

В. В. ХОДОТ, И. Л. ЭТТИНГЕР и М. Ф. ЯНОВСКАЯ

## ИСКОПАЕМЫЕ УГЛИ В КАЧЕСТВЕ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

(Представлено академиком А. А. Скочинским 15 XI 1952)

Проведенные за последние годы исследования сорбции метана ископаемыми углями значительно расширили наши представления о тонкой структуре этих углей. Вместе с тем эти исследования показали большое разнообразие в поведении ископаемых углей в качестве естественных сорбентов и вскрыли характер зависимости газоемкости углей от стадии их метаморфизма.

При определении зависимости величины удельной (внутренней) поверхности ископаемых углей от их стадии метаморфизма методами измерения теплоты смачивания <sup>(1)</sup> получились результаты, противоречащие данным рентгеноструктурного анализа. Оценка величины кристаллитов угля рентгенографическими методами указывает на закономерный рост кристаллитов по направлению от мало метаморфизованных углей к антрацитам, в связи с чем также закономерно должны уменьшаться их удельная сорбирующая поверхность и сорбционный объем.

Между тем, опыты по определению теплот смачивания дают кривые зависимости этих величин от выхода летучих веществ с минимумом в области углей с 15—25% летучих; возрастание теплот смачивания наблюдается как у мало метаморфизованных углей, так и у антрацитов (см. рис. 1).

Проведенные нами исследования <sup>(2)</sup> по сорбции метана ископаемыми углями дали в общем аналогичную картину зависимости сорбционной емкости от стадии метаморфизма, с той разницей, что резкое возрастание сорбционной метаноемкости наблюдалось лишь в области сильно метаморфизованных углей и антрацитов.

Результаты определения сорбции метана образцами ископаемых углей основных каменноугольных бассейнов СССР при температуре 30° и давлении 1 атм. приведены на рис. 2.

Угли, характеризующиеся выходом летучих веществ от 4 до 40%, дают кривую зависимости сорбции метана от стадии метаморфизма, возрастающую по направлению к антрацитам. Угли же, стадия метаморфизма которых характеризуется выходом летучих более 40%, располагаются в области с большим разбросом точек; часть этих образцов дает величины сорбции, возрастающие при уменьшении стадии метаморфизма, часть же располагается на продолжении закономерно понижающейся кривой.

Аналогичные результаты дали проведенные нами независимым методом опыты сорбции метана углями при давлении 30 кГ/см<sup>2</sup> и 25° (см. рис. 3).

Опыты по сорбции теми же углями паров метилового спирта <sup>(3)</sup> показали ту же картину возрастания сорбции как для антрацитов, так

и для мало метаморфизованных углей, причем правая ветвь здесь возрастает особенно круто (см. рис. 4).

Анализ изотерм сорбции паров метилового спирта мало метаморфизованными (бурыми и длиннопламенными) углями показал, что эти угли

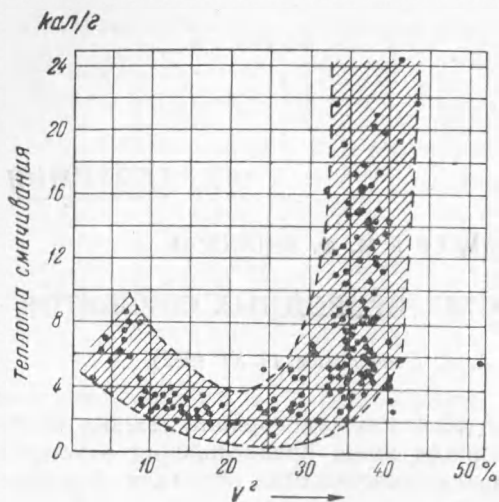


Рис. 1. Зависимость величин теплот смачивания метиловым спиртом (в кал/г горючей массы) от выхода летучих веществ  $V^Г$

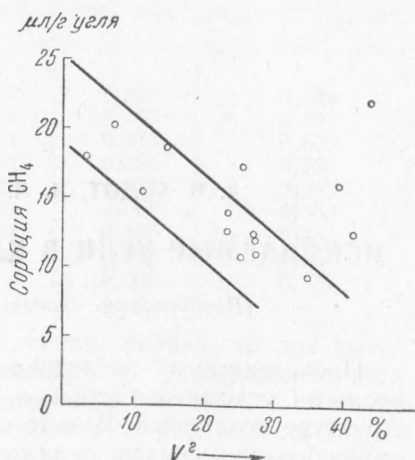


Рис. 3. Зависимость сорбции метана при давлении 30 атм. и температуре 25° от выхода летучих веществ  $V^Г$

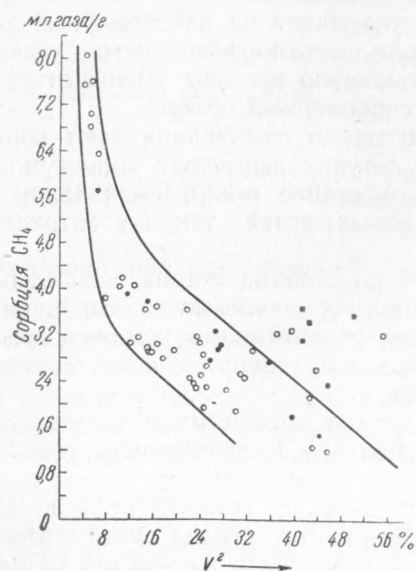


Рис. 2. Зависимость сорбции метана (в мл газа/г горючей массы) при давлении 1 атм. и температуре 30° от выхода летучих веществ  $V^Г$

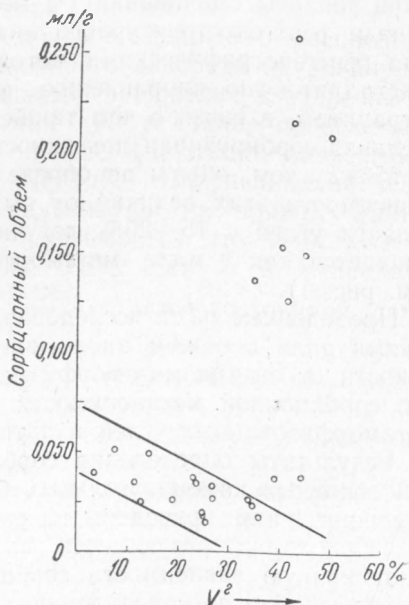


Рис. 4. Зависимость сорбционного объема, определенного по сорбции  $CH_3OH$ , от выхода летучих веществ  $V^Г$

ведут себя как поглотители с нежесткой структурой. На рис. 2 черными квадратиками обозначены такие угли, показавшие в опытах с метиловым спиртом несоответствие сорбционной и десорбционной кривых, что и характеризует нежесткость их структуры. Черными кружками обозначен-

ны угли, которые при сорбции метилового спирта проявили себя в качестве практически жестких сорбентов (совпадение кривых сорбции и десорбции). На углях, обозначенных белыми кружками и квадратиками, опыты по сорбции паров метилового спирта не проводились.

Сопоставление результатов различных сорбционных испытаний, представленных на графиках, приводит к следующим соображениям об особенностях ископаемых углей в качестве сорбентов.

1. Сорбционная способность ископаемых углей (по отношению к газам и парам) определяется не размерами их структурных элементов (кристаллитов), а увеличением доступности микропор для данного газа или пара. Таким образом, рентгенографический анализ не дает возможности оценивать ископаемые угли в качестве сорбентов.

2. Сорбционная емкость ископаемых углей возрастает в прямой зависимости от стадии метаморфизма углей.

3. Возрастание сорбции газов и паров углями с выходом летучих веществ более 40% является характеристикой не действительной газоемкости углей в природных условиях, а степени нежесткости скелета этих углей и зависит от сорбируемого вещества и условий опыта; это возрастание уже заметно при давлениях газа, близких к атмосферному, и становится более отчетливым при сорбции газа при повышенном давлении (30 кГ/см<sup>2</sup>); оно весьма характерно при оценке внутренней поверхности углей методом определения теплот смачивания и проявляется очень резко при сорбции углями паров метилового спирта.

4. При оценке метаноёмкости углей в природных условиях, т. е. при давлениях газа до 40 кГ/см<sup>2</sup>, угли с выходом летучих менее 35—40% можно рассматривать в качестве жестких сорбентов, в отношении которых применимы обычные методы оценки сорбционного объема.

5. В отношении углей с выходом летучих больше 40%, главным образом длиннопламенных и бурых, обычные методы определения их сорбционного объема становятся ненадежными. Даже при сорбции газа при атмосферном давлении такие угли проявляют нежесткость структуры, и определяемая в лабораторных опытах сорбция может превышать сорбцию в естественных условиях (при невозможности набухания) в 1,5 раза. При сорбции под увеличенным газовым давлением отклонения получаются еще большими.

Для оценки сорбционного объема ископаемых углей с выходом летучих от 40% и выше необходимо применять методы сорбционных исследований, исключающие набухание сорбента в процессе сорбции.

Поступило  
2 X 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> M. Griffith, W. Hirst, Proc. of a Conf. on the Ultra-Fine Structure of Cokes and Coals, London, 1944. <sup>2</sup> И. Л. Эттингер, Изв. АН СССР, ОТН, № 3 (1952). <sup>3</sup> В. В. Ходот, М. Ф. Яновская, там же, № 4, 593 (1951).