

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. Ф. ОРЕШКО

**ОБЪЕМНОЕ ОКИСЛЕНИЕ КАМЕННОГО УГЛЯ**

*(Представлено академиком Н. П. Чижевским 10 XI 1951)*

При окислении ископаемых углей обычно принимается, что процесс окисления протекает на поверхности угля и скорость процесса пропорциональна величине контактирующей поверхности угля, однако некоторые исследователи наблюдали значительные отклонения от такой зависимости. Так например, Шмидт (1) получил, что скорость низкотемпературного окисления каменных углей пропорциональна корню кубическому из величины поверхности. При исследовании процесса горения советскими учеными (3) установлено, что скорость низкотемпературного окисления углерода пропорциональна объему, а не поверхности частиц. В связи с этим были развиты представления об объемном горении (2), согласно которым взаимодействие кислорода происходит по всей внутренней сильно развитой поверхности капилляров и пор, пронизывающих частицу твердого тела, величина которой во много раз больше внешней поверхности, и поэтому изменение внешней поверхности разных по крупности фракций не оказывает влияния на величину скорости гетерогенной реакции. Объемное реагирование, таким образом, предусматривает свободное проникновение кислорода в глубину частицы угля. Соотношение скоростей внутренней диффузии и самой реакции будет определять характер зависимости экспериментально измеряемой скорости реакции от объема частиц угля (2-6). В предельном случае, при значительном преобладании скорости внутренней диффузии по сравнению со скоростью реакции, экспериментально измеряемая скорость реакции, отнесенная к единице объема, в известных пределах крупности частиц не должна зависеть от величины частиц угля (3-6). Вопрос о том, имеет ли процесс окисления ископаемых углей в области низких температур характер поверхностного или объемного взаимодействия, представляет как теоретический, так и большой практический интерес и до сих пор недостаточно изучен.

Изучение скоростей окисления угля в зависимости от величины контактирующей поверхности мы проводили с однородным блестящим углем марки ПЖ, в котором витрит и бесструктурная гумусовая масса составляют до 90%.

Для этих исследований был избран однородный блестящий уголь, чтобы избежать возможных ошибок, обусловленных избирательным распределением неоднородных компонентов по фракциям. Известно, что петрографические ингредиенты ископаемых углей обладают неодинаковой механической прочностью и при дроблении полосчатых углей витрен и фюзен, как наименее прочные компоненты, часто концентрируются в мелких фракциях. Таким образом, состав и свойства крупных и мелких фракций угля, полученных дроблением неоднородных углей, могут силь-

но различаться. Исследования проводились с 4 фракциями угля различной крупности, в пределах от 0,5 и 0,1 мм, методом, описанным ранее (7). При этом по экспериментальным кривым производились вычисления величин кажущихся энергий активации  $E_1$  и  $E_2$  и предэкспоненциальных членов  $K_1$  и  $K_2$  в уравнениях скоростей процесса окисления в периодах, характеризующих доминированием процесса распада низкотемпературных комплексов (индекс 1) и образования высокотемпературных комплексов (индекс 2), при температурах ниже температуры возгорания (8). Одновременно по экспериментальным кривым измене-

Таблица 1

Влияние крупности угля

	Крупность угля в мм			
	0,495÷ ÷0,375	0,375÷ ÷0,275	0,275÷ ÷0,208	0,208÷ ÷0,104
Т-ра в точке минимума кривой $v^\circ$ . . . . .	136	136	135	136
Т-ра в точке максимума кривой $v^\circ$ . . . . .	209	210	208	209
Т-ра в точке пересечения $v^\circ$ . . . . .	183	178	173	168
Уменьшение веса угля в точке минимума кривой $a$ в мг/г . . . . .	9,3	7,6	6,7	7,9
То же в % к исходному весу угля . . . . .	0,93	0,76	0,67	0,79
Увеличение веса угля от минимума до максимума $x$ в мг/г . . . . .	11,4	9,9	10,5	9,6
То же в % к исходному весу угля . . . . .	1,14	0,99	1,05	0,96
Энергия активации при т-рах ниже $T_{мин}$ $E_1$ в кал/моль . . . . .	5100	7400	8000	7900
Предэкспоненциальный член $K_1$ в мин <sup>-1</sup> . . . . .	$3,8 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^3$	$6,5 \cdot 10^3$	$6,2 \cdot 10^3$
Энергия активации при т-рах от минимума до максимума $E_2$ в кал/моль . . . . .	10700	13650	14400	14500
Предэкспоненциальный член $K_2$ в мг/мин . . . . .	$8,0 \cdot 10^3$	$8,0 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^6$	$7,5 \cdot 10^6$
Внешняя поверхность в см <sup>2</sup> /г . . . . .	106	142	191	278

ния веса угля в процессе окисления при непрерывном нагревании производились измерения: температуры в точке минимума кривой ( $T_{мин}$ ), отвечающей переходу из периода доминирующего распада пероксидов в период образования устойчивых уголь-кислородных комплексов (8); уменьшения веса угля в минимуме, пропорционального концентрации пероксидов в угле ( $a$  в мг/г); температуры возгорания угля ( $T_{макс}$ ) и увеличения веса угля от минимума до максимума (от  $T_{мин}$  до  $T_{макс}$ ,  $x$  в мг/г) и температуры в точке пересечения температурных кривых угля и печи. Окисление всех фракций производилось при скорости кислорода 70 см<sup>3</sup>/мин и скорости нагревания 1,5°/мин. Результаты исследований приведены в табл. 1. Температура в минимуме и температура в максимуме (температура возгорания) экспериментальных кривых во всех опытах сохраняются одинаковыми и не зависят от крупности угля, что указывает на большую однородность угля. Температура в точке пересечения, эквивалентная «температуре воспламенения» по Эрдману, в согласии с данными других исследователей (9), уменьшается с измельчением угля.

Особый интерес представляет изменение констант кинетических уравнений с измельчением угля и изменением величины поверхности (см. табл. 1).

На рис. 1 экспериментальные измерения представлены в виде зависимостей логарифмов предэкспоненциальных множителей  $K_1$  и  $K_2$  и кажущихся энергий активации  $E_1$  и  $E_2$  от величины внешней поверхности угля, вычисленных по средним диаметрам частиц в каждой фракции в предположении шарообразной или кубической их формы. Более

крупные фракции углей  $0,495 \div 0,375$  и  $0,375 \div 0,275$  мм показали более низкие значения  $K_1$  и  $E_1$  и  $K_2$  и  $E_2$ ; с измельчением угля и увеличением его внешней поверхности эти величины возрастают. Однако, когда частицы достигают крупности  $0,3$  мм и величины внешней поверхности  $\sim 175$  см<sup>2</sup>/г, дальнейшее измельчение угля не сказывается на величине констант  $K_1$ ,  $E_1$  и  $K_2$ ,  $E_2$  кинетических уравнений. Таким образом, при измельчении угля от  $\sim 0,3$  мм и ниже скорость окисления каменного угля как в периоде доминирующего распада пероксидов ( $K_1$  и  $E_1$ ), так и в периоде доминирующего образования высокотемпературных комплексов ( $K_2$  и  $E_2$ ), не зависит от величины внешней поверхности частиц угля. Эти данные указывают на то, что окисление каменного угля в изученной области температур происходит по всему объему частиц.

Влияние внутренней диффузии в глубину пор угольных частиц проявляется лишь у более крупных фракций  $0,495 \div 0,375$  и  $0,375 \div 0,275$  мм, вызывая снижение величины экспериментально измеряемой скорости окисления угля. Для мелких фракций  $0,275 \div 0,208$  и  $0,208 \div 0,104$  мм скорости окисления и кинетические константы  $K_1$ ,  $K_2$  и  $E_1$ ,  $E_2$  одинаковы.

Следовательно, скорость внутренней диффузии в условиях наших опытов несомненно превышает скорость реакции окисления угля. При диаметре частиц угля менее  $3$  мм влияние внутренней диффузии ничтожно и проведенные измерения отвечают кинетической области.

Приведенные в табл. 1 величина  $a$  и  $x$  в пределах точности измерений одинаковы для всех фракций угля от  $0,5$  до  $0,1$  мм, что является прямым следствием объемного реагирования, так как во всех опытах применялись одинаковые навески угля ( $1,000$  г) при одинаковом объеме угля. То, что увеличение веса угля в периоде доминирующего образования высокотемпературных уголь-кислородных комплексов  $x$ , одинаковое для всех фракций,

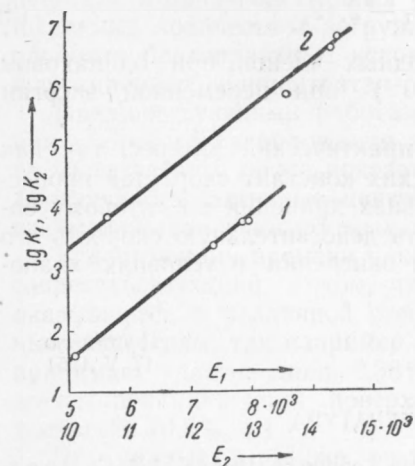


Рис. 2. 1 —  $\lg K_1 = 7,75 \cdot 10^{-4}$   $E_1 = 2,42$ ;  
2 —  $\lg K_2 = 7,85 \cdot 10^{-4}$   $E_2 = 4,45$

сопровождалось и равным повышением температуры от  $T_{\text{мин}} = 136^\circ$  до  $T_{\text{макс}} = 209^\circ$ , указывает на наличие прямой пропорциональности между количеством тепла, выделяющимся при окислении, и количеством уголь-кислородных комплексов, образующихся при этом, что хорошо согласуется с калориметрическими измерениями (10).

Практическое значение описанных исследований заключается прежде всего в том, что распространенное среди практиков мнение о большой опасности при хранении углей скоплений мелкодисперсной пыли должно быть пересмотрено с ограничением верхнего предела дисперсности ( $0,3$  мм), поскольку последующее диспергирование мелочи не влияет на величину кинетических констант и не вызывает дальнейшего увеличения скорости окисления угля.

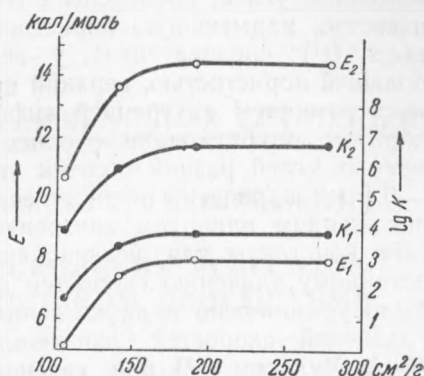


Рис. 1

Диспергирование угольной пыли ниже верхнего окислительного предела около 0,3 мм в шахтных условиях представляет опасность, но, главным образом, вследствие увеличения взрывоопасности воздушно-пылевой смеси.

Описанные выше исследования, установившие объемное окисление каменных углей, проведены с блестящим жирным углем, имеющим, как известно, наименьшую пористость и наименьшую внутреннюю поверхность<sup>(11)</sup>; следовательно, у всех других марок углей, обладающих большей пористостью, верхний предел объемного окисления, не искажаемого влиянием внутренней диффузии, будет более, чем 0,3 мм. Таким образом, опубликованные ранее исследования скоростей окисления каменных углей разной степени углефикации<sup>(12)</sup> при измельчении 0,2 ÷ 0,1 мм проведены в кинетической области при объемном окислении, не искаженном влиянием внутренней диффузии, и полученные кинетические константы для исследованных ранее каменных углей отвечают истинному значению скоростей объемного окисления. В тех же работах было установлено наличие взаимного изменения кинетических констант уравнений скоростей окисления каменных углей, ранее отмеченное Л. А. Вулисом<sup>(13)</sup> при горении углерода. Аналогичная зависимость между предэкспоненциальными множителями и величинами энергии активации имеет место и в случае изменения крупности однородного угля. На рис. 2 экспериментальные данные табл. 1 представлены в виде логарифмов  $K_1$  и  $K_2$  в функции от  $E_1$  и  $E_2$  и дают прямые линии, хорошо отображаемые уравнениями:

$$\lg K_2 = 7,85 \cdot 10^{-4} E_2 - 4,45, \quad (1)$$

$$\lg K_1 = 7,75 \cdot 10^{-4} E_1 - 2,42, \quad (2)$$

отличающимися разной величиной свободных членов при одинаковом значении коэффициентов ( $7,75 \div 7,85 \cdot 10^{-4}$ ) при переменной энергии активации процесса.

Уравнения (1) и (2) представляют практический интерес, так как позволяют вычислить значения кинетических констант скоростей процесса окисления углей в практических условиях хранения по ситовому составу топлива и, следовательно, оценивать действительную скорость его окисления и скорость выделения теплоты окисления в условиях хранения.

Институт горючих ископаемых  
Академии наук СССР

Поступило  
17 V 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. D. Schmidt, Chemistry of Coal Utilisation, London, 1 (1945). <sup>2</sup> А. С. Предводителей, Л. Н. Хитрин, С. А. Шуханова и др., Горение углерода, М., 1949.  
<sup>3</sup> Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М., 1947. <sup>4</sup> Я. Б. Зельдович, ЖФХ, 13, 163 (1939). <sup>5</sup> С. Э. Хайкина, Acta Physicochim. USSR, 8, 343 (1938). <sup>6</sup> Б. В. Канторович, ЖТФ, 13, № 7 (1942).  
<sup>7</sup> В. Ф. Орешко, ЖПХ, № 2 (1950); Зав. лаб., № 3 (1948). <sup>8</sup> В. Ф. Орешко, Изв. АН СССР, ОТН, № 5 (1949); ДАН, 71, № 2 (1950). <sup>9</sup> D. S. W. Kreulen, Brenn. Chem., 12, 107 (1931). <sup>10</sup> W. Weinrich and H. Caspari, Ind. Eng. Chem., 8, 307 (1936). <sup>11</sup> D. H. Bangham, K. E. Franklin, W. Hirst and T. A. P. Maggs, Fuel, 28, 231 (1949). <sup>12</sup> Б. Ф. Орешко, ДАН, 70, № 3 (1950); 74, № 2 (1950).  
<sup>13</sup> Л. А. Вулис, ЖТФ, 16, 83 (1946).