

УДК 662.6.001:661,832

Опейда Л.И., Симонов М.А., Матвиенко А.Г. (ИнФОРУ НАНУ)

**КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ САПРОПЕЛИТОВЫХ УГЛЕЙ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ**

*Исследовано окисление молекулярным кислородом разных марок сапропелитовых углей в условиях щелочного катализа при 75° С. Статистическая обработка кинетических данных с использованием трех типов уравнений показала преимущество использования уравнения типа Аврами.*

Окисление углей широко изучается, поскольку известно, что при их добыче, транспортировке и хранении окислительные процессы приводят к потере технологических свойств, а иногда и к самовозгоранию угля. Вследствие окисления угля молекулярным кислородом происходит уменьшение скорости конверсии при процессах его ожижения и уменьшение выходов, при экстракции растворителями, продуктов пиролиза [1], а накопление кислородсодержащих групп — к потере его коксующих свойств [2]. Методы окисления широко используются также для выяснения особенностей химической структуры твердых горючих ископаемых и для получения ценных кислородсодержащих соединений [3]. Состав продуктов окисления зависит от многих факторов, а именно, от марки угля, типа катализатора и условий окисления. Показано, что процесс окисления можно использовать для получения определенных кислот, например, терефталевой кислоты. Некоторые из гуминовых и фульвиновых кислот, образовавшиеся при окислении угля, имеют антимикробные характеристики, а их соли используются для улучшения плодородности почвы, накопления биомассы растениями и микроорганизмами [4,5]. Физико-химические аспекты окисления ископаемых углей, кинетика процесса, а также закономерности накопления стабильных продуктов окисления углей достаточно детально рассмотрены в [6].

Большое внимание уделяется изучению действия различных катализаторов при окислении твердых топлив. Исследовано несколько групп катализаторов. Первая группа включает в себя соли щелочных металлов; вторая — оксиды щелочноземельных металлов и карбонаты; третья, очень широкая группа, состоит из оксидов металлов переменной валентности. При окислении углеродсодержащих материалов было установлено, что большая роль в этом процессе принадлежит контакту частиц катализатора с углеродной частью данного материала [7]. Наиболее активными катализаторами оказались оксиды свинца, кобальта, серебра. В случае хорошего контакта с сажей большую активность проявляли карбонаты цезия, калия и натрия. Следует отметить, что большинство из этих исследований осуществлялись при очень небольших конверсиях угля. Механизм катализа остается практически не изученным.

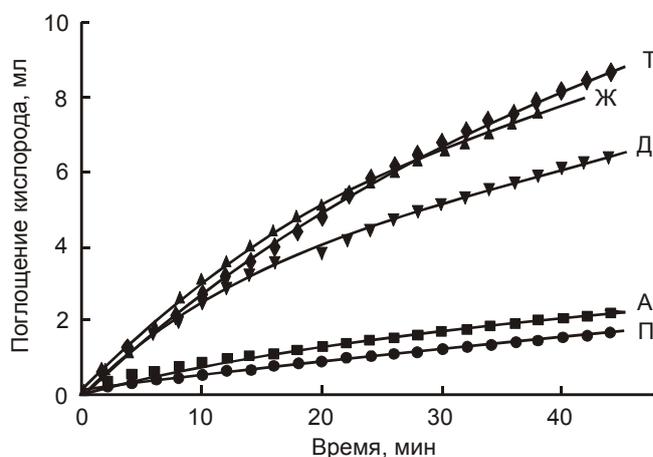
Целью данной работы было исследование кинетики окисления сапропелитовых углей в условиях щелочного катализа.

Известно, что одной из возможных форм активации органических соединений в случае окисления молекулярным кислородом, наряду с образованием свободных радикалов, может быть ионизация субстрата, а также возможность окисления сравнительно слабых С-Н кислот в присутствии

сильных оснований (гидроксиды щелочных металлов, трилон-Б, трет-бутилат калия) в апротонных растворителях, таких как диметилсульфоксид [8].

Было проведено окисление молекулярным кислородом в диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии гидроксида натрия разных марок сапропелитов. Использовали сапропелитовые угли марок: Б<sup>с</sup> (бурый), А<sup>с</sup> (антрацит), Т<sup>с</sup> (тощий), Ж<sup>с</sup> (жирный), Д<sup>с</sup> (длиннопламенный), Г<sup>с</sup> (газовый).

Окисление углей проводили следующим образом. Фракцию измельченного угля  $0,065 \leq 0,1$  в количестве 0,1г; 0,2г гидроксида натрия и 1 мл ДМСО помещали в стеклянный реактор. Перемешивание смеси происходило благодаря встряхиванию реактора, частота встряхивания подбиралась такой, чтобы дальнейшее ее увеличение не приводило к увеличению скорости окисления. Температура окисления 75°C поддерживалась с точностью  $\pm 0,1$ . Скорость окисления угольной смеси измерялась по поглощению кислорода на манометрической установке, работающей в режиме постоянного давления, составляющего  $1 \cdot 10^5$  ПА. Средняя ошибка при определении скорости реакции не превышала 4%.



**Рис.1** Кинетические кривые поглощения кислорода сапропелитами разных марок при 75°C в ДМСО

Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении углей, представленные на рис.1, показывают, что наибольшая скорость окисления наблюдается в начале процесса, а со временем она уменьшается, и что начальная скорость реакции и количество поглощенного за определенное время кислорода зависит от марки угля.

Хотя механизм реакций окисления кислородом органических веществ и углей в особенности является сложным, во многих случаях кинетика окисления описывается сравнительно простыми уравнениями. Наиболее часто она описывается уравнением вида:

$$da/dt = k(1 - a), \quad (1)$$

где  $a = 1 - W/W_0$  — весовая доля прореагировавшего угля;  $W$  — вес образца после реакции, а  $W_0$  — вес образца в начале реакции. Интегрирование уравнения (1) при начальных условиях:  $a = 0, t = 0$  приводит к линейному уравнению

$$-\ln(1 - a) = kt, \quad (2)$$

которое позволяет по тангенсу угла наклона кинетической кривой в полулогарифмических координатах определить величину  $k$ , являющуюся количественной характеристикой окисляемости углей в данных условиях. На практике применение такого уравнения сопряжено с определенными сложностями, связанными с трудоемкостью надежного определения доли прореагировавшего угля. Гораздо проще и точнее следить за кинетикой

реакции окисления, измеряя количество поглощенного в процессе реакции кислорода. Этот параметр и был использован в настоящей работе.

Была проведена статистическая обработка кинетических данных по поглощению кислорода в каталитической реакции окисления сапропелитовых углей с использованием трех уравнений:

уравнения, представленного в виде:

$$V_{O_2} = V_{\infty} (1 - \exp(-kt)), \quad (3)$$

уравнения, учитывающего отклонения от уравнения (3), обычно связанные с неточностью, которая может возникнуть при определении начальной точки отсчета времени, особенно когда реакция в начальный период протекает быстро

$$V_{O_2} = V_{\infty} - V \cdot \exp(-kt) \quad (4)$$

и уравнения типа Авраами, которое используется для описания кинетики реакций, происходящих на поверхности твердых частиц

$$V_{O_2} = V_{\infty} (1 - \exp(-kt^c)). \quad (5)$$

**Таблица 1.** Результаты статистического анализа применимости уравнений к описанию кинетических кривых поглощения кислорода сапропелитами:  $t$  — время реакции;  $V_{O_2}$  — объем поглощенного кислорода; D3, D4, D5 — разница между предсказанными по уравнениям (3),(4),(5) и экспериментальными значениями соответственно

$t$ , мин.	Уголь марки Т				Уголь марки Д			
	$V_{O_2}$ ,мл	D3	D4	D5	$V_{O_2}$ ,мл	D3	D4	D5
0	0,00	0,00	-0,11	0,00	0,00	0,00	-0,20	0,00
2	0,20	0,09	0,00	0,04	0,56	0,03	-0,13	-0,16
4	0,32	0,10	0,03	0,05	1,31	0,28	0,16	0,08
6	0,43	0,10	0,05	0,06	1,62	0,12	0,04	-0,06
8	0,51	0,08	0,05	0,04	2,00	0,06	0,00	-0,10
10	0,58	0,06	0,03	0,03	2,50	0,15	0,12	0,04
12	0,66	0,05	0,03	0,02	2,91	0,17	0,16	0,10
14	0,72	0,02	0,01	0,00	3,27	0,17	0,18	0,14
16	0,80	0,02	0,02	0,01	3,59	0,16	0,17	0,16
18	0,86	-0,01	0,00	-0,01	-	-	-	-
20	0,92	-0,02	-0,01	-0,02	3,91	-0,13	-0,10	-0,08
22	0,99	-0,03	-0,01	-0,02	4,18	-0,14	-0,11	-0,07
24	1,05	-0,04	-0,02	-0,02	4,44	-0,14	-0,10	-0,06
26	1,11	-0,05	-0,02	-0,03	4,70	-0,12	-0,08	-0,03
28	1,17	-0,05	-0,03	-0,03	4,91	-0,14	-0,10	-0,04
30	1,24	-0,04	-0,02	-0,02	5,15	-0,11	-0,08	-0,02
32	1,31	-0,03	-0,01	-0,01	5,36	-0,10	-0,07	-0,01
34	1,36	-0,04	-0,02	-0,02	5,56	-0,08	-0,06	-0,01
36	1,42	-0,03	-0,02	-0,02	5,76	-0,06	-0,04	0,00
38	1,49	-0,02	-0,01	-0,01	5,95	-0,03	-0,02	0,01
40	1,55	-0,01	0,00	0,00	6,13	0,00	0,00	0,02
42	1,61	0,01	0,00	0,01	6,28	0,01	0,00	0,00
44	1,67	0,02	0,01	0,01	6,44	0,03	0,02	0,00
46	1,74	0,04	0,03	0,03	6,60	0,07	0,04	0,00
48	1,78	0,04	0,02	0,02	6,77	0,12	0,09	0,02
50	1,82	0,04	0,01	0,01	6,91	0,15	0,11	0,02

В этих уравнениях  $V_{\infty}$  — объем поглощенного кислорода при бесконечном времени протекания реакции,  $k$  — эффективная константа

скорости протекания реакции,  $t$  — время от начала реакции,  $V$  и  $c$  — эмпирические постоянные.

Анализ представленных в таблице 1 данных показывает, что в общем все три уравнения достаточно адекватно описывают кинетические кривые. Однако преимуществом уравнения (5) является то, что оно более точно описывает данные в конце периода измерений, что делает это уравнение более приемлемым для экстраполяции на более длительный период, в частности до бесконечности. Получение же точного значения количества поглощенного кислорода при полном прекращении реакции является важной характеристикой способности угля к окислению.

В таблице 2 приведены значения параметров, полученные при обработке кинетических данных с помощью уравнений (3), (4), (5).

**Таблица 2.** Статистические характеристики и значения параметров, полученные при обработке кинетических данных с помощью уравнений (3), (4), (5)

Марки угля	Уравнение	$\Sigma$ квадратов отклонений	Коэффициент корреляции	$V_{\infty}$	$K$	$V$	$c$
Г	3	0,073	0,9998	14,52	0,0206		
	4	0,062	0,9998	14,87	,0198	14,81	
	5	0,056	0,9998	16,25	0,0203		0,96
Д	3	0,364	0,9981	8,36	0,0331		
	4	0,268	0,9986	8,77	0,0295	8,57	
	5	0,118	0,9994	11,92	0,0352		0,85
Б	3	0,213	0,9989	9,75	0,0231		
	4	0,213	0,9989	9,77	0,0230	9,77	
	5	0,198	0,9990	10,94	0,0232		0,86
Ж	3	0,105	0,9994	9,88	0,0361		
	4	0,105	0,9994	9,85	0,0363	9,86	
	5	0,097	0,9995	10,48	0,0367		0,86
Т	3	0,060	0,9955	2,71	0,0214		
	4	0,025	0,9981	3,59	0,0134	3,48	
	5	0,016	0,9988	7,05	0,0130		0,80
А	3	0,187	0,9915	3,10	0,0278		
	4	0,078	0,9964	3,68	0,0195	3,50	
	5	0,069	0,9969	5,42	0,0253		0,80

Данные таблицы 2 показывают, что при высоких коэффициентах корреляции сумма квадратов отклонений практически всегда изменяется в ряду  $D3 > D4 > D5$ , т.е. во всех случаях уравнение (5) описывает в целом кинетическую кривую лучше, нежели два других. Являются ли статистически достоверными такие различия, можно оценить по их соотношению с параметром ( $f$ ) распределения Фишера. Для числа степеней свободы, превышающих 24, он составляет при  $\alpha = 0,05$  (т.е. 95%-ным уровнем вероятности) меньше двух. Анализ данных, приведенных в таблице 2 показывает, что при сравнении квадратов сумм отклонений, полученных при обработке данных по уравнениям (3) и (5),  $f$  существенно меньше двух для углей марок Д, Т и А. Важными являются также результаты анализа абсолютных величин отклонений в конечных областях кинетических кривых, которые в случае уравнения (5) оказались меньше, что позволяет с большой

точно предсказывать количество поглощенного кислорода для более продолжительных по времени реакций.

Таким образом, можно заключить, что кинетика каталитического окисления углей в диметилсульфоксиде в присутствии щелочи адекватно описывается уравнением типа Авраами. Это согласуется с тем, что уравнения такого типа часто используются для описания кинетики процессов, в лимитирующих стадиях, в которых принимают участие группы, расположенные на поверхности реагирующих частиц вещества.

Сопоставление представленных в табл.2 данных с данными для зависимости скорости реакции окисления углей без катализатора от степени метаморфизма при более высокой температуре (90°C) [6], показывает, что сохраняется в целом общая закономерность — угли марок Д, Г окисляются с гораздо большими скоростями нежели угли марок Т и А. Следует отметить, что при этом количества поглощенного кислорода за 1ч окисления, приведенные к одной температуре, на два порядка больше в случае каталитического окисления.

Относительно химизма процесса можно предположить следующее. При окислении твердого угля кислородом воздуха часто постулируется радикальный механизм реакции [6]. На скорость окисления оказывают влияние много факторов: температура, влажность, излучение, рН, минеральный состав угля. Попытка измерить скорость окисления этих углей в диметилсульфоксиде в присутствии инициатора — азобисдиизобутиронитрила, при температуре 75° С показали, что в этих условиях скорость окисления практически равна нулю. Таким образом, можно заключить, что вклад радикально-цепного механизма в этих условиях очень мал. Вместе с тем можно предположить, что в нашем случае, также как и при окислении органических С-Н-кислот, активной формой субстрата является карбанион  $\text{HR}^-$ , который образуется при взаимодействии субстрата (слабой С-Н кислоты) с сильным основанием:



Второй стадией в механизме окисления слабых С-Н кислот является взаимодействие ионизованной формы субстрата с кислородом, которое может протекать по двум разным направлениям [8]:



Благодаря тому, что ионизация субстрата может происходить уже при комнатной температуре, а энергия активации взаимодействия карбаниона с  $\text{O}_2$  по обоим направлениям мала, окисление органических соединений, способных ионизироваться в присутствии оснований в сильно щелочной среде, как правило, протекает с высокими скоростями при сравнительно низких температурах. Показано, что процесс окисления начинается на поверхности и потом распространяется в глубину угольной частички. В температурном интервале 20–100°C образуются С-О-группы, при более высоких температурах, 100-120°C, образуются группы (О=C-О). Образование карбонильных групп (С=О) наблюдается лишь в начале процесса окисления [9].

В работах [1,10] показано, что первыми подвергаются атаке метиленовые мостики, которые находятся между двумя ароматическими кольцами, а затем окисление кислородом идет по алифатической части угольной структуры. По

аналогии с результатами исследования окисления органических соединений разной структуры [8,9] в условиях высокощелочных сред, можно предположить, что окислению в углях подвергаются не только метиленовые мостики между двумя ароматическими системами, но и метиленовые группы, расположенные рядом с карбонильной, то есть такие группы, которые имеют достаточно высокую C-H кислотность.

### Литература

1. **Lopez D, Sanada Y., Mondragon F.** Effect of low-temperature oxidation of coal on hydrogen-transfer capability // *Fuel*, 1998. — V. 77. — No 14. — P. 1623.
2. **Sanchez Jose E., Rincon Jose M.** Oxidation paths of a coking coal and comparison of its oxidized product with a non-caking coal // *Fuel*, 1997. — V. 76. — № 12. — P. 1137.
3. **Саранчук В.И., Ошовський В.В., Власов Г.О.** Хімія і фізика горючих копалин. - Донецьк: Східний видавничий дім, 2003. — 201 с.
4. **Bergh J. J., Cronje I.J., Dekker J. et al.** Non-catalytic oxidation of water-slurried coal with oxygen // *Fuel*, 1997. — V. 76. — № 2. — P. 152.
5. **Литвиненко Л.М., Дзумедзей Н.В., Опейда Л.И. и др.** Биологическая активность гуминовых кислот и способы ее оценки // Докл. АН УССР, 1980. — Сер.Б. — № 8. — С. 44.
6. **Кучер Р.В., Компанец В.А., Бутузова Л.Ф.** Структура ископаемых углей и их способность к окислению. — Киев: Наукова думка, 1980. — 168 с.
7. **Neeft J.P.A., Makkee M., Moulijn J.A.** Catalytic oxidation of carbon black--I. Activity of catalysts and classification of oxidation profiles // *Fuel*, 1998. — V. 77. — No 3. — P. 117.
8. **Скибида И.П., Сахаров А.М., Эмануэль О.Н.** Гомогенно-каталитическое окисление органических соединений. Активация молекулярного кислорода // Итоги науки и техники. Серия «Кинетика и катализ», 1986. — Т. 15. — С. 117.
9. **Сахаров А.М.** Механизм автоокисления алифатических спиртов и кетонов в щелочных средах в присутствии комплексов меди с о-фенантролином: Дис. ... канд. хим. наук. — М., 1980. — 110 с.
10. **Максимов О.Б.** Новые методы исследования гуминовых кислот. — Владивосток: Дальневосточный научный центр, 1972. — 135 с.

© Опейда Л.И., Симонов М.А., Матвиенко А.Г., 2009

Рецензенты д.х.н., вед.н.сотр. ИнФОУ НАНУ Кучеренко В.А.,  
д.х.н., профессор ДонНТУ Бутузова Л.Ф.

УДК:87.53.13

**Бутузова Л.Ф., Сафин В.А., Бутузов Г.Н.** (ДонНТУ; ИнФОУ НАНУ),  
**Маринов С.** (Институт органической химии с центром фитохимии БАН, г. София)

### РАЗЛИЧИЕ МЕХАНИЗМА ПРОЦЕССОВ ПИРОЛИЗА СПЕКАЮЩИХСЯ И НЕСПЕКАЮЩИХСЯ УГЛЕЙ

*Приведены результаты исследования поведения спекающихся и неспекающихся углей разных генетических типов по восстановленности в процессах термической переработки. Выявлено существенное влияние кислорода и серы на выход, состав продуктов и механизм пиролиза твердых топлив.*

Накопившийся опыт переработки твердых горючих ископаемых однозначно свидетельствует о том, что содержание кислорода и серы в углях оказывает значительное влияние на их технологические свойства, такие как коксующесть, активность к окислению, гидрированию и др. [1–5].

Это послужило основанием для постановки настоящей работы, целью которой является изучение особенностей термической деструкции