

НАНОАЭРОЗОЛЬНАЯ ФРАКЦИЯ В ТЕХНОГЕННОЙ УГОЛЬНОЙ ПЫЛИ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ВЗРЫВООПАСНОСТЬ ПЫЛЕ-МЕТАНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

© 2015 г. А. М. Бакланов, С. В. Валиулин, С. Н. Дубцов, В. В. Замашиков, член-корреспондент РАН В. И. Клишин, академик РАН А. Э. Конторович, А. А. Коржавин, А. А. Онищук, Д. Ю. Палеев, П. А. Пуртов

Поступило 09.09.2014 г.

DOI: 10.7868/S0869565215090133

Взрывы горючих газов и угольной пыли на угольных шахтах во всем мире часто приводят к катастрофам с большим количеством человеческих жертв. Для надежной оценки взрывоопасности атмосферы горных выработок, а также выбора эффективных средств и способов защиты от взрывов в выработках угольных шахт необходимы фундаментальные исследования механизма аэрозолеобразования при механическом разрушении угля и влияния аэрозоля на процессы горения газовых смесей. С конца XIX в. и до настоящего времени проводят интенсивные исследования влияния угольной пыли на горение газовых смесей. Исследования ведут, как правило, в сферической “бомбе” [1–3], в трубе [4, 5] или в предварительно перемешанном пламени [6] с высоким уровнем запыленности ($10\text{--}100\text{ г/м}^3$ при среднем размере частиц в несколько десятков микрон).

Есть основания считать, что такие эксперименты недостаточно адекватно моделируют среду забоя угольной шахты. В последние десятилетия появились высокопроизводительные проходческие и очистные комбайны нового поколения. Работа таких комбайнов приводит к образованию

высокодисперсной угольной пыли. Нельзя исключать присутствие в ней и наноразмерной фракции угольного аэрозоля. В этой связи крайне важны установление наличия такой высокодисперсной (наноразмерной) фракции угольного аэрозоля в угольной пыли и исследование ее влияния на процессы горения пылегазовой смеси.

Задачами настоящей работы являются: 1) установление факта наличия наноразмерной фракции в составе угольной пыли; 2) определение фракционного состава угольной пыли, образующейся при механическом дроблении углей Кузбасса; 3) выявление возможного механизма образования наноразмерной составляющей угольного аэрозоля; 4) определение масштаба влияния наноаэрозольной составляющей на горение пылегазовых смесей.

Для установления факта наличия в пылеугольной смеси наноразмерной составляющей использовали портативный диффузионный спектрометр аэрозоля, позволяющий измерять концентрацию наноаэрозоля в диапазоне $10^1\text{--}10^9$ частиц/ см^3 и спектр размеров частиц в диапазоне $3\text{--}200$ нм. Спектрометр был разработан и изготовлен в Институте химической кинетики и горения СО РАН [7]. С помощью диффузионного спектрометра аэрозолей измеряли спектр размеров и концентрацию наноаэрозоля в галерее одной из угольных шахт Кузнецкого бассейна. Результаты представлены на рис. 1. Общая счетная концентрация частиц составила 10^5 частиц/ см^3 , при этом 90% их общего количества имели размер менее 200 нм. Важно отметить, что типичный аэрозоль, образованный дроблением твердых тел, имеет спектр размеров в диапазоне от нескольких долей микрона до сотни микрон [8], причем пик распределения находится в диапазоне от нескольких микрон до нескольких десятков микрон (как правило, модовый размер составляет несколько микрон). Как видно из рис. 1, измеренный спектр размеров

*Институт химической кинетики и горения
им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск*

*Институт угля
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Кемерово*

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики
им. А.А. Трофимука
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск*

*Новосибирский государственный университет
Кузбасский государственный технический университет
им. Т.Ф. Горбачева
E-mail: valiulin@kinetics.nsc.ru*

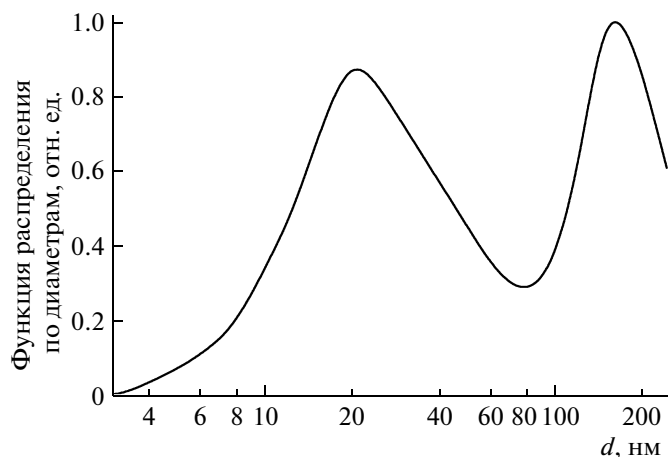


Рис. 1. Спектр размеров наночастиц, измеренного в галерее одной из угольных шахт Кузбасса.

аэрозольных частиц имеет пики с максимумами при 20 и 150 нм. Этот аэрозоль может образоваться только в ходе нуклеации из газовой фазы [9]. Кроме того, измеренная концентрация частиц существенно превышает (как минимум на порядок) типичную концентрацию аэрозоля, образующегося при дроблении твердых тел. Такая высокая концентрация может иметь место только при аэрозолеобразовании из газовой фазы (пиролиз углеводородов, нуклеация из пересыщенного пара) [9, 10]. Следовательно, можно предположить, что источником аэрозоля, спектр которого приведен на рис. 1, являются высокомолекулярные углеводороды, содержащиеся в угле и выделившиеся в газовую фазу при локальном нагревании породы в результате механического воздействия на уголь.

Отметим, что наличие в углях в сорбированном состоянии насыщенных и ароматических углеводородов C_8 – C_{40} установлено при геохимических исследованиях углей еще в 70-е годы XX в. [11, 12]. Исследование углеводородных компонентов угольных аэрозолей в рамках настоящего исследования позволило идентифицировать в их составе широкий спектр высокомолекулярных насыщенных углеводородов — *n*-алканов, изопренанов, стеранов, трицикланов, гопанов и моретанов.

Пик в спектре размеров (рис. 1) в районе 20 нм представляет собой исходный аэрозоль, образовавшийся в ходе гомогенной нуклеации, пик в районе 100–200 нм обусловлен коагуляцией исходного аэрозоля. Наличие коагуляционного аэрозоля указывает на то, что локальная концентрация исходного аэрозоля была не менее 10^7 – 10^8 частиц/см³ (коагуляционный предел), поскольку при меньших концентрациях коагуляция за реальное время невозможна [13].

Полученные результаты дают основание предположить, что в ходе работы комбайна образуется значительное количество наноразмерного аэрозоля в результате нуклеации пересыщенного пара углеводородных компонентов угля. Заметим, что при работе в забое существуют требования к содержанию метана и общей запыленности. Однако используемые в шахтах датчики запыленности нечувствительны к наноразмерной составляющей аэрозоля. Возникает вопрос, насколько сильно может влиять эта составляющая на горение метано-воздушных смесей?

Для ответа на вопрос о роли наноразмерной составляющей аэрозоля в процессе горения метано-угольной смеси были проведены лабораторные эксперименты по диспергированию каменных углей Кузбасса. С этой целью были изготовлены два генератора пыли с рабочими объемами 100 и 500 см³. Принцип действия генераторов пыли основан на дроблении угля в рабочей камере стальными ножами, вращающимися с частотой 3000–10000 об./мин. Измерения с помощью аэрозольного спектрометра показали, что генераторы пыли создают наноразмерный аэрозоль, близкий по размерам к таковому, образующемуся в угольной шахте. Характерный размер моды составляет ≈ 20 нм.

Важно отметить, что доля счетной концентрации наночастиц, возникающего при работе генератора, как и в случае аэрозоля, образующегося в шахте, составляет $\approx 80\%$. При обычных режимах работы генератора температура стенок камеры поднимается до 150°C. На дробящей кромке ножа она, очевидно, еще выше. Температура стенок зависит от количества исходного угля, загруженного в камеру. При уменьшении количества загруженного угля температура камеры может быть понижена до 60°C. Опытные данные показали, что в последнем случае наноразмерная составляющая аэрозоля не образуется. Таким образом, можно предположить, что причиной образования наночастиц является испарение при нагревании в ходе дробления находящихся в открытых порах или адсорбированных на поверхности битуминозных компонентов угля с образованием пересыщенного пара и последующей его нуклеацией.

Морфологию угольного аэрозоля изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM 100 SX. Пример ПЭМ-изображения приведен на рис. 2. Анализ изображений показал, что аэрозоль содержит две фракции частиц — крупноразмерную и наноразмерную. Крупнодисперсная фракция содержит частицы размером от одного до нескольких микрон. Эти частицы имеют характерную неправильную форму, полученную в результате дробления угля. Наряду с крупнодисперсной фракцией в аэрозоле присутствует наноразмерная фракция. Наночастицы содержат агрегаты, состоящие из отдельных сферических

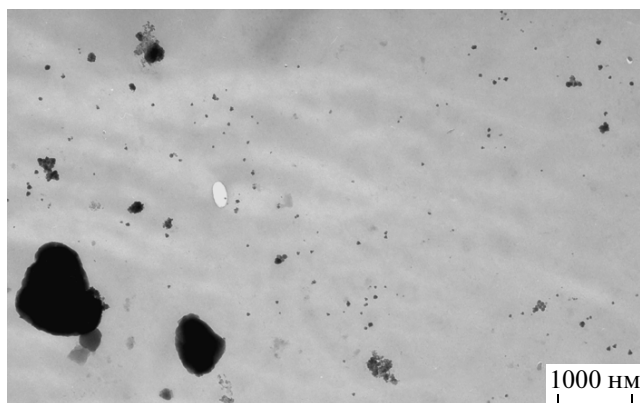


Рис. 2. ПЭМ-изображение аэрозольных частиц, полученных при механическом дроблении угля.

первичных частиц. Обработка изображений показала, что средний диаметр этих частиц составляет 20 нм. Средний диаметр агрегатов равен 90 нм. Каждый агрегат содержит в среднем 20 первичных частиц.

Для исследования влияния угольного аэрозоля на процесс горения газовых смесей был использован сферический реакционный сосуд (бомба) объемом 10 л, созданный в Институте химической кинетики и горения СО РАН. Эксперимент проводили следующим образом. Через генератор угольной пыли (рабочий объем 100 см³) пропускали метано-воздушную смесь (6.5% CH₄) и далее поток, обогащенный аэрозолем, продували через бомбу с объемной скоростью 1 л/мин при атмосферном давлении и комнатной температуре. Концентрацию наноаэрозоля измеряли на выходе из бомбы с помощью аэрозольного спектрометра. Через 10 мин поток перекрывали и бомбу отсекали от внешней среды вентилями. Воспламенение смеси в бомбе осуществляли с помощью искры. После воспламенения смеси производили мониторинг давления в бомбе с помощью датчика давления в режиме реального времени.

На рис. 3 проведено сравнение кривых давления для чистой (без аэрозоля) метано-воздушной смеси и смеси с аэрозолем. Видно, что аэрозоль существенно влияет на процесс горения. В частности, возрастает максимальное давление; кроме того, наличие аэрозоля приводит к существенно увеличению (в несколько раз) скорости роста давления в бомбе по сравнению с чистой смесью.

Дополнительно были проведены специальные эксперименты, в которых генератор пыли работал при температуре камеры 60°C, т.е. в режиме, когда наноразмерная фракция аэрозоля не образовывалась. В этом случае не было обнаружено изменения в кривых зависимости давления в бомбе от времени между чистой смесью и смесью с аэрозолем. Таким образом, результаты лабора-

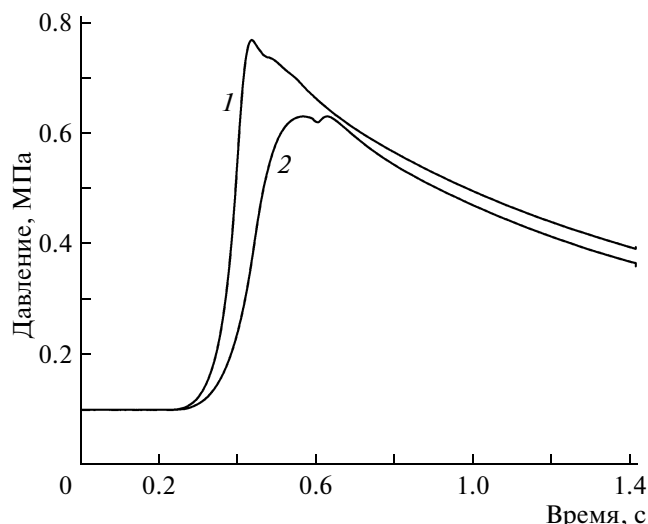


Рис. 3. Зависимость давления в бомбе от времени. Смесь: аэрозоль + метан (6.5%) + воздух (кривая 1), метан (6.5%) + воздух (кривая 2).

торных экспериментов показывают, что наноразмерная фракция оказывает серьезное влияние на процесс горения и взрыва пылеугольной смеси.

Проведенные эксперименты позволяют предполагать, что в ходе механического дробления угля в результате локального подъема температуры выделяются углеводородные компоненты угля в газовой фазе с их последующей нуклеацией и агрегацией. Концентрация углеводородного наноаэрозоля достаточно высока, и он оказывает существенное влияние на процессы горения и взрыва метано-воздушной смеси.

Таким образом, важной задачей является исследование процесса гомогенной нуклеации пересыщенного пара, выделяющегося при нагревании угля. Далее приведены результаты исследования процесса образования наноаэрозоля при возгонке углеводородных компонентов из угля. Для этого использовали термоконденсационный генератор аэрозоля. Генератор представляет собой кварцевую трубку с внутренним диаметром 0.9 см. Снаружи расположен нагреватель, позволяющий варьировать температуру внутри трубки в пределах 300–1000°C. В горячую зону внутри трубки помещали кварцевую ложечку с углем. На вход трубки подавали поток аргона или фильтрованного воздуха с объемной скоростью 1 л/мин (при атмосферном давлении и комнатной температуре). При прохождении вдоль горячей зоны поток насыщается паром органических компонентов. По мере выхода потока из горячей зоны его температура понижается, пар становится пересыщенным и начинается гомогенная нуклеация. На выходе концентрацию и размер аэрозоля регистрировали с помощью аэрозольного спектрометра. С ростом температуры наблюдали

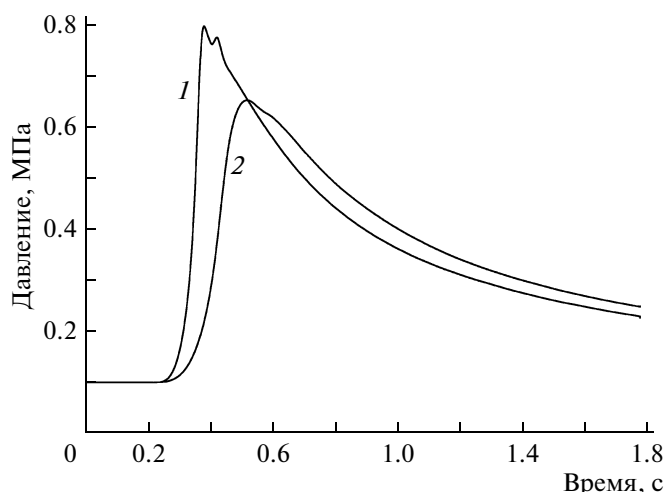


Рис. 4. Зависимость давления в бомбе от времени при воспламенении смеси.

Смесь: термоконденсационный аэрозоль + метан (6.5%) + воздух (кривая 1), метан (6.5%) + воздух (кривая 2).

монотонный рост концентрации и размера частиц. Так, при росте температуры от 490 до 560К средний размер и концентрация увеличивались от 10 нм и 10^3 см^{-3} до 60 нм и 10^7 см^{-3} соответственно. Дальнейший рост температуры привел к повышению диаметра частиц (100 нм при 610К), однако концентрация при этом практически не росла. Отсутствие роста концентрации связано с достижением коагуляционного предела (поскольку скорость коагуляции квадратично связана с концентрацией, при характерном времени коагуляции 100 с и константе коагуляции $10^9 \text{ см}^3/\text{с}$ [9] концентрация не может существенно превысить величину 10^7 см^{-3}).

Экстракты угля и образовавшихся из него аэрозольных частиц *n*-гексаном были исследованы методом хромато-масс-спектрометрии. Анализ показал сходство индивидуального углеводородного состава этих экстрактов. Наиболее интенсивны линии алканов. Помимо алканов в составе аэрозольных частиц идентифицированы полиароматические соединения, содержащие три и четыре конденсированных ароматических кольца — алкильные производные фенантрена, антрацена, пирена. В спектре экстракта частиц аэрозоля в отличие от спектра экстракта угля отсутствуют алканы C_{10} – C_{13} . Можно предполагать, что они испаряются из угля в процессе нагревания до того, как аэрозоль начинает образовываться в определенных количествах.

С учетом того факта, что уже при относительно невысоких температурах нагревания угля образуется значительное количество термоконденсационного аэрозоля, представляло интерес экспериментально выяснить, как влияет термоконденса-

ционный аэрозоль на процесс горения метано-воздушной смеси? В экспериментах метано-воздушную смесь подавали на вход термоконденсационного генератора и далее, после выхода из генератора, смесь, содержащую аэрозоль, продували через бомбу при атмосферном давлении и комнатной температуре (объемная скорость 1 л/мин). В ходе эксперимента температуру нагревателя генератора поднимали до 370°C в течение 5 мин и затем бомбу отсекали вентилями. После этого в бомбе происходило воспламенение смеси.

На рис. 4 приведена зависимость давления в бомбе от времени при воспламенении чистой смеси метан–воздух и смеси термоконденсационный аэрозоль — метан–воздух. Видно, что при наличии аэрозоля в смеси увеличиваются скорость роста давления и величина максимального давления. Так, в случае чистой смеси максимальное давление составляет 6.5 МПа, а в случае смеси с аэрозолем — 8 МПа. Такое увеличение максимального давления соответствует увеличению содержания топлива в смеси с аэрозолем приблизительно на 20% по сравнению с чистой смесью. Из рис. 4 можно также увидеть, что добавка аэрозоля приводит к увеличению скорости нарастания давления почти на порядок.

Изложенные результаты исследования позволяют сделать следующие выводы.

Выемка угольных пластов современными высокопроизводительными комбайнами приводит к образованию значительного количества угольного углеводородного аэрозоля, не учитываемого современными методами контроля за взрывобезопасностью в шахтах.

Наличие такого аэрозоля в бедной метано-воздушной среде, согласно лабораторным экспериментам, делает ее существенно более взрывоопасной. Это проявляется как в увеличении максимального давления, так и в значительном увеличении скорости нарастания давления при взрыве.

Единственным методом мониторинга органического аэрозоля являются наноаэрозольные средства измерения концентрации и размера.

Для выработки рекомендаций по минимизации последствий воздействия аэрозольной наноразмерной фракции на взрывы пылеугольной смеси необходимо продолжить и организовать в больших масштабах исследования, описанные в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gong G.-D., Bai C.-H., Liu Q.-M. // J. Coal Sci. and Eng. 2013. V. 19. P. 332–336.
2. Gillies A.D., Jackson S. In: Coal Operators' Conf. Wollongong, 1998. P. 626–640.
3. Bai C., Gong G., Liu Q., Chen Y., Niu G. // Safety Sci. 2011. V. 49. P. 1349–1354.

4. *Liu Q., Bai C., Li X., Jiang L., Dai W.* // *Fuel*. 2010. V. 89. P. 329–335.
5. *Liu Q., Hu Y., Bai C., Chen M.* // *J. Loss Prevention in the Process Industries*. 2013. V. 26. P. 310–316.
6. *Rockwell S.R., Rangwala A.S.* // *Combustion and Flame*. 2013. V. 160. P. 635–640.
7. *Ankilov A., Baklanov A., Mavliev R., Eremenko S.* // *J. Aerosol. Sci.* 1991. V. 22. P. S325–S328.
8. *Hinds W.C.* *Aerosol Technology. Properties, Behaviour and Measurement of Airborn Particles*. 2nd ed. N.Y.: Wiley Intersci. Publ., 1999. 483 с.
9. *Фукс Н.А., Сутугин А.Г.* *Высокодисперсные аэрозоли*. М.: ВИНТИ, 1969. 83 с.
10. *Friedlander S.K.* *Smoke, Dust, and Haze*. Oxford: Oxford Univ. Press, 2000. 432 с.
11. *Конторович А.Э., Бабина Н.М., Данилова В.П., Зуева Т.В., Мельникова В.М.* *Органическая геохимия мезозойских нефтеносных отложений Сибири*. М.: Недра, 1974. С. 84–91.
12. *Конторович А. Э., Данилова В.П., Зуева Т.В., Мельникова В.М.* *Органическая геохимия мезозойских нефтеносных отложений Сибири*. М.: Недра, 1974. С. 76–84.
13. *Фукс Н.А.* *Механика аэрозолей*. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 351 с.