

Ewald WYSTĘP

Instytut Techniki Ciepłej Politechniki Śląskiej

NISKOTEMPERATUROWE UTLENIANIE WĘGLA KAMIENNEGO

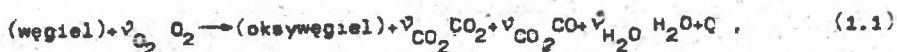
Streszczenie. W artykule przedstawiono metodę badań procesu niskotemperaturowego utleniania węgla kamiennego. Ponadto podano wyniki przeprowadzonych pomiarów łącznej ilości produktów gazowych oraz zasorbowanych przez węgiel. Drogą obliczeń natomiast uzyskano oddzielnie ilość tlenu oraz ilość azotu podlegającą adsorpcji.

1. Wstęp

Proces samozagrzewania węgla w pokładzie kopalni zaczyna się przy temperaturze górotworu, a na składowisku węgla przy temperaturze otoczenia. Węgiel utleniający się w podziemiach kopalni lub na składowisku jest wilgotny, dlatego w pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące utleniania węgla wilgotnego [2], [3]. Przeprowadzone badania mają na celu określić skłonność wybranych węgli do adsorpcji tlenu i azotu. Adsorpcja jak wiadomo jest samorzutnym procesem egzotermicznym. Wydzielone ciepło adsorpcji i utleniania powoduje częściowe odparowanie wilgoci zawartej w węglu oraz powiększa jego energię wewnętrzną, co uwidoczni się wzrostem temperatury węgla.

Ogrzewając węgiel kamienny do 105°C uwalnia się z niego woda pokrywająca ziarno z zewnątrz oraz wypełniająca kapilary. Uwolnione cząstki wody pozostawiają po sobie miejsca z nie związanym polem sił Van Der Waalsa zdolnym przyłączyć ponownie inne cząstki z bliskiego otoczenia, np. cząstki składników powietrza (O_2 i N_2). W ten sposób powierzchnia węgla zasorbuj (między innymi) tlen i azot cząsteczkowy, który związany jest (z powierzchnią węgla) wiązaniami fizycznymi. Proces sorpcji przebiega tym intensywniej, im węgiel jest młodszy geologicznie i bardziej bogaty w (boczne) łańcuchy alifatyczne. Zjawisko to jest na ogół adsorpcją wielowarstwową [1]. Niektóre cząstki tlenu (adsorbatu) wiążą się chemicznie z pierwiastkami występującymi na powierzchni węgla i mamy do czynienia z chemisorpcją, której produktem jest oksywęgiel. Wiązania chemisorpcyjne oksywęgla na ogół są nietrwałe i odwracalne.

Stadium niskotemperaturowego utleniania węgla [3], [4], podczas którego wydzielają się minimalne ilości produktów gazowych (CO_2 , CO i H_2O) można zapisać ogólnym równaniem stechiometrycznym



w której oksywęgiel jest substancją, której nie można jednoznacznie określić [6], [7], gdyż ν_{O_2} zależy od rodzaju węgla i jego temperatury utleniania w ten sposób, że

$$\nu_{\text{O}_2} > \nu_{\text{CO}_2} + \frac{1}{2}(\nu_{\text{CO}} + \nu_{\text{H}_2\text{O}}). \quad (1.2)$$

Symbolem Q w równaniu (1.1) oznaczono ilościowy efekt cieplny reakcji odniesiony do zużycia tlenu.

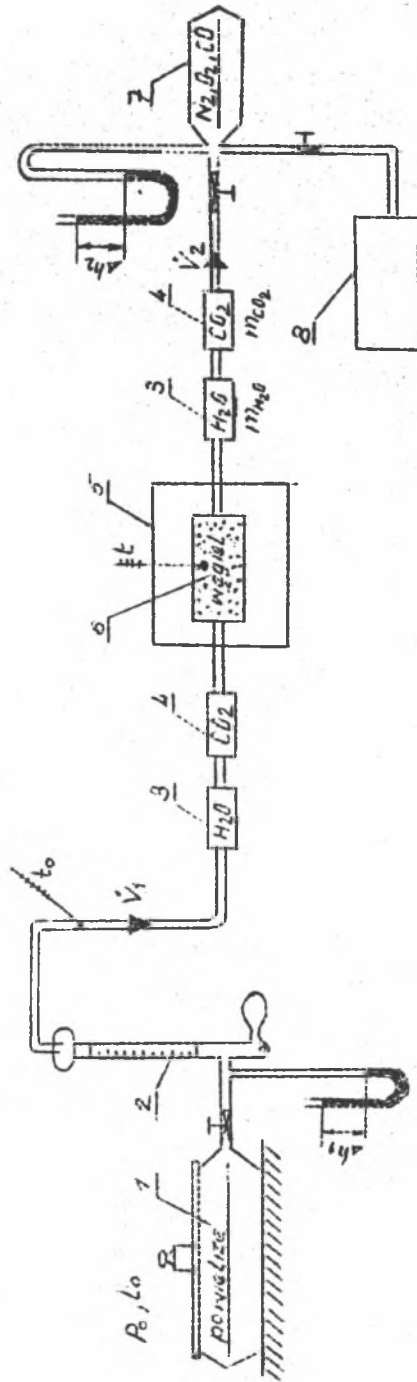
2. Badania eksperymentalne

Przebadano węgle z następujących KWK: Dymitrow, Rozbark, Szombierki, Piast, Brzeszcze, Bielszowice i Gliwice. Badane węgle rozdrobniono i pofrakcjonowano na sitach według następujących średnic średnic $\bar{d} = (0,1110, 0,2523, 0,4075, 0,5140, 0,6750, 0,8850, 1,1100 \text{ i } 2,3493) \cdot 10^{-3}$ m. Naważki węgla umieszczano w kolumnie rurowej termostatowanej, przez którą przepuszczano strumień powietrza pozbawiony CO_2 i wilgoci (rys. 1). Ze strumienia powietrza opuszczającego kolumnę z węglem sorbowano wilgoć i CO_2 , a pozostały gaz gromadzono w pojemniku plastikowym (foliowym) celem wyznaczenia udziałów O_2 i N_2 metodą chromatograficzną. Próby węgla ważono każdorazowo przed i po dwugodzinny utlenianiu. Strumień powietrza \dot{V}_1 ustalono przepływomierzem pęcherzykowym. Próby węgla utleniano w czasie dwóch godzin w wybranych temperaturach z zakresu od $(20-300)^\circ\text{C}$. Sorbery wilgoci i CO_2 ważono każdorazowo przed i po procesie utleniania. Udział CO mierzony rurkami wskaźnikowymi wahał się w granicach od 0% do $(0,0005-0,001)\%$. Zmierzone udziały tlenu węgla nie wykazywały wyraźnej zależności od temperatury węgla. Z tego powodu, oraz z uwagi na znikomy udział CO, w strumieniu powietrza \dot{V}_2 pominięto ten składnik gazów przy opracowaniu wyników.

Pierwiastek węgla zawarty w zasorbowanym CO_2 pochodził w całości z próbki węgla kamiennego. Znając masę CO_2 - (m_{CO_2}) można obliczyć masę pierwiastka węgla z relacji

$$m_{\text{C}} = \frac{M_{\text{C}}}{M_{\text{CO}_2}} m_{\text{CO}_2}, \quad (2.1)$$

w której M_{C} i M_{CO_2} , to odpowiednie masy drobinowe pierwiastka węgla i dwutlenku węgla.



Rys. 1. Układ pomiarowy do niskotemperaturowego utleniania węgla kamiennego

1 i 7 - pojemnik plastikowy, 2 - przepływomierz pęcherzykowy, 3 - sorber wilgoci, 4 - sorber dwutlenku węgla, 5 - piec, 6 - nawęzka węgla i 8 - chromatograf

Fig. 1. Measuring system for low - temperature oxidation of bituminous coal
 1 & 7 - plastic container, 2 - bubble flow - meter, 3 - moisture sorber, 4 - carbon dioxide sorber, 5 - furnace, 6 - coal weighed portion, 8 - chromatograph

Masa wydzielonej wilgoci - m_{H_2O} - w procesie ogrzewania do $105^{\circ}C$ pochodzi z ewakuacji H_2O zawartej w próbce węgla. Próbkę węgla kamiennego w czasie eksperymentu pochłonięła pewną ilość tlenu tworząc oksywęgiel (patrz wzór (1.1)). Masę tlenu zasorbowanego oznaczono symbolem Δm_{O_2} . Węgiel kamienny sorbował również azot w nieznacznych ilościach, którego masę oznaczono symbolem Δm_{N_2} . Powyżej $(110-120)^{\circ}C$ azot nie był pochłaniany, co wynikało z analizy chemicznej gazu. A zatem łącznie masę tlenu i azotu oznaczono wzorem

$$\Delta m_{O_2+N_2} = \Delta m_{O_2} + \Delta m_{N_2} . \quad (2.2)$$

Znając masę próbki węgla przed utlenieniem $(m_w)_1$ i po utlenieniu $(m_w)_2$, oraz masy zasorbowanej wilgoci m_{H_2O} i dwutlenku węgla m_{CO_2} można $\Delta m_{O_2+N_2}$ obliczyć z relacji

$$\Delta m_{O_2+N_2} = (m_w)_2 - (m_w)_1 - m_{H_2O} - \frac{M_c}{M_{CO_2}} m_{CO_2} . \quad (2.3)$$

Drogę obliczeń z sumy $\Delta m_{O_2+N_2}$ można uzyskać oddzielnie wartości Δm_{O_2} i Δm_{N_2} , co przedstawimy w rozdziale trzecim.

3. Bilans tlenu i azotu

Równanie bilansu tlenu można napisać następująco:

$$\frac{P_1 \dot{V}_1}{(MR)T_1} \tau [O_2]_1 = \frac{\Delta m_{O_2}}{M_{O_2}} + \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} + \frac{P_2 \dot{V}_2}{(MR)T_2} \tau ([O_2]_2 + \frac{1}{2} [CO]_2), \quad (3.1)$$

gdzie ciśnienie powietrza (utleniacza) i produktów gazowych określa się odpowiednią relacją

$$P_1 = P_0 + \Delta h_1, \quad a \quad P_2 = P_0 + \Delta h_2 . \quad (3.2a \text{ i } b)$$

Przyrosty ciśnienia Δh_1 i Δh_2 mierzone U-rurkami jak to przedstawiono na rys. 1. Temperaturę powietrza i produktów gazowych oblicza się ze wzorów

$$T_1 = 273,15 + t_1, \quad a \quad T_2 = 273,15 + t_2 . \quad (3.3a \text{ i } b)$$

Udziały $[O_2]_1$, $[N_2]_1$ oraz $[O_2]_2$ i $[N_2]_2$ oznaczano na chromatografii, zaś udział $[CO]_2$ określono rurkami wskaźnikowymi, τ - to czas utleniania, \dot{V}_1 - to strumień powietrza, zaś \dot{V}_2 - to strumień produktów gazowych, który obliczamy.

Równanie bilansu azotu

$$\frac{P_1 \cdot \dot{V}_1}{(MR)T_1} \tau [N_2]_1 = \frac{\Delta m_{N_2}}{M_{N_2}} + \frac{P_2 \dot{V}_2}{(MR)T_2} \tau [N_2]_2, \quad (3.4)$$

z którego wyprowadzamy człon $\frac{P_2 \dot{V}_2}{(MR)T_2} \tau$ i podstawiamy do równania (3.1). Wykorzystując również wzór (2.2) w równaniu (3.1) otrzymamy nową postać równania bilansu tlenu

$$\begin{aligned} \frac{P_1 \dot{V}_1}{(MR)T_1} \tau \left[[O_2]_1 - \frac{[N_2]_1}{[N_2]_2} ([O_2]_2 + \frac{1}{2} [CO]_2) \right] &= \frac{\Delta m_{N_2+O_2}}{M_{O_2}} + \\ + \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} - \Delta m_{N_2} \left(\frac{1}{M_{O_2}} + \frac{1}{M_{N_2}} \frac{[O_2]_2 + \frac{1}{2} [CO]_2}{[N_2]_2} \right). \end{aligned} \quad (3.1a)$$

Stąd

$$\begin{aligned} \Delta m_{N_2} = - \frac{\frac{P_1 \dot{V}_1}{(MR)T_1} \tau \left[[O_2]_1 - \frac{[N_2]_1}{[N_2]_2} ([O_2]_2 + \frac{1}{2} [CO]_2) - \frac{\Delta m_{N_2+O_2}}{M_{O_2}} - \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} \right]}{\frac{1}{M_{O_2}} + \frac{1}{M_{N_2}} \frac{[O_2]_2 + \frac{1}{2} [CO]_2}{[N_2]_2}} \end{aligned} \quad (3.5)$$

a Δm_{O_2} obliczamy ze wzoru (2.2). Więc

$$\Delta m_{O_2} = \Delta m_{O_2+N_2} - \Delta m_{N_2}. \quad (2.2a)$$

W ten sposób postępując znamy oddzielnie obliczone masy zasorbowanego tlenu i azotu, z których obliczamy ilości zasorbowanego tlenu i azotu przypadającego na jednostkę ilości węgla, np. w stanie $daf - (m_w)^{daf}$. A więc

$$V_{O_2} = \frac{\Delta m_{O_2} (Mv)_U}{(m_w)^{daf} M_{O_2}}, \quad (3.6)$$

Tabela 1

Wyniki pomiarów niskotemperaturowego procesu utleniania węgla kamiennego
warunki umowne: $p_M = 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ i $t_M = 0^\circ\text{C}$

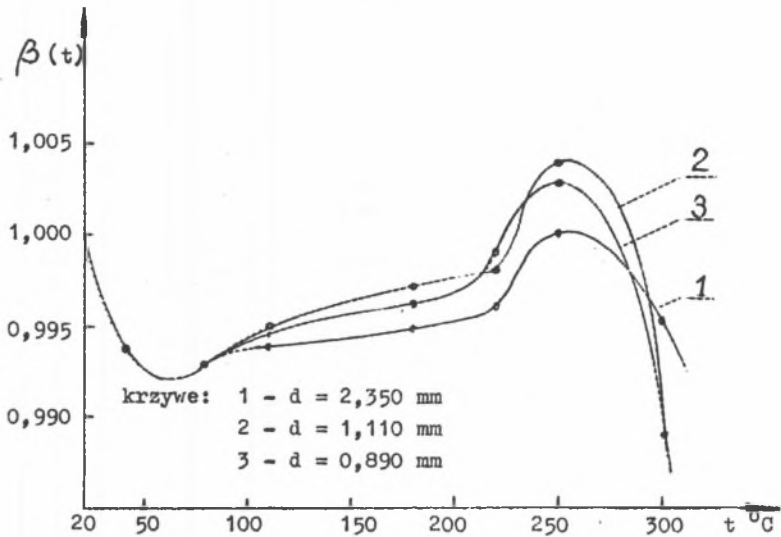
Nazwa KWK lub węgla	d	mm	t	$^\circ\text{C}$	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
Gliwice	1,110	mm	10^6 V O_2	$\frac{\text{m}^3}{\text{kg} \cdot \text{cm}^3}$	2,839	63,872	141,938	290,972	603,234	1142,897	2100,678	-	2670,057	2992,300	324,327
			10^6 V N_2		0,811	1,662	29,386	42,257	49,582	95,477	95,318	-	1,346	0,202	0,000
			10^6 V CO_2		15,484	2,064	2,374	2,581	2,839	3,664	5,161	-	3,355	4,994	4,696
Szombierki	0,460	mm	10^6 V O_2		0,244	0,949	3,424	12,827	38,966	108,929	250,039	285,207	345,035	-	-
			10^6 V N_2		0,106	0,314	0,796	1,645	2,943	5,152	7,634	1,492	1,683	-	-
			10^6 V CO_2		0,016	0,043	0,089	0,114	0,235	0,172	0,098	0,039	0,011	-	-
Piast	0,620	mm	10^6 V O_2		1,123	2,819	7,047	19,642	33,887	70,213	134,907	257,941	436,930	466,464	467,769
			10^6 V N_2		0,510	1,096	1,762	3,328	4,983	6,199	9,568	6,827	6,180	2,827	1,336
			10^6 V CO_2		0,029	0,047	0,080	1,464	0,066	0,123	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ANIRACYT	0,510		10^6 V O_2	5,254	13,442	32,109	71,517	198,381	297,833	627,317	600,605	641,842	678,024	7117,434	
			10^6 V N_2	2,322	4,582	8,562	19,822	19,798	55,917	35,643	13,993	4,648	0,942	0,000	
			10^6 V CO_2	0,452	0,843	0,892	0,316	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	

Symbol caw oznacza czystą substancję węglową czyli etan "daf"

Tablica 2

Wartość $\beta(t)$ dla węgla kamiennych

Nazwa KWK lub węgla	d	■	(t)														
			20°C	40°C	60°C	80°C	90°C	100°C	110°C	150°C	170°C	180°C	210°C	220°C	230°C	250°C	300°C
Głiwice	1,110	■	1,000	0,994	0,993	0,993	-	0,994	0,995	-	-	0,997	-	0,998	-	1,004	0,990
Brzezczce	1,110		1,0000	-	0,9745	0,9725	0,9703	0,9705	0,9713	0,9743	0,9751	-	0,9836	0,-	0,9726	-	-
Bielazowice	0,885		1,0000	-	0,9860	0,9839	0,9660	0,9875	0,9877	0,9855	0,9859	-	0,9968	-	0,9984	0,9820	-
Szombierki	1,110		1,0000	-	0,9734	0,9710	0,9718	0,9720	0,9724	0,9720	0,9756	-	0,9814	-	0,9825	0,9729	-
Piast	1,110		1,0000	-	0,9410	0,9352	0,9375	0,9379	0,9382	0,9397	0,9399	-	0,9400	-	0,9350	0,9237	-
Antracyt	1,26		1,0000	-	0,9718	0,9625	0,9611	0,9646	0,9657	0,9668	0,9667	-	0,9676	-	0,9708	0,9539	-



Rys. 2. Zależność $\beta(t)$ dla węgla z KWK "Gliwice"

Fig. 2. Dependence $\beta(t)$ for the coal from Gliwice coal - mine

a

$$V_{N_2} = \frac{\Delta m_{N_2} (Mv)_u}{(m_w)^{daf} M_{N_2}}, \quad (3.7)$$

zaś

$$V_{CO_2} = \frac{m_{CO_2} (Mv)_u}{(m_w)^{daf} M_{CO_2}}, \quad (3.8)$$

gdzie: $(m_w)^{daf}$ to początkowa masa naważki węgla przed jego utlenieniem. Wyniki pomiarów adsorpcji O_2 i N_2 oraz desorpcji produktu utleniania węgla - CO_2 zebrano w tabelicy 1.

Naważki węgla ogrzane w atmosferze powietrza zmieniają swoją masę, a przyrosty masy pozostają w zależności funkcyjnej od temperatury. Zmiany masy węgla zdefiniowano zależnością

$$\beta(t) = \frac{m_t}{m_0}, \quad (3.9)$$

w której m_0 i m_t , to masa początkowa i masa naważki wygrzanej w temperaturze t . Wartości $\beta(t)$ zebrano w tabelicy 2, a zilustrowano na

rys. 2. Wyniki pomiarów wykazują również pewną zależność β od średnicy ziaren węgla, co przedstawiono na rys. 2 [5].

Część krzywej $\beta(t)$ (rys. 2) w przedziale temperatury (20-105) $^{\circ}\text{C}$ jest superpozycją ewakuacji pary wodnej z węgla (w procesie suszenia), adsorpcji tlenu i azotu, oraz wydzielania produktów utleniania w postaci prostych związków, jak: tlenek węgla i dwutlenek węgla.

Ewakuację pary wodnej z węgla opisano zależnością empiryczną

$$\frac{w^a}{1 - w_o^a} = a \cdot m_o \cdot \exp \frac{b}{T}, \quad (3.10)$$

w której w_o^a i w^a to udziały masowe wilgoci w węglu na początku eksperymentu i po jego zakończeniu. Symbole a i b to stałe, które wyznacza się z danych doświadczalnych. Dla węgla z KwK Gliwice $a = 15,85 \cdot 10^{-9}$, $b = 1538,5$.

4. Uwagi końcowe

Masa adsorbowanego tlenu przez węgiel kamienny rośnie wraz ze wzrostem temperatury ogrzania próbki. Powyżej 200 $^{\circ}\text{C}$ węgiel gwałtownie pochłania tlen (rys. 2), a od temperatury ok. 260 $^{\circ}\text{C}$ zaczyna intensywnie zmniejszać swoją masę, co świadczy o rozpadzie oksywęgla. Azot podczas ogrzewania do 100 $^{\circ}\text{C}$ jest adsorbowany przez węgiel, a począwszy od 110 $^{\circ}\text{C}$ desorbuje i w temperaturze ok. 120 $^{\circ}\text{C}$ już prawie go nie ma w węglu. Ilość wydzielającego się CO_2 rośnie z temperaturą do 80 $^{\circ}\text{C}$, a powyżej tej temperatury jego wydzielanie zwolna maleje, a nawet zanika, co uwidoczniło w tablicy 1.

Tablica 3

Parametry techniczne badanych węgli

Lp.	Nazwa KwK lub węgla	w^a	A^a	V^a
		%	%	%
1	Gliwice	0,57	8,23	21,17
2	Brzeszcze	3,45	10,46	33,45
3	Bielszowice	1,72	15,55	28,15
4	Szombierki	2,27	16,02	32,85
5	Piast	6,58	-	-
6	Antracyt ^x	3,89	-	-

^x) Węgiel antracytowy z KwK "Wałbrzych"

- [1] Krevelen D.W., Schuyer J.: Węgiel. PWN, Warszawa 1959.
- [2] Olpiński W.: Samozapalność węgla kamiennych. GIG, Katowice. Komunikat nr 139.
- [3] Olpiński W.: Kinetyka niskotemperaturowego utleniania węgla kamiennych powietrzem. Archiwum Górnicztwa 7, Nr 2, 1962.
- [4] Maciejasz Z., Kruk F.: Pożary podziemne w kopalniach. "Śląsk", Katowice 1977.
- [5] Wystemp E.: Badania procesu karbonizacji węgla kamiennego i wyrobów węglowych. Gliwice 1980. Praca doktorska.
- [6] Reznik M.G., Chebhowskij B.: Issledowanije niskotemperaturnowo okilenija uglej metodom IK spektorskpii. Chimia Tverdowo Topliva nr 5, 1970.
- [7] Mielczarski J., Strojek J.W.: Zmiany struktury powierzchni węgla podczas niskotemperaturowego utleniania. Koks Smoła Gaz Nr 1, 1986.

Recenzent: doc. dr inż. Stanisława Hejlgern

Wpłynęło do redakcji w marcu 1989 r.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ОКСИДАЦИЯ КАМЕННОГО УГЛЯ

Р е з ю м е

Представлены испытания низкотемпературного процесса оксидации каменного угля. Даны результаты измерений газовых продуктов и вычислено количество кислорода и азота адсорбированных углем.

LOW-TEMPERATURE OXIDATION OF BITUMINOUS COAL

S u m m a r y

The research method of low-temperature oxidation of bituminous coal has been presented in the paper.

Apart from this, the measurement results of the total amount of gaseous products and products sorbed by coal have been given.

The amounts of oxygen and nitrogen subject to adsorption have been obtained separately by way of calculations.