

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР НА КИНЕТИКУ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ В УГЛЯХ

Стариков Г.П., Жеребчевский Д.Э., Завражин В.В., Шевченко Л.В.,
Мельников Д.В. (ИФГП НАН Украины)

У результаті виконаної роботи експериментально встановлений ступінь впливу температури на кінетику газовиделення з вугілля.

Використовуючи зміну площі широкої лінії ЯМР спектра вугілля від температури нагрівання, отримана залежність, що характеризує глибину прогріву вугільного пласта в реальному осередку пожежі.

INVESTIGATION OF HIGH TEMPERATURE EFFECT ON THE KINETICS COAL OF BOILING PROCESS

Starikov G.P., Zherebchevskiy D.E., Zavrazhin V.V., Shevchenko L.V.,
Melnikov D.V.

As a result executed work experimental is installed level of the temperature on kinetics separated gases from coal.

Using change area to broad line NMR spectrum of under investigation coal from the temperature of the heating is received dependency, characterizing depth burn coal layer in real centre of the fire.

В процессе нагревания и горения угля происходит интенсивное газо-выделение. Определение времени образования в горных выработках, пройденных по пласту, опасной концентрации метана и других углеводородов при высоких температурах, является актуальной задачей, решение которой позволит повысить безопасность труда шахтеров и горноспасателей. Для достижения поставленной цели необходимо было выполнить исследования по оценке кинетики выделения газообразных продуктов при нагревании углей; определить составы выделяющихся газов; провести идентификацию основных газообразных продуктов, образующихся при нагревании углей разной степени метаморфизма.

Скорость образования опасной концентрации метана и других углеводородов является функцией процессов газовыделения при нагревании и горении углей.

В соответствии с разработанной методикой было проведено определения скорости выделения газообразных продуктов термического разложения углей газометрическим способом при скорости нагрева 3 °С/мин в интервале температур 100-1000 °С и продолжительности выдержки в каждом интервале температур 30 минут. Скорость газовыделения Q (см³/(мин×г)), определяем по формуле:

$$Q = \frac{V}{\tau \cdot a} \frac{10000}{(100 - A^d) \cdot (100 - W^{\circ})}$$

где a – навеска угля, г;
 A^d – зольность угля, %;
 W^c – влажность угля, %;
 τ – время (интервал нагревания), мин;
 V – количество выделившегося газа, см³.

В эксперименте использовали угли марок Д и К, отобранные на пластах I₄ шахты «Трудовская» и m₃ шахты им. А.Ф. Засядько, соответственно.

Установлено, что для угля марки К максимальная скорость газовой выделения отмечена при T=250°C, а у угля марки Д при T=350°C. Так как эти угли имеют различную природную пористость [1], сделано предположение, что метан, как основной компонент газовой выделения до 350°C, локализуется в различных типах пор.

Для идентификации веществ, содержащихся в пробах продуктов термической деструкции угля, был проведен хроматографический анализ [2]. Сопоставляя результаты, полученные для стандартных веществ и исследуемых проб угля подтвердили, что в продуктах термической деструкции углей присутствуют водород, оксиды углерода, этилен, метан и его гомологи.

Поскольку при нагревании углей, как в присутствии, так и без доступа воздуха происходит их термическое разложение, сопровождающееся выходом летучих, первоначально определяли интервал температур нагревания, при котором начнется выход летучих. На рис.1 приведены результаты исследований, которые показывают, что при температуре свыше 300°C начинаются процессы терморазложения углей. Поэтому для определения скорости десорбции метана нагревание угля необходимо проводить до температуры 250°C

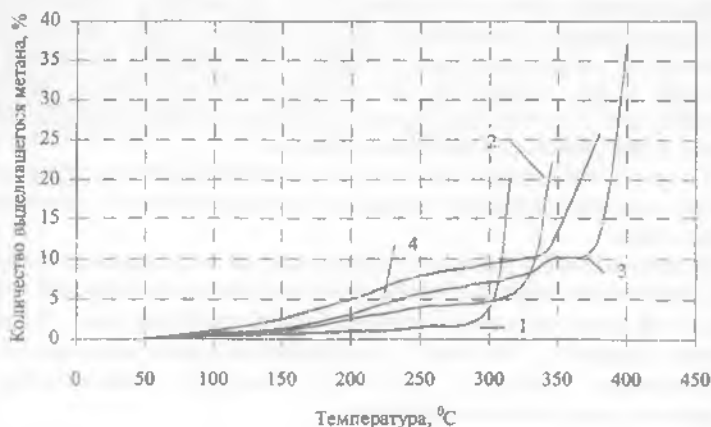


Рис.1. Зависимость количества выделившегося метана от температуры нагрева угля. 1 – марка Д, 2 – марка Г, 3 – марка Ж, 4 – марка К.

В качестве примера на рис.2 представлена кривая десорбции метана из угля фракций 2,5-5,0 мм пласта m_3 шахты им. А.Ф. Засядько. С повышением температуры опыта наблюдается возрастание предельного количества выделившегося метана и увеличение скорости десорбции из закрытых пор газонасыщенного угля.

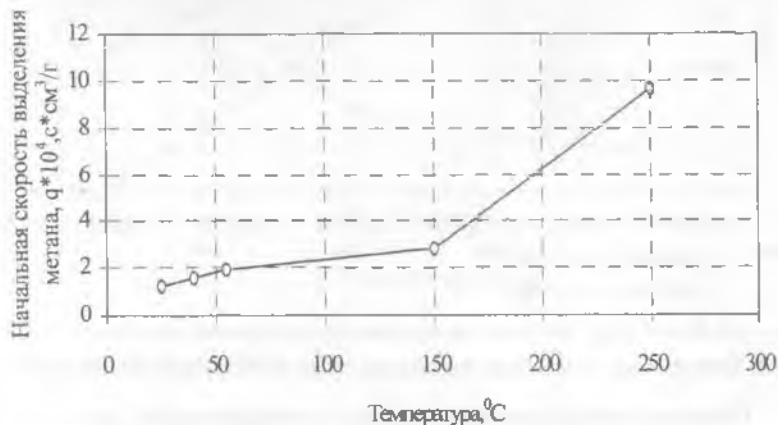


Рис.2. Кинетика выделения метана из угля фракций 2,5-5,0 мм пласта m_3 шахты им. А.Ф. Засядько.

Скорость горения определяли ЯМР-спектрометрическим методом по результатам анализа спектров и гравиметрическим – по изменению массы угля при термическом разложении. Определение параметров спектров ЯМР- ^1H выполняли по методике, разработанной в ИФГП НАНУ [3]. Скорость нагревания пробы 8 град/мин, температурные интервалы нагрева 20-400 °C; 20-650°C; 20-950°C. Изотермические выдержки составляли 40 мин. для 400°C и 20 мин. для 650°C и 950°C. Установлено, что на кривых зависимости скорости горения от температуры имеются 2 участка. Интервал $T=50-400^\circ\text{C}$ характеризует процессы десорбции жидких и газообразных флюидов, а в интервале $T=400-950^\circ\text{C}$ наблюдаются химические реакции с разными кинетическими параметрами.

Были построены логарифмические зависимости скорости потери массы образца от температуры нагревания, которые приведены на рис.3. Из теории горения [4] известно, что соотношение $\ln(\Delta m/T)$ определяет энергию активации. Аппроксимация кривых показала, что для каждой марки угля существует два значения энергии активации (в интервале температур 400-650°C и 650-950°C). Установлено, что в интервале температур 400-650°C наибольшей скоростью горения обладают угли марки Д при минимальной энергии активации, а при температуре больше 650°C скорость горения угля марки К в 2-2,5 раза выше, чем у марки Д.

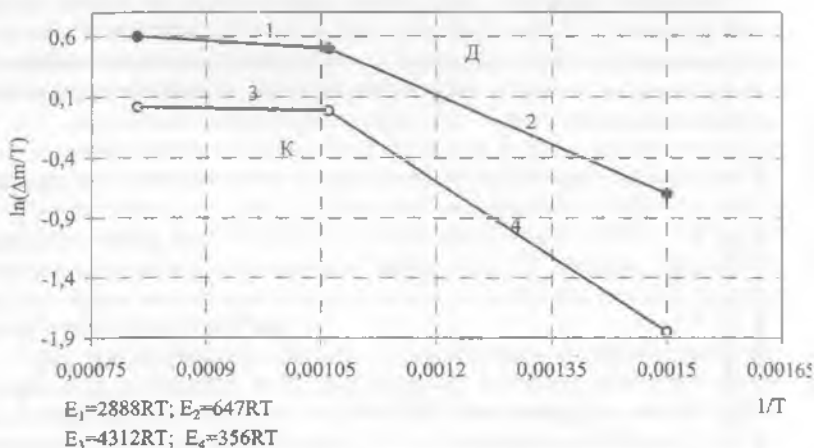


Рис.3. Зависимость скорости потери массы углем от температуры нагревания.

Поскольку как в ароматической, так и в алифатической части структуры угля содержится водород в пределах 3,5-6% активно участвующий в реакции горения, то, определяя его потерю во времени можно оценить скорость горения угля. Наиболее информативным методом количественного определения водорода является ЯМР- ^1H -спектроскопия. Спектры, получаемые с помощью ЯМР – спектрометра показывают наличие ядер водорода в органической части угля и водородосодержащих флюидов [5]. По изменению площади спектров при различных температурах эксперимента рассчитывали скорость горения угля. Были определены изменения площадей на спектрах углей марок Д и К при нагревании до 1000°C приведенные на рис.4. Анализ полученных результатов показывает, что угли средней стадии метаморфизма обладают наибольшей скоростью потери водорода.

Установленную закономерность использовали для определения параметров зоны распространения очагов горения угля. Для этого отбирали пробы угля в месте горения пласта с поверхности забоя и до глубины 2,5-3 метра с интервалом отбора 0,2-0,3 м. Записывали спектры ЯМР угля по каждой пробе и строили зависимости, характеризующие изменение площади спектров угля в месте отбора проб. На рис.5 приведен график, показывающий глубину прогрева угольного пласта m_3 шахты им. А.Ф. Засядько при пожаре в 15 западной лаве.

Анализ представленных результатов показывает, что глубина прогрева угольного массива составила 0,9-1,0 метр, при этом, используя зависимость, представленную на рис. 4, можно установить фактическую температуру в зоне, примыкающей к очагу пожара и скорость распростране-

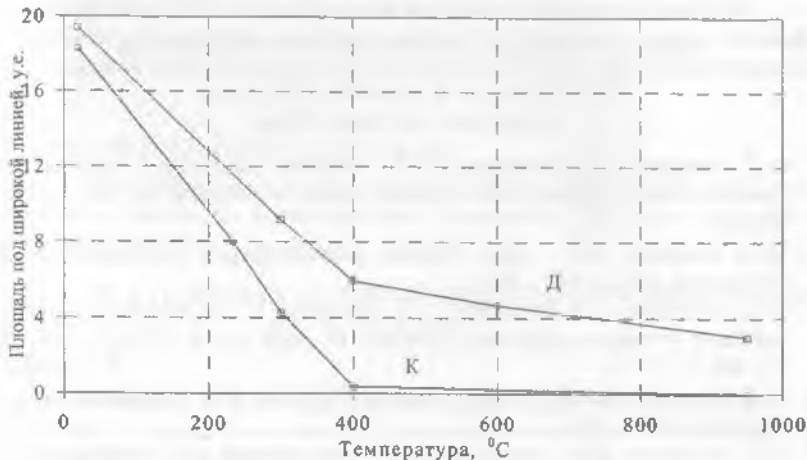


Рис.4. Изменение площади широкой линии спектров ЯМР углей под влиянием температуры нагрева.

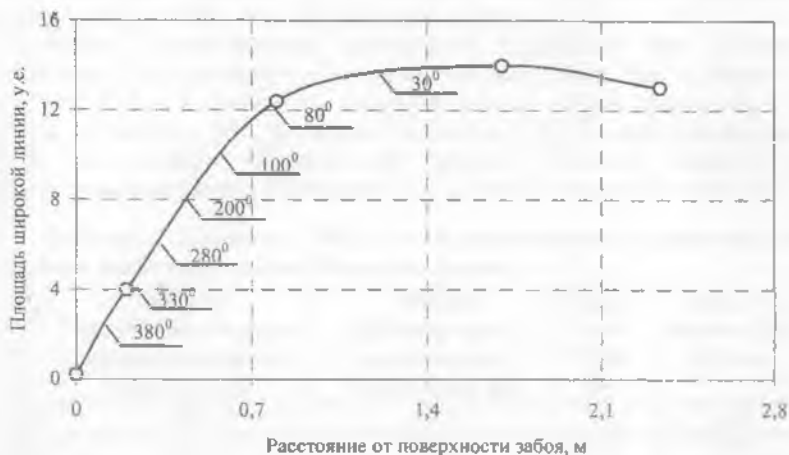


Рис.5. Зависимость, характеризующая глубину прогрева угольного пласта в очаге пожара.

ния фронта прогрева угля.. Оценочные расчеты показывают, что при длительности пожара, в среднем 18 часов, скорость прогрева угля марки К до температуры определяющей выход летучих составляет 5 см/час.

В результате выполненной работы экспериментально установлена степень влияния температуры на кинетику газовыделения из угля.

Используя изменение площади широкой линии ЯМР спектра исследуемого угля от температуры нагрева получена зависимость, характеризующая глубину прогрева угольного пласта в реальном очаге пожара.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, Е.В. Ульянова. Изменение закрытой пористости ископаемых углей.- Химия твердого топлива. М.: №3.-1999.- с.39-45.
2. В.М. Набивал, В.И. Даль. Газовая хроматография коксохимических продуктов. Киев:-1967.-97с.
3. А.Д. Алексеев, В.В. Завражин, А.Д. Меляков, Г.А. Троицкий. Аппроксимация экспериментальных спектров H^1 -ЯМР углей. ФТВД.-2002. Т. 12, №1. С. 71-78.
4. Основы практической теории горения. Под ред. В.В. Померанцева.-Л.- Энергия.-1973.-263 с.
5. А.Д. Алексеев, В.Б. Зайденварг, В.В. Синолицкий, Е.В. Ульянова. Радиофизика в угольной промышленности. М.: Недра.-1992.-183 с.