

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Ф. ОРЕШКО

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ОКИСЛЕНИЯ КУЗНЕЦКИХ УГЛЕЙ

(Представлено академиком Н. П. Чижевским 7 VII 1950)

В предыдущей статье ⁽¹⁾ были описаны результаты измерений скоростей процессов окисления донецких углей разной степени метаморфизма газообразным кислородом и даны уравнения скоростей процесса в зависимости от температуры. При этом было показано, что в периоде, характеризуемом доминирующим распадом низкотемпературных уголь-кислородных комплексов (пероксидов), скорость процесса окисления следует уравнению

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) e^{-\varepsilon_1/RT}, \quad (1)$$

а при более высоких температурах, при доминирующем формировании термически устойчивых уголь-кислородных комплексов, скорость окисления каменных углей следует уравнению

$$\frac{dx}{dt} = k_2 e^{-\varepsilon_2/RT}, \quad (2)$$

где dx/dt — скорость изменения веса угля в мг/г·мин в процессе окисления, $k_1 = k_1^0 S [O_2]$ и $k_2 = k_2^0 S [O_2]$ — предэкспоненциальные множители, а ε_1 и ε_2 — кажущиеся энергии активации процесса в периодах доминирующего распада пероксидов и доминирующего образования термически устойчивых уголь-кислородных комплексов, соответственно.

В данной статье описываются результаты исследования скоростей процесса окисления кузнецких углей разной степени метаморфизма. Кузнецкие угли, так же как и донецкие, гумусового происхождения, однако по ряду свойств отличаются от донецких углей и обладают, в отличие от последних, неоднородным петрографическим составом. В связи с этим представляло интерес исследовать кузнецкие угли с целью сопоставления их с донецкими углями.

Исследования проводились с двумя сериями проб углей, из которых одна была представлена специально отобранными однородными блестящими углами, а другая — пластовыми пробами.

Измерения производились в таких же условиях, как и ранее описанные исследования донецких углей ⁽¹⁾.

Результаты исследований представлены в табл. 1.

На рис. 1 приведены величины температур минимума и температуры возгорания (t_{\max}) кузнецких и донецких углей разной степени метаморфизма. Температуры минимума, характеризующие переход из периода доминирующего распада пероксидов в период, контролируе-

мый образованием устойчивых комплексов, совпадают у кузнецких и донецких углей одинаковой степени метаморфизма. Температуры возгорания изученных кузнецких углей, в отличие от донецких углей,

Таблица 1
Окисление углей Кузнецкого бассейна в кислороде

№№	% V^2	t_{\min} , °C	t_{\max} , °C	x , мг	a , мг	k_1	ε_1 , кал/моль	k_2	ε_2 , кал/моль
1	42,29	123	188	5,45	6,05	$1,6 \cdot 10^3$	7200	$1,8 \cdot 10^5$	11 400
2	36,66	131	201	11,2	7,2	$3,2 \cdot 10^3$	7600	$1,7 \cdot 10^6$	13 200
3	36,21	133	204	13,9	9,5	$1,4 \cdot 10^3$	7400	$1,0 \cdot 10^6$	12 200
4	34,16	135	206	10,6	8,5	$2,3 \cdot 10^3$	7400	$2,0 \cdot 10^6$	13 700
5	33,23	136	209	9,6	7,9	$10,0 \cdot 10^3$	8000	$1,0 \cdot 10^7$	14 500
6	31,83	131	209	10,6	9,7	$4,8 \cdot 10^3$	7900	$5,3 \cdot 10^6$	13 900
7	28,48	143	216	13,1	6,3	$8,9 \cdot 10^3$	8000	$1,8 \cdot 10^7$	15 600
8	22,70	145	228	15,0	6,0	$3,6 \cdot 10^3$	7400	$2,5 \cdot 10^7$	16 300
9	19,15	147	235	17,8	5,5	$2,5 \cdot 10^3$	7200	$1,3 \cdot 10^7$	16 100
10	15,98	147	242	18,4	4,2	$1,3 \cdot 10^3$	7000	$2,0 \cdot 10^7$	17 000
11	7,07	147	261	21,5	6,6	$3,5 \cdot 10^3$	7400	$1,1 \cdot 10^7$	16 400

V^2 — выход летучих веществ, t_{\min} и t_{\max} — температуры минимума и максимума (температура возгорания) кривой веса угля в процессе окисления при непрерывном повышении температуры печи, a — уменьшение веса угля в минимуме в мг/г, x — увеличение веса угля от минимума до максимума в мг/г в результате образования термически устойчивых уголь-кислородных комплексов, k_1 и k_2 — предэкспоненциальные множители, ε_1 и ε_2 — кажущиеся энергии активации в уравнениях (1) и (2).

линейно растут с ростом степени метаморфизма. Таким образом, характер изменения температуры возгорания кузнецких и донецких углей обнаруживает наличие двух типов углей с различными закономерно-

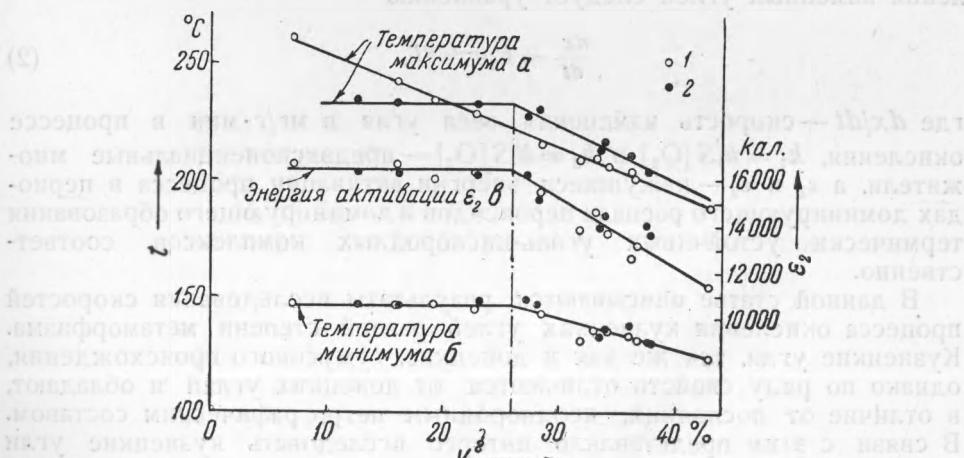


Рис. 1. *a* — температура максимума, *б* — температура минимума, *в* — энергия активации ε_2 . 1 — угли Кузнецкого бассейна, 2 — угли Донецкого бассейна

стями изменения t_{\max} с ростом степени углефикации, существование которых ранее отмечалось (1). Как и в случае донецких углей (1), уменьшение веса угля в минимуме кривой при окислении (*a*) у исследованных образцов кузнецких углей разной степени метаморфизма мало меняется, обнаруживая несколько повышенные значения у углей мало- и среднеметаморфизованных.

Константы уравнения скорости уменьшения веса угля в этом периоде практически одинаковы для всех углей и не обнаруживают зависимости от степени метаморфизма. Кузнецкие угли имеют несколько более высокие значения констант ($k_1 = 3,6 \cdot 10^3$, $\varepsilon_1 = 7500$ кал/моль), нежели донецкие угли ($k_1 = 8,2 \cdot 10^2$ и $\varepsilon_1 = 6500$ кал/моль).

Таким образом, скорость уменьшения веса угля в процессе окисления в периоде, характеризующемся доминирующим распадом низкотемпературных комплексов изученных кузнецких углей, выражается уравнением

$$\frac{dx}{dt} = 3,6 \cdot 10^3 (a - x) e^{-7500/RT}. \quad (3)$$

Отсутствие зависимости энергии активации ε_1 от степени углекомплексации подтверждает высказанное ранее положение, что природа низкотемпературных комплексов, их состояние на поверхности угля, характер и энергия связи их с молекулами угля, повидимому, одинаковы у всех углей, независимо от степени их метаморфизма.

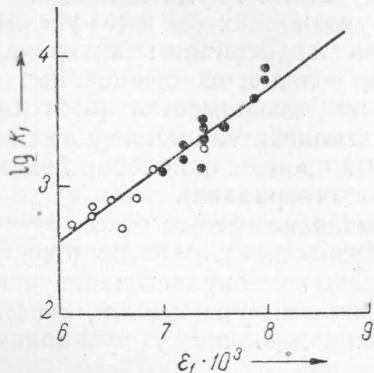


Рис. 2

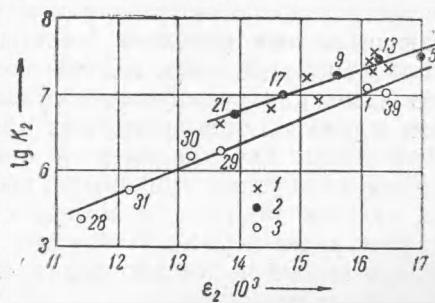


Рис. 3. 1 — донецкий уголь, 2, 3 — кузнецкий уголь: 2 — блестящий, 3 — пластовая пробы

В другом периоде от t_{\min} до t_{\max} , характеризующемся преобладающим образованием термически более прочных уголь-кислородных комплексов, влияние природы угля и его степени метаморфизма несомненно. Константы k_2 и ε_2 в уравнении (2) значительно возрастают с ростом степени метаморфизма (см. табл. 1). Если длиннопламенный уголь (проба № 28) имеет значения констант $k_2 = 1,8 \cdot 10^5$ и $\varepsilon_2 = 11400$ кал/моль, то для того же угля они достигают значения $k_2 = 1,1 \cdot 10^7$ и $\varepsilon_2 = 16400$ кал/моль. Характер изменения предэкспоненциальных множителей и величин кажущихся энергий активации с уменьшением выхода летучих обнаруживает установленную ранее для кузнецких углей закономерность. У мало метаморфизованных углей, с выходом летучих 26,0—42%, k_2 и ε_2 непрерывно растут с ростом степени углекомплексации и сохраняются практически одинаковыми у углей с выходом летучих 7,0—26%.

Интересно, что ископаемые каменные угли также обнаруживают эмпирически закономерную связь между величинами предэкспоненциальных множителей и энергий активации, установленную ранее Л. А. Вулисом (2) для различных видов углерода.

На рис. 2 графически представлено изменение $lg k_1$ в зависимости от величины энергии активации ε_1 по экспериментальным данным. При сравнительно значительном разбросе точек все точки располагаются вдоль прямой линии, описываемой уравнением

$$lg k_1 = 5,8 \cdot 10^{-4} \varepsilon_1 - 1,25, \quad (4)$$

причем, как правило, донецкие угли обнаруживают более низкие значения констант k_1 и ε_1 , нежели кузнецкие угли.

Еще более четко обнаруживается эта зависимость во втором периоде, контролируемом образованием термически более устойчивых уголь-кислородных комплексов (см. рис. 3). Здесь приведены экспериментальные измерения донецких и кузнецких углей. Эмпирическая закономерность хорошо выдерживается как для пластовых проб, так и для блестящей разновидности, однако блестящие угли обнаруживают более высокие значения предэкспоненциальных множителей и следуют уравнению

$$\lg k_2 = 2,75 + 2,85 \cdot 10^{-4} \varepsilon_2. \quad (5)$$

Пластовые пробы дают более низкие значения k_2 и располагаются вдоль другой прямой

$$\lg k_2 = 1,75 + 3,25 \cdot 10^{-4} \varepsilon_2. \quad (6)$$

Донецкие угли располагаются между этими двумя линиями.

Разные значения коэффициентов в уравнениях (5) и (6) указывают на влияние петрографического состава на величины кинетических констант процесса окисления каменных углей и их отношение.

Значительные различия эмпирических зависимостей (4) и (5), (6) обусловлены различием механизмов взаимодействия кислорода с веществом угля, контролирующих суммарный процесс окисления каменных углей в разных температурных областях (периодах).

Описанные исследования и сопоставление результатов изучения процесса окисления каменных углей Кузбасса и Донбасса обнаруживают наличие общих закономерностей; скорости процесса в изученных температурных периодах следуют одинаковым уравнениям, константы которых имеют несколько более высокие значения у кузнецких углей, нежели у донецких.

В заключение приношу благодарность чл.-корр. АН СССР Н. М. Караваеву за постоянное внимание и консультации при проведении этой работы.

Поступило
4 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Ф. Орешко, ДАН, **70**, № 3 (1950); **71**, № 2 (1950). ² Л. А. Вулис, ЖТФ, **16**, в. 1, 83 (1946).