

DOI: 10.26730/1999-4125-2017-5-63-67

УДК 622.814

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЯ НА ВЫДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ

THE EFFECT OF CHEMICAL ACTIVITY OF COAL ON EMISSION OF GASES AT LOW-TEMPERATURE OXIDATION

Портола Вячеслав Алексеевич¹,

доктор техн. наук, профессор, e-mail: portola2@yandex.ru

Portola Vyacheslav A.¹, Dr. Sc., Professor

Храмцов Виктор Иванович²,

кандидат техн. наук, e-mail: hvi1949@mail.ru

Khramtsov Viktor I.², C. Sc. (Engineering)

Щербакова Валерия Александровна²,

соискатель, e-mail: kilniigd@yandex.ru

Shcherbakova Valeria A.², candidate for a degree

Бобровникова Алена Александровна¹

канд. хим. наук, E-mail: bobrownickowa.al@yandex.ru

Bobrovnikova Alena A.¹, C. Sc. (Chemistry)

¹Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

¹T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

²ООО Научно-исследовательский институт горноспасательного дела, 650044, Россия, г. Кемерово, ул. Рутгерса, 34

²ООО Research Mine-Rescue Institute, 34 street Rutgers, Kemerovo, 650044, Russian Federation

Аннотация. Проведены исследования выделения газов из угля на стадии низкотемпературного окисления угля. В экспериментах использованы пробы угля из различных пластов угольных предприятий Кузбасса, имеющего различную химическую активность по отношению к кислороду. Получены зависимости изменения выделения оксида углерода, углекислого газа и этилена от константы скорости сорбции кислорода углем. Установлено, что выделение этих газов при низкотемпературном окислении возрастает с увеличением химической активности угля. Водород, метан, этан, пропан и пропилен выделяются в широком диапазоне и их концентрация не зависит от константы скорости сорбции кислорода при низкотемпературном окислении угля.

Abstract. Studies of evolution of gases from coal at the stage of low-temperature oxidation of coal have been carried out. In the experiments, samples of coal from various seams of coal operations in Kuzbass, which have different chemical activity with respect to oxygen, were used. Dependences of the change in the release of carbon monoxide, carbon dioxide and ethylene on the constant of the rate of oxygen sorption by coal are obtained. It was established that the emission of these gases during low-temperature oxidation increases with the increase in the chemical activity of the coal. Hydrogen, methane, ethane, propane and propylene are emitted in a wide range and their concentration does not depend on the oxygen sorption rate constant at low-temperature oxidation of coal.

Ключевые слова: уголь, химическая активность угля, выделение газов, низкотемпературное окисление угля, константа скорости сорбции кислорода углем, самонагревание угля.

Keywords: Coal, chemical activity of coal, the evolution of gases, low-temperature oxidation of coal, rate constant of oxygen sorption by coal, and self-heating of coal.

Добыча угля сопровождается проявлением ряда опасных явлений, угрожающих здоровью и жизни человека. К наиболее опасным явлениям в угольных шахтах можно отнести выделение из угля горючих и токсичных газов [1-8], способных привести к отравлению шахтеров и взрыву газо-

вой смеси. Процесс измельчения полезного ископаемого сопровождается выделением ранее сорбированных в угле газов, а также разрывом связей в молекулах угля, что способствует усиленному образованию ряда газов. В окружающей атмосфере повышается концентрация метана, углекислого

газа, оксида углерода, водорода, предельных и непредельных углеводородов. Увеличение поверхности контакта угля с воздухом при его разрушении способствует росту выделения в рудничную атмосферу радона, являющегося продуктом распада содержащихся в горных породах радионуклидов [9,10].

Разрушение угля приводит к появлению на его поверхности активных центров, способных к взаимодействию с кислородом окружающего воздуха при естественной температуре окружающей среды. Поэтому в процессе дальнейшего соприкосновения с атмосферным воздухом происходит окисление угля с выделением тепла и образованием газообразных продуктов. При благоприятных условиях теплообмена с окружающей средой, способствующих накоплению выделившегося тепла, происходит медленное повышение температуры скопления угля и формируется очаг самовозгорания.

Наиболее распространенным способом обнаружения процессов самовозгорания угля в шахтах является газоаналитический, предусматривающий контроль состава рудничной атмосферы [11-13]. Основным индикаторным газом процесса самовозгорания угля в шахтах является оксид углерода, концентрация которого непрерывно или периодически измеряется переносными или стационарными приборами при отработке склонных к самовозгоранию пластов угля. Дополнительным признаком самовозгорания считается повышение концентрации таких индикаторных пожарных газов, как водород, предельные и непредельные углеводороды.

Осложняет обнаружение очагов самовозгорания угля на начальной стадии развития появление в рудничной атмосфере таких газов на низкотемпературной стадии окисления. Поэтому необходимо исследовать особенности образования индикаторных пожарных газов на стадии окисления угля при естественной температуре горных пород.

Установление закономерностей изменения выделения различных газов на низкотемпературной стадии позволит повысить эффективность обнаружения очагов самовозгорания газоаналитическим методом.

Для выявления особенностей выделения индикаторных пожарных газов при низкотемпературном окислении использовались пробы угля, отобранные на различных шахтах Кузбасса. Эксперименты проводились с углем пластов Безымянный, Сычевский IY, Грамотеинский II, № 50, № 66, № 3, № 26а, № 15, № 7-7а, Е-5. и др. Отобранные в шахтах пробы угля измельчали в лаборатории до фракций 1-3 мм. Затем пробы угля помещали в сорбционные сосуды, герметично закрывали и выдерживали при постоянной температуре. Через 24 часа из сосудов отбирали пробы воздуха для определения концентрации кислорода, углекислого газа, оксида углерода, водорода, метана, этана, этилена, пропана, пропилена и ацетилена.

Химическая активность угля по отношению к кислороду, содержащегося в воздухе, оценивалась по величине константы скорости сорбции кислорода. Для определения константы скорости сорбции кислорода углем использовался метод, предложенный ИГД им А.А.Скочинского [14,15].

Вычисление константы скорости сорбции кислорода углем производилось по формуле

$$K = -\frac{V}{M\tau} \ln \frac{C_A(100 - C_0)}{C_0(100 - C_A)}, (1)$$

где V – объем воздуха, находящийся в соприкосновении с углем, см³; M – масса пробы угля, г; τ – время контакта воздуха с углем, ч. C_0 – начальная концентрация кислорода в сосуде, %; C_A – концентрация кислорода через время τ , %.

Результаты замера газового состава и расчета константы скорости сорбции кислорода углем после выдержки в течение 24 часов приведены в

Таблица 1. Концентрация выделившихся из угля газов при низкотемпературном окислении

Пласт	K, см ³ /(г·ч)	Содержание газов, % (об.)							
		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
7-7а	0,0365	0,23	0,0065	0,0003	7,65	0,0289	0,00005	0,00009	0
3	0,0404	0,24	0,007	0,0004	4,00	0,0035	0	0,00001	0,00001
26а	0,0429	0,28	0,0123	0	10,55	0,0181	0,00009	0,0018	0
26а	0,0433	0,15	0,0076	0,0002	15,61	0,3926	0,00005	0,1552	0
50	0,0640	0,87	0,0127	0,0004	5,86	0,0161	0,00006	0,00013	0,00001
15	0,0697	0,37	0,0084	0,0003	7,45	0,0804	0,00006	0,0042	0
Е-5	0,0903	0,16	0,0152	0,0005	14,97	0,0663	0	0,01373	0
Сычевский IY	0,1131	0,30	0,0688	0	7,53	0,0012	0,00009	0,00056	0
Сычевский IY	0,1349	0,41	0,0210	0,0008	18,5	0,1166	0,00026	0,01762	0
Грамотеинский	0,1351	0,29	0,0707	0,0004	1,36	0,0007	0,0001	0,00004	0,00001
66	0,1407	0,86	0,0211	0	4,55	0,0005	0,0002	0,00018	0
Безымянный	0,1730	0,21	0,0362	0,0008	17,51	0,0016	0,0002	0,00007	0,00001
Сычевский IY	0,2354	0,35	0,0524	0,0004	22,69	0,0642	0,0004	0,00009	0,00005

табл. 1. Ацетилен при низкотемпературном окислении угля не обнаружен во всех экспериментах, поэтому не включен в таблицу.

Анализ полученных данных показывает, что при низкотемпературном окислении угля выделяются токсичные и горючие газы, причем концентрация оксида углерода у поверхности угля в непрветриваемой зоне может достигать сотых долей процента. Такое содержание оксида углерода способно вызывать хроническое отравление людей и классифицироваться как самонагревание угля.

Оценивая константу скорости сорбции кислорода, необходимо заметить, что активность одного пласта может существенно меняться в различных точках отбора. Так, химическая активность угля пласта Сычевский IY меняется более чем в 2 раза. Поэтому длительность инкубационного периода самовозгорания, определенная по методике [16], способна значительно меняться для разных отбываемых участков. Соответственно и уголь пласта в рядом расположенных шахтах и даже различных забоях может быть склонным или не склонным к самовозгоранию.

Из результатов исследований можно отметить зависимость выделения оксида углерода от величины константы скорости кислорода углем, приведенную на рис. 1.

Анализируя представленные данные, можно сделать вывод, что с увеличением химической активности угля наблюдается рост концентрации оксида углерода в окружающем воздухе. Единичные отклонения от полученной зависимости могут быть вызваны повышенным начальным содержанием оксида углерода в угле. Можно сделать вывод, что для исследованных углей Кузбасса основной причиной выделения оксида углерода при естественной температуре горных пород, является процесс окисления угля кислородом.

На рис. 2 приведено изменение концентрации углекислого газа в зависимости от константы скорости сорбции кислорода углем. Из представленных результатов видно, что в угле изначально высокое содержание углекислого газа, количество

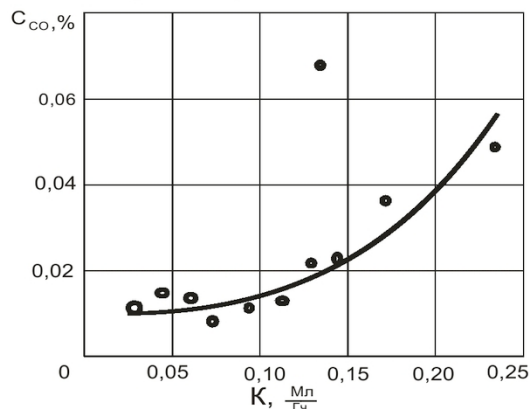


Рис. 1. Влияние химической активности угля по отношению к кислороду на выделение оксида углерода

которого может существенно меняться у разных пластов. Однако с увеличением химической активности угля наблюдается повышение выделения углекислого газа.

В ходе исследования также была проведена оценка влияния константы скорости сорбции кислорода углем на выделение метана и предельных и непредельных углеводородов. В ходе анализа выявлена зависимость выделения этилена от константы скорости сорбции кислорода углем. Наблюдается общая тенденция увеличения концентрации этилена с ростом химической активности угля (рис. 3). Выделение водорода, метана, этана, пропана и пропилена при низкотемпературном окислении угля происходит в широком диапазоне, носят случайный характер и не зависят от константы скорости сорбции кислорода.

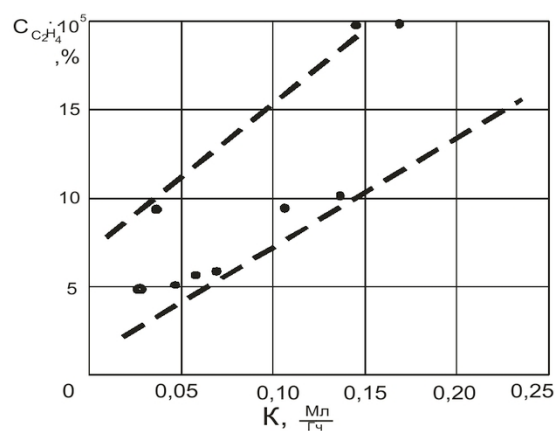


Рис.3. Выделение этилена в зависимости от химической активности угля к кислороду

По результатам исследований также была определена удельная интенсивность выделения газов из угля при низкотемпературном окислении

$$Q = -\frac{VC_G}{100Mt}, \quad (2)$$

где Q – удельная интенсивность выделения газа, $см^3/(г \cdot ч)$; C_G – концентрация выделяющегося газа, %.

При расчетах не учитывалось выделение ме-

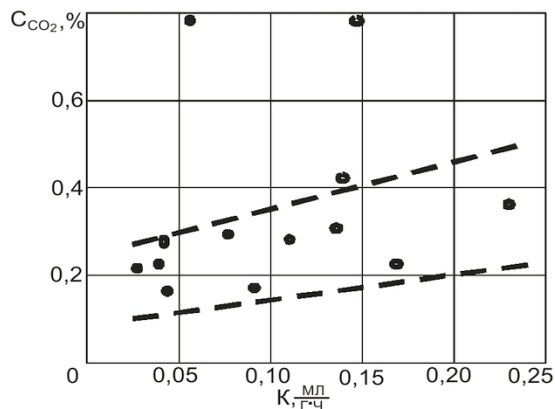


Рис. 2. Выделение углекислого газа в зависимости от химической активности угля к кислороду

Таблица 2. Удельная интенсивность выделения газов из угля при низкотемпературном окислении

Пласт	К, см ³ /(г·ч)	Удельная интенсивность выделения газов, Q·10 ⁵ , см ³ /(г·ч)						
		CO ₂	CO	H ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
7-7а	0,0365	68,08	1,924	0,088	8,554	0,0148	0,0266	0
3	0,0404	71,04	2,070	0,118	1,036	0	0,003	0,003
26а	0,0429	82,88	3,640	0	5,357	0,0266	0,533	0
26а	0,0433	44,40	2,249	0,059	116,2	0,0148	45,94	0
50	0,0640	257,5	3,759	0,118	4,780	0,0177	0,038	0,003
15	0,0697	109,5	2,486	0,088	23,79	0,0187	1,243	0
Е-5	0,0903	47,36	4,499	0,148	19,63	0	4,064	0
Сыч.ІУ	0,1131	88,80	20,36	0	0,352	0,0260	0,166	0
Сыч.ІУ	0,1349	121,3	6,216	0,237	34,51	0,076	5,215	0
Грам.	0,1351	85,84	20,92	0,118	0,207	0,0296	0,0118	0,003
66	0,1407	254,5	6,245	0	0,148	0,592	0,0533	0
Безым.	0,1730	62,16	10,71	0,237	0,540	0,062	0,020	0,003
Сыч.ІУ	0,2354	103,6	15,51	0,1184	19,00	0,130	0,0266	0,0148

тана, вынос которого в атмосферу не зависит от химической активности угля к кислороду, а определяется начальным содержанием в угле. Результаты расчета приведены в табл. 2.

Анализ приведенных в табл. 2 результатов показывает, что наиболее интенсивно при низкотемпературном окислении угля выделяется углекислый газ. Несмотря на широкий разброс интенсивности выделения углекислого газа, наблюдается тенденция увеличения его выноса в воздух при возрастании химической активности угля. На втором месте по интенсивности выделения при низкотемпературном окислении угля находится этан. Сопоставимым с этаном является интенсивность выделения оксида углерода. Четвертое место по интенсивности выделения занимает пропан.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. При низкотемпературном окислении увеличение константы скорости сорбции кислорода уг-

ля приводит к существенному росту выделения в атмосферу оксида углерода.

2. Выделение этилена и углекислого газа при низкотемпературном окислении происходит в широком диапазоне с общей тенденцией роста газовой выделения при повышении константы скорости сорбции кислорода углем.

3. Интенсивность выделения водорода, этана и пропана при низкотемпературном окислении может изменяться в широком диапазоне в зависимости от начальных свойств угля, что не позволяет выявить зависимость их концентрации от константы скорости сорбции кислорода углем.

4. Повышенное содержание в рудничной атмосфере таких индикаторных пожарных газов как оксид углерода, этилен без наличия очага самовозгорания можно прогнозировать на стадии определения константы скорости сорбции кислорода углем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каледина, Н.О. Совершенствование проветривания высокогазообильных выемочных участков / Н.О. Каледина, А.В. Рыжков, В.А. Валыц // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2007, т. 13, № 1. – С. 436-445.
2. Шинкевич, М.В. Проветривание выемочного участка при интенсивном метановыделении из отрабатываемого пласта / М.В. Шинкевич, Козырева Е.Н. // Вестник КузГТУ. – 2017. – № 2. – С. – 51-59.
3. Полевщиков, Г.Я. Газокинетические особенности распада углеметана на конвейерном штреке выемочного участка / Г.Я. Полевщиков, М.В. Шинкевич, М.С. Плаксин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2011, № 8. – С. 21-28.
4. Козырева, Е.Н. Особенности газогомеомеханических процессов на выемочном участке шахты / Е.Н.Козырева, М.В. Шинкевич / Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. Научно-технический журнал. – Кемерово, 2010. – №2. – С. 28 – 35.
5. Шинкевич, М.В. Газовыделение из отрабатываемого пласта с учётом геомеханических процессов во вмещающем массиве / М.В. Шинкевич // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2013, Отд. вып. № 6. – С. 278-285.
6. Портола В.А. Источники выделения оксида углерода в шахтах / В.А. Портола, В.И. Храмцов, А.А. Дружинин // Вестник КузГТУ. – 2015. – № 3. – С. – 117-121.
7. Портола В.А. Обнаружение ранней стадии процесса самовозгорания угля в шахтах: монография / В.А. Портола, С.Н. Лабукин; Юргинский технологический институт.- Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011.- 133 с.

8. Портола В. А. Влияние угольной пыли на состав газов и эндогенную пожароопасность // Безопасность труда в промышленности. – 2003. – № 6. – С. 42–44.
9. Портола В.А. Контроль подземных эндогенных пожаров по выделению радона с земной поверхности // Без-опасность труда в промышленности.- 2004.- № 2.- С. 5-7.
10. Портола В.А. Локация очагов подземных пожаров с поверхности: Монография / Кузбас. гос. техн. ун-т. – Ке-мерово, 2001. – 176 с.
11. Скочинский А.А., Огиевский В.М. Рудничные пожары. – М.: Изд. «Горное дело» ООО «Киммерийский центр», 2011. – 375 с. (Библиотека горного инженера. Т. 16 : Классики горной мысли, кн. 1).
12. Линденау Н.И., Маевская В.М., Крылов В.Ф. Происхождение, профилактика и тушение эндогенных пожаров. – М.: Недра, 1977. – 319 с.
13. Быков Л. Рудничные пожары. – М.: Госгортехиздат, 1963. – 160 с.
14. Самовозгорания промышленных материалов / В.С.Веселовский, Н.Д.Алексеева, Л.Н.Виноградова, Г.Л. Орле-анская, Е.А. Терпигосова. – М.: Наука, 1964. – 246 с.
15. Прогноз и профилактика эндогенных пожаров / В.С.Веселовский, Л.Н.Виноградова, Г.Н.Орлеанская, Е.А. Терпигосова, Л.В. Одинокова, Л.Ф. Сухова. – М.: Наука, 1975. – 159 с.
16. Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Инструкция по определению инкубационного периода самовозгорания угля». Серия 05. Выпуск 38. – М.: ЗАО «Научно-технический центр исследований проблем промышленной безопасности», 2013. – 24 с.

REFERENCES

1. Kaledina, N.O. Sovershenstvovanie provetrivaniya vysokogazooobil'nyh vy-emochnyh uchastkov / N.O. Kaledina, A.V. Ryzhkov, V.A. Val'c // Gornyj informacion-no-analiticheskij byulleten'. – 2007, t. 13, № 1. – pp. 436-445.
2. SHinkevich, M.V. Provetrivanie vyemochnogo uchastka pri intensivnom meta-novydelenii iz otrabatyvaемого пласта / M.V. SHinkevich, Kozyreva E.N. // Vestnik KuzGTU. – 2017. – № 2. – pp. 51-59.
3. Polevshchikov, G.YA. Gazokineticheskie osobennosti raspada uglemetana na kon-vejernom shtreke vyemochnogo uchastke / G.YA. Polevshchikov, M.V. SHinkevich, M.S. Plak-sin // Gornyj informacionno-analiticheskij byulleten'. – 2011, № 8. – pp. 21-28.
4. Kozyreva, E.N. Osobennosti gazogeomekhanicheskikh processov na vyemochnom uchastke shahty / E.N.Kozyreva, M.V. SHinkevich / Vestnik nauchnogo centra po bezopas-nosti rabot v ugol'noj promyshlennosti. Nauchno-tehnicheskij zhurnal. – Kemerovo, 2010. – №2. – pp. 28 – 35.
5. SHinkevich, M.V. Gazovydenie iz otrabatyvaемого пласта s uchyotom geomeo-mekhanicheskikh processov vo vmeshchayuем massive / M.V. SHinkevich // Gornyj informa-cionno-analiticheskij byulleten'. – 2013, Otd. vyp. № 6. – pp. 278-285.
6. Portola V.A. Istochniki vydeleniya oksida ugleroda v shahtah / V.A. Portola, V.I. Hramcov, A.A. Druzhinin // Vestnik KuzGTU. – 2015. – № 3. – pp.117-121.
7. Portola V.A. Obnaruzhenie rannej stadii processa samovozgoraniya uglya v shahtah: monografiya / V.A. Portola, S.N. Labukin; YUrginskij tekhnologicheskij institut.- Tomsk: Izd-vo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2011.- p. 133.
8. Portola V. A. Vliyanie ugol'noj pyli na sostav gazov i ehndogennuyu pozharoopasnost' // Bezopasnost' truda v promyshlennosti. – 2003. – № 6. – pp. 42–44.
9. Portola V.A. Kontrol' podzemnyh ehndogennyh pozharov po vydeleniyu radona s zemnoj poverhnosti // Bezopasnost' truda v promyshlennosti.- 2004.- № 2.- pp. 5-7.
10. Portola V.A. Lokaciya ochagov podzemnyh pozharov s poverhnosti: Monogra-fiya / Kuzbas. gos. tekhn. un-t. – Kemerovo, 2001. – p. 176.
11. Skochinskij A.A., Ogievskij V.M. Rudnichnye pozhary. – М.: Izdatel'stvo «Gornoe delo» ООО «Kim-merijskij centr», 2011. – p. 375. (Biblioteka gornogo inzhe-nera. T. 16 : Klassiki gornoj mysli, kn. 1).
12. Lindenau N.I., Maevskaya V.M., Krylov V.F. Proiskhozhdenie, profilaktika i tushenie ehndogennyh pozharov. – М.: Nedra, 1977. – p. 319.
13. Bykov L. Rudnichnye pozhary. – М.: Gosgortekhizdat, 1963. – p. 160.
14. Samovozgoraniya promyshlennyh materialov / V.S.Veselovskij, N.D.Alekseeva, L.N.Vinogradova, G.L. Orleanskaya, E.A. Terpigosova. – М.: Nauka, 1964. – p. 246.
15. Prognoz i profilaktika ehndogennyh pozharov / V.S.Veselovskij, L.N.Vinogradova, G.N.Orleanskaya, E.A. Terpigosova, L.V. Odinkova, L.F. Suhova. – М.: Nauka, 1975. – p.159.
16. Federal'nye normy i pravila v oblasti promyshlennoj bezopasnosti «Instrukciya po opredeleniyu inkubacionnogo perioda samovozgoraniya uglya». Seriya 05. Vypusk 38. – М.: Zakrytoe akcionernoe obshchestvo «Nauchno-tehnicheskij centr issledovaniy problem promyshlennoj bezopasnosti», 2013. – p. 24.

Поступило в редакцию 30.08.2017

Received 30.08.2017