

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Ф. ОРЕШКО

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ОКИСЛЕНИЯ КУЗНЕЦКИХ УГЛЕЙ

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

В предыдущей статье <sup>(1)</sup> 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 образовании термически устойчивых уголь-кислородных комплексов, скорость окисления каменных углей следует уравнению

$$\frac{dx}{dt} = k_2e^{-\varepsilon_2/RT}, \quad (2)$$

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  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  — 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 углями, а другая — пластовыми пробами.

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

Результаты исследований представлены в табл. 1.

На рис. 1 приведены величины температур минимума и температуры возгорания ( $t_{\text{макс}}$ ) 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 <sup>2</sup>	$t_{\text{мин}}$ °C	$t_{\text{макс}}$ °C	$x$ , мг	$a$ , мг	$k_1$	$\epsilon_1$ кал/моль	$k_2$	$\epsilon_2$ кал/моль
1	42,29	123	188	5,45	6,05	$1,6 \cdot 10^3$	7200	$1,8 \cdot 10^6$	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	15,1	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,  $t_{\text{мин}}$  и  $t_{\text{макс}}$  — 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,  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  — 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 закономерностями

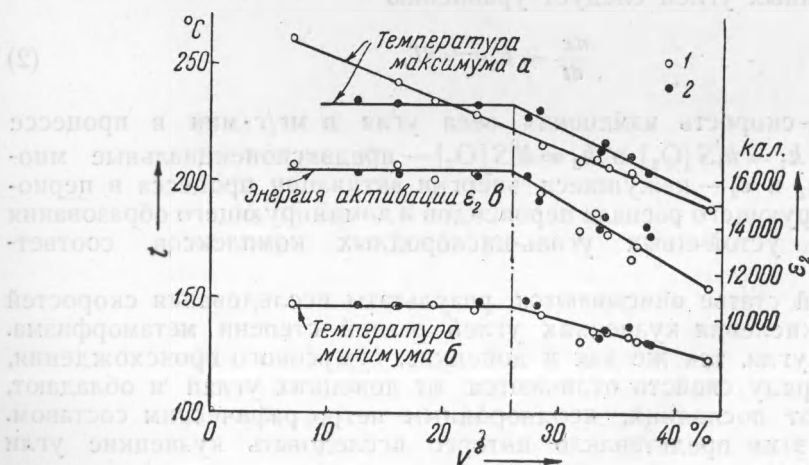


Рис. 1.  $a$  — температура максимума,  $б$  — температура минимума,  $в$  — энергия активации  $\epsilon_2$ . 1 — угли Кузнецкого бассейна, 2 — угли Донецкого бассейна

стями изменения  $t_{\text{макс}}$  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  $\varepsilon_1$  от степени углефикации 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.

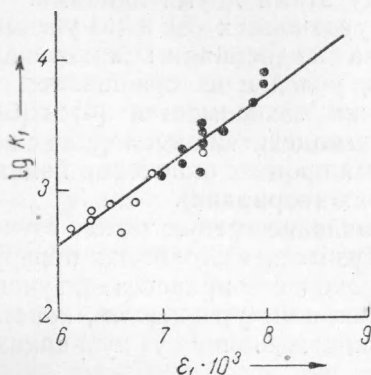


Рис. 2

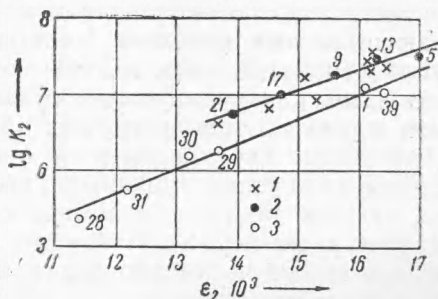


Рис. 3. 1 — донецкий уголь, 2, 3 — кузнецкий уголь: 2 — блестящий, 3 — пластовая проба

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  $\varepsilon_2$  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 тощего 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 донецких углей закономерность. У мало метаморфизованных углей, с выходом летучих 26,0 — 42%,  $k_2$  и  $\varepsilon_2$  непрерывно растут с ростом степени углефикации 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  $\varepsilon_1$  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  $\epsilon_1$ , 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

$$\lg k_2 = 2,75 + 2,85 \cdot 10^{-4} \epsilon_2. \quad (5)$$

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

$$\lg k_2 = 1,75 + 3,25 \cdot 10^{-4} \epsilon_2. \quad (6)$$

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

<sup>1</sup> В. Ф. Орешко, ДАН, 70, № 3 (1950); 71, № 2 (1950). <sup>2</sup> Л. А. Вулс, ЖТФ, 16, в. 1, 83 (1946).