

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

З. Ф. ЧУХАНОВ, член-корреспондент Академии Наук СССР

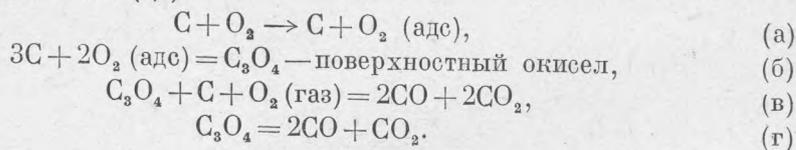
ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕРОДА

Согласно биреакционной теории горения углерода, развитой автором⁽¹⁻³⁾, процесс взаимодействия углерода с кислородом протекает одновременно по двум основным реакциям, определяющим как суммарную скорость всего процесса, так и характер газообразования. Первой реакцией, вернее, группой реакций, является так называемое «окисление» углерода, второй реакцией — реакция «горения» углерода. В то время как в результате второй реакции, имеющей по кислороду порядок, близкий ко второму, образуется исключительно окись углерода, при протекании первой реакции, суммарный порядок которой по кислороду лежит между нулевым и первым, образуются одновременно оба окисла углерода — и CO и CO₂.

Реакция «горения» углерода протекает с практически заметной* скоростью при концентрации кислорода у реакционной поверхности выше 3—4% и температуре выше 700—800°С.

Данная работа посвящена процессу «окисления» углерода. В данной статье охвачен процесс до так называемого воспламенения углерода.

Схема протекания процесса окисления может быть выражена в виде следующих уравнений^(2,3):



Первым этапом процесса окисления является образование поверхностного окисла из углерода и адсорбированного кислорода.

Вообще говоря, на поверхности углерода может образоваться несколько поверхностных окислов⁽⁵⁾, но, согласно нашей схеме, только окисел типа C₃O₄ способен с достаточной скоростью образовываться и разлагаться на поверхности углерода. Реакция (г) играет заметную роль только при малых давлениях кислорода и высоких температурах. В рассматриваемом нами случае состав газа определяет реакция (в).

В экспериментальных исследованиях процесса окисления, в которых учтено протекание вторичных реакций⁽²⁾ или устранена возможность их протекания^(3,6,7), соотношение между CO и CO₂ соответствует уравнению (в) в широком интервале температур (от 600 до 1200°С).

* В «сухой среде»⁽⁴⁾ в силу значительно большего торможения процесса «окисления» углерода, чем реакции «горения» углерода, газообразование определяется практически реакцией «горения» и при более низких температурах.

Рассмотрим процесс окисления углерода по реакциям (б) и (в).

По данным Л. Мейера, адсорбция на поверхности углерода (монофильм) обеспечена при весьма малых давлениях O_2 даже при сравнительно высокой температуре. Таким образом, адсорбция практически не влияет на скорость окисления и порядок процесса по кислороду. Кинетическое уравнение реакции (б) может быть написано в следующем виде:

$$\left(-\frac{dC}{dt}\right)' = K_0(S - \beta x), \quad (I)$$

где $\left(-\frac{dC}{dt}\right)'$ — скорость расходования кислорода на поверхности углерода по реакции (б); K_0 — константа скорости реакции (б); S — реакционная поверхность углерода; βx — поверхность углерода, занятая поверхностным окислом.

Кинетическое уравнение реакции (в) будет иметь следующий вид:

$$\left(-\frac{dx}{dt}\right) = K_p \beta x C, \quad (II)$$

где $\left(-\frac{dx}{dt}\right)$ — скорость разложения окисла (комплекса) C_3O_4 по реакции (в); K_p — константа скорости реакции (в); C — концентрация кислорода у реакционной поверхности углерода.

При установившемся режиме скорость разложения поверхностного окисла и скорость его образования равны. В этих условиях, как легко показать, суммарная скорость расходования кислорода на процесс окисления углерода определится следующим уравнением:

$$\left(-\frac{dC}{dt}\right) = \frac{K_p C S}{1 + \frac{K_p}{K_0} C}, \quad (III)$$

полагая

$$K_0 = K_1 e^{-\frac{q_1}{RT}}, \quad (IV)$$

$$K_p = K_2 e^{-\frac{q_2}{RT}}, \quad (V)$$

где q_1 и q_2 — соответственно энергии активации образования и разложения поверхностного окисла, а T — температура реакционной поверхности.

Подставляя в уравнение (III) K_0 и K_p из (IV) и (V), получаем:

$$\left(-\frac{dC}{dt}\right) = \frac{K_2 e^{-\frac{q_2}{RT}} C S}{1 + \frac{K_2 e^{-\frac{q_2}{RT}}}{K_1 e^{-\frac{q_1}{RT}}} C}. \quad (VI)$$

В наших рассуждениях мы не ограничиваем пока область применения полученного уравнения, однако, выведенная нами величина C — концентрация кислорода у реакционной поверхности, зависит от условий реагирования и экспериментально в ряде случаев трудно определима.

В данной работе мы попытаемся проверить выведенное уравнение, а, следовательно, и положенную в основу его теорию механизма окисления углерода на наиболее многочисленных простых и не внушающих сомнений с точки зрения методики исследования экспериментальных работах.

«Окисление» углерода при температурах ниже так называемой температуры воспламенения углерода соответствует «кинетической области»⁽⁸⁾

гетерогенного процесса, когда с практически достаточной точностью

$$C_r = C, \quad (\text{VII})$$

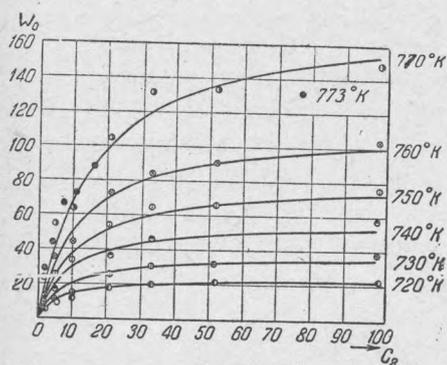
где C_r —концентрация кислорода в газовом объеме. В этих условиях скорость окисления углерода W_0 на единицу поверхности углерода определится из следующего уравнения:

$$W_0 = \frac{K_p C_r}{1 + \frac{K_p C_r}{K_0}}, \quad (\text{VIII})$$

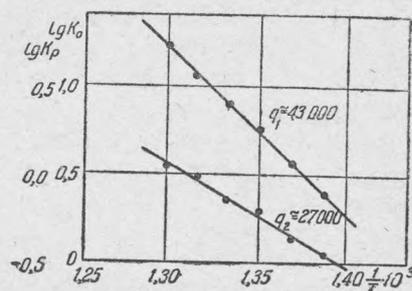
или в несколько преобразованном, удобном для расчетов виде:

$$W_0 = \frac{1}{\frac{1}{K_0} + \frac{1}{K_p C_r}}. \quad (\text{IX})$$

Рассматривая поверхностный окисел C_3O_4 , образующийся по реакции (б) и способный разлагаться по реакции (в), как вполне определенное физико-химическое соединение, следует отметить два очень важных



Фиг. 1. Зависимость скорости процесса окисления электродного угля от концентрации кислорода.



Фиг. 2. Зависимость константы скорости образования поверхностного окисла (K_0) и константы скорости разложения этого окисла (K_p) от температуры углерода по экспериментальным данным С. Э. Хайкиной и Н. В. Лаврова.

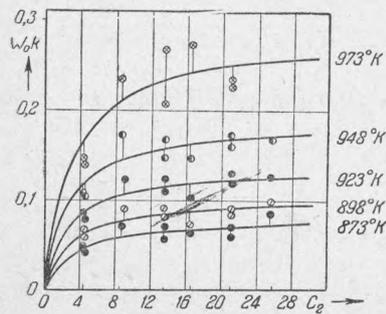
момента: 1) от характера поверхности углерода, т. е. от его активности, должна в сильной мере зависеть величина q_1 энергии активации реакции образования поверхностного окисла; 2) величина энергии активации разложения этого поверхностного окисла не должна сильно меняться при окислении различных сортов углерода.

Рассматривая уравнение (VIII), мы можем отметить, что при уменьшении абсолютного значения C_r , как и при уменьшении отношения $\frac{K_p}{K_0}$, кажущийся суммарный порядок процесса окисления по кислороду приближается к первому и, наоборот, при увеличении $\frac{K_p}{K_0}$ или C_r приближается к нулевому.

Проверка уравнения (VIII) и сделанных из него выводов на основании данных опыта не представляет затруднений, так как мы имеем сейчас довольно значительный материал, посвященный изучению скорости окисления различных сортов углерода при изменении температуры реагирования и концентрации кислорода в газе.

Наибольший экспериментальный материал в этом направлении получен в работе С. Э. Хайкиной⁽⁹⁾, изучавшей окисление частиц электродного угля.

На фиг. 1 представлены экспериментальные точки по скорости окисления углерода при различной температуре реагирования и концентрации кислорода в газе. Теоретические кривые проведены по уравнению (VIII). Каждая из изотерм «окисления» углерода соответствует определенным значениям K_p и K_0 . На той же фиг. 1 приведены экспериментальные данные* Н. В. Лаврова, полученные при окислении пучка электрических стержней при температуре 773° К (500° С).



Фиг. 3. Зависимость скорости процесса окисления аэрозвеси древесного угля от концентрации кислорода в газе.

Как видно из фиг. 1, теоретические кривые удовлетворительно описывают экспериментальный материал. На фиг. 2 нанесена зависимость K_p и K_0 для электродного угля от температуры. Из фиг. 2 видно, что полученные значения K_p и K_0 хорошо описываются уравнениями (IV) и (V). Энергия активации реакции (б) q_1 по фиг. 2 соответствует примерно 43 000 кал. на моль, а энергия активации реакции (в) q_2 примерно 27 000 кал. на моль.

При окислении электродного угля при понижении температуры реагирования отношение $\frac{K_p}{K_0}$ растет, а суммарный кажущийся

порядок процесса по кислороду изменяется, приближаясь к нулевому.

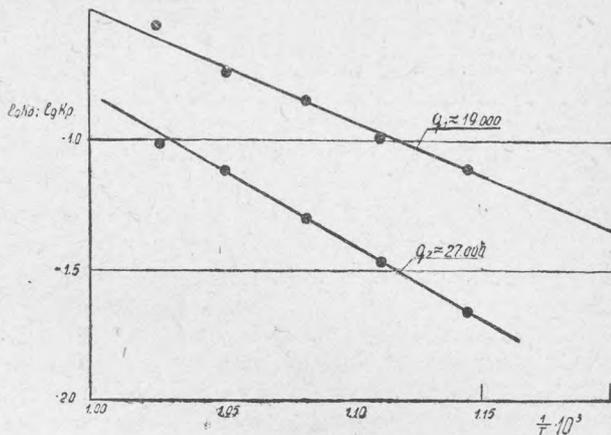
Заметно отличную картину по характеру зависимости экспериментальных данных от концентрации кислорода дает более раннее исследование автора⁽²⁾ по окислению аэрозвеси активированного древесного угля.

На фиг. 3 изображены экспериментальные данные (точки) для скорости окисления активированного древесного угля при различной температуре и концентрации кислорода. Кривые, построенные по уравнению (VIII), удовлетворительно описывают экспериментальный материал.

Каждой кривой фиг. 3 соответствует определенное значение K_p и K_0 .

На фиг. 4 представлена зависимость полученных по фиг. 3 K_p и K_0 от температуры. Как видно из фиг. 4, уравнения (IV) и (V) достаточно хорошо описывают эту зависимость. Полученное значение $q_1 \approx 19 000$ кал., а $q_2 \approx 27 000$ кал. на моль. Наиболее характерно совпадение величины q_2 для электродного угля и для активированного древесного угля.

Здесь же интересно отметить, что, по данным Л. Мейера⁽⁷⁾ (в нашей трактовке), величина q_2 составляла около 30 000 кал. на моль, т. е.



Фиг. 4. Зависимость константы скорости образования поверхностного окисла (K_0) и константы скорости разложения этого окисла (K_p) от температуры углерода по экспериментальным данным автора.

* Абсолютное значение W_0 несколько не совпадает с данными С. Э. Хайкиной, очевидно, в связи с некоторым различием сорта углерода.

и для графита q_2 имеет примерно ту же величину, что для электродного угля и для древесного угля.

Величина q_1 значительно меньше при активированном древесном угле, чем при электродном, что объясняется его высокой активностью.

Интересно отметить еще следующий момент: при понижении температуры окисления древесного угля кажущийся порядок процесса по кислороду не понижается, как при окислении электродного угля, а повышается, вследствие уменьшения отношения $\frac{K_p}{K_0}$ (фиг. 4).

Из рассмотрения фиг. 2 и 4 становится понятным разницей в величине так называемой «энергии активации», которую получали различные авторы, проводившие исследования в различных сравнительно узких интервалах температур. Эта «энергия активации» была результатом суммарного изменения K_0 и K_p с температурой. При окислении электродного угля замеряемая * «энергия активации» может изменяться в пределах 27 000—43 000 кал. на моль, увеличиваясь при снижении температуры реагирования. При окислении активированного древесного угля эта величина также изменяется, повышаясь с понижением температуры примерно от 19 000 до 27 000 кал. на моль.

Наглядно справедливость сделанных нами выводов иллюстрируется фиг. 5.

Теоретическая кривая фиг. 5 построена по уравнению (VIII), а отношение $\frac{K_p}{K_0}$ получено из фиг. 4 экстраполяцией на соответствующую температуру.

Экспериментальные точки хорошо ложатся на теоретическую кривую, которая, как видно из сравнения фиг. 5 и фиг. 3, резко отличается от кривых при 600—700° С.

Кажущийся порядок по кислороду, по данным Ламберта, близок первому, а замеряемая «энергия активации» составляет $\sim 29 000$ кал. на моль, что, как и следовало ожидать, близко к величине q_2 .

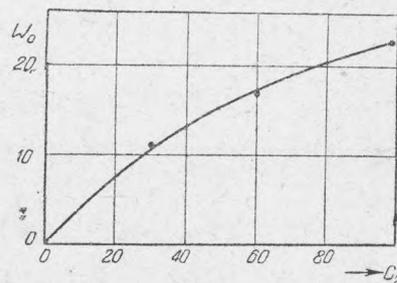
Развитие и расширение выведенных здесь положений, включая и так называемую диффузионную область окисления углерода, а также дальнейшая обработка материалов по окислению углерода при низких температурах является предметом следующих наших статей.

Поступило
16 IV 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ З. Ф. Чуханов, Журн. техн. физики, VIII, вып. 2 (1938). ² З. Чуханов, Журн. техн. физики, VIII, вып. 7 (1938). ³ З. Ф. Чуханов и Н. А. Каржавина, Журн. техн. физики, IX, вып. 21 (1939). ⁴ Н. В. Вакер, Phil. Trans., 179 A, 571 (1888). ⁵ Шилови Шатуновский, ZS. Phys. Chem. (A), 149, 211 (1931). ⁶ Н. А. Каржавина и И. И. Рябцев, Отчет Ин-та азота за 1937 г. ⁷ L. Maueг, ZS. f. Phys. Chem., 17, 385 (1932); ZS. f. Elektrochem., 9, 640 (1934). ⁸ З. Ф. Чуханов, ДАН, XXVII, № 3 (1940). ⁹ С. Э. Хайкина, Журн. техн. физики, VIII, вып. 1 (1938). ¹⁰ Lambert, Trans. of Far. Soc., XXXII, 2 (1936).

* В кинетической области.



Фиг. 5. Зависимость скорости окисления древесного угля от концентрации кислорода при температуре 265° С по данным Ламберта (¹⁰).