ЖУРНАЛ В ЖУРНАЛЕ

ИЗДАНИЕ ОСУЩЕСТВЛЯЕТСЯ ПРИ СОДЕЙСТВИИ
ООО «СибНИИуглеобогащение»

СУЭК
СИБИРСКАЯ УГОЛЬНАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ КОМПАНИЯ

ЮБИЛЕЙНЫЙ
XXV МЕЖДУНАРОДНЫЙ
НАУЧНЫЙ СИМПОЗИУМ
«НЕДЕЛЯ ГОРНЯКА-2017»

СБОРНИК НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ РАБОТ С О Т Р У Д Н И К О В ООО «СИБНИИУГЛЕОБОГАЩЕНИЕ»

УДК 622.02:
662.66

А.Ю. Ермаков, А.В. Волберг

РАЗРАБОТКА СПОСОБА И УСТРОЙСТВА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЯ

Рассмотрен способ и устройство для определения константы скорости низкотемпературного окисления угля, предложена конструкция прибора и алгоритм расчета для измерений, а так же преведены результаты шахтных исследований.
Ключевые слова: разработка, способ, устройство, определение, константа.

Результаты теоретических исследований обусловили требования к конструкции устройства для определения сорбционных характеристик углей по отношению к кислороду. Для измерения изменения концентрации кислорода, сорбированного углем, необходимо устройство, состоящее из термостата, реакционной камеры, манометра, источника опорного давления, а также хроматограф для детального изучения газовых проб. Установлено, что конструкция реакционной камеры, должна обеспечивать протекание процесса окисления частиц угля размером не более 0,1 мм, в кинетической области.

Наиболее близким техническим решением, позволяющим обеспечить равнодоступность реагирующих поверхностей угольных частиц для молекул кислорода, является вращающийся с заданной скоростью реактор адсорбера. Реакционная камера представляет собой горизонтально расположенный реактор адсорбера, с внутренними перегородками помещенный в неподвижный корпус. Вращение адсорбера осуществляется за счет магнитной связи, возникающей через крышку корпуса между стержнем, выполненным из магнитного материала и установленным на валу адсорбера, и магнитом, установленным на оси передаточного механизма соосно с реактором адсорбера и соединенным с электродвигателем. Требуемую скорость вращения

ISSN 0236-1493. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2017. № 4. С. 345–355.
© 2017. А.Ю. Ермаков, А.В. Волберг.

адсорбера позволяет обеспечить передаточный механизм. Корпус и крышка реакционной камеры выполнены из немагнитных материалов. Это позволяет обеспечивать устойчивую магнитную связь между стержнем и магнитом.

Устройство, схема которого приведена на рис. 1, включает корпус *1*, закрытый крышкой *6*, внутри которого расположен адсорбер *14* с продольными перегородками *13* и коническим отражателем *15*. К торцевой части адсорбера прикреплен стержень из магнитного материала *12*. Магнит *7* расположен на валу передаточного механизма *11*, соединенного, с электродвигателем *10*, подсоединенного к электрической сети через преобразователь напряжения *9*. Дифференциальный манометр *2* подключен к корпусу *1* и источнику опорного давления *3*. Вентиль *4*, *8* обеспечивают связь источника опорного давления и адсорбера с атмосферой. Вентиль *8* служит для отбора проб газового состав из адсорбера в процессе проведения эксперимента. Термостат *5* служит для поддержания заданной температуры.

Данное устройство позволяет определить динамику газового состава в адсорбере закрытого типа путем изучения газовых проб в хроматографе. Устройство работает следующим образом.

Устройство и навеска угля, помещенные в термостат *5*, выводятся на заданный температурный режим при открытых вентилях *4*, *8*. При нулевом перепаде давления на дифференциальном манометре *2* вентили закрываются и подают напряжение через преобразователь напряжения *9* на электродвигатель *10*. Вращение вала электродвигателя через передаточный механизм *11* передается магниту *7*, который за счет магнитной связи через крышку *6* вращает стержень *12*, установленный на торце адсорбера *14*. Уголь, находящийся в адсорбере, перемещается по стенкам и перегородкам *13* адсорбера под действием сил тяжести, сорбируя кислород создает перепад давления между источником опорного давления *3* и адсорбером *14*. Перепад давления фиксируется дифференциальным манометром *2*. Через вентиль *8* производят отбор газовой пробы и определяют на хроматографе процентное содержание составляющих ингредиентов.

Методика исследования динамики газового состава в адсорбере закрытого типа заключается в следующей последовательности технологических операций.

1. Отобрать образцы угля из угольного пласта. Масса каждого образца должна быть не менее 200 г. Для исключения окисления отобранного образца кислородом атмосферного воздуха необходимо провести парафинирование. Для получения достовер-

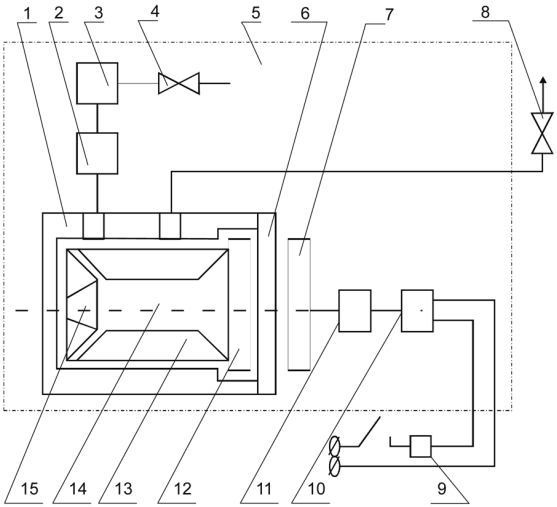

Рис. 1. Схема устройства для определения сорбции кислорода углем: 1 – корпус; 2 – дифференциальный манометр; 3 – источник опорного давления; 4, 8 – вентили; 5 – термостат; 6 – крышка; 7 – магнит; 9 – преобразователь напряжения; 10 – электродвигатель; 11 – передаточный механизм; 12 – магнитный стержень; 13 – перегородки; 14 – реактор адсорбера; 15 – конический отражатель

ного результата следует отобрать точечные пробы угля из действующего забоя или лавы.

2. Из каждого отобранного образца угля приготовить навески угля фракцией – 0,3–0,1 мм. Масса навески зависит от объема газа, находящегося в устройстве.

3. Установить в термостате температуру $t_1 = 25°C$. Определить массу навески угля m (г), засыпать ее в адсорбер и поместить устройство в термостат с открытыми вентилями. Через 2–3 ч устройство примет заданную температуру, после чего вентили *4*, *8* необходимо закрыть, отметив начало отсчета.

4. В зависимости от скорости протекания изменения объема газа в адсорбере, через равные промежутки времени (5–10 ч) производить отбор проб газа из установки через вентиль *8* и анализировать их состав.

5. Прекратить отбор проб после фиксации на дифференциальном манометре равновесного состояния.

6. По концентрации кислорода, на момент установления равновесного состояния в адсорбере, определить объем сорбированного углем кислорода.

Повторить операции 1–5 с температурой t_2 = 40 °С, что позволит по результатам экспериментов с разными температурами определить энергию активации процесса и в дальнейшем расчетным путем получить константу скорости сорбции кислорода углем.

Экспериментальные наблюдения показали, что изменение концентрации кислорода во времени в адсорбере закрытого типа в общем виде можно представить следующим образом:

$$C(t) = C_\infty + (C_0 - C_\infty)\exp(-k_a t), \quad (1)$$

или

$$\frac{C(t) - C_\infty}{C_0 - C_\infty} = \exp(-k_a t), \quad (2)$$

где C_∞ – равновесная концентрация кислорода в реакторе адсорбера закрытого типа.

Результаты проведенных исследований сорбции кислорода экспериментальной угольно-породной смесью наглядно показывают динамику изменения концентрации кислорода в реакторе адсорбера закрытого типа (рис. 2).

Экспериментальные и теоретические исследования динамики сорбции кислорода углями в адсорбере закрытого типа показали, что для определения константы скорости сорбции и

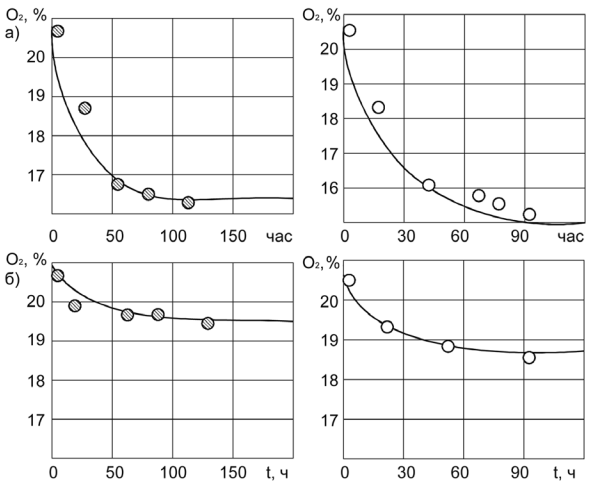

Рис. 2. Кинетика концентрации кислорода в адсорбере закрытого типа: эксперимент № 1 (а); эксперимент № 2 (б); ●,о – процессы при температуре 25 и 40 °С соответственно

константы Генри можно использовать кинетику концентрации кислорода в реакторе адсорбера закрытого типа, измерив ее начальное и равновесное значения. Целесообразность такого подхода становится очевидной при анализе аналогичных технических решений. Известен способ определения окислительной активности углей, заключающийся в том, что в реакционном сосуде создается «кипящий слой» угольных частиц размером 0,1–0,3 мм восходящим потоком воздуха, циркулирующего по замкнутому циклу, а скорость сорбции определяется по расходу газа из дополнительной емкости на поддержание постоянной концентрации кислорода в реакционном сосуде [12].

Главный недостаток этого способа заключается в том, что невозможно определить сорбцию газа угля при избыточных давлениях более 0,1 МПа из-за утечек в системе, обеспечивающей циркуляцию газа. При этом утечка газа будет фиксироваться как количество сорбированного газа, что приведет к завышению истинного значения сорбции газа.

Наиболее близким техническим решением является, способ определения сорбции газов (патент России № 1712829 от 7.10.93), заключающийся в подаче исследуемого газа в адсорбер и компенсирующий сосуд, измерении температуры и давления газа, обеспечении перемещения угольных частиц диаметром не более 0,1 мм в адсорбере под действием сил тяжести, измерении периодов времени, соответствующих значениям сорбции 30% и 60% от расчетной величины равновесной сорбции, расчете кинетического коэффициента процесса сорбции из соотношения:

$$x_p = \frac{0,3\ x_p^*}{\exp\left(-\beta t_{30}\right) - \exp\left(-\beta t_{60}\right)}, \qquad (3)$$

где $x_р$ –сорбция газа при данном давлении, см^3/г; $x^*_р$ – расчетная величина равновесной сорбции, см^3/г; β – кинетический коэффициент процесса сорбции, 1/с; t_{30}, t_{60} – периоды времени, соответствующие значениям сорбции 30% и 60% от расчетной величины равновесной сорбции, с.

Главный недостаток этого способа заключается в том, что не учитывается возможность искажения результатов сорбции при наличии процесса десорбции и испарения естественной влаги сорбента в адсорбере, что существенно уменьшит расчетный объем сорбированного газа, а также большая продолжительность – проведения эксперимента при исследовании сорбции кислорода углями ввиду большой сорбционной емкости сор-

бента. В этой связи целью предлагаемого технического решения является снижение трудоемкости определения параметров сорбции кислорода углем.

Поставленная цель достигается за счет того, что в известном способе определения сорбции газов, включающем подачу исследуемого газа в адсорбер и компенсирующий сосуд, измерение температуры и давления газа, обеспечение перемещения угольных частиц диаметром не более 0,1 мм в адсорбере под действием сил тяжести, и расчет параметров сорбции по математической зависимости осуществляют однократное заполнение адсорбера газовой смесью, содержащей известное количество кислорода, затем измеряют концентрацию кислорода с периодичностью 3...6 ч до момента времени, соответствующего равновесной сорбции кислорода углем, определяют равновесную сорбцию кислорода и концентрацию кислорода в адсорбере, соответствующую равновесной сорбции, измеряют массу угля и объем адсорбера, а константу скорости сорбции кислорода углем для фиксированных значений давления и температуры находят из соотношения:

$$K = \left[1 + m_y a_{\text{р}} \left(V_{\text{а}} C_p\right)^{-1}\right]^{-1} \left\{ n \sum_{i=1}^{n} t_i \ln\left[\left(C_i\left(t_i\right) - C_p\right)\left(C_0 - C_p\right)^{-1}\right] - \right.$$
$$\left. - \sum_{i=1}^{n} \ln\left[\left(C_i\left(t_i\right) - C_p\right) \times \left(C_0 - C_p\right)^{-1}\right] \sum_{i=1}^{n} t_i \right\} \left[\sum_{i=1}^{n} t_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} t_i\right)^2\right]^{-1}, \quad (4)$$

где K – константа скорости сорбции кислорода углем, 1/с; $m_{\text{у}}$ – масса угля, кг; $a_{\text{р}}$ – равновесная сорбция кислорода углем, м^3/кг; $V_{\text{а}}$ – объем реактора адсорбера, м^3; $C_{\text{р}}$ – концентрация кислорода в адсорбере, соответствующая равновесной сорбции; n – число измерений концентрации кислорода в адсорбере; t_{i} – моменты времени, соответствующие периодичности измерений концентраций кислорода в адсорбере, с; $C_{\text{i}}(t_{\text{i}})$ – значения концентрации кислорода в адсорбере в моменты времени t_{i}.

Измерение концентраций кислорода в адсорбере осуществляют путем периодического отбора газовых проб из адсорбера и их анализа любым известным методом, например, методом газовой хроматографии. Измерение времени, массы угля и объема адсорбера выполняют в соответствии с требованиями действующих государственных стандартов. Концентрацию кислорода в адсорбере, соответствующую равновесной сорбции определяют из условия $C_{\text{р}} = C_{\text{i}}(t_{\text{i}} = t_{\text{n}})$, где t_{n} – момент времени, начиная

Результаты определения константы скорости при сорбции кислорода угольно-породными смесями при давлении 101 293 Па

Определяемые параметры	Использование способа-прототипа			Использование предлагаемого способа		
	эксперимент №1	эксперимент №2	эксперимент №3	эксперимент №1	эксперимент №2	эксперимент №3
Константа скорости сорбции при 25 °С $K \cdot 10^4$, 1/с	0,271	0,144	0,201	0,299	0,175	0,267
Константа скорости сорбции при 40 °С $K \cdot 10^4$, 1/с	0,210	0,221	0,146	0,196	0,259	0,192
Длительность работ при 25 °С, ч	654	608	670	89	132	85
Длительность работ при 40 °С	843	698	788	92	90	91

с которого концентрация кислорода в адсорбере устанавливается на постоянном уровне. Равновесную сорбцию кислорода углем определяют как отношение суммарного объема кислорода, поглощенного углем за время $t_п$, к массе исследуемой навески угля.

Практическая реализация предлагаемого способа определения константы скорости при сорбции кислорода углем осуществлена на модельных угольно-породных смесях.

Были определены значения константы скорости сорбции кислорода угольно-породными смесями. При этом константа скорости сорбции кислорода угольно-породными смесями использовалась в качестве обобщенного показателя, характеризующего их химическую активность по отношению к кислороду шахтного воздуха.

Исследования выполнены для различных горно-геологических условий, при этом шахты, на которых осуществлялось определение констант скорости сорбции кислорода углями, отрабатывают угольные пласты, заметно отличающихся друг от друга по своим физико-химическим свойствам. Результаты практической реализации предлагаемого способа, представленные в таблице, показывают, что, во-первых, предлагаемый способ позволяет получить достоверные значения константы скорости сорбции кислорода углями, и, во-вторых, трудоемкость исследований по предлагаемому способу в 6...9 раз ниже по сравнению со способом-прототипом.

Процессы низкотемпературного взаимодействия, кислорода воздуха с углями исследовались в лабораторных условиях. Константа скорости низкотемпературного взаимодействия кислорода с угольно-породными смесями определена по 32 пробам различного состава. В качестве факториальных признаков, влияющих на величину константы скорости, исследовались показатели технического анализа угольно-породных смесей и их петрографические свойства, концентрация кислородосодержащих групп.

Исследование процесса сорбции кислорода углем в адсорберах закрытого типа является удобным и легко реализуется на практике, в результате чего создание математических моделей процесса оказывается настоятельно необходимым. Конструирование экспериментальных адсорберов является задачей, не поддающейся шаблонам, поскольку для проведения исследований можно предложить много разных конструкций. Моделирование адсорбера требует использования закономерностей и данных различных областей знания: химической кинетики, теории адсорбции, термодинамики, массопередачи, дифференциальных уравнений, численных методов и т.п.

В результате модель удается синтезировать, используя все перечисленные дисциплины, а также появляется возможность выделить наиболее подходящую модель из построенного множества и конкретизировать особенности механизма сорбции. Адсорбер, на котором получают экспериментальные данные, представляет собой сосуд, во всех точках которого концентрация, температура и давление одинаковы (реактор идеального смешения с переменным объемом). Поэтому надо определять только степень превращения в различные моменты времени. За протеканием реакции в периодически загружаемом адсорбере можно проследить по изменению либо концентрации кислорода, либо объема в системе с постоянным давлением. Основным процессом, учитываемым нами, является сорбция кислорода из воздуха углем. С точки зрения кинетики химических реакций процесс является обратимой мономолекулярной реакцией 1 порядка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баев Х.А.* Определение показателч эндогенной пожароопасности на основе теплообменных и термохимических процессов / Горная теплофизика: сборник статей. – Киев, 1968. – С. 49–54. ГИАБ

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Ермаков Анатолий Юрьевич – кандидат технических наук, генеральный директор, ООО «Сибнииуглеобогащение», e-mail: ermakovay@suek.ru,
Волберг Александр Владимирович – управляющий Московским филиалом ООО «Сибнииуглеобогащение», e-mail: volbergav@suek.ru.

Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'. 2017. No. 4, pp. 345–355.

UDC 622.02: 662.66

A.Yu. Ermakov, A.V. Wahlberg

METHOD AND EQUIPMENT FOR DETERMINING KINETIC CONSTANTS OF LOW-TEMPERATURE OXIDATION OF COAL

The authors discuss the procedure and equipment for the determination of the kinetic constant of low-temperature coal oxidation, and the tool designed as a body frame with a cover, inside which there is an adsorber with longitudinal baffles and a conical reflector. The end of the adsorber is connected with a rod made of a magnetic material, mounted on the shaft of the gear coupled with the power line-supplied electric motor by a voltage changer. A differential manometer is connected with the body frame and the reference pressure source, the valves ensure the communication of the reference pressure source and adsorber with the atmosphere. This device makes it possible to determine dynamics of gas content in the closed-type adsorber by analyzing gas samples in chromatograph. The procedure for the analysis of dynamics of gas content in the closed-type adsorber consists of a series of process steps. Coal samples with a weight not less than 200 g are taken from a coal bed and waxed to eliminate oxidation of the samples by the open air oxygen. In order to obtain reliable results, samples should be taken at points of an operating face or a longwall. Coal samples are used to prepare batches with a weight dependent on the volume of gas in the device.

Depending on the rate of change in the gas volume in the adsorber, gas is sampled from the device in equal periods of time. The sampling is stopped when the differential manometer indicates the equilibrium state. Based on the oxygen concentration at the time of the equilibrium state indicated in the adsorber, the volume of occluded oxygen in coal is determined. For the precise analysis, the process steps are repeated under another temperature. Thus, based on the experimental data obtained under different temperature, the process activation energy is determined, and the kinetic constant of oxygen adsorption by coal is calculated.

Key words: development, method, device, determining, constant.

AUTHORS

Ermakov A.Yu., Candidate of Technical Sciences, General Director, e-mail: ermakovay@suek.ru,
LLC «Sibniiugleobogaschenie», 653000, Prokopyevsk, Russia,
Wahlberg A.V., Director of Moscow branch, LLC «Sibniiugleobogaschenie», Moscow, Russia, e-mail: volbergav@suek.ru.

REFERENCES

1. Baev Kh. A. *Gornaya teplofizika*: sbornik statey (Mining thermal physics: collection of articles), Kiev, 1968, pp. 49–54.