

### Литература

1. Носков С.А., Баранов Д.А., Скопинцев И.В., Шибанов А.В. Определение краевого угла смачивания композиций полимерных составов для оросителей градирен // Известия МГТУ «МАМИ», №3(17), 2013, т.2, с.19 – 22.
2. Скопинцев И.В., Мелешкина А.М., Камшад Ф. Новое применение вторичных полимерных композиционных материалов // Известия МГТУ «МАМИ», 2012, №2(14), т.4, с. 197 – 201.
3. ГОСТ 11645-73 – Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов.

### **О методике определения кинетических параметров окисления углеродных измельченных материалов**

К.ф.-м.н. Обвинцева Н.Ю., д.х.н. проф. Каминский В.А., д.т.н. Эпштейн С.А.  
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
obvint@gmail.com

*Аннотация.* Рассмотрены особенности термических методов определения кинетических параметров процесса окисления углеродных материалов. Предложен модифицированный метод определения кинетических параметров на основе величин, характеризующих стационарное состояние системы.

*Ключевые слова:* процесс окисления угля, кинетические параметры, параметр Франк-Каменецкого, критические условия

В связи с возможностью самовозгорания углеродных сыпучих материалов (угля, сельскохозяйственной продукции и др.) при их хранении и использовании представляет интерес изучение процесса окисления углерода при низких температурах. Для определения параметров, соответствующих условиям самовозгорания, разработаны методы, которые являются общими при изучении возгорания разных материалов. В данной работе эти методы будут рассмотрены в связи с проблемой самовозгорания угля. Для прогнозирования поведения различных типов углей необходимо знать кинетику протекающих химических реакций и физико-химических процессов и условия теплообмена системы с окружающей средой в естественных условиях, поскольку известно, что самовозгоранию углей способствует аэрация штабеля, наличие внешних источников тепла (солнечная радиация), наличие посторонних примесей, смешение разных марок и сортов углей. Учет такого большого числа перечисленных факторов при определении кинетики реакций является достаточно сложной задачей.

Исследование самовозгорания углей, основанное на кинетическом подходе, направлено на описание характерных реакций и оценку вклада каждой из них при разных температурах. В литературе приводятся отдельные данные о влиянии перечисленных факторов на химическую активность угля (см., например, обзоры [1, 2]). Однако в настоящее время нет полной теории, описывающей процесс саморазогрева угля.

При изучении разогрева углей на основе термических методов с целью упрощения весь процесс описывается одной экзотермической брутто-реакцией [3 – 5]. Если определить эффективные кинетические параметры этой реакции, протекающей в естественных условиях, то этого вполне достаточно, чтобы прогнозировать поведение углей.

Классическими термическими методами определения кинетических констант, характеризующих интенсивность экзотермических процессов, приводящих к разогреву, являются методы, основанные на стационарной теории Франк-Каменецкого [6]. С помощью этих методов [3 – 5] при заданной геометрии системы и известных теплофизических параметрах на основе данных термического эксперимента можно определить кинетические константы брутто-реакции. Для наблюдения разогрева в лабораторных условиях используются небольшие объемы угля, при этом его предварительно измельчают до размера частиц 0.25 – 1 мм.

Чтобы наблюдать разогрев за счет экзотермической реакции, реактор с образцом угля помещают в печь при температуре выше 100 °С, температура печи поддерживается постоянной. В эксперименте проводятся измерения температуры в некоторых точках образца. В стационарном методе определяется критическая температура на поверхности реактора, при которой происходит резкое повышение температуры в его центральной точке [3]. Этот метод требует проведения серии экспериментов для реакторов разных размеров. Уменьшить количество экспериментов предлагается с помощью нестационарного метода Чена [4]. В этом методе измеряется скорость изменения температуры в центральной точке образца. Наиболее перспективным термическим методом является нестационарный метод, представленный в работе [5]. На основе установленной зависимости между величиной безразмерной температуры “crossing point” и параметром Франк-Каменецкого предложена процедура определения кинетических параметров.

В данной работе проводится сравнительный анализ методов определения кинетических параметров на основе данных термического эксперимента и предлагается модифицированный метод определения кинетических параметров по температуре стационарного разогрева в центральной точке реактора.

Процесс разогрева угля описывается нестационарным уравнением теплопроводности с внутренним источником тепловыделения:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + QW(T), \quad (1)$$

где  $k$  – коэффициент теплопроводности,  $C_p$  – удельная теплоемкость. В уравнении первый член в правой части описывает процесс теплопроводности, второй – тепловыделение за счет экзотермической реакции окисления угля. Принимается, что скорость реакции зависит экспоненциально от температуры по закону Аррениуса:

$$W(T) = A e^{-\frac{E}{R_g T}}, \quad (2)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель, в который включены концентрации реагентов,  $R_g$  – газовая постоянная,  $Q$  – теплота процесса, выделяющаяся в результате брутто-реакции,  $E$  – энергия активации. Расходом исходных реагентов пренебрегается.

В зависимости от условий нагрева, теплофизических характеристик и размера реактора с течением времени в реакторе устанавливается либо стационарный температурный режим, либо происходит резкое повышение температуры, которое в итоге приводит к самовоспламенению угля. Условия, при которых стационарное распределение температуры в реакторе становится невозможным, называются критическими условиями. Определить критические условия можно с помощью метода Франк-Каменецкого – разложения экспоненты в ряд [6]. Уравнение (1) приводится к безразмерному виду, задавая в качестве масштаба длины характерный размер образца  $R$ , масштаба времени –  $R^2/a$  ( $a$  – коэффициент температуропроводности), безразмерную температуру –  $\theta = E(T - T_s) / R_g T_s^2$ :

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \Delta_\xi \theta + \delta \exp(\theta), \quad (3)$$

где  $\Delta_\xi$  – оператор Лапласа, записанный в безразмерных переменных,

$$\delta = \frac{ER^2 B}{R_g T_s^2 a} \exp\left(-\frac{E}{R_g T_s}\right) - \text{безразмерный параметр Франк-Каменецкого,}$$

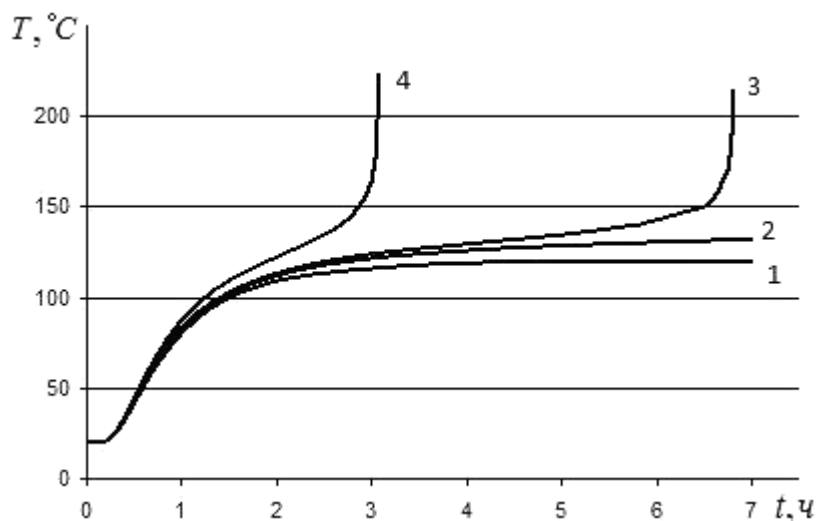
$B = QA / C_p \rho$  – параметр, определяющий скорость возрастания температуры за счет экзотермической реакции окисления угля.

Граничные условия к уравнению (3): на поверхности образца  $\theta_s = 0$ .

Видно, что распределение безразмерной температуры  $\theta$  определяется единственным

параметром  $\delta$ . Параметр  $\delta$  отражает совокупность всех свойств системы: скорость и тепловой эффект реакции, теплопроводность, геометрические размеры реактора. При некотором значении  $\delta_c$  достигается критическое состояние, при котором стационарное распределение температуры становится невозможным. При значениях  $\delta < \delta_c$  – в системе устанавливается стационарное распределение температуры. При  $\delta > \delta_c$  – теплота не успевает отводиться в окружающую среду и температура в зоне реакции начинает повышаться, что приводит к самовоспламенению.

В последнее время метод Франк-Каменецкого используется для определения эффективных кинетических параметров – энергии активации и предэкспоненциального множителя. Для сравнения методов определения этих параметров в данной работе выполнен численный эксперимент по разогреву образца угля с известными кинетическими константами. На основе полученных данных проводится описание процедуры восстановления кинетических параметров в соответствии с разными методами. Численные расчеты уравнения (1) выполнены для цилиндрического реактора при равных значениях его высоты и диаметра  $h = 0,1$  м,  $d = 0,1$  м. Теплофизические параметры взяты из [4]:  $\rho = 1350 \text{ кг/м}^3$ ,  $k = 0,23 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ,  $C_p = 1132 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$ ,  $a = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $Q = 22,9 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$ ,  $E = 101,7 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$ .



**Рисунок 1. Определение критической температуры в стационарном методе:**  
1 –  $T_s = 110$  °C, 2 –  $T_s = 113$  °C, 3 –  $T_s = 114$  °C, 4 –  $T_s = 120$  °C

Традиционным методом определения кинетических параметров является стационарный метод. На основе результатов серии экспериментов определяется температура поверхности образца, при которой достигаются критические условия  $T_{scr}$ . Для этого проводятся измерения температуры в центральной точке реактора от времени  $T_0$ . Такие зависимости, полученные на основе численных расчетов при разных значениях температуры реактора, приведены на рисунке 1. Внешняя температура задавалась равной 110 °C, 113 °C, 114 °C, 120 °C. Начальный прямой участок кривых соответствует прогреву угля за счет процесса теплопроводности. При возрастании температуры в образце добавляется тепловыделение за счет химической реакции. При внешней температуре 114 °C и выше наблюдается резкое возрастание температуры в центральной точке реактора (кривые 3, 4). На основании этих данных значение критической температуры для данной системы равно  $113,5 \pm 0,5$  °C. В стационарном методе таким же образом необходимо определить критические температуры для нескольких реакторов разных размеров. Для каждого из них предварительно рассчитывается критический параметр  $\delta_c$  и на основании полученных данных устанавливается соотношение между  $T_{scr}$  и параметром  $\delta_c$ . Определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель

можно из графика линейной зависимости  $\ln(\delta_{cr} T_{scr}^2 / R^2)$  от  $1/T_{scr}$ . Использование стационарного метода требует многократных измерений температуры при определении критической температуры стенки реактора для реакторов разного размера.

Уменьшить количество измерений для оценки эффективных кинетических параметров окисления угля было предложено с помощью нестационарного метода (метод Чена), описанного в [4]. В этом методе используется факт, что в процессе разогрева угля наступает момент времени, когда член, описывающий теплопроводность в уравнении (1), обращается в нуль.

Уравнение теплопроводности в цилиндрической системе координат имеет вид:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + A Q e^{-\frac{E}{R_g T}}, \quad (4)$$

где  $r$  – координата, направленная по радиусу цилиндра,  $z$  – по высоте. На рисунке 2 показаны профили температуры вдоль радиальной составляющей на высоте половины реактора в разные моменты времени, полученные на основе численных расчетов. Внешняя температура задавалась  $120^\circ\text{C}$ . Видно, что наступает момент времени, когда профиль температуры в реакторе вблизи его центра становится практически “плоским”. Следовательно, радиальная составляющая члена теплопроводности в уравнении (4) в этот момент времени обращается в нуль. Величиной вертикальной составляющей в этот момент пренебрегают.

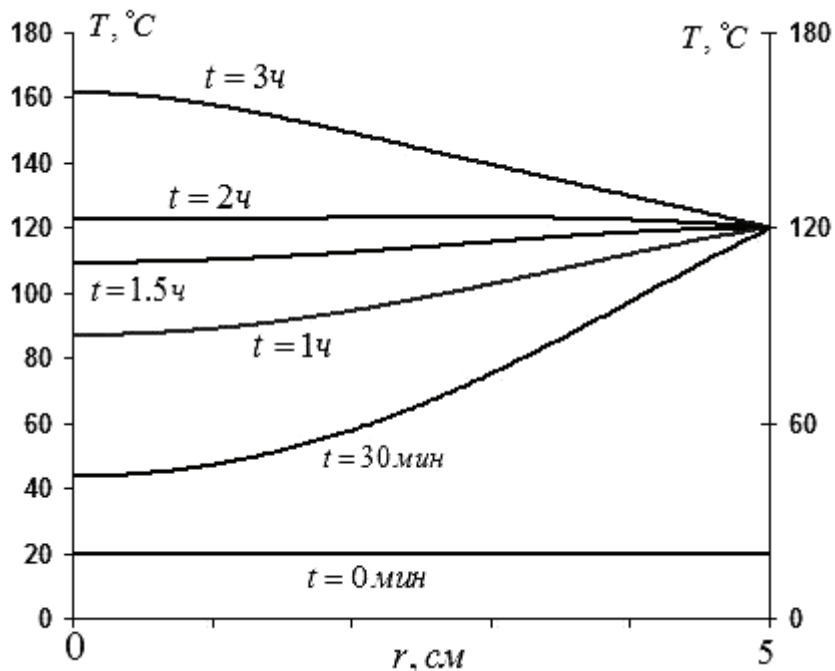


Рисунок 2. Профили температуры в образце при разогреве ( $T_s=120^\circ\text{C}$ )

Из уравнения (4) для момента времени, при котором образуется “плоский” профиль, можно записать:

$$\ln \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right)_{T=T_0} = \ln \frac{QA}{\rho C_p} - \frac{E}{R_g T_0}. \quad (5)$$

На основе этого соотношения можно определить искомые параметры А и Е из графика линейной зависимости  $\ln(\partial T/\partial t)_{T=T_0}$  от  $(1/T_0)$ . Для этого требуется определить скорость изменения температуры  $(\partial T/\partial t)_{T=T_0}$  в центральной точке реактора при “плоском” профиле температуры при разных значениях температуры, поддерживаемой на стенках реактора. Такие зависимости в [4] были получены для реакторов разных размеров.

В работе [5] для определения кинетических параметров в работе установлена зависи-

мость между величиной безразмерной температуры и параметром Франк-Каменецкого  $\delta$ . Такая зависимость получена для плоского слоя. Экспериментально измеряются значения температуры в центре реактора и в точке, расположенной рядом, в той же горизонтальной плоскости. Таким способом определяется температура соответствующая “плоскому” профилю, которая называется “crossing point temperature”. С помощью полученной зависимости можно определить эффективные кинетические параметры как минимум на основе двух экспериментальных значений температуры при “плоском” профиле.

Для данного метода требуется небольшое количество экспериментов по измерению температуры, что достаточно удобно. Однако, величина температуры “crossing point” мало отличается от температуры на поверхности образца и более удобным в качестве характерной температуры представляется использовать температуру в центральной точке реактора при выходе на стационарный режим. Это видно по приведенным на рисунке 3 результатам расчетов, где показано распределение температуры в образце, соответствующее “плоскому” профилю и установившееся в стационарном режиме. Внешняя температура задавалась  $T_s=110\text{ }^\circ\text{C}$ .

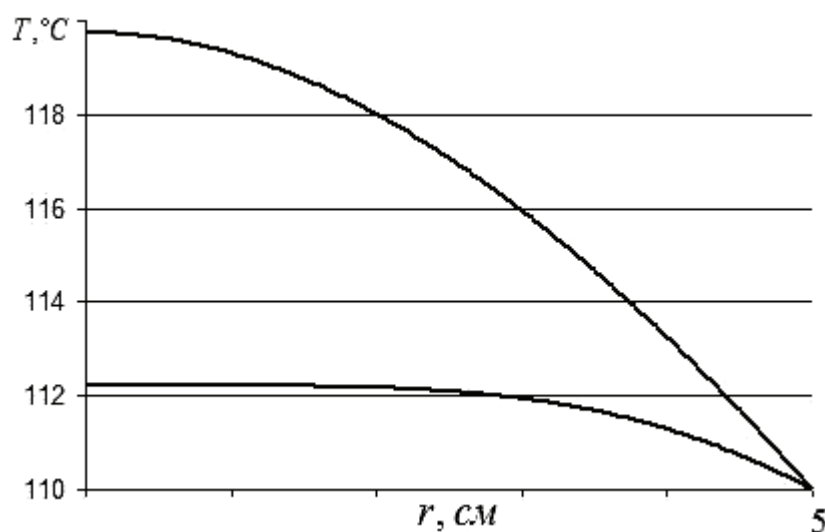


Рисунок 3. “Плоский” профиль температуры и профиль в стационарном режиме ( $T_s=110\text{ }^\circ\text{C}$ )

В связи с этим можно предложить модифицированный метод определения кинетических параметров реакции окисления угля по температуре стационарного разогрева на основе данных термического эксперимента – достаточно определить температуру в центральной точке реактора ( $T_0$ ) при установлении стационарного режима. Измерения требуется провести несколько раз при разных значениях температуры на поверхности реактора ( $T_s$ ).

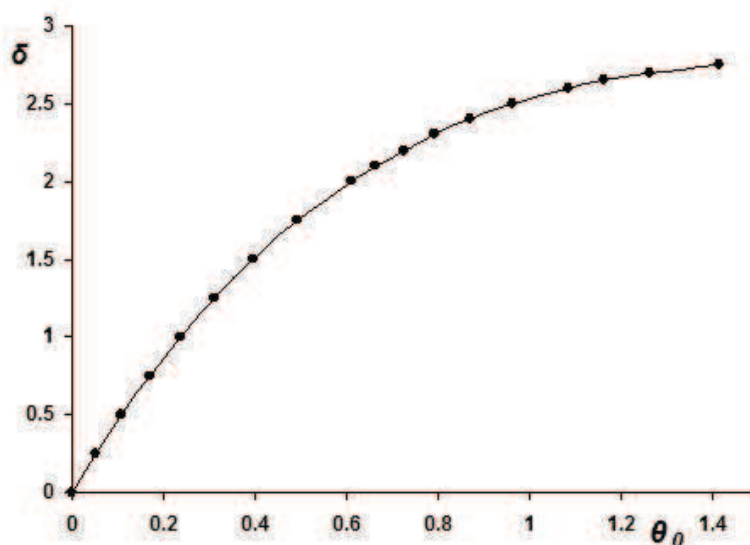
Восстановление кинетических параметров  $E$  и  $B$  по экспериментальным данным сводится к следующей процедуре.

Для системы с заданной геометрией необходимо установить зависимость между безразмерной температурой в центральной точке образца в стационарном режиме ( $\theta_0$ ) и параметром Франк-Каменецкого  $\delta$ . Для этого проводится численное решение уравнения (3) при граничных условиях на поверхности образца  $\theta_s = 0$ . Полученные значения температуры  $\theta_0$  в зависимости от параметра  $\delta$  для цилиндрического реактора с соотношением высоты к диаметру  $h/d=1$  приведены в таблице 1. По данным этой таблицы строится график зависимости  $\delta = f(\theta_0)$ . Полученная зависимость  $F(\delta, \theta_0) = 0$  хорошо описывается полиномом четвертой степени  $\delta = 5.7192 \cdot 10^{-4} + 4.9657\theta_0 - 3.3852\theta_0^2 + 1.11692\theta_0^3 - 0.16556\theta_0^4$ . Чтобы определить искомые параметры  $E$  и  $B$  последнее выражение требуется записать в размерном виде и

подставить значения температуры в центральной точке, полученные из эксперимента, и на поверхности образца. Таким образом, составляется система алгебраических уравнений относительно искомых параметров  $E$  и  $B$ .

Таблица 1

$\delta$	$\theta_0$	$\delta$	$\theta_0$
0	0	2.1	0.664
0.25	0.052	2.2	0.7242
0.5	0.1082	2.3	0.792
0.75	0.1693	2.4	0.8704
1	0.2365	2.5	0.9644
1.25	0.3112	2.6	1.0842
1.5	0.3956	2.65	1.1617
1.75	0.4932	2.7	1.2615
2	0.6098	2.75	1.4143

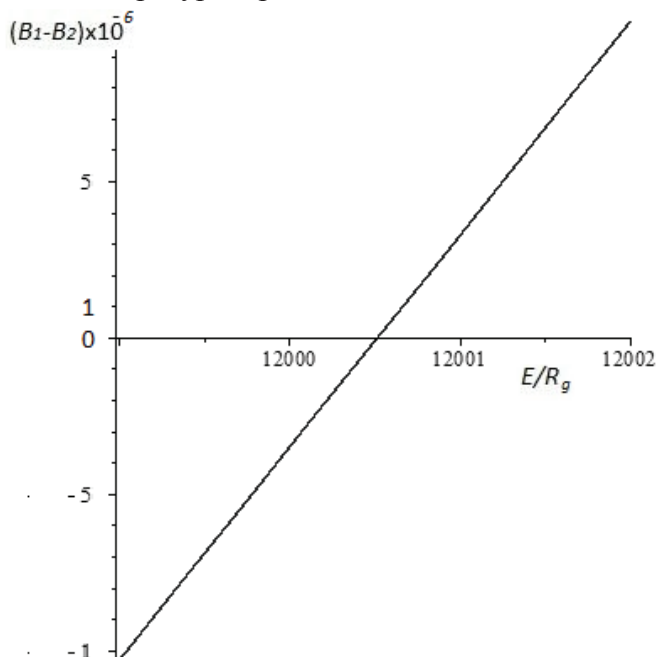
Рисунок 4. Зависимость  $\delta$  от  $\theta_0$ 

Применим данную процедуру восстановления кинетических параметров для цилиндрического реактора. Для этого необходимы данные хотя бы двух термических экспериментов. Пусть в эксперименте на поверхности образца заданы  $T_{s1}=100$  °С и  $T_{s2}=110$  °С. Соответствующие значения температуры в центре реактора в условиях стационара –  $T_{01}$  и  $T_{02}$  необходимо определить экспериментально. В данной работе эти значения получены на основе численного решения уравнения (1). При расчетах для реактора определенных размеров задавались кинетические и теплофизические параметры, эти значения приведены ранее. Рассчитанные значения температуры равны  $T_{01}=102,9$  °С и  $T_{02}=119,7$  °С, соответственно. На основе этих результатов определим искомые параметры  $E$  и  $B$ . Чтобы определить функцию  $F(\delta, \theta_0) = 0$ , необходимо представить в явном виде и подставить данные эксперимента ( $T_{s1}, T_{01}$ ), ( $T_{s2}, T_{02}$ ). Таким образом, записывается система двух уравнений  $G(T_{s1}, T_{01}) = 0$  и  $G(T_{s2}, T_{02}) = 0$  с двумя неизвестными  $E$  и  $B$ .

Решение системы уравнений удобно провести графическим способом, записав эти уравнения в виде  $B=f(E)$ . Обозначив эту функцию при значениях ( $T_{s1}, T_{01}$ ) и ( $T_{s2}, T_{02}$ ) как  $B_1$  и  $B_2$ , соответственно, можно графически представить функцию  $B_1-B_2$  от  $E/R_g$  (см. рисунок 5). Тогда величина энергии активации  $E$  определяется по точке пересечения функции с осью



абсцисс, а затем вычисляется параметр  $B$ . С помощью рассмотренной процедуры для указанной системы получены следующие значения кинетических параметров  $E=99,7 \cdot 10^3$  Дж/моль,  $B=6,8 \cdot 10^{10}$  К/с. Полученное значение энергии активации отличается от использованного для расчетов при определении температуры приблизительно на 1%.



**Рисунок 5. Зависимость  $B_1 - B_2$  от  $E/R_g$  для определения энергии активации**

Таким образом, предложенный метод температуры центральной точки позволяет определить кинетические параметры окисления угля на основе величин, характеризующих стационарное состояние, без достижения критических условий. Для определения искомых параметров требуется экспериментально определить значение температуры только в центральной точке образца, хотя бы при двух заданных значениях температуры на его поверхности, а также знать коэффициент температуропроводности. Предложенный подход значительно упрощает проведение эксперимента и сокращает объем требуемых экспериментальных данных по сравнению с другими термическими методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы", мероприятие 1.2, Соглашение № 14.575.21.0062.

#### Литература

1. Carras J.N., Young B.C. Self-heating of coal and related materials: models, application and test methods // Prog Energy Combust Sci. 1994; 20:1 – 15.
2. Haihui Wang, Bogdan Z. Dlugogorski, Eric M. Kennedy. Progress in Energy and Combustion Science 29 (2003), 487–513.
3. Parr S., Coons C. Carbon dioxide as an index of the critical oxidation temperature for coal in storage // Industrial and Engineering Chemistry, 17 (1925), 118 – 120.
4. Sujanti W., Zhang D., Chen X. D. Low-temperature oxidation of coal studied using wire-mesh reactors with both steady-state and transient methods // Combustion and Flame. 1999. V. 117. P. 646-651.
5. Chen X.D., Sidhu H., Nelson M. A linear relationship between dimensionless crossing-point-temperature and Frank–Kamenetskii reactivity parameter in self-heating test at infinite Biot number for slab geometry // Fire Safety Journal. 61 (2013), 138 – 143.
6. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. –М.: Наука, 1987.