

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Ф. ОРЕШКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

(Представлено академиком Н. П. Чижевским 14 XI 1949)

При исследовании процесса окисления каменных углей при непрерывном повышении температуры было установлено наличие определенной периодичности с ростом температуры (1). В каждом из четырех обнаруженных при исследовании периодов доминирующее влияние на течение суммарного процесса оказывают разные механизмы взаимодействия кислорода с угольным веществом, проявляющиеся в различном характере изменения веса угля в процессе окисления, соотношении газообразных продуктов окисления и неодинаковой термической прочности уголь-кислородных комплексов, образующихся в разных периодах.

Для двух характерных периодов — I с доминирующим влиянием процесса распада неустойчивых перекисных комплексов и II с доминирующим образованием термически более устойчивых уголь-кислородных комплексов, на одном из каменных углей нами была изучена зависимость скоростей этих процессов от температуры и вычислены значения предэкспоненциальных множителей и кажущихся энергий активации. Метод определения этих параметров в неизотермических условиях, описанный ранее (2), дает значения кинетических констант, совпадающие с результатами кинетических измерений изотермическим методом.

Было установлено, что уменьшение веса угля в процессе окисления его в кислороде в первом периоде хорошо следует уравнению:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)e^{-E_1/RT}, \quad (1)$$

где dx/dt — скорость уменьшения веса угля в мг/г·мин.; a — максимальное уменьшение веса угля в мг, в первом приближении пропорциональное первоначальной концентрации пероксидов в угле; x — уменьшение веса угля в мг в момент времени t , отвечающий температуре T ; E_1 — кажущаяся энергия активации процесса; $k_1 = k_0'S(O_2)^n$ — предэкспоненциальный член, постоянный при одинаковом значении реагирующей поверхности угля S и концентрации кислорода (O_2) в данном периоде. При более высоких температурах во втором периоде при окислении в кислороде происходит увеличение веса угля по уравнению:

$$\frac{dx}{dt} = k_2e^{-E_2/RT}. \quad (2)$$

Здесь dx/dt — скорость возрастания веса угля в мг/г·мин.; E_2 и $k_2 = k_0''S(O_2)^n$ — константы, аналогичные предыдущим, но характерные для второго температурного периода.

Задачей описываемых ниже исследований является проверка применимости полученных уравнений (1) и (2) и определение констант кинетических уравнений процесса окисления каменных углей различной степени метаморфизма.

Исследования производились с каменными углями из одного месторождения разной степени метаморфизма с содержанием летучих веществ в интервале от 37,9 до 12,6%, технический и элементарный анализ которых описан ранее (3).

Опыты проводились в оптимальных условиях (3) при скорости нагревания печи 1,4—1,6 град/мин. в струе кислорода (объемная

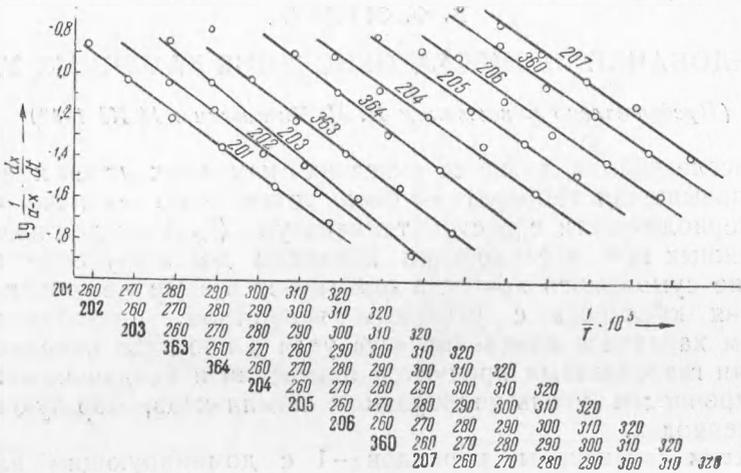


Рис. 1

скорость 60 см³/мин.), с углем крупностью 0,2 ÷ 0,1 мм, высушенным в вакууме.

Как показали предварительные опыты, в этих условиях процесс протекает в кинетической области и наложение изучаемых в разных периодах процессов является минимальным.

Вычисление предэкспоненциальных множителей в уравнениях (1) и (2) и значений кажущихся энергий активации в обоих температурных периодах производилось по логарифмическим прямым $\lg \frac{1}{(a-x)} \frac{dx}{dt} = f\left(\frac{1}{T}\right)$, построенным для всех изученных углей по экспериментальным данным (рис. 1). Экспериментальные точки хорошо отвечают прямым линиям, угол наклона которых для углей разной степени метаморфизма практически одинаков. Несколько повышенное значение энергии активации E_1 процесса получено для пробы № 203 (газовый уголь с V^2 36,2%).

Таким образом, уравнение (1) действительно применимо для описания процесса окисления всех изученных нами углей в периоде, контролируемом процессом разрушения пероксидов.

Величины кажущихся энергий активации E_1 для углей разной степени метаморфизма колеблются в пределах 6100—7400 кал. (табл. 1), что хорошо согласуется с результатами измерений, произведенных при исследовании процесса самонагревания угля в адиабатических условиях (4). Предэкспоненциальные множители уравнения процесса в данном периоде k_1 обнаруживают повышенные значения у углей с содержанием 27—33% летучих веществ. Однако величины k_1 колеблются всего лишь в пределах одного порядка и, в первом при-

ближении, скорость процесса окисления углей, независимо от их степени метаморфизма, в периоде, контролируемом распадом пероксидов, подставляя средние значения k_1 и E_1 , может быть выражена уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = 8,2 \cdot 10^2 (a - x) e^{-6500/RT}. \quad (1a)$$

Поскольку энергия активации процесса находится в непосредственной связи с механизмом процесса и, как следует из табл. 1, ее величина практически одинакова для углей разной степени метаморфизма, необходимо допустить, что механизм распада пероксидов для всех углей одного происхождения одинаков или, по крайней мере, мало зависит от степени метаморфизма угля, и скорость распада пероксидов определяется их концентрацией на поверхности угля и температурой.

В связи с этим трудно допустить, что у разных углей образуются пероксидные комплексы переменного состава, как это принимают некоторые исследователи (5). Более вероятно, что природа пероксидов, их состояние на поверхности угля, характер и энергия связи их с молекулами угля у всех углей одинаковы.

Природа угля, степень метаморфизма, повидимому, оказывают в основном влияние на относительную способность угля адсорбировать кислород и образовывать пероксиды, а не на свойства образованных перекисных комплексов. Отсюда понятно, почему многочисленные исследователи, сторонники существования «критической температуры самовозгорания угля», практически для всех углей определяют ее одинаковой ($\sim 80^\circ$) (4-6).

Действительно, так как интенсивность распада пероксидов зависит в основном от температуры и концентрации пероксидов на поверхности угля, величина которой, как следует из табл. 1 (где даны пропорциональные концентрациям величины a), мало меняется для разных углей, следует ожидать, что переход из сорбционной области в область доминирующего распада пероксидов должен происходить для всех углей независимо от степени метаморфизма при приблизительно одинаковой температуре, что и было установлено многими исследователями.

Т а б л и ц а I

№ проб	V^2 в %	$t_{\text{мин}}$	$t_{\text{макс}}$	x в мг	a в мг	k_1	E_1 в кал.	k_2	E_2 в кал.
201	37,9	131	204	10,2	9,0	$4,5 \cdot 10^2$	6600	$4,4 \cdot 10^6$	13700
202	37,7	131	204	10,2	9,0	$4,5 \cdot 10^2$	6600	$3,2 \cdot 10^6$	14100
203	36,2	138	211	12,0	9,0	$2,0 \cdot 10^3$	7400	$1,7 \cdot 10^7$	15'00
363	33,9	136	217	10,8	8,2	$8,3 \cdot 10^1$	6750	$6,3 \cdot 10^6$	145'0
364	33,6	133	213	9,9	5,0	$1,4 \cdot 10^3$	6900	$3,5 \cdot 10^6$	14000
204	28,3	147	230	14,6	9,0	$8,2 \cdot 10^3$	6500	$9,1 \cdot 10^6$	15300
205	27,3	149	228	11,1	7,0	$7,1 \cdot 10^3$	6300	$3,5 \cdot 10^7$	16300
206	23,0	148	235	17,8	8,2	$6,0 \cdot 10^3$	6300	$2,8 \cdot 10^7$	16200
360	16,1	147	233	16,1	5,0	$5,0 \cdot 10^3$	6100	$2,2 \cdot 10^7$	16'00
207	12,6	148	235	22,5	8,5	$4,8 \cdot 10^3$	6100	$2,1 \cdot 10^7$	16400

Во втором периоде, в котором процесс окисления характеризуется преобладающим образованием термически более прочных углекислородных комплексов (от минимума до максимума кривой веса угля в процессе окисления (1)), влияние природы угля, его степени метаморфизма более значительно.

Логарифмические зависимости скоростей увеличения веса угля от обратной температуры в этом температурном периоде, приведенные на рис. 2, и значения кажущихся энергий активации E_2 и предэкспоненциальных множителей k_2 , представленные в табл. 1, обнаруживают несомненное влияние степени метаморфизма.

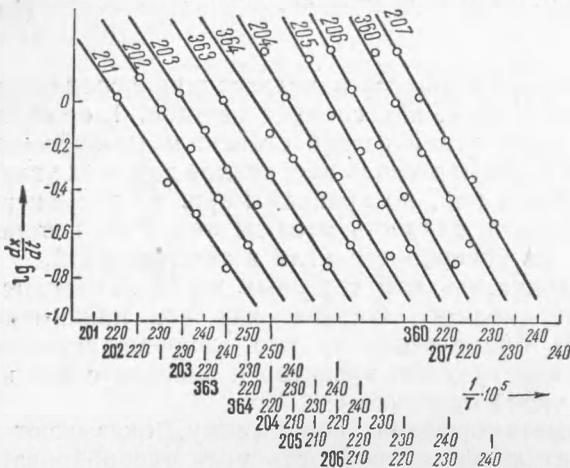


Рис. 2

Величины кажущихся энергий активации процесса в периоде, контролируемом интенсивным образованием термически прочных

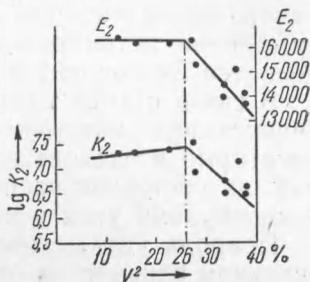


Рис. 3

уголь-кислородных комплексов, с ростом степени метаморфизма повышаются от 13700 кал. (газовый уголь, проба № 201, $V^2 = 37,9\%$) до 16400 кал. (тощий уголь, проба № 207, $V^2 = 12,6\%$).

Значения k_2 и E_2 нанесены на график (рис. 3) в зависимости от выхода летучих веществ и обнаруживают существование двух классов углей, аналогичных классам, установленным ранее⁽³⁾ для этих углей по величинам температуры максимумов (t_{\max}) и минимумов (t_{\min}) кривых изменения веса угля в процессе окисления, приведенных в табл. 1.

1-й класс углей. Угли с высоким содержанием летучих веществ (выше 26%). Энергия активации E_2 и предэкспоненциальный множитель k_2 у этой группы углей возрастают с увеличением степени метаморфизма (рис. 3).

2-й класс углей. Угли, содержащие меньше 26% летучих веществ. Энергия активации процесса окисления E_2 для всех углей, независимо от их степени метаморфизма, равна ~ 16300 кал. Предэкспоненциальный член k_2 в уравнении процесса (2) незначительно уменьшается с дальнейшим снижением выхода летучих веществ.

Принимая E_2 и k_2 одинаковыми для всех углей этого класса, мы получаем следующее уравнение процесса окисления каменных углей изученного месторождения, содержащих менее 26% летучих веществ в периоде, контролируемом образованием стабильных уголь-кислородных комплексов:

$$\frac{dx}{dt} = 2,5 \cdot 10^7 e^{-16300/RT}. \quad (2a)$$

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
11 XI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ф. Орешко, Изв. АН СССР, ОТН, № 5 (1949). ² В. Ф. Орешко, ЖПХ, № 1 (1950). ³ В. Ф. Орешко, Уголь, № 2 (1949). ⁴ В. Ф. Орешко, Изв. АН СССР, ОТН, № 7—8 (1943). ⁵ L. P. Schmidt, Chemistry and Coal Utilisation, 1, 1945. ⁶ P. T. A. Townsend, Chem. and Ind., No. 41, 346 (1945).