

УДК 622.822.225

П.С. Пашковский, д-р техн. наук, Б.И. Кошовский, канд. хим. наук, В.П. Орликова

ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕЙ В ИМПУЛЬСНОМ РЕАКТОРЕ

Рассмотрены кинетические параметры окисления угля, полученные с использованием импульсного реактора. Показано влияние физической адсорбции на кинетику протекания процесса окисления различных углей и определено, что в зависимости от концентрации кислорода порядок реакции окисления может находиться в пределах от 0 до 1.

Ключові слова: уголь, кинетика окислення, поглинання кислого, адсорбція, імпульсний реактор

P. Pashkovsky, Dr. of Sc. (Eng.), B. Koshovsky, Cand. of Sc. (Eng.), V. Orlikova

COAL OXIDATION IN AN IMPULSE REACTOR

A number of kinetic parameters of coal oxidation are considered having been obtained using an impulse reactor. Effect of physical adsorption on the kinetics of the process behavior of oxidation of various varieties of coal has been shown and it has been determined that depending on oxygen concentration value the oxidation reaction order can range from 0 to 1.

Keywords: coal, oxidation kinetics, oxygen absorption, adsorption, and impulse reactor.

Начальные стадии окисления угля являются наиболее ответственными за возникновение очагов самовозгорания угля, что связано как с максимальной скоростью процесса, так и его тепловым эффектом. В связи с этим для изучения кинетики окисления угля большое значение имеет правильный выбор реакторов, которые подразделяются на статические, интегральные, дифференциальные и импульсные. В большинстве из них исследуемый уголь продолжительное время должен находиться в контакте с кислородом, в результате чего угольная поверхность, являющаяся весьма чувствительной к различного рода воздействиям на нее, изменяется настолько, что результаты, полученные в конце опыта, характеризуют свойства не того угля, который был взят для исследования, а какого-то другого, образовавшегося в процессе окисления. При использовании импульсного реактора уголь непрерывно обдувается потоком инертного газа-носителя, что способствует постоянной регенерации активной поверхности исследуемого угля [1]. В связи с чем, введенная доза кислорода по мере продвижения вдоль реактора постоянно находится в контакте с регенерированной поверхностью угля.

В связи с вышесказанным, наиболее подходящим для изучения начальных стадий окисления угля является импульсный реактор. Это связано с тем, что в силу кратковременного контакта угля с кислородом, свойства его поверхности остаются постоянными в течение всего опыта. Последнее дает возможность сопоставить между собой результаты, полученные в начале и конце опыта.

В нашем случае реактор для исследования процессов окисления угля представлял собой трубку из нержавеющей стали длиной 620 мм и диаметром 8 мм, который после заполнения 20 - 25 г угля фракционного состава 0,25 – 0,50 мм устанавливался в термостат, один конец которого подсоединяли к газовому тракту газа-носителя, а другой – к детектору по теплопроводности. Через реактор пропусклся со скоростью 0,5 см³/с газ-носитель (гелий), в который дозатором вводился импульс кислорода объемом 0,1 см³.

Поскольку вода и диоксид углерода являются основными продуктами низкотемпературного окисления углей, которые могут исказить результаты определения

количества поглощенного кислорода, то для их удаления газ-носитель перед поступлением в детектор проходил через поглотительную систему.

Благодаря небольшой дозе вводимого кислорода угольная поверхность не претерпевала какого-либо заметного изменения, о чем свидетельствуют результаты определения количества поглощенного кислорода после многократного ввода его в реактор (таблица 1).

Таблица 1 – Количество поглощенного кислорода q при десятикратном введении его в реактор при температуре 70 °С

Производственное объединение, шахта, пласт		Среднее арифметическое значение q , см ³	Среднее квадратичное отклонение S	Относительное стандартное отклонение S_r , %
1	ГП «Орджоникидзеуголь», шахта «Ольховатская», пласт К ₃ ^н - Дерезовка-запад	0,007	$2,7612 \cdot 10^{-4}$	3,8
2	ООО «ДТЭК «Добропольеуголь» ПСП «Шахта «Новодонецкая», пласт к ₇	0,030	$8,9147 \cdot 10^{-4}$	3,0
3	ООО «Шахта Попаснянская», участок Кировский Западный, пласт м ₃ ^б	0,013	$8,9593 \cdot 10^{-4}$	2,7
4	ПАО ш/у «Донбасс» шахта № 22, пласт К ₂	0,019	$8,6352 \cdot 10^{-4}$	3,5
5	ООО «ДТЭК «Добропольеуголь» ПСП «Шахта «Добропольская», пласт м ₅ ^{1В}	0,012	$8,1487 \cdot 10^{-4}$	2,7
6	ГП «Орджоникидзеуголь», шахта «Углегорская», пласт l ₂ «Кулага-восток»	0,019	$4,0664 \cdot 10^{-3}$	2,1
7	Шахта «Перевальская», шахтоучасток Зоринский-3, пласт l ₇ ^б	0,023	$7,1212 \cdot 10^{-4}$	3,1
8	ГП «Артемуголь» СП «Шахта им.К.А. Румянцева», пласт к ₅ ² – Пята-восток	0,025	$6,1208 \cdot 10^{-4}$	2,4

Исследования, представленные в статье, проведены на восьми образцах угля, для которого константу скорости реакции окисления при каждой температуре k_T , г⁻¹·с⁻¹ рассчитывали по формуле [1]

$$k_T = \frac{1}{t \cdot m} \ln \frac{\overline{S}_{O_2}^{ep}}{\overline{S}_{O_2}}, \quad (1)$$

где t – продолжительность контакта кислорода с углем, с,

m – навеска угля, загруженная в трубку реактора, г;

$\overline{S}_{O_2}^{ep}$ – среднее значение площади пика кислорода при градуировке, мВ·мин;

\overline{S}_{O_2} – среднее значение площади кислорода, не вступившего во взаимодействие с углем, мВ·мин;

На рисунку 1 представлені результати дослідження залежності логарифма константи швидкості окислення різних углей від оберненої температури, які в відповідності з рівнянням Арреніуса повинні описуватися прямими лініями, тангенс кута нахилу яких представляє собою енергію активації процесу окислення вугля.

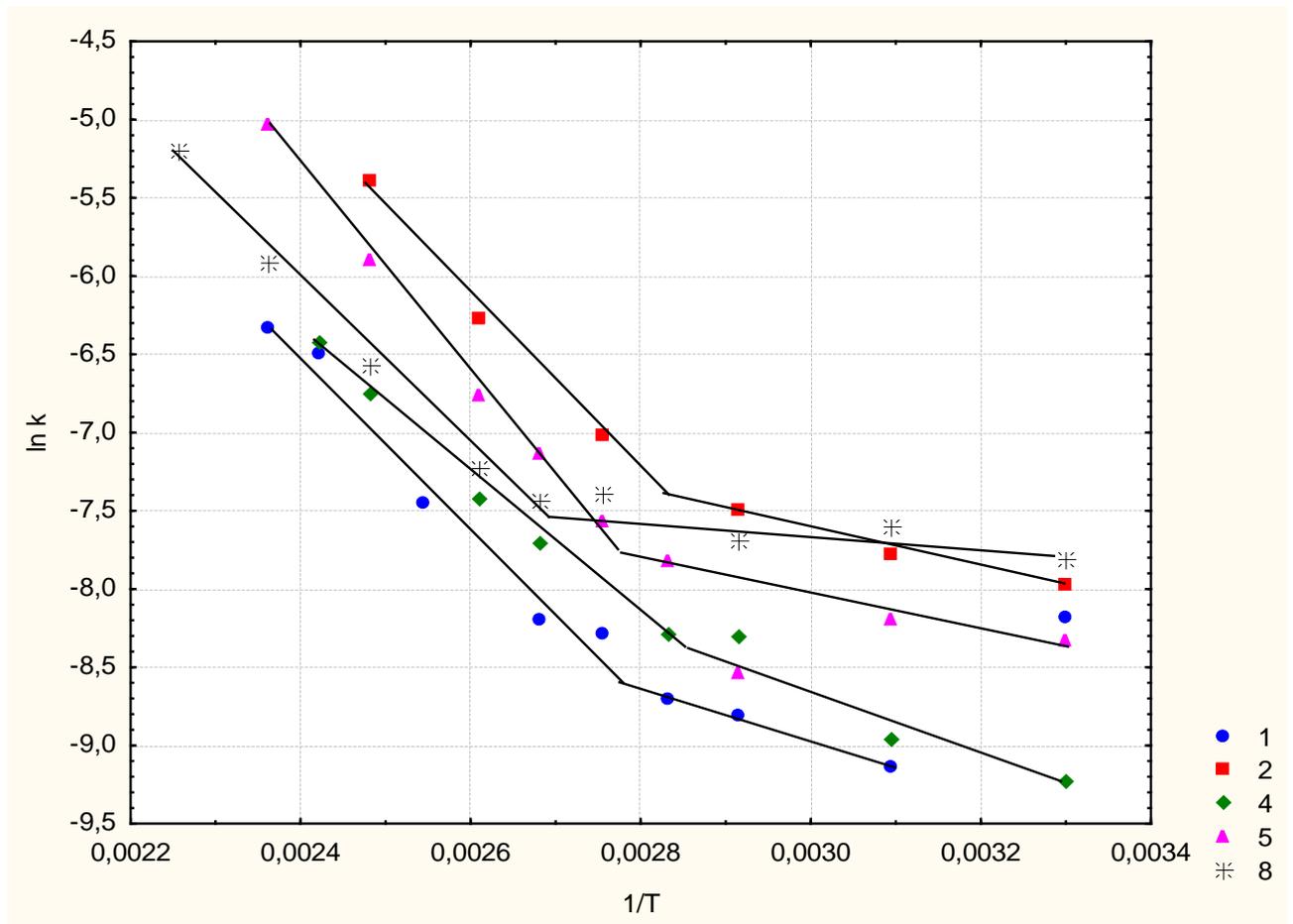


Рисунок 1 – Залежність логарифма константи швидкості окислення вугля від оберненої температури *

* Нумерація кривих відповідає порядковому номеру вугля, представленого в таблиці 1.

Однак, як видно з приведених даних, при температурах 30 °С – 100 °С спостерігається незначительний ріст констант швидкостей окислення з збільшенням температури, а при температурах більше 100 °С цей ріст значительно збільшується, що в свою чергу відповідним чином відображається на значенні енергії активації (таблиця 2).

Причиною такого поведіння констант швидкостей окислення є той факт, що при низьких температурах в сумарне кількість поглиненого кисню, виходячи з якого визначається константа, вагомий внесок вносить фізично адсорбований кисень. З підвищенням температури частка фізично адсорбованого кисню зменшується, а хемisorбованого збільшується, що супроводжується зростанням енергії активації. З сказаного випливає, що для кожного вугля повинна існувати критична температура, при якій процес окислення переходить з дифузійної області в кінетичну.

Таблица 2 – Кинетические параметры окисления угля

Производственное объединение, шахта, пласт		Энергия активации в диапазоне температур E_a , кДж/моль		Константа скорости окисления $k \cdot 10^4$, $c^{-1}r^{-1}$ при 50 °С	
				экспериментальная	расчетная
1	ГП «Орджоникидзеуголь», шахта «Ольховатская», пласт K_3^H - Дерезовка-запад	50 - 80	14,14	1,07	0,21
		100 - 150	51,11		
2	ООО «ДТЭК «Добропольеуголь» ПСП «Шахта «Новодонецкая», пласт k_7	30 - 70	10,11	4,17	1,17
		90 - 130	48,83		
3	ООО «Шахта Попаснянская», участок Кировский Западный, пласт m_3^b	30 - 90	23,05	2,88	0,57
		100 - 140	67,42		
4	ПАО ш/у «Донбасс» шахта № 22, пласт K_2	30 - 80	18,54	1,29	0,54
		100 - 140	41,64		
5	ООО «ДТЭК «Добропольеуголь» ПСП «Шахта «Добропольская», пласт m_5^{1B}	30 - 80	9,31	2,75	0,54
		90 - 150	53,72		
6	ГП «Орджоникидзеуголь», шахта «Углегорская», пласт l_2 «Кулага-восток»	30 - 80	5,99	4,64	0,43
		100 - 150	53,44		
7	Шахта «Перевальская», шахтоучасток Зоринский-3, пласт l_7^B	30 - 80	6,62	3,68	0,40
		90 - 150	56,76		
8	ГП «Артемуголь» СП «Шахта им.К.А. Румянцева», пласт k_5^2 – Пята-восток	30 - 100	5,14	5,00	0,44
		110 - 170	47,36		

Для оценки влияния физической адсорбции на кинетику протекания процесса окисления различных углей нами проведен сопоставительный анализ экспериментальных констант скоростей окисления, полученных для температуры 50 °С, и рассчитанных для той же температуры из уравнения Аррениуса для кинетической области (таблица 2). Из полученных данных видно, что значения этих констант отличаются в некоторых случаях на порядок, причиной чему является неоднородность угольной поверхности. При поглощении кислорода такой поверхностью проявляются различные взаимодействия с адсорбированным кислородом, начиная с молекулярного, при котором сохраняется химическая индивидуальность партнеров, до химического, при котором эта индивидуальность теряется и происходит образование новых химических связей и соединений.

Принципиальное отличие хемисорбированного углем кислорода от физически адсорбированного в том, что в результате образования более прочных связей хемисорбированный кислород с трудом удаляется с угольной поверхности, причем десорбция может сопровождаться химическими превращениями. Например, при адсорбции кислорода на поверхности угля образуются настолько прочные связи, что происходит выделение в газовую фазу оксидов углерода. Энергия хемисорбированных связей сравнима с энергией образования химических соединений и находится в пределах 80 – 100 кДж/моль.

Одной из стадий окисления угля является образование уголь-кислородных комплексов, продолжительность жизни которых зависит от энергии взаимодействия адсорбированного

кислорода с активными центрами поверхности и может колебаться в довольно широких пределах [2, 3]. Последнее делает практически невозможным отличить физически адсорбированный кислород от хемисорбированного при низких температурах опытов, что приводит к большим погрешностям при определении количества поглощенного кислорода из данных хроматографического пика. Это связано с размыванием заднего фронт пика кислорода, концентрация которого находится ниже чувствительности детектора.

При проведении экспериментов нами было замечено, что количество поглощенного кислорода зависит от времени между вводами его импульсов (рисунок 2), а именно уменьшается с увеличением частоты ввода.

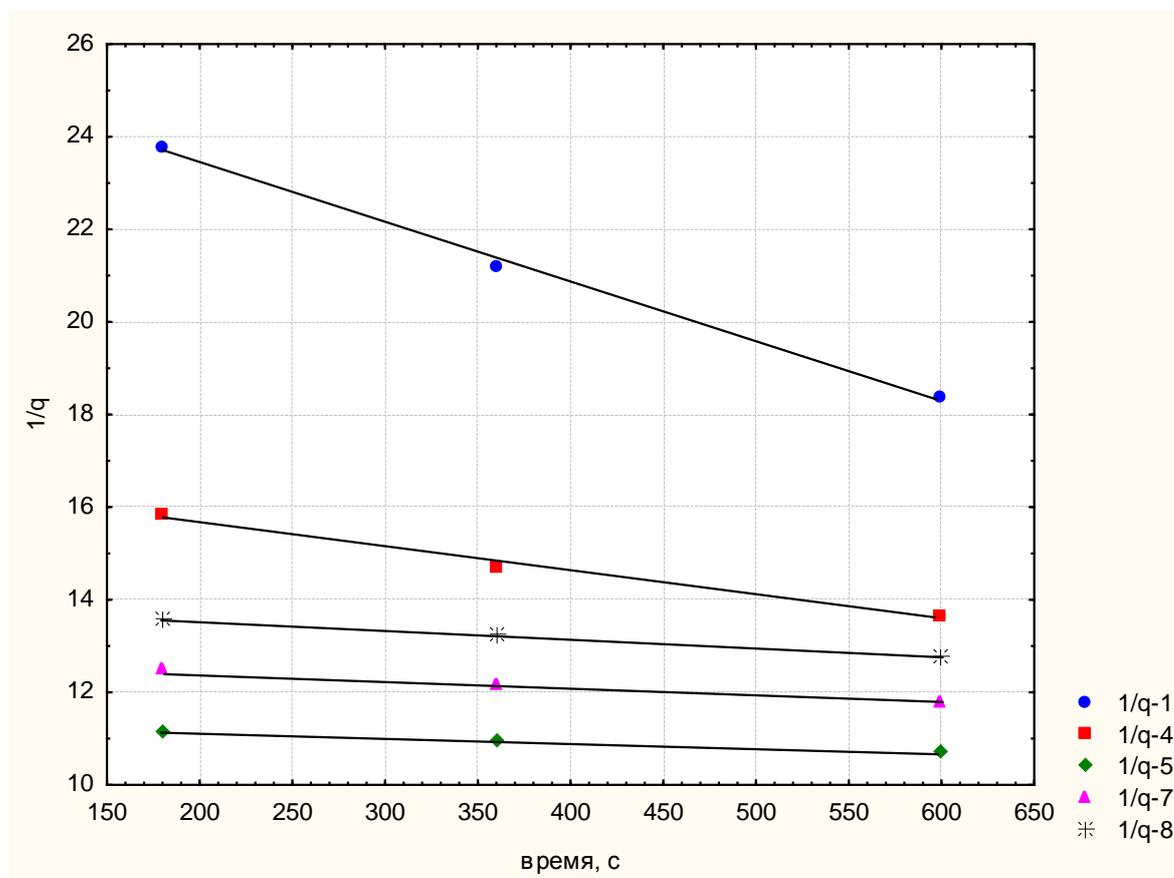
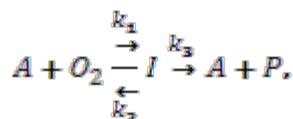


Рисунок 2 – Зависимость обратного значения поглощенного кислорода $1/q$, см^{-3} при 140°C от времени между вводами импульсов кислорода

Такую зависимость можно объяснить тем, что активная поверхность угля может восстанавливать свои свойства. Как отмечалось нами выше, окисление угля протекает через промежуточную стадию образования уголь-кислородного комплекса, которая лимитирует протекание процесса в целом. В этом случае процесс окисления можно представить следующей схемой



где А – активные центры поверхности угля;

I – промежуточный комплекс кислорода с активными центрами;

P – конечный продукт окисления.

Пользуясь принципом стационарности, можно записать

$$k_1[A][O_2] - k_2[I] - k_3[O_2] = 0 \quad (1)$$

Общая концентрация активных центров $[A]_0$ равна текущей концентрации $[A]$ плюс концентрация комплексов $[I]$

$$[A]_0 = [A] + [I] \quad (2)$$

Подставляя значение $[A]$ из выражения (2) в выражение (1) и решая полученное уравнение относительно $[I]$ получим

$$[I] = \frac{k_1[A]_0[O_2]}{k_2 + k_3 + k_1[O_2]} \quad (3)$$

Скорость образования продуктов окисления согласно принятой схеме равна

$$W = k_3[I] \quad (4)$$

Подставляя выражение (3) в (4) находим

$$W = \frac{k_1 k_3 [A]_0 [O_2]}{k_2 + k_3 + k_1 [O_2]} \quad (5)$$

Разделив выражение (5) на k_1

$$W = \frac{k_3 [A]_0 [O_2]}{k_m + [O_2]}, \quad (6)$$

где $k_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$. (7)

Из уравнения (6) видно, что если $[O_2] \ll k_m$, то

$$W = \frac{k_3}{k_m} [A]_0 [O_2], \quad (8)$$

т.е. будет соблюдаться первый порядок реакции по кислороду. Если $[O_2] \gg k_m$, то

$$W = k_3 [A]_0, \quad (9)$$

В этом случае порядок реакции по кислороду будет нулевым, а скорость процесса окисления – максимальной.

Таким образом, из полученных данных следует, что в процессе окисления в импульсном реакторе поверхность угля остается неизменной в течение всего времени опыта.

Причиной отклонения константы скорости окисления от уравнения Аррениуса является погрешность, допускаемая при определении количества поглощенного кислорода из его хроматографического пика.

Установлено, что количество поглощенного кислорода зависит от частоты ввода его импульсов на исследуемый уголь.

Показано, что в зависимости от концентрации кислорода порядок реакции окисления может находиться в пределах от 0 до 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рогинский С.З., Яновский М.И., Берман А.Д. Основы применения хроматографии в катализе. – М.: Наука, 1972. – 270 с.
2. Игишев В.Г. Борьба с самовозгоранием угля в шахтах. – М.: Недра, 1987. – 176 с.
3. Кучер Р.В., Компанец В.А., Бутузова Л.Ф. Структура ископаемых углей и их способность к окислению. – Киев: Наук. Думка, 1980. – 168 с.

