

УДК 622.822.225:543.544

В.П. Орликова, ст. науч. сотр. НИИГД «Респиратор», Донецк

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА

V.P. Orlikova, senior researcher (NIIGD "Respirator", Donetsk)

CHROMATOGRAPHIC METHOD OF DETERMINATION OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF OXYGEN ADSORPTION

Цель. Определение адсорбционных и термодинамических характеристик угля в процессе его низкотемпературного окисления.

Методика. Изучение проводили с помощью хроматографического метода исследований в условиях импульсного ввода кислорода.

Результаты. Получены рассчитанные значения теплоты и энтропии адсорбции, а также энергии Гиббса для углей с различной механической прочностью. Сделано предположение о механизме физической адсорбции кислорода на поверхности угля.

Новизна. Хроматографическим методом исследована связь термодинамических характеристик угля с его физико-механическими свойствами, которая подтверждает, что адсорбция протекает по мере заполнения активных центров.

Практическая значимость. Результаты работы могут быть использованы для дальнейшего изучения физико-химических свойств угля, характеризующих склонность его к самовозгоранию.

Ключевые слова: теплота адсорбции, энтропия адсорбции, энергия Гиббса, физическая адсорбция, газовая хроматография, дробимость.

Постановка проблемы. Способность угля к окислению – один из основных показателей, характеризующих возможность возникновения очага самовозгорания угля, поэтому важно изучение процесса низкотемпературного окисления угля с точки зрения термодинамики этого процесса.

Одна из стадий окисления угля – образование угольно-кислородных комплексов, продолжительность жизни которых зависит от энергии взаимодействия адсорбированного кислорода с активными центрами поверхности и может колебаться в широких пределах [1]. Знание природы активных центров и оценка их концентрации является предпосылкой любой попытки классифицировать угли по химической активности. Адсорбционные и каталитические свойства углей в значительной степени зависят от строения их пористой структуры, количества, силы и природы содержащихся в них активных центров. Поэтому актуально всестороннее изучение физико-химических и особенно энергетических характеристик угля. В связи с этим большое значение приобретает накопление и систематизация важнейших термодинамических характеристик адсорбционных систем, один из компонентов которых – уголь.

Материалы и результаты исследований. Адсорбционно-десорбционные процессы, проходящие на поверхности угля, существенно зависят от теплоты адсорбции Q_a , которая в свою очередь определяется вкладом различных типов взаимодействий между молекулами адсорбата и адсорбента. По значению теплоты адсорбции можно судить о природе ее процесса, а именно физической, обусловленной силами Ван-дер-Ваальса, диполь-дипольным и ион-дипольным взаимодействием, или химической адсорбции, когда перераспределение электронов между поверхностными и адсорбируемыми атомами приводит к образованию химической связи. Изменение энтропии при адсорбции ΔS_a зависит от степени подвижности адсорбированных молекул и характера их движения.

Изучение термодинамических характеристик адсорбции проводили с помощью хроматографического метода исследований, в основе которого лежит представление об установлении равновесия газ – конденсированная фаза для адсорбата, характеризуемого коэффициентом распределения (адсорбции) [1].

Общее уравнение изотермы адсорбции, описывающее гетерогенный процесс окисления на поверхности угля, представим с помощью термодинамических величин, используя уравнения Гиббса-Гельмгольца и энергии Гиббса, следующим образом:

$$\Delta G_a = -RT \ln \Gamma; \quad (1)$$

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a, \quad (2)$$

где ΔG_a – свободная энергия адсорбции, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T – температура, К;

Γ – коэффициент адсорбции;

ΔH_a – энтальпия адсорбции, Дж/моль;

ΔS_a – энтропия адсорбции, Дж/(моль·К).

Приравнивая правые части уравнений (1) и (2) и учитывая, что энтальпия адсорбции численно равна теплоте адсорбции Q_a , но с обратным знаком, получаем

$$\ln \Gamma = \frac{Q_a}{RT} + \frac{\Delta S_a}{R}. \quad (3)$$

Учитывая пропорциональную зависимость между коэффициентом адсорбции и объемом удерживания, в качестве последнего для случая газовой адсорбции используем удельный удерживаемый объем V_g , равный отношению истинного удерживаемого объема к массе адсорбента (угля) в колонке, с учетом реакционной поверхности угля, которая в свою очередь пропорциональна дробимости исследуемого угля. Под дробимостью понимаем способность угля

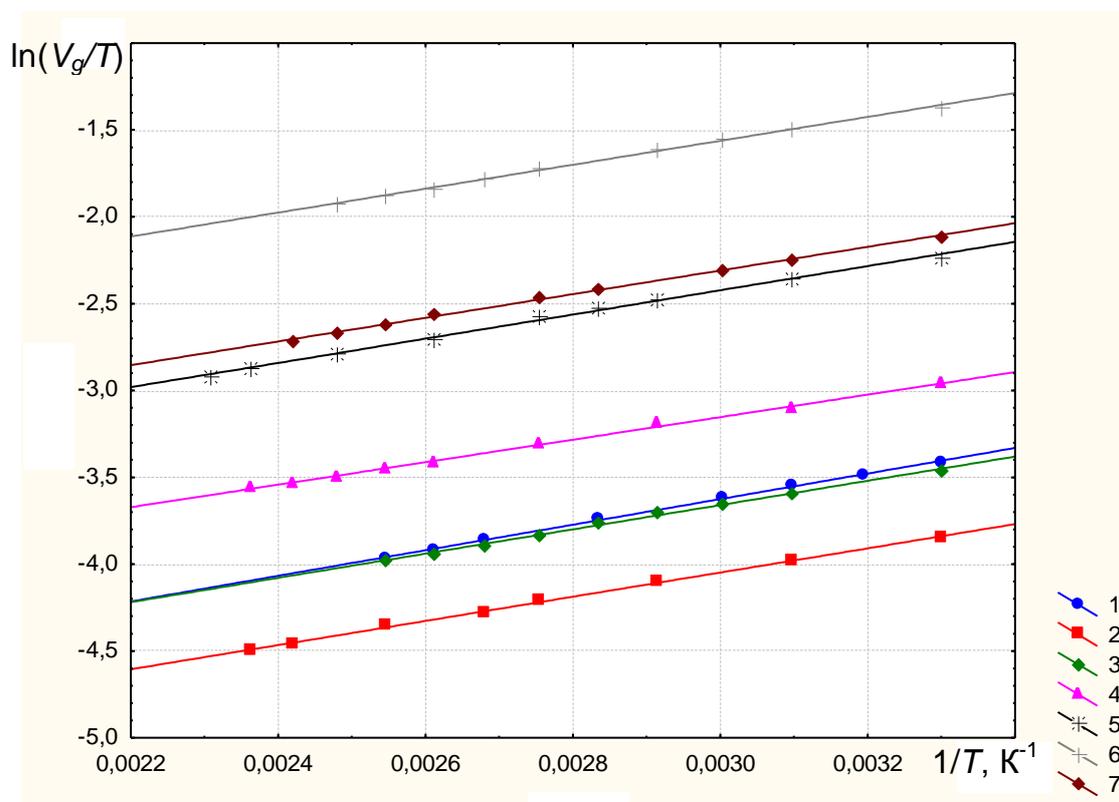
к измельчению. Таким образом, найдя зависимость логарифма удельного удерживаемого объема от обратной температуры, получаем прямую, угол наклона которой позволяет найти теплоту адсорбции Q_a . Для наиболее точного расчета энтропии адсорбции воспользуемся следующей формулой:

$$\Delta S_a = \frac{\Delta H_a - \Delta G_a}{T}, \quad (4)$$

предварительно определив свободную энергию ΔG_a по формуле (1).

Исследования проводили на хроматографе «Хромос ГХ-100» с детектором теплопроводности при использовании в качестве газа-носителя гелия. Стальную колонку заполняли исследуемым углем фракционного состава 0,25...0,50 мм, в нее вводили с помощью газового крана дозу кислорода объемом 0,1 см³. Измеряли хроматографические параметры удерживания кислорода при температурах колонки от 30 до 150 °С.

На рисунке представлены результаты зависимости логарифма удельного удерживаемого объема кислорода от обратной температуры, которые с высоким коэффициентом корреляции описываются прямой линией для всего диапазона температур.



Зависимость логарифма удельного удерживаемого объема кислорода от обратной температуры (нумерация кривых соответствует порядковому номеру угля, представленного в таблице)

Используя коэффициенты прямолинейной зависимости, а также формулы (1) и (4), рассчитывали термодинамические характеристики углей различной дробимости (см. таблицу).

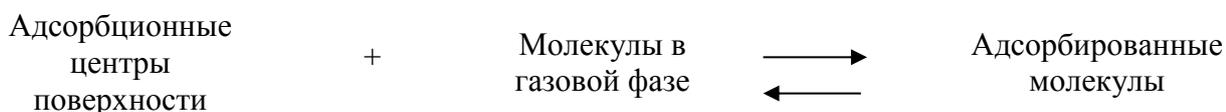
Термодинамические характеристики адсорбции

Шахта	Пласт	Дробимость D	Коэффициент адсорбции Г	Теплота адсорбции Q_a , кДж/моль	Энтропия адсорбции ΔS_a , Дж/(моль·К)	Свободная энергия адсорбции ΔG_a , кДж/моль	
1	Им. Д.Ф. Мельникова	l_5	3,8	10,38	6,12	-3,04	-7,25
2	«Полтавская»	l_3	5,6	7,24	5,79	-0,67	-6,04
3	«Новодружеская»	k_8	5,8	10,38	5,81	-3,88	-7,25
4	«Белозерская»	m_4	7,7	14,32	5,53	-7,30	-8,25
5	«Молодогвардейская»	k_2	12,9	16,61	5,39	-8,94	-8,72
6	«Калиновская - Восточная»	l_1	16,6	38,09	5,79	-15,50	-11,28
7	«Ясиновская-Глубокая»	m_3	25,8	40,85	5,66	-15,61	-11,49
8	«Алмазная»	l_1	37,7	64,2	5,67	-19,38	-12,90

Из экспериментальных данных видно, что значения теплоты адсорбции исследуемых углей близки и лежат в пределах 5...6 кДж/моль, которые характерны для энергий типичных водородных связей. Это дает возможность предположить, что при окислении угля комплексы, образующиеся на угольной поверхности, соединяются между собой водородными связями и, следовательно, эта стадия процесса классифицируется как физическая адсорбция [2]. Теплота адсорбции или энергия взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью влияет на время жизни молекулы в адсорбированном состоянии, которое связано со скоростью десорбции обратно пропорциональной зависимостью. Поэтому для исследованных углей с малой дробимостью адсорбция кислорода протекает не столько на поверхности, сколько в микропорах, то есть происходит так называемое «объемное заполнение» пор. Тот факт, что из представленных экспериментальных данных не наблюдается четкой зависимости теплоты адсорбции исследуемых углей от дробимости, говорит о неоднородной реакционной поверхности угля, на которой адсорбция протекает по мере заполнения активных реакционных центров. Таким образом, энергетические параметры адсорбции зависят от степени заполнения угольной поверхности.

Известно, что рассчитывают энтропию адсорбции с целью установления степени подвижности адсорбированных молекул, которая включает энтропию поступательного, вращательного и колебательного движения молекул. По данным [1], чем ближе мольный объем адсорбата к предельному объему сорбционного пространства адсорбента, тем более заторможено такое движение молекулы адсорбата, тем больше по абсолютному значению отрицательные значения ΔS , что подтверждается данными таблицы.

Значения энергии Гиббса свидетельствуют о возможности протекания процесса адсорбции, а также о равновесном состоянии системы, которое можно представить в следующем виде:



Увеличение значения ΔG_a характеризует уменьшение вероятности смещения процесса адсорбции в сторону десорбции. Для значений энтропии и свободной энергии адсорбции прослеживается зависимость от дробимости, что говорит о влиянии физико-механических свойств угля на процесс адсорбции.

Выводы. С помощью хроматографического метода анализа определены термодинамические характеристики адсорбции кислорода на поверхности угля различной дробимости. В результате анализа термодинамических характеристик оценен вклад физической адсорбции в процесс низкотемпературного окисления угля.

Список литературы / References

1. Царев Н.И. Практическая газовая хроматография / Н.И. Царев, В.И. Царев, И.Б. Катраков. – Алтайский государственный университет, 2000. – 156 с.

Tsaryov, N.I., Tsaryov, V.I. and Katrakov, I.B. (2000), *Prakticheskaia gazovaia hromatografiia* [Practical gas chromatography], Altai state university, Russia.

2. Салем Р.Р. Физическая химия. Термодинамика / Р.Р. Салем. – М.: Физматлит, 2004. – 352 с.

Salem, R.R. (2004), *Fizicheskaiia himiia. Termodinamika* [Physical chemistry. Thermodynamics], Phismatlit, Moscow, Russia.

Ціль. Визначення адсорбційних і термодинамічних характеристик вугілля в процесі його низькотемпературного окиснення.

Методика. Вивчення проводили за допомогою хроматографічного методу досліджень в умовах імпульсного введення кисню.

Результати. Отримані розраховані значення теплоти й ентропії адсорбції, а також енергії Гіббса для вугілля із різною механічною міцністю. Зроблене припущення про механізм фізичної адсорбції кисню на поверхні вугілля.

Новизна. Хроматографічним методом досліджений зв'язок термодинамічних характеристик вугілля з його фізико-механічними властивостями, який підтверджує протікання адсорбції шляхом заповнення активних центрів.

Практична значущість. Результати роботи можуть бути використані для подальшого вивчення фізико-хімічних властивостей вугілля.

Ключові слова: теплота адсорбції, ентропія адсорбції, енергія Гіббса, фізична адсорбція, газова хроматографія, подрібнюваність.

Purpose. Determination of adsorption and thermodynamic characteristics of coal in the process of its low-temperature oxidation.

Methodology. The examination was carried out by means of the chromatographic method of investigations under conditions of the pulse oxygen input.

Results. The calculated values of heat and adsorption entropy as well of Gibbs energy for coals with the different mechanical strength have been received. The supposition about the mechanism of the physical adsorption of oxygen on the surface of coal has been made.

Novelty. The connection between the thermodynamic characteristics of coal and its physical and mechanical properties confirming that the adsorption is progressing to the extent of the filling of active centres has been investigated by means of the chromatographic method.

Practical value. The results of the work may be used for the further study of the physical and chemical properties of coal that characterize its liability to spontaneous combustion.

Keywords: heat of adsorption, adsorption entropy, Gibbs energy, physical adsorption, gas chromatography, crushability.