УДК 622.02:
662.66:54

А.В. Волберг, А.Ю. Ермаков

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕЙ

Рассмотрен вопрос окисления углей, происходящего в шахтных условиях по интенсивности скоростей внешнего и внутреннего массопереноса, представлена расчетная схема диффузии кислорода в сферическую угольную частицу и схемы лабораторных исследований, даны аналитические уравнения определения коэффициента диффузии кислорода в уголь, которые позволяют решать прямые и обратные зачачи.
Ключевые слова: физико-химическое, обоснование, параметры, константа скорости, низкотемпературное, окисление, уголь.

Интенсивность окисления углей, происходящего в шахтных условиях, в общем случае определяется не только химической активностью угля, но и скоростями внешнего и внутреннего массопереноса. Влияние массопереноса проявляется, прежде всего, в торможении окисления углей вследствие уменьшения концентрации кислорода в массиве по сравнению с его концентрацией в рудничном воздухе, то есть исследование интенсивности поглощения кислорода мелкопористой структурой, угольного массива или кусками угля в выработанном пространстве является весьма важным. Для определения интенсивности окисления углей в шахтных условиях и влияния притока кислорода на скорость окисления углей необходимо решить задачи внутреннего и внешнего массопереноса. Задача о влиянии внутреннего перекоса кислорода на кинетику его взаимодействия с углем решается с допущением, что частицы угля имеют форму, близкую к сферической, и равнодоступны для кислорода. Тогда кинетику сорбции кислорода углем можно описать уравнением диффузии газа в шаровых частицах с учетом расхода кислорода на окисление. Расчетная схема диффузии кислорода в сферическую угольную частицу представлена на рис. 1.

ISSN 0236-1493. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2017. № 4. С. 361–366.
© 2017. А.В. Волберг, А.Ю. Ермаков.

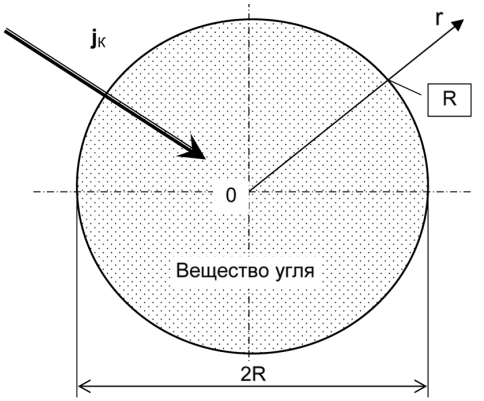

Рис. 1. Расчетная схема диффузии кислорода в сферическую угольную частицу

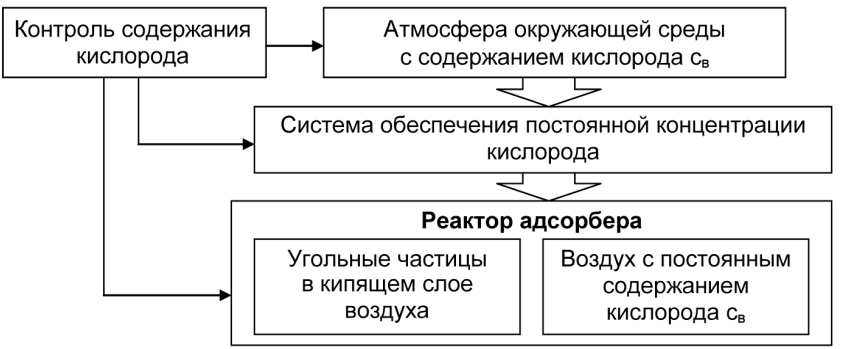

Рис. 2. Технологическая схема лабораторных исследований процесса диффузии кислорода при сферической угольной частице в адсорбере открытого типа

Рис. 3. Технологическая схема лабораторных исследований процесса диффузии кислорода при сферической угольной частице в адсорбере закрытого типа

Возможные технологические схемы лабораторных исследований процесса низкотемпературного окисления угля реализуются в адсорберах открытого или закрытого типа (рис. 2 и 3).

Уравнение диффузии кислорода в угольную частицу имеет следующий вид:

$$\frac{\partial c_к}{\partial t} = D_к \left(\frac{\partial^2 c_к}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_к}{\partial r} \right) - K c_к , \qquad (1)$$

где K – константа скорости низкотемпературного окисления угля.

Константа скорости низкотемпературного окисления угля определяется по уравнению Аррениуса $K = K_0 \exp(-E / RT)$, где K_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации низкотемпературного окисления угля; R – молярная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

В зависимости от применяемого типа адсорбера следует использовать различные граничные условия для решения уравнения диффузии кислорода в угольную частицу:

- адсорбер открытого типа

$$c_к(r,0) = 0 , \; c_к(R,t) = c_в = \text{const} , \; \lim_{r \to 0} c_к(r,t) \neq \infty ,$$
$$\partial c_к(0,t) / \partial r = 0 , \qquad (2)$$

- адсорбер закрытого типа

$$c_к(r,0) = 0 , \; c_к(R,t) = f(t) , \; \lim_{r \to 0} c_к(r,t) \neq \infty ,$$
$$\partial c_к(0,t) / \partial r = 0 . \qquad (3)$$

Для решения уравнения (1) целесообразно сделать подстановку $c_к = u \exp(-Kt)$, тогда

$$\frac{\partial c_к}{\partial t} = \exp(-Kt) \frac{\partial u}{\partial t} - K u \exp(-Kt);$$

$$\frac{\partial^2 c_к}{\partial r^2} = \exp(-Kt) \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} ; \; \frac{\partial c_к}{\partial r} = \exp(-Kt) \frac{\partial u}{\partial r} .$$

Таким образом, уравнение (1) примет следующий вид:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_к \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial u}{\partial r} \right). \qquad (4)$$

Рассмотрим взаимодействие угля с кислородом воздуха в адсорбере открытого типа. Начальные и граничные условия (2) в этом случае можно переписать следующим образом:

$$u(r,0) = 0 , \; u(R,t) = c_в \exp(Kt) , \; \lim_{r \to 0} u(r,t) \neq \infty ,$$

$$\partial u(0,t) / \partial r = 0 . \qquad (5)$$

Решение уравнения (4) для условий (5) можно представить в идее:

$$u(r,t) = -\frac{2\pi D_к c_в}{Rr} \sum_n^{\infty} (-1)^n n \sin\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{R}\right)^2 D_к t\right] \times$$
$$\times \int_0^t \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{R}\right)^2 D_к \tau\right] \exp(K\tau)\, d\tau \quad , \quad (6)$$

где

$$\int_0^t \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{R}\right)^2 D_к \tau\right] \exp(K\tau)\, d\tau =$$
$$= \left| -\left(\frac{n\pi}{R}\right)^2 D\tau + K\tau = -\left[\left(\frac{n\pi}{R}\right)^2 D_к - K\right]\tau \right| =$$
$$= \int_0^t \exp\left\{-\left[\left(\frac{n\pi}{R}\right)^2 D_к - K\right]\tau\right\} d\tau = \quad .$$
$$= -\frac{R^2}{(n\pi)^2 D_к - KR^2} \exp\left\{-\left[\left(\frac{n\pi}{R}\right)^2 D_к - K\right]\tau\right\}\Bigg|_0^t =$$
$$= \frac{R^2}{(n\pi)^2 D_к - KR^2} \left\langle 1 - \exp\left\{-\left[\left(\frac{n\pi}{R}\right)^2 D_к - K\right]t\right\}\right\rangle$$

Тогда выражение (6) примет вид:

$$u(r,t) = -\frac{2\pi D_к c_в R}{r} \sum_n^{\infty} (-1)^n n \sin\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{R}\right)^2 Dt\right] \times$$
$$\times \frac{1}{(n\pi)^2 D_к - KR^2} \left\langle 1 - \exp\left\{-\left[\left(\frac{n\pi}{R}\right)^2 D_к - K\right]t\right\}\right\rangle \quad . \quad (7)$$

Осуществляя обратную подстановку, получим распределение кислорода в угольной частице:

$$c(r,t)=\frac{2\pi D_к R c_в}{r}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n n}{(n\pi)^2 D_к - KR^2}\sin\left(\frac{n\pi r}{R}\right)\times$$
$$\times\left\langle \exp\left\{-\left[\left(\frac{n\pi}{R}\right)^2 D_к + K\right]t\right\} - \exp\left[-2\left(\frac{n\pi}{R}\right)^2 D_к t\right]\right\rangle . \quad (8)$$

Вычисляя первую производную на поверхности угольной частицы (при $r = R$) получим диффузионный поток кислорода, поступающего в эту частицу,

$$j_к = \frac{2\pi^2 D_к^2 c_в}{R}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{n^2}{(n\pi)^2 D_к - KR^2}\cdot$$
$$\cdot\left\langle \exp\left\{-\left[\left(\frac{n\pi}{R}\right)^2 D_к + K\right]t\right\} - \exp\left[-2\left(\frac{n\pi}{R}\right)^2 D_к t\right]\right\rangle . \quad (9)$$

Введем следующие обозначения:

$$C(r,Fo_d)=\frac{c(r,t)}{2\pi R c_в};\ j_к = 0{,}0506\frac{j_к R}{D c_в};\ \lambda = \frac{KR^2}{D_к};\ R = \frac{r}{R};$$

$$Fo_d = \frac{D_к t}{R^2}.$$

С учетом принятых обозначений можно записать, что

$$C(R,Fo_d)=\frac{1}{r}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n n}{9{,}87n^2-\lambda}\sin(3{,}14nR)\cdot$$
$$\cdot\left\{\exp\left[-\left(9{,}87n^2+\lambda\right)Fo_d\right] - \exp\left(-19{,}74n^2 Fo_d\right)\right\}, \quad (10)$$

$$j_к = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{n^2}{9{,}87n^2-\lambda}\left\{\exp\left[-\left(9{,}87n^2+\lambda\right)Fo_d\right] - \exp\left(-19{,}74n^2 Fo_d\right)\right\}\cdot \quad (11)$$

Используя зависимости (9) и (11), можно решать обратные задачи, определяя константу скорости низкотемпературного окисления и коэффициент диффузии кислорода в уголь по результатам наблюдения хемосорбции кислорода углем в адсорбере открытого типа.

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

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

Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'. 2017. No. 4, pp. 361–366.

UDC 622.02: 662.66:54

A.V. Wahlberg, A.Yu. Ermakov

PHYSICOCHEMICAL JUSTIFICATION OF DETERMINATION OF KINETIC CONSTANTS FOR LOW-TEMPERATURE OXIDATION OF COAL

The article focuses on the determination of coal oxidation in mine based on rates of external and internal mass transfer, presents the analytical model of diffusion of oxygen in a spherical coal particle and the laboratory experimental designs, and gives the analytical equations to determine the coefficient of oxygen diffusion in coal, suitable to solve the direct and inverse problems. The coal oxidation intensity in mine is conditioned by the chemical activity of coal and by the rates of external and internal mass transfer. The effect of the mass transfer is the deceleration of coal oxidation as a consequence of reduced oxygen concentration in rocks as compared with the mine air. To determine the coal oxidation intensity in mine and the influence of oxygen inflow on the coal oxidation rate, it is necessary to solve the problems on external and internal mass transfer and its effect on the kinetics of interaction with coal. In this article, the problem is solved with an assumption that coal particles have nearly spherical shape and are equally accessible to oxygen, the kinetics of oxygen adsorption by coal is described with the equation of gas diffusion in ball particles, considering oxygen taken for oxidation.

Key words: physical and chemical, justification, parameters, constant of rate, low-temperature, oxidation, coal.

AUTHORS

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