
**ВПЛИВ ШВИДКОСТІ НАГРІВУ І СТУПЕНЯ ОКИСНЕННЯ ВУГІЛЛЯ НА
ТЕМПЕРАТУРУ ЙОГО ЗАЙМАННЯ**© *Д.В. Мірошніченко¹, В.Ю. Крамаренко²

* Автор для листування

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна

І.В. Шульга³, Ю.С. Кафтан⁴, Н.А. Десна⁵

Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна

Ю.В. Ніколайчук⁶

ДВНЗ «Донбаський державний педагогічний університет», 84166, м. Слов'янськ Донецької обл., вул. Генерала Батюка, 19, Україна

¹ Мірошніченко Денис Вікторович, доктор техн. наук, с.н.с., завідувач кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: dymir79@gmail.com

² Крамаренко Віктор Юрійович, доктор хім. наук, доц., доц. кафедри технології полімерних композиційних матеріалів і покриттів, e-mail: kram.cap@gmail.com

³ Шульга Ігор Володимирович, канд. техн. наук, доц., завідувач коксовим відділом, e-mail: ko@ukhin.org.ua

⁴ Кафтан Юрій Степанович, канд. техн. наук, с.н.с., провідний наук. співр. вугільного відділу (ВВ), e-mail: yo@ukhin.org.ua

⁵ Десна Наталя Анатоліївна, канд. техн. наук, в.о. заступника завідувача ВВ, e-mail: desnana@ukr.net

⁶ Ніколайчук Юрій Володимирович, ст. викладач кафедри загальнотехнічних дисциплін, промислових технологій та безпеки життєдіяльності, e-mail: nik.yurij@ukr.net

Устаткування для визначення окиснення вугілля відповідно до ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення і ступеня окиснення» було використано для проведення досліджень, пов'язаних з визначенням впливу швидкості нагріву і ступеню окиснення вугілля на температуру його займання. Використовуючи відоме рівняння Кіссінджера були розраховані значення енергії активації, передекспоненціального множника і константи швидкості процесу займання вугілля різного ступеню метаморфізму і окиснення.

Показано, що устаткування для визначення окиснення вугілля відповідно до ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення і ступеня окиснення» може бути використане для визначення кінетичних параметрів процесу загоряння, що визначаються в рамках не ізотермічної формальної кінетики. Встановлено, що температура займання вугілля різного ступеню метаморфізму і окиснення практично цілком залежить від швидкості нагрівання. За розробленим математичним рівнянням можна розрахувати температуру займання дослідженого вугілля в діапазоні швидкості його нагрівання від 2 до 7 °C/хв.

Встановлено, що константа швидкості процесу займання збільшується зі збільшенням ступеню окиснення і зниженням ступеня метаморфізму дослідженого вугілля. Збільшення швидкості займання на тлі збільшення енергії активації пояснюється в рамках зростання передекспоненціального множника і його домінуючого внеску в результуюче значення константи швидкості.

Ключові слова: кам'яне вугілля, температура займання, термічний аналіз, формальна кінетика, енергія активації, метод Кіссінджера.

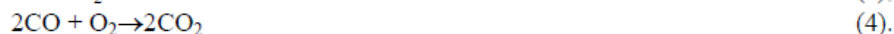
DOI: 10.31081/1681-309X-2018-0-4-25-35

1. Вступ

Раніше проведеними дослідженнями [1–3] встановлено, що температура займання, котра визначається відповідно до ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення і ступеня окиснення», є важливим технологічним параметром, який залежить від ступеня впорядкованості органічної маси і складу вугілля.

Встановлено також [2, 3], що фактичні значення температури займання вугільних сумішей менше тих, котрі розраховані за правилом адитивності. Висловлено припущення, що в сумішах, в першу чергу, займається компонент з меншою температурою займання, а енергія, яка виділилася при цьому, прискорює загоряння більш важче займистого компонента, що і призводить до зниження температури займання суміші в цілому. З огляду на це були проведені дослідження, спрямовані на встановлення кінетичних параметрів процесу займання вугілля різної стадії метаморфізму і ступеню окиснення.

Відомо [4, 5], що займання є комплексним процесом з домінуючими елементарними реакціями:



Перші дві реакції класифікуються як первинні, а реакції (3) і (4) відносять до вторинних.

Наявні на сьогоднішній день дані щодо механізму зазначених реакцій досить суперечливі. Прийнято вважати [4], що порядок n першої реакції менше одиниці, тоді як, наприклад, реакцію (3) відносять до реакцій першого порядку [5]. Також елементарні реакції горіння характеризуються різними значеннями енергії активації E , які, в свою чергу, істотно залежать від природи вугілля. Так, для першої реакції E становить 73 ± 155 кДж/моль [4] (для електродного вугілля $E = 90 \pm 210$ кДж/моль [5]), тоді як для другої реакції $E = 140 \pm 210$ кДж/моль [5]. Ще вище значення енергії активації для вторинної реакції (3) – $E = 167 \pm 310$ кДж/моль [4] (для електродного вугілля $E = 100 \pm 360$ кДж/моль [5]).

Внаслідок неоднорідності поверхні вугілля, тільки певні її ділянки є доступними для адсорбції газів, що ускладнює процес утворення кінцевих продуктів елементарних реакцій. Як наслідок, розподілити кінетичні вклади кожної з реакцій досить складно. Тому швидкість сумарного процесу загоряння вугілля пропонується розглядати в рамках формальної кінетики першого порядку без визначення констант швидкостей елементарних реакцій. При цьому вказується [5], що допущення $n=1$ істотно спрощує математичний опис кінетики процесу без істотного впливу на точність одержуваних результатів. Саме ця обставина була використана в даній роботі для кінетичного опису залежності температури займання від швидкості нагріву і ступеню окиснення вугілля.

2. Експериментальна частина

2.1 Зразки

Для проведення дослідження були обрані 4 проби вугілля, що характеризуються різною стадією метаморфізму, марок «Г», «Ж», «К» і «ПС».

У таблицях 1–4 наведені показники їх технічного (A^d , S^d , V^{daf}), пластометричного (x , y), петрографічного (V_b , S_b , I , L , ΣOK , R_o , рефлектограмм вітриніту) і елементного (C^{daf} , H^{daf} , N^{daf} , O_d^{daf}) аналізів. За даними елементного аналізу були розра-

ховані структурні параметри, які використані раніше в роботі [1]. Зокрема, був розрахований параметр δ , що характеризує ступінь ненасичення воднем одиниці маси органічних речовин вугілля і

величина C_{ar} , що характеризує вміст ароматичного вуглецю в органічній масі вугілля по відношенню до його загального вмісту.

Таблиця 1

Технологічні властивості досліджених вугільних проб

Постачальник, країна	Марка	Технічний аналіз, %			Пластометричні показники, мм		Співлива здатність за Рогом, од.	Показник окиснення, °С	Коефіцієнт розмолотості за Хардгровом, од.
		A ^a	S _t ^a	V ^{dat}	x	y			
Нају, Індонезія	Г	5,1	0,71	41,3	31	12	48	5	45
Комсомольська, Україна	Ж	7,4	1,83	30,8	30	20	70	1	80
Riverside, США	К	9,2	0,59	25,2	16	14	52	5	74
Pocahontas, США	ПС	8,9	0,74	18,3	9	12	51	4	84

Таблиця 2

Пластично-в'язкісні властивості досліджених вугільних проб

Постачальник, країна	Марка	Дилатація за Одібером-Арну					Пластичні властивості за Гізелером				
		t ₁ , °С	t _{II} , °С	t _{III} , °С	a, %	b, %	t _p , °С	t _{max} , °С	t ₃ , °С	Δt, °С	F _{max} , ddpm
Нају, Індонезія	Г	392	430	452	25	8	400	434	457	57	15
Комсомольська, Україна	Ж	375	419	473	29	152	404	447	482	78	2397
Riverside, США	К	410	446	478	21	37	430	465	490	60	91
Pocahontas, США	ПС	434	472	496	22	14	447	477	498	51	9

Крім того, в цих таблицях наведені результати визначення співливої здатності за Рогом (RI), коефіцієнта розмолотості за Хардгровом (HGI), показника окиснення (Δt), а також дилатаційних характеристик (t_1 , t_{II} , t_{III} , a , b) за Одібером-Арну і показники плинності (t_1 , t_{max} , t_3 , Δt , F_{max}) за Гізелером.

Згідно з результатами комплексного аналізу показників якості чотирьох досліджених проб ву-

гілля можна стверджувати, що вони характеризуються різним набором значень технологічних і генетичних властивостей і істотно різняться за ступенем метаморфізму – від мало метаморфізованого вугілля марки «Г» до високо метаморфізованого вугілля марки «ПС». Вугілля марок «Ж» і «К» займають проміжне положення.

Таблиця 3

Петрографічна характеристика досліджених вугільних проб

Постачальник, країна	Марка	Петрографічний склад (без мінеральних)	Середній показник відбиття	Стадії метаморфізму вітриніту, %						
				0,50 – 0,79	0,80 – 0,89	0,90 –	1,20 –	1,40 –	1,70 – 2,59	

		домішок), %					вітриніту, %	Марки вугілля, умовно відповідні стадіям метаморфізму витриніту						
		Vt	Sv	I	L	ΣОК		R _o	ДГ+Г	ГЖП+ГЖ	Ж	К	ПС	Т
Нају, Індонезія	Г	96	0	3	1	3	0,66	100	0	0	0	0	0	
Комсомольська, Україна	Ж	91	0	6	3	6	1,04	0	10	83	7	0	0	
Riverside, США	К	70	0	30	0	30	1,29	0	0	5	95	0	0	
Pocahontas, США	ПС	66	1	33	0	34	1,54	0	0	0	38	54	7	

Таблиця 4

Елементний склад досліджених вугільних проб

Постачальник, країна	Марка	Елементний склад, %					Структурні параметри	
		C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	S _t ^d	O _d ^{daf}	δ	C _{sp} , %
Нају, Індонезія	Г	82,70	6,50	1,82	0,71	8,27	7,41	16,25
Комсомольська, Україна	Ж	83,47	5,39	1,71	1,83	7,60	8,64	17,17
Riverside, США	К	84,32	5,17	1,95	0,59	7,97	9,02	18,28
Pocahontas, США	ПС	90,35	4,80	1,27	0,74	2,84	10,35	31,83

Таблиця 5

Показники якості вугілля Нају (марка «Г») після його окиснення

Показник окиснення, °С	Технічний аналіз, %			Елементний склад, %					Структурні параметри	
	A ^d	S _t ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	S _t ^d	O _d ^{daf}	δ	C _{sp} , %
Δt										
12	4,8	0,69	40,3	77,32	6,28	1,85	0,69	13,86	6,74	11,59

Згідно [6] досліджене вугілля не є окисненим. Для зіставлення кінетичних параметрів займання не окисненого і окисненого вугілля, зразок марки «Г» крупністю 0–3 мм окиснювали шляхом його нагрівання за температури 60 °С в сушильній шафі в умовах вільного доступу повітря протягом 8220 хв. (більше 6 діб). Основні показники якості вугілля марки «Г» після його окиснення наведені в табл. 5.

В результаті окиснення показник окиснення вугілля збільшився від 5 до 12 °С. Крім того, в результаті окиснення відбулися зміни в елементному складі. Так, вміст вуглецю знизився з 82,70 до 77,32 %, а вміст кисню зріс з 8,27 до 13,86 %. Структурні параметри δ і C_{sp} також знизилися, відповідно, з 7,41 до 6,74 і з 16,25 до 11,59 %.

2.2 Методика вимірювань і розрахунку

кінетичних параметрів

Для розрахунку і порівняння кінетичних параметрів процесу займання вугілля різного ступеню метаморфізму були проведені дослідження, суть яких полягає в нагріванні зразків вугілля зі швидкістю (β) 2, 3, 5 і 7 °С/хв. і у визначенні відповідних температур займання. Визначення значень температури займання (t_z) здійснювалося для двох паралельних вимірювань, з подальшим розрахунком середніх значень.

Для визначення кінетичних параметрів використовувалися прийоми математичних перетворень даних термічного аналізу, одержуваних у неізотермічних умовах [7, 8]. При цьому були введені такі припущення:

1) експериментально визначені параметри t_z = T_m; розглядалися як тотожні значенням температур T_{max}, від-

повідних максимуму тепловиділення в калориметричних вимірах;

2) процеси, що відбуваються до температур займання T_{mi} (t_s) підкоряються формальній кінетиці першого порядку;

3) сума ряду основного аналітичного рівняння неізо-термічної кінетики може бути з достатньою точністю апроксимована з використанням першого додатка [9].

Таблиця 6

Залежність середніх значень температур займання вугілля від швидкості нагріву

Постачальник, країна	Марка	Швидкість нагріву, °C/хв.	Температура займання, t_s , °C
		β	t_s
Нажу, Індонезія	Г	2	324,7
		3	332,3
		5	339,2
		7	349,4
Нажу, Індонезія (окиснений)	Г	2	314,9
		3	322,6
		5	331,6
		7	337,6
Комсомольська, Україна	Ж	2	360,7
		3	366,9
		5	378,9
		7	388,1
Riverside, США	К	2	373,7
		3	381,6
		5	393,4
		7	400,3
Pocahontas, США	ПС	2	383,8
		3	394,1
		5	403,6
		7	412,0

У рамках використаних припущень основне аналітичне рівняння може бути представлено у формі:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{mi}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E} \times \frac{1}{g(\alpha_m)}\right) - \frac{E}{R} \times \frac{1}{T_{mi}}, \quad (5)$$

де R – універсальна газова постійна; E і A – енергія активації і передекспонентний множник в рівнянні Ареніуса, що визначає температурну залежність константи швидкості реакції k (Т):

$$k(T) = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \quad (6)$$

$g(\alpha_m)$ – параметр інтегральної форми кінетичного рівняння, що відповідає значенню T_m (t_s) і залежить від порядку реакції;

Оскільки $og(m)=1$ [9], рівняння (5) набуває форму відомого рівняння Кіссінджера [10]:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{mi}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{R} \times \frac{1}{T_{mi}}, \quad (7)$$

з прямолінійною залежністю:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{mi}^2}\right) = a_0 - a_1 \times \frac{1}{T_{mi}} \quad (8)$$

Таким чином, визначивши параметри a_0 і a_1 методом лінійної регресії в координатах рівняння (8), можна розрахувати значення енергії активації і передекспоненціального множника за співвідношенням:

$$E = a_1 \times R \quad (9);$$

$$A = a_1 \times e^{a_0} \quad (10).$$

3. Результати

У табл. 6 наведені значення температур займання вугілля різних марок і ступенів окиснення, отриманих при різних швидкостях нагрівання.

На рис. 1 наведені залежності температури займання дослідженого вугілля від швидкості його нагрівання.

Математичні залежності і їх статистична оцінка наведена в табл. 7.

Аналізуючи наведені графічні і математичні залежності можна стверджувати про можливість з високою точністю прогнозувати значення температур займання дослідженого вугілля в діапазоні його нагрівання від 2 до 7 °С.

На рис. 2 наведені дані табл. 6 в координатах рівняння (8), зокрема залежність $\ln(\beta_i/T_{mi}^2)$ від $1000/T_{mi}$.

Математичний опис наведених на рис. 2 залежностей надано в табл. 8.

З наведених даних (табл. 7, 8) випливає, що параметр T_{mi} (t_3) практично цілком залежить від швидкості нагрівання, а отримані математичні рівняння характеризуються високими коефіцієнтами кореляції, близькими до одиниці.

У табл. 9 представлені значення енергії активації процесу досягнення температури займання і передекспоненціального множника для дослідженого вугілля.

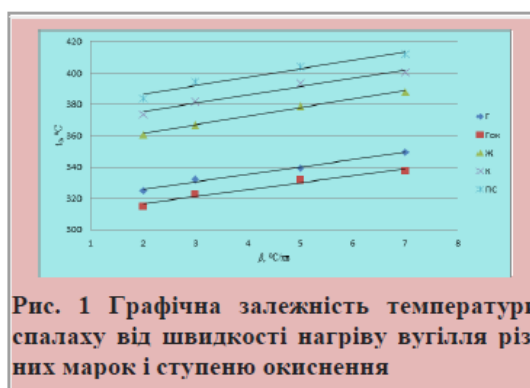


Рис. 1 Графічна залежність температури спалаху від швидкості нагріву вугілля різних марок і ступеню окиснення

Таблиця 7

Математичні рівняння і їх статистична оцінка*

Номер рівняння	Постачальник, країна	Марка	Вид рівняння	r	D, %
(11)	Нажу, Індонезія	Г	$t_3=4,6983 \cdot \beta+316,43$	0,99	98,50
(12)	Нажу, Індонезія (окислений)	Г	$t_3=4,4288 \cdot \beta+307,85$	0,98	96,80
(13)	Комсомольська, Україна	Ж	$t_3=5,5085 \cdot \beta+350,24$	0,99	99,54
(14)	Riverside, США	К	$t_3=5,2915 \cdot \beta+364,76$	0,98	97,49
(15)	Pocahontas, США	ПС	$t_3=5,3915 \cdot \beta+375,46$	0,98	96,64

* r – коефіцієнт кореляції; D – коефіцієнт детермінації

Таблиця 8

Математичні рівняння і їх статистична оцінка

Номер рівняння	Постачальник, країна	Марка	Вид рівняння	r	D, %
(16)	Нажу, Індонезія	Г	$\ln(\beta_i/T_{mi}^2) = -17,992 \cdot (1000/T_{mi}) + 13,942$	0,99	97,53
(17)	Нажу, Індонезія (окиснений)	Г	$\ln(\beta_i/T_{mi}^2) = -18,488 \cdot (1000/T_{mi}) + 15,283$	0,99	99,95
(18)	Комсомольська, Україна	Ж	$\ln(\beta_i/T_{mi}^2) = -17,344 \cdot (1000/T_{mi}) + 11,125$	0,99	98,66
(19)	Riverside, США	К	$\ln(\beta_i/T_{mi}^2) = -18,943 \cdot (1000/T_{mi}) + 12,946$	0,99	99,90
(20)	Pocahontas, США	ПС	$\ln(\beta_i/T_{mi}^2) = -19,248 \cdot (1000/T_{mi}) + 12,898$	0,99	99,54

Таблиця 9

Значення енергії активації і передекспоненціального множника для дослідженого вугілля

Постачальник, країна	Марка	E, кДж/моль	A, с ⁻¹
Нажу, Індонезія	Г	149,51	$2,042 \cdot 10^{10}$
Нажу, Індонезія (окиснений)	Г	153,64	$8,021 \cdot 10^{10}$
Комсомольська, Україна	Ж	144,13	$1,177 \cdot 10^9$
Riverside, США	К	157,42	$7,940 \cdot 10^9$
Pocahontas, США	ПС	159,95	$7,690 \cdot 10^9$

Таблиця 10

Математичні рівняння і їх статистична оцінка

Номер рівняння	Постачальник, країна	Марка	Вид рівняння	r	D, %
(21)	Нажу, Індонезія	Г	$\ln(k) = -18,008 \cdot (1000/T_{mi}) + 23,771$	1	100
(22)	Нажу, Індонезія (окислене)	Г	$\ln(k) = -18,490 \cdot (1000/T_{mi}) + 25,115$	1	100
(23)	Комсомольська, Україна	Ж	$\ln(k) = -17,366 \cdot (1000/T_{mi}) + 20,923$	1	100
(24)	Riverside, США	К	$\ln(k) = -18,976 \cdot (1000/T_{mi}) + 22,850$	1	100
(25)	Pocahontas, США	ПС	$\ln(k) = -19,269 \cdot (1000/T_{mi}) + 22,799$	1	100

Абсолютні значення енергії активації знаходяться в інтервалі отриманих раніше значень E для окремих елементарних реакцій окиснення вугілля [4, 5], що може свідчити про складний процес перетворень до температури займання.

Оскільки значення констант швидкості залежать від обох параметрів рівняння Ареніуса, на рис. 3 представлені температурні залежності k , розраховані для інтервалу $T=300-425$ °С, що відповідає мінімальним і максимальним експериментальним значенням T_{mi} (t_3).

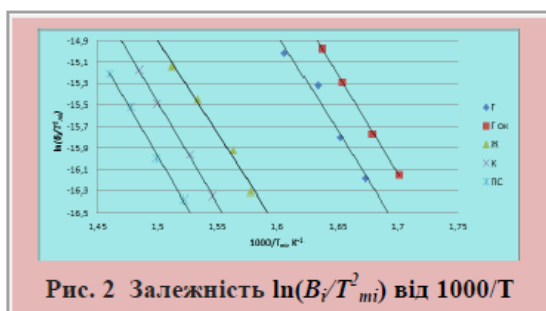
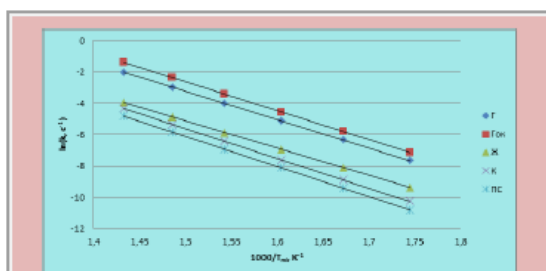
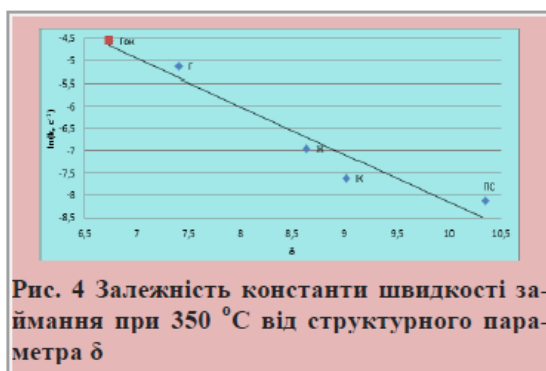
Рис. 2 Залежність $\ln(B_i/T_m^2)$ від $1000/T$ 

Рис. 3 Залежність константи швидкості від температури займання в напівлогарифмічних координатах

Рис. 4 Залежність константи швидкості займання при 350 °С від структурного параметра δ

Математичний опис наведених на рис. 3 залежностей є в табл. 10.

Наведені результати свідчать про збільшення константи швидкості загоряння зі:

– збільшенням ступеню окиснення вугілля в усьому інтервалі розглянутих температур;

– зниженням ступеню метаморфізму дослідженого вугілля.

Для більш чіткого уявлення щодо цього результату на рис. 4 і 5 наведені залежності логарифма константи швидкості займання від структурного параметра δ і показника виходу летких речовин для температури 350 °С.

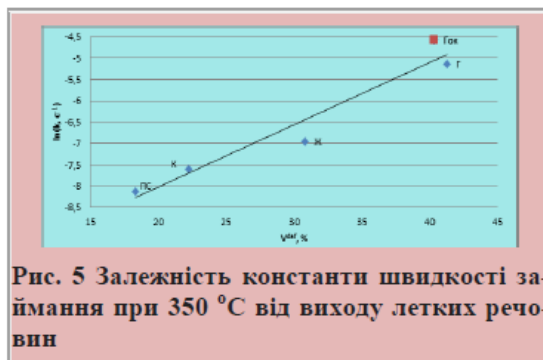


Рис. 5 Залежність константи швидкості займання при 350 °С від виходу летких речовин

Очевидно, що підвищена концентрація кисню у вихідних зразках і/або спрямоване збільшення цієї концентрації в результаті попередньої обробки вугілля є фактором, що призводить до прискорення процесу займання. Результати цього дослідження підтверджують матеріали, викладені в роботі [11], де також визначено, що швидкість окиснення природного вугілля підвищується зі збільшенням виходу летких речовин.

Порівняння залежності констант швидкості займання від ступеня окиснення зразка свідчить, що, незважаючи на підвищення значення енергії активації, результуюче значення k збільшується зі збільшенням вихідного вмісту кисню. Цей результат є наслідком збільшення в 4 рази значення передекспоненціального множника (табл. 9).

Аналогічний ефект збільшення енергії активації термічної деструкції вугілля від ступеню його окиснення наведений в роботі [12] для зразків бурого і кам'яного вугілля (табл. 11).

Залежність енергії активації від концентрації кисню

Концентрація кисню, %	Енергія активації, E , кДж/моль	
	Буре вугілля	Кам'яне вугілля
5	58,2047	85,8254
10	73,2937	111,9563
15	84,3289	127,0213
17	88,4194	131,6771
21	93,3247	141,8701
30	100,0174	155,5716

Подібні результати зустрічаються для різних експериментів термічного аналізу, в яких прискорюючий ефект призводить до одночасного збільшення як енергії активації, так і значення параметра A [13].

Згідно [14], значення передекспоненціального множника в рівнянні Ареніуса розглядається як константа швидкості, яка характеризується максимально можливим числом зіткнень при $T \rightarrow \infty$, а значення енергії активації визначає активну частину зіткнень, які супроводжуються хімічною взаємодією. Таким чином, якщо внаслідок прискорюючого ефекту загальне число зіткнень залишається постійним, то збільшення константи швидкості може відбуватися тільки внаслідок зменшення значення енергії активації, що розглядається класичною схемою дії каталізаторів.

Однак, в рамках концепції існування ізокінетичної температури як початкової температури активної стадії хімічного процесу [14], положення якої знаходиться нижче експериментальної, збільшення константи швидкості можливо тільки за умови одночасного збільшення як передекспоненціального множника, так і енергії активації [13].

На нашу думку, збільшення ступеня окиснення є передумовою збільшення концентрації вільних радикалів, що виникають в процесі займання. У зв'язку з цим стає зрозумілим домінуючий внесок збільшення передекспоненціального множника в результуюче значення константи швидкості реакції. Відомо [15], що

для ланцюгових реакцій стеричний або ентропійний фактор P в поданні $A=P \cdot B$, значно перевищує значення 1.

На підставі проведених досліджень можна зробити наступні основні висновки:

1. Показано, що устаткування для визначення окиснення вугілля відповідно до ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення і ступеня окиснення» може бути використане для визначення кінетичних параметрів процесу загоряння, що визначаються в рамках не ізотермічної формальної кінетики.

2. Встановлено, що температура займання вугілля різного ступеня метаморфізму і окиснення практично цілком залежить від швидкості нагрівання. За розробленим математичним рівнянням можна розрахувати температуру займання дослідженого вугілля в діапазоні його нагрівання від 2 до 7 °С/хв.

3. Завдяки використанню відомого рівняння Кіссінджера визначені значення енергії активації і передекспоненціального множника рівняння Ареніуса для займання вугілля різного ступеня метаморфізму і окиснення.

4. Встановлено, що константа швидкості процесу займання збільшується зі збільшенням ступеня окиснення і зниженням ступеня метаморфізму дослідженого вугілля.

5. Збільшення швидкості займання на тлі збільшення енергії активації пояснюється в рамках зростання передекспоненціального множника і його домінуючого вкладу в результуюче значення константи швидкості.

Библиографический список

1. *Miroshnichenko D.V.* Ignition temperature of coal. 1. Influence of the coal's composition, structure, and properties / *D.V. Miroshnichenko, Yu.S. Kaftan, N.A. Desna, V.N. Nazarov, Yu.V. Nikolaichuk* // *Coke and Chemistry*. – 2016. – Vol. 59 (8). – P. 277–282. DOI: 10.3103/S1068364X16080044
2. *Miroshnichenko D.V.* Ignition temperature of coal. 2. Binary coal mixtures / *D.V. Miroshnichenko, I.V. Shulga, Yu.S. Kaftan, N.A. Desna, Yu.V. Nikolaichuk* // *Coke and Chemistry*. – 2017. – Vol. 60 (6). – P. 219–225. DOI: 10.3103/S1068364X17060059
3. *Miroshnichenko D.V.* Ignition temperature of coal. 3 Multicomponent coal blends / *D.V. Miroshnichenko, I.V. Shulga, Yu.S. Kaftan, N.A. Desna, Yu.V. Nikolaichuk* // *Coke and Chemistry*. – 2017. – Vol. 60 (9). – P. 343–347. DOI: 10.3103/S1068364X17090046
4. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2008. – 408 с.
5. Померанцев В.В. Основы практической теории горения / В.В. Померанцев, К.М. Арефьев, Д.Б. Ахмедов [и др.]. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312 с.
6. Методические рекомендации по использованию окисленных углей при производстве доменного кокса. – Харьков: ГП «УХИИ», 2016. – 11 с.
7. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: Мир, 1978. – 526 с. (*Wendlandt W. Thermal methods of analysis* / W. Wendlandt. – New York: Wiley & Sons, 1974).
8. Шестак Я. Теория термического анализа. Физико-химические свойства твердых неорганических веществ / Я. Шестак. – М.: Мир, 1987. – 456 с. (*Sestak J. Thermophysical properties of solids. Their measurements and theoretical thermal analysis* / J. Sestak. – Prague: Academia, 1984).
9. Крамаренко В.Ю. Неизотермическая кинетика в термическом анализе полимеров. 1. Простые реакции / В.Ю. Крамаренко // *Вестник НТУ «ХПИ»*. – 2013. – № 64 (1037). – С. 64–75.
10. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / H.E. Kissinger // *Analytical Chemistry* – 1957. – Vol. 29. – № 11. – P. 1703–1706. DOI: 10.1021/ac60131a045
11. *Miroshnichenko D.V.* Kinetic characteristics of coal oxidation / *D.V. Miroshnichenko, I.D. Drozdник, Yu.S. Kaftan, E.V. Ivanova, K.N. Sirokotyaga, N.A. Desna* // *Coke and Chemistry*. – 2012. – Vol. 55 (3). – P. 617–622. DOI: 10.3103/S1068364X12030039
12. Shen Jing. Experiment analysis of relationship between oxygen concentration and coal oxidation characteristics / Shen Jing, Zhu Hong-qing, Zhang Zhen // *Metallurgical and Mining Industry*. – 2015. – № 6. – P. 617–622.
13. Крамаренко В.Ю. Кинетика формирования и релаксационные переходы в гетероциклических полимерных сетках. Автореферат на соискание научной степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений. Киев, 2008. – 36 с.
14. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.
15. Linev W. The isokinetic relationship / W. Linev, R.F. Jameson // *Chemical Society Reviews*. – 1989. – V. 18. – P. 477–505.

Рукопис надійшов до редакції 11.05.2018

INFLUENCE OF HEATING RATE AND DEGREE OF OXIDATION ON THE IGNITION TEMPERATURE

© D.V. Miroshnichenko, Doctor of Technical Sciences, V.Yu. Kramarenko, Doctor of Chemical Sciences (NTU "KhPI"), I.V. Shulga, PhD in technical sciences, Yu.S. Kaftan, PhD in technical sciences, N.A. Desna, PhD in technical sciences (SE "UKHIN"), Yu.V. Nicolaichuk (SHEI "DDPU")

The equipment for the determination of coal oxidation is in accordance with DSTU 7611: 2014 "Hard Coal. Method of determination of oxidation and degree of oxidation" was used for conducting studies related to the determination of the effect of the rate of heating and the degree of oxidation of coal to its ignition temperature. Using the known Kissinger equation, the values of activation energy, the pre-exponential factor and the rate constant of the process of combustion of coal of varying degrees of metamorphism and oxidation were calculated.

It is shown that the equipment for determination of oxidation of coal according to DSTU 7611: 2014 "Hard coal. Method for determination of oxidation and degree of oxidation" can be used to determine the kinetic parameters of the ignition process. The parameters are determined within the framework of non-isothermal formal kinetics. It has been established that the that the ignition temperature of coal of various degrees of metamorphism and oxidation practically entirely depends on the heating rate. According to the developed mathematical equation, one can calculate the ignition temperature of the investigated coal in the range of its heating rate from 2 to 7 °C/min.

It has been found that the rate constant of the ignition process increases with degree of oxidation and the decrease of the degree of metamorphism of the investigated coal. The increase in the rate of ignition against the background of an increase in the activation energy is explained within the framework of the growth of a pre-exponential multiplier and its dominant contribution to the resulting value of the constant of velocity.

Keywords: ignition temperature, thermal analysis, formal kinetics, activation energy, Kissinger method.

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВА И СТЕПЕНИ ОКИСЛЕННОСТИ УГЛЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ ЕГО ВОЗГОРАНИЯ

© Д.В. Мирошниченко, д.т.н., В.Ю. Крамаренко, д.х.н. (НТУ «ХПИ»), И.В. Шульга, к.т.н., Ю.С. Кафтан, к.т.н., Н.А. Десна, к.т.н. (ГП «УХИН»), Ю.В. Николаичук (ДВНЗ «ДПУ»)

Оборудование для определения окисленности угля в соответствии с ДСТУ 7611: 2014 «Уголь каменный. Метод определения окисленности и степени окисленности» было использовано для проведения исследований, связанных с определением влияния скорости нагрева и степени окисленности угля на температуру его возгорания. Используя известное уравнение Киссинджера были рассчитаны значения энергии активации, предэкспоненциального множителя и константы скорости процесса воспламенения угля разной степени метаморфизма и окисления.

Показано, что оборудование для определения окисленности угля в соответствии с ДСТУ 7611: 2014 «Уголь каменный. Метод определения окисленности и степени окисленности» может быть использовано для определения кинетических параметров процесса возгорания, определяемых в рамках не изотермической формальной кинетики. Установлено, что температура воспламенения угля разной степени метаморфизма и окисленности практически полностью зависит от скорости нагрева.

По разработанному математическому уравнению можно рассчитать температуру воспламенения исследованного угля в диапазоне скорости его нагрева от 2 до 7 °C/мин.

Установлено, что константа скорости процесса воспламенения увеличивается с увеличением степени окисленности и снижением степени метаморфизма исследованного угля. Увеличение скорости возгорания на фоне увеличения энергии активации объясняется в рамках роста предэкспоненциального множителя и его доминирующее вклада в результирующее значение константы скорости.

Ключевые слова: каменный уголь, температура воспламенения, термический анализ, формальная кинетика, энергия активации, метод Киссинджера.