т(моль/м ³)	Влажность, % (моль/м ³)	Доля реакционной поверхности	Инкубационный период $t_{и} \cdot 10^{-6}$, с ($t_{и}$, сут)	
					КД [6]	Формула (8)
1	2	3	4	5	6	7
Им. Г. Г. Капустина ГП «Лисичанскуголь»	k_8^H	7,5(435)	3,5(2553)	0,0033	3,6(41,7)	3,8(43,6)
«Северная» ГП «Дзержинскуголь»	l_6	10(580)	4,5(3303)	0,0062	3,4(39,4)	3,5(41,0)
Им. А. Г. Стаханова ГП «Красноармейскуголь»	l_1	22,5(1306)	4,0(2927)	0,0051	4,4(50,9)	4,6(52,9)
«Украина» ГП «Селидовуголь»	m_3	1,0(58)	6,9(5673)	0,0030	4,6(53,2)	4,7(53,8)
«Добропольская» ГП «Добропольеуголь»	m_4^H	16,0(929)	5,8(4231)	0,0063	4,1(47,5)	4,2(48,8)
«Полтавская» ГП «Орджоникидзеуголь»	k_8	20(1161)	1,8(1382)	0,0068	4,4(50,9)	5,41(62,6)
«Карбонит» ГП «Первомайскуголь»	m_3	4,0(232)	3,5(2742)	0,0045	3,0(34,6)	3,2(36,9)
«Булавинская» ГП «Орджоникидзеуголь»	l_1^H	7,5(435)	3,1(2478)	0,0062	2,8(32,4)	3,1(35,9)
«Енакиевская» ГП «Орджоникидзеуголь»	l_6	15(870)	2,4(1909)	0,0062	4,4(50,9)	5,0(57,7)
«Щегловская-Глубокая» ГП «ДУЭК»	k_8	18,5(1074)	7,5(5792)	0,0069	3,1(35,9)	3,2(36,5)
«Ореховская» шахтоуправление ГП «Самсоновское-Западное»	h_{10}^B	10,0(580)	1,6(1207)	0,0057	3,2(37,0)	4,34(50,2)
«Золотое» ГП «Первомайскуголь»	k_8^B	9,5(551)	2,3(1684)	0,0054	2,9(33,6)	3,4(39,4)
«Донецкая» ГП «Торезантрацит»	h_4	15,0(870)	2,9(2724)	0,0034	7,5(86,8)	7,8(90,1)

зовой фазы между частицами угля и за счет термического разложения, интенсивность которого зависит от температуры. Тогда можно записать уравнения адсорбции кислорода, образования и распада поверхностного комплекса в дифференциальном виде:

$$\zeta' = wC_0\eta - u\zeta; \quad (3)$$

$$\xi' = v\zeta - (v + k_1C_0 + k_2)\xi; \quad (4)$$

$$\zeta(0) = \xi(0) = 0,$$

где w – константа скорости конденсации молекул кислорода при адсорбции, c^{-1} ;

C_0 – концентрация кислорода в газовой фазе, объемная доля;

u – константа скорости десорбции кислорода, c^{-1} ;

v – константа скорости образования поверхностного комплекса, c^{-1} ;

k_1 и k_2 – константы скорости распада комплекса при соударении молекул газа и его термическом разложении, c^{-1} .

В работе [8] отмечено, что во время низкотемпературного окисления и, следовательно, медленного распада поверхностного комплекса вся поверхность частиц угля успевает связаться с адсор-

бированными молекулами кислорода, в результате $\zeta \rightarrow 1$. Если считать, что состояние адсорбции устанавливается раньше образования поверхностного комплекса и пренебречь его распадом при низкотемпературном окислении, решение уравнений (3)–(4), усредненное за время инкубационного периода, имеет вид

$$\xi = 1 - [1 - \exp(-v\tau)]/(v\tau) + [v/(\mu - v)](1/\tau)\{[1 - \exp(-\mu\tau)]/\mu - [1 - \exp(-v\tau)]/v\}, \quad (5)$$

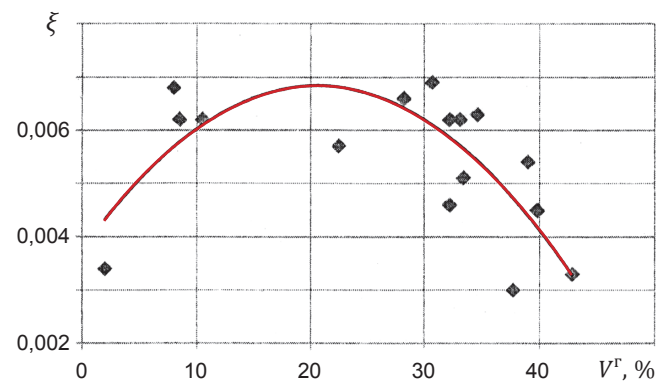


Рис. 1. Зависимость доли реакционной поверхности угля ξ от массовой доли летучих веществ $V^Г$.

где ν – константа скорости образования поверхностного комплекса, ч^{-1} ;

μ – константа скорости выделения метана, ч^{-1} ;

t – время, ч.

С помощью параметров ν и μ согласно уравнению (5) можно найти ту долю поверхности угля во времени, на которой происходит реакция окисления. Это даст возможность уточнить формулу (1) для нахождения времени достижения углем критического значения, т. е. инкубационного периода самовозгорания.

Уравнение для определения μ согласно труду [9], обобщенное для различной доли летучих веществ в углях,

$$\mu = (1,2 \cdot 10^{-3} \cdot J_0 / R^{0,2}) \exp[-2,4 \cdot 10^{-2} (V^r)^{-0,3} t], \quad (6)$$

где J_0 – газоносность пласта, $\text{м}^3/\text{т}$;

$R = 0,0005 \text{ м}$ – радиус частиц угля;

V^r – массовая доля летучих веществ в угле, %.

Выражение для ν найдено в зависимости от энергии активации E , Дж/моль, в виде

$$\nu = 2,2 \cdot 10^{11} E^{-3,66}. \quad (7)$$

Принимая во внимание образование и распад поверхностного комплекса, можно вычислить инкубационный период самовозгорания угля с учетом дросселирования метана и испарения влаги по зависимости

$$t_{\text{и}} = (\rho c_V T_0 / \alpha_c^*) \{ \ln(T_{\text{кр}} / T_0) \exp(4,9 \text{Vi}^{0,65}) + q_{\text{др}} J_0 / (\rho c_V T_0) / (q \xi \alpha_{\text{O}_2} k_{\text{кр}}) + \ln(T_{\text{кр}} / T_0) \exp(4,9 \text{Vi}^{0,65}) / (q_{\text{в}} k_{\text{в}} W) \}, \quad (8)$$

где J_0 – газоносность пласта, моль/ м^3 ;

$q_{\text{др}} = 1000 \text{ Дж/моль}$ [10] – теплота дросселирования метана из угля;

$q_{\text{в}}$ – теплота испарения влаги, Дж/моль;

$k_{\text{в}} = 2,37 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ [11] – константа скорости испарения влаги;

W – влажность угля, моль/ м^3 .

Обобщение значений ξ , приведенных в таблице, для разной доли летучих веществ в угле дано на рис. 1 и может быть аппроксимировано как

$$\xi = -7,24 \cdot 10^{-6} (V^r)^2 + 2,99 \cdot 10^{-4} V^r + 3,76 \cdot 10^{-3}. \quad (9)$$

Используя выражение (9) и принимая $\text{Vi} = 0,044$, вычисляем время инкубационного периода самовозгорания угля по зависимости (8) для шахт (см. таблицу). Полученные значения $t_{\text{и}}$

больше найденных в соответствии с КД [6] в среднем на 10 %, однако более правильно отражают процессы, происходящие при низкотемпературном окислении угля.

Выводы. Предложено уравнение для определения инкубационного периода самовозгорания угля, учитывающее факторы образования поверхностного комплекса, дросселирования из угля метана и испарения влаги. Полученные результаты рекомендуется использовать для исследования угля на склонность к самовозгоранию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаров Л. Структура и реакции углей / Л. Лазаров, Г. Ангелова. – София: Изд-во Болгарской АН, 1990. – 232 с.
2. Березовский Н. А. Математические модели процессов диффузии, сопровождаемой адсорбцией и химическими реакциями / Н. А. Березовский // Нелинейные краевые задачи математической физики и их приложения: сб. науч. тр./Ин-т математики НАН Украины. – К., 1998. – С. 29–31.
3. Греков С. П. Сорбционные процессы в угольных скоплениях при метановыделении и испарении влаги / С. П. Греков, И. Н. Зинченко, Г. Б. Тында // Вестник ХНТУ. – Херсон, 2006. – № 2 (25). – С. 166–173.
4. Руководство по предупреждению и тушению эндогенных пожаров на угольных шахтах Украины. – Донецк, 2000. – 216 с.
5. Пашковский П. С. Новый метод определения склонности углей к самовозгоранию / П. С. Пашковский, С. П. Греков, Б. И. Кошовский, А. М. Луганский // Горноспасательное дело. – 2012. – Вып. 49. – С. 61–72.
6. Склонность к самовозгоранию углей, шахтных пород и отходов углеобогащения. Методика определения: КД 12.01.04.009–2000: Утв. Минтопэнерго Украины 26.09.2000 г. – Донецк, 2000. – 28 с.
7. Канторович В. В. Основы теории горения и газификации твердого топлива / В. В. Канторович. – М.: АН СССР, 1958. – 598 с.
8. Пашковский П. С. Сорбционные процессы в газонасыщенных угольных скоплениях с переменной реакционной поверхностью / П. С. Пашковский, С. П. Греков, И. Н. Зинченко // Вестник ХНТУ. – Херсон, 2007. – № 2 (28). – С. 247–251.
9. Истечение метана из частиц угля / [С. П. Греков, Б. И. Кошовский, М. В. Илык и др.] // Горноспасательное дело. – 2002. – С. 74 – 88.
10. Греков С. П. Определение склонности углей к самовозгоранию / С. П. Греков, В. П. Орликова, А. А. Всякий // Горноспасательное дело. – 2014. – Вып. 51. – С. 88–99.
11. Пашковский П. С. Влияние химической активности и влажности угля на процесс самонагрева / П. С. Пашковский, С. П. Греков, И. Н. Зинченко // Горноспасательное дело. – 2007. – Вып. 44. – С. 17–25.