

L. GUBRYNOWICZ, T. STRÖMICH, J. SZYMAŃSKI

ILOŚCIOWA CHARAKTERYSTYKA
GAZOWYCH PRODUKTÓW UTLENIANIA WĘGLA POWIETRZEM
W UMIARKOWANYCH TEMPERATURACH

Streszczenie: Przeprowadzono izotermiczne utlenianie powietrzem czterech prób węgla kamiennego w temperaturach: 172°, 217°, 265°C z równoczesnym ilościowym oznaczaniem gazowych produktów reakcji. Stwierdzono zależność ilości tych produktów oraz szybkości ich wydzielania od czasu i temperatury utleniania.

Obliczono wartości charakterystycznych stosunków w produktach gazowych: H/C wagowy, CO_2/CO , $(\text{CO}_2 + \text{CO})/\text{H}_2\text{O}$ molowy i znaleziono zależność ich od czasu i temperatury utleniania.

Na podstawie tych wielkości oraz analizy procentowego udziału przereagowanego tlenu w poszczególnych produktach gazowych wyciągnięto wniosek, że reakcja odwodornienia substancji węglowej jest pierwotną reakcją niskotemperaturowego utleniania.

1. Wstęp

Jest rzeczą powszechnie uznaną, że podczas zetknięcia się świeżej powierzchni węgla z powietrzem w pierwszym momencie zachodzi jedynie proces fizycznej adsorpcji. Dopiero później zaczyna się chemiczne działanie zaadsorbowanego tlenu na organiczną substancję węgla. Rezultatem tego działania jest powstawanie związków powierzchniowych o charakterze nadtlenowym i różnej trwałości. Mniej trwałe rozkładają się z wydzielaniem H_2O , CO_2 , CO , a niekiedy CH_4 i H_2 odsłaniając w ten sposób miejsce na powierzchni węgla dla dalszego zetknięcia z tlenem. Bardziej trwałe reagując z organiczną substancją węgla przegrupowują się w nowe produkty utlenienia zmieniające wyraźnie własności powierzchniowe węgla.

Powyższy pogląd na pierwotne produkty utleniania opiera się o fakt, że skład gazowych produktów zmienia się wyraźnie z podwyższeniem temperatury węgla. Zmiana składu tych produktów wykazuje, że tworzące się związki powierzchniowe są różnej natury co do trwałości, szybkości tworzenia i rozkładu.

Mogłaby istnieć jeszcze wątpliwość, czy gazowe produkty wydzielające się z węgla są rzeczywiście wynikiem reakcji utlenienia. Na to pytanie odpowiadają badania Bogojawleńskiego i Pietrenki [1]. Umieścili oni świeży węgiel w bombie napełnionej azotem (4 ata) i ogrzewali przez przeciąg 3 godzin w temperaturze 100°C. Po ochłodzeniu analiza fazy gazowej w bombie nie wykazywała obecności żadnego ze wspomnianych gazów. Jak można z tego sądzić CO₂, CO, H₂O tworzą się w rezultacie procesu utlenienia węgla.

Powyższe produkty utlenienia tworzą się przy utlenianiu dowolnego gatunku węgla. Różnica polega jedynie na różnej szybkości ich wydzielania i rozmaitych stosunkach ilościowych. Zauważono, że intensywność procesu utlenienia w warunkach izotermicznych wykazuje wartość maksymalną w pierwszym momencie zetknięcia się świeżej powierzchni węgla z tlenem. Fakt ten tłumaczy teoria energetyczna powierzchni.

2. Zależność składu gazowych produktów utlenienia od parametrów procesu

Niezupełnie zgodna panuje opinia odnośnie pierwotnego gazowego produktu utlenienia węgla. Niektórzy autorzy [2-4] twierdzą, że pierwotnym produktem procesu jest CO. Niemniej w innych badaniach [5] podkreśla się, że podczas utlenienia węgla w temperaturach 40, 60, 80°C w gazach poreakcyjnych nie wykryto CO. Wykryto go dopiero podczas utleniania w temperaturach 100°C i wyższych. Za główny składnik produktów desorpcji uważa się tutaj CO₂. Inni autorzy [6,7] sądzą natomiast, że głównym procesem przynajmniej podczas początkowego okresu utleniania jest reakcja odwodorniania węgla. Rzeczywiście bowiem zawartość wodoru w węglu podczas utleniania znacznie spada, a zawartość wody w produktach gazowych jest bardzo znaczna.

Jeszcze większe niezgodności wykazują poglądy różnych autorów na temat ilościowych stosunków w gazowych produktach utlenienia węgla oraz zależności tych stosunków od różnych parametrów. I tak wg Jaworskiego [8] stosunek gazowych produktów reakcji w poszczególnych przedziałach temperatur pozostaje wartością stałą. W zakresie temperatur do 240°C wartość stosunku CO₂/CO wynosi 1,25 zaś stosunku (CO₂ + CO)/H₂O - 0,186. W zakresie 240° - 400°C stosunki te przyjmują odpowiednio wartości 2,0 i 0,288. Ten sam autor w innym miejscu [9] stwierdza, że stosunek produktów reakcji zawierających wodór do produktów zawierających węgiel (C) z podwyższeniem temperatury zmniejsza swoją wartość. Jones i Townend [2] podają dla stosunku CO/CO₂ w 65°C wartość 1,3 natomiast w 83°C wartość 0,3. Dodają oni, że o ile ilości tworzącego się w obu temperaturach CO są w przybliżeniu równe, to ilość CO₂ przy wspomnianym wzroście temperatur zwiększa się prawie 20-krotnie. Mukherjee i Lahiri [10] donoszą, że wartość stosunku CO₂/CO zależy od temperatury, wilgotności-

ci powietrza i stopnia metamorfizmu węgla. Wartość ta może się zwiększać lub zmniejszać podczas utleniania. Zagadnieniem gazowych produktów utleniania węgla zajmował się również Orieszko [7]. Znalaziono przez niego wartości liczbowe charakterystycznych stosunków ujmuje Tablica 1.

Tablica 1

Wartości stosunków CO_2/CO i $\text{CO}_2 + \text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ wg Orieszki dla różnych zakresów temperatur

temp. °C	CO_2/CO	$\text{CO}_2 + \text{CO}/\text{H}_2\text{O}$
126-150	1,8-2,3	0,25
150-250	1,5	0,63-0,76
250-350	0,90-0,99 ^x	1,18

x) Wg Newalla.

produktów w miarę upływu czasu utleniania maleją, a stosunek CO_2/CO dla poszczególnych typów węgla pozostaje bez zmian lub maleje.

Sommers i Peters zaznaczają w swojej pracy [12], że nie mogli do kładnie oznaczyć stosunku CO/CO_2 z uwagi na analityczną trudność określenia znikomo małych ilości tworzącego się CO . Dlatego też nie wyciągają oni żadnych wniosków co do wpływu temperatury czy wieku węgla i podają jedynie przybliżoną wartość stosunku molowego CO/CO_2 równą 0,3. Dokładniej natomiast określają oni wartość stosunku molowego $(\text{CO}_2 + \text{CO})/\text{H}_2\text{O}$, która wg ich badań wzrasta z temperaturą i wykazuje minimum dla węgla koksującego, co ilustruje tablica 2.

Georgiadis i Gaillard [13] wypowiadają wniosek, że w danej temperaturze stosunek CO_2/CO posiada wartość stałą podczas całego okresu utleniania, co ma uwydatniać stałość procesu rozkładu kompleksów pośrednich. Wartość powyższego stosunku rośnie natomiast ze wzrostem temperatury od 1,5 (dla 150°C) do 2,5 (dla 300°C). Stosunek H/C w gazach preakcyjnych jest wg ich badań funkcją malejącą z czasem i z temperaturą, a wartość stosunku $(\text{CO}_2 + \text{CO})/\text{H}_2\text{O}$ dla danej temperatury rośnie liniowo z czasem oraz wzrasta z podwyższeniem temperatury.

Jak widać z przytoczonych danych literaturowych obraz stosunków ilościowych w gazowych produktach utleniania węgla jest niejednorodny i wykazuje wiele niezgodności. Niniejsza praca ma być próbą ich wyjaśnienia.

Wiesiełowski i Tierpogosowa podają [4], że z podwyższeniem temperatury względna ilość wody w gazach preakcyjnych zmniejsza się, a ilość CO_2 rośnie. W temperaturach 60-80°C w produktach utleniania pojawiają się znaczne ilości CO . Wg ich badań powyżej 100°C wartość stosunku $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ w dalszym ciągu zmniejsza się a wartość CO/CO_2 zwiększa się.

Dane odnośnie ilości wydzielającego się CO , CO_2 i H_2O podczas utleniania węgla w zakresie niskich temperatur (50,4°C) publikuje Olpiński [11]. Ilości tych

Tablica 2

Wartość stosunku molowego $\text{CO}_2 + \text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ w różnych temperaturach dla trzech węgli wg Sommersa i Petersa

temp. °C	antracyt	węgiel koksujący	węgiel brunatny
190	-	0,20	0,33
230	0,44	0,28	0,52
260	0,56	0,44	0,65

3. Metodyka pracy

Do pomiarów stosunków ilościowych w gazach poreakcyjnych podczas niskotemperaturowego utleniania węgla stosowano aparaturę, skła dającą się z pionowej rury kwarcowej, w której zawieszano szalkę z badaną próbką węgla (ok. 3g). Ogrzewanie rury reakcyjnej prowadzono za pomocą działającej przeponowo spirali grzejnej, połączonej z termoregulatorem typu Galva. Czujnik temperatury stanowił termometr oporowy (Pt). Termoregulator zapewniał stałość temperatury z dokładnością $\pm 0,5^\circ$.

Jako środek utleniający stosowano powietrze z butli, które przed wprowadzeniem do rury reakcyjnej oczyszczano w kolumnach z wapnem sodowanym, chlorkiem wapniowym i nadchloranem magnezu. Aby zapewnić całkowitą wymianę gazów w rurze reakcyjnej stosowano każdorazowo szybkość przepływu, wynoszącą 10 l/godz. Gazy poreakcyjne kierowano przez tubus w górnej części rury reakcyjnej do pochłaniaczy, wypełnionych kolejno nadchloranem magnezu, azbestem sodowanym, hopkalitem i azbestem sodowanym, co zapewniało możliwość oznaczania ilości wywiązujących się H_2O , CO_2 , CO. Kran wielodrożny pozwalał na kierowanie gazów poreakcyjnych do jednego z kilku zestawów pochłaniaczy.

Badania prowadzono na dwóch próbach węgla z kopalni Jastrzębie oraz na jednej próbie z kopalni Rydułtowy i z kopalni Anna. Charakterystykę tych węgli podaje tablica 3.

Sposób pobierania i przechowywania prób pozwalał na zachowanie ich w stanie możliwie nieutlenionym.

Wymienione węgle poddawano izotermicznemu utlenianiu powietrzem w temperaturze 172, 217, 265 °C. Przed utlenianiem próbki suszono w strumieniu azotu w temperaturze pomiaru aż do osiągnięcia stałego ciężaru. Azot służący do suszenia próbek odtleniano przepuszczając go nad odpowiednio przyrządzonym katalizatorem miedziowym [14]. Stopień odtleniania azotu sprawdzano przy pomocy próby z białym fosforem.

Tablica 3

Charakterystyka badanych węgla

Kopalnia	dylat.		wilgoć W _g	popiół A _a	części lotne V _a	liczba Rogi L R	siarka całk. S
	K	E					
Ryduktowy pokład 613/2	34,2	-	2,81	2,11	34,43	28,6	0,80
Anna pokład 629/1	-	-	1,58	6,56	30,54	55,0	2,07
Jastrzębie (I) pokład 406 poz.240	29,1	+28,3	1,81	4,32	25,30	64,12	0,71
Jastrzębie (II) pokład 415 poz.170	23,3	+61,7	1,33	2,60	24,94	62,5	0,62

4. Omówienie wyników

Ilości wydzielanych produktów gazowych zależą tak od czasu jak i od temperatury utleniania. Otrzymane dane pomiarowe potwierdzają ogólną zasadę, że maksymalna szybkość tworzenia się tych produktów przypada na początkowy okres reakcji.

W tablicy 4 podane są ilości produktów gazowych, wydzielone w określonych przedziałach czasu podczas utleniania węgla z kop. Jastrzębie (I) w trzech temperaturach. Ilości te w przeliczeniu na 1 g substancji suchej i bezpopiołowej jako funkcje czasu i temperatury przedstawiają wykresy na rys.1.

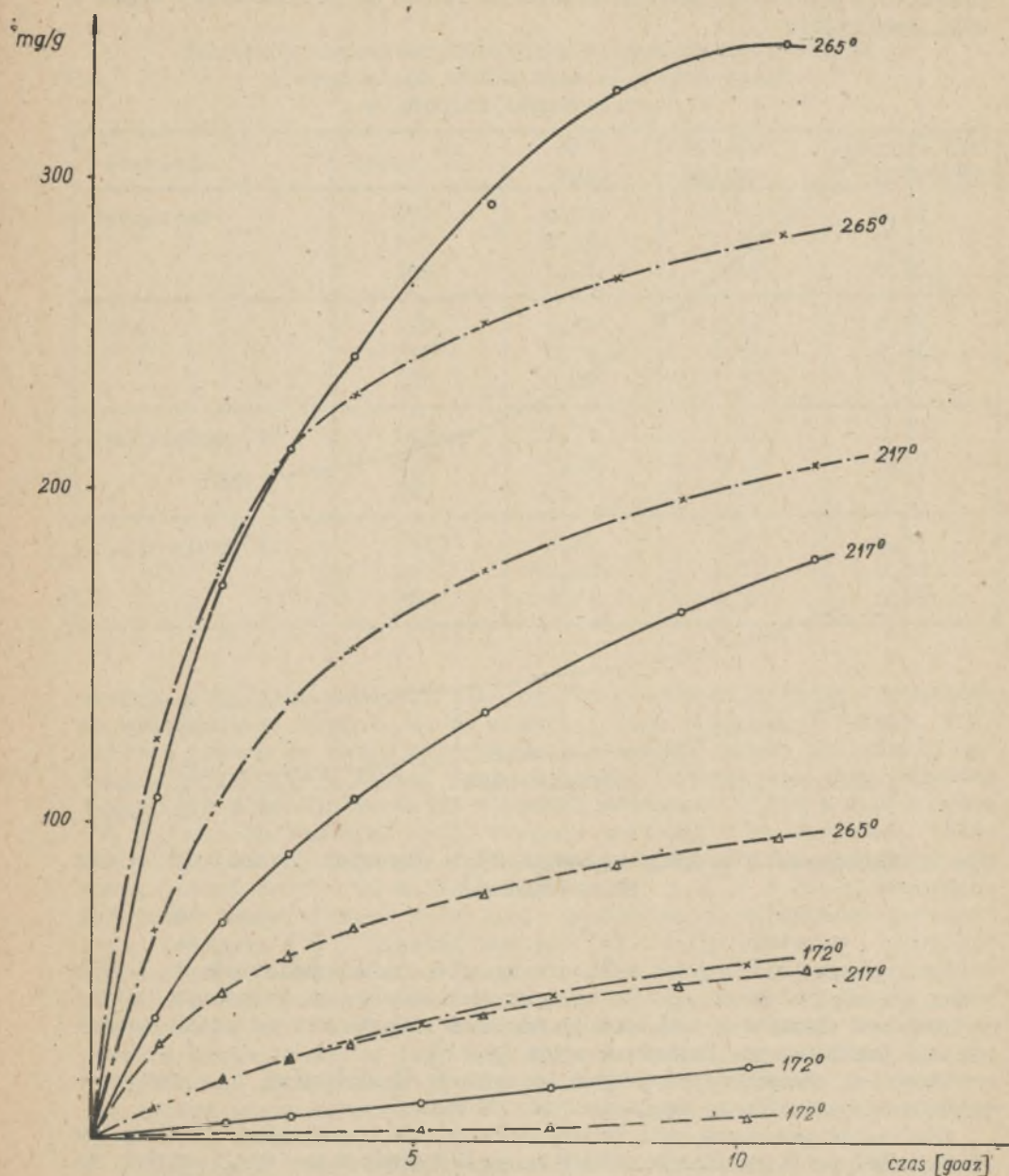
Jak widać z danych liczbowych i z przebiegu krzywych spadek szybkości tworzenia się H_2O , CO_2 i CO jest najgwałtowniejszy w odniesieniu do wody.

Podwyższenie temperatury utleniania zwiększa bezwzględne ilości tworzących się gazowych produktów reakcji, z tym jednak, że względne ilości związków zawierających C rosną bardziej niż ilości wody. Odbiciem tego stanu rzeczy jest ogólny spadek wartości stosunku H/C zarówno w miarę upływu czasu jak i podwyższania temperatury.

Tablica 4

Ilości produktów gazowych wydzielanych w poszczególnych przedziałach czasu w różnych temperaturach

temp. °C	godziny	H ₂ O (mg)	CO ₂ (mg)	CO (mg)	czas utlenian. (godz.)	H ₂ O (mg)	CO ₂ (mg)	CO (mg)
172	0 - 1	28,4	6,4	2,4	1	28,4	6,4	2,4
	1 - 2	23,5	5,7	1,9	2	51,9	12,1	4,3
	2 - 3	16,8	6,2	1,9	3	68,7	18,3	6,2
	3 - 5	27,7	12,2	4,0	5	96,4	30,5	10,2
	5 - 7	25,1	13,0	4,0	7	121,5	43,5	14,2
	7 - 10	27,6	14,6	4,5	10	149,1	58,1	18,7
	0 - 1	171,1	99,3	28,6	1	171,1	99,3	28,6
	1 - 2	103,8	76,9	22,7	2	274,9	176,2	51,3
	2 - 3	83,7	57,2	17,4	3	358,6	233,4	68,7
	3 - 4	45,2	44,5	12,7	4	403,8	277,9	81,4
4 - 6	63,6	72,8	20,7	6	467,4	350,7	102,1	
6 - 9	61,0	83,2	27,7	9	528,4	433,9	129,4	
9 - 11	29,5	43,3	12,4	11	557,9	477,2	141,8	
265	0 - 1	331,3	282,4	77,5	1	331,3	282,4	77,5
	1 - 2	141,4	174,9	45,5	2	472,7	457,3	123,0
	2 - 3	97,9	110,7	29,2	3	570,6	568,0	152,2
	3 - 4	44,0	79,8	20,4	4	614,6	647,8	172,6
	4 - 6	59,8	124,6	31,4	6	674,4	772,2	204,0
	6 - 8	36,7	90,9	23,0	8	711,1	863,1	227,0
	8 - 10,5	34,9	94,0	23,5	10,5	746,0	957,1	250,5



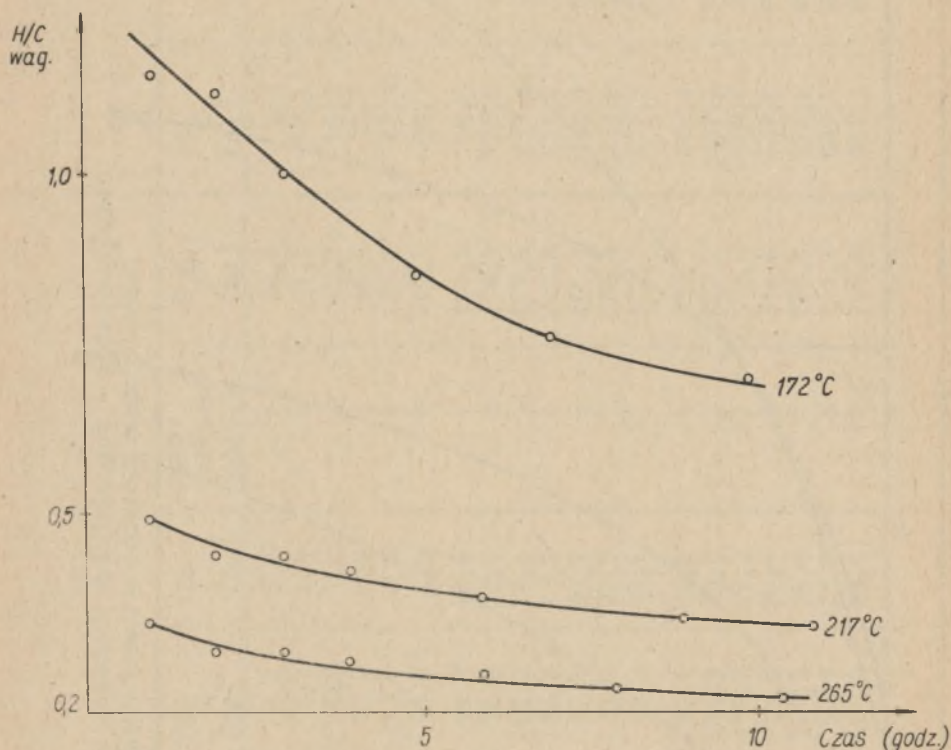
Rys.1. Zależność ilości wydzielanych produktów gazowych od czasu utleniania

—x—x—x— H₂O

—o—o—o— CO₂

—Δ—Δ—Δ— CO

Ilustrację graficzną przedstawiono na rys.2 na przykładzie węgla z kop. Jastrzębie (I).



Rys.2. Zależność stosunku wagowego H/C w gazowych produktach od czasu utleniania

Analogiczne zależności stwierdzono dla trzech pozostałych prób badanych węgli. Pozostaje to w zgodności zarówno z omawianym niżej rozdziałem tlenu w produktach gazowych w zależności od czasu utleniania jak i danymi literaturowymi [9,13].

Wartości charakterystycznych stosunków ilościowych w gazowych produktach utleniania węgla podaje tablica 5.

Dla celów porównawczych umieszczono w niej wartości stosunku wagowego H/C po 9 godzinach utleniania. Z wykresów na rys.1 widać, że ilości CO_2 i CO ze wzrostem temperatury nie zwiększają się jednakowo. Wyrazem tego jest zależność stosunku molowego CO_2/CO od tempe-

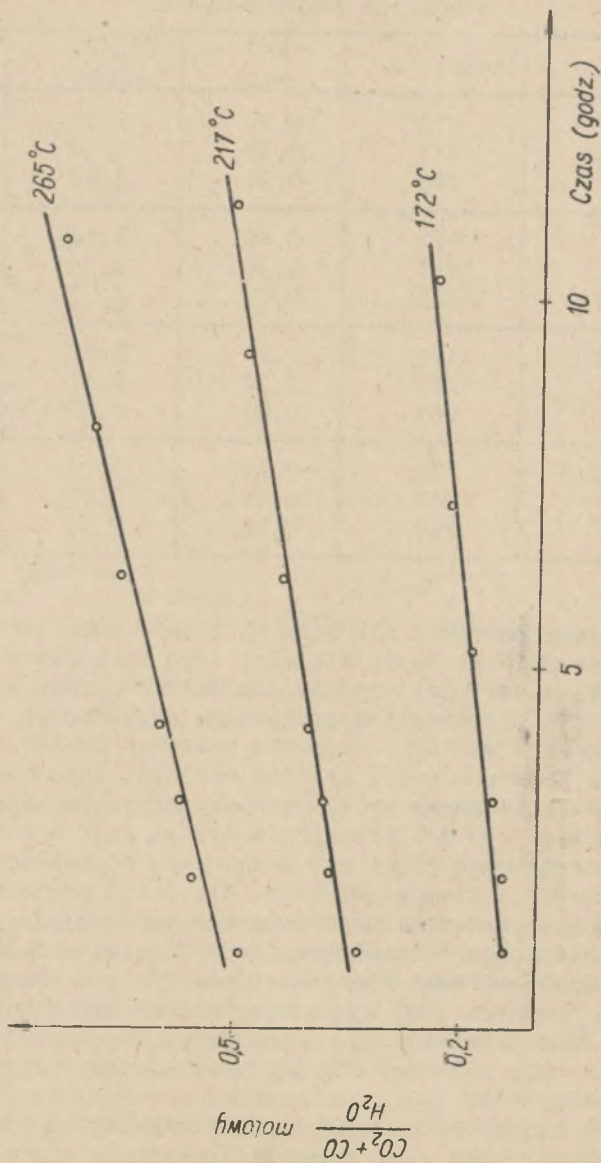
Tablica 5

Wartości charakterystycznych stosunków ilościowych
w produktach utleniania badanych węgla
w różnych temperaturach

Kopalnia	temp. °C	H/C wag.	CO ₂ /CO molowy	CO ₂ +CO/H ₂ O molowy
Ryduktowy	172	0,57	1,93	0,29
	217	0,39	2,28	0,43
	265	0,24	2,42	0,70
Anna	172	0,66	2,14	0,25
	217	0,36	2,25	0,46
	265	0,26	2,37	0,63
Jastrzębie (I)	172	0,71	1,83	0,23
	217	0,34	2,17	0,49
	265	0,23	2,37	0,72
Jastrzębie (II)	172	0,82	2,07	0,21
	217	0,42	2,11	0,42
	265	0,24	2,31	0,67

ratury. Obliczone wartości dla różnych czasów utleniania pozwalają na wyciągnięcie wniosku co do stałości tego stosunku w czasie. W tablicy 5 podane są wartości średnie dla całego okresu utleniania badanych prób węgla w trzech temperaturach. Przytoczone dane świadczą o wyraźnym wzroście wartości stosunku molowego CO₂/CO z temperaturą dla wszystkich badanych prób. Średnie wartości tego stosunku, jakie można przyjąć z 4 badanych prób w poszczególnych temperaturach wynoszą odpowiednio 1,99 w 172^o, 2,20 w 217^o i 2,37 w 265^oC. Otrzymana zależność temperaturowa różni się zasadniczo od zależności podanych przez Orieszkę [7] i Wiesiełowskiego [4]. O ile odmienne poglądy Orieszki wy tłumaczyć można innym sposobem prowadzenia procesu utleniania, o tyle wnioski Wiesiełowskiego wydają się niezupełnie u motywowane. Również wartości średnie podane dla podobnego zakresu temperatur przez Sommersa [12] wyglądają na znacznie zawyżone. Otrzymane przez nas dane pokrywają się natomiast w zupełności z zakresem zmienności stosunku molowego CO₂/CO, znalezionym dla węgla francuskich przez Georgiadisa [13].

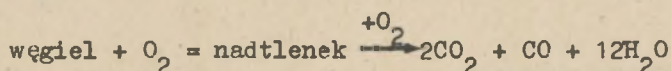
Następnym z kolei obliczonym na podstawie danych eksperymentalnych charakterystycznym stosunkiem ilościowym jest stosunek (CO₂ + CO)/H₂O. Wartości jego w zależności od czasu i temperatury utleniania przedstawiono przykładowo na rys. 3 dla węgla z kop. Jastrzębie (I).



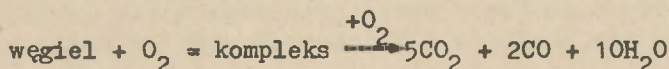
Rys. 3. Zależność stosunku molowego $(\text{CO}_2 + \text{CO})/\text{H}_2\text{O}$ w gazowych produktach od czasu utleniania

Z przedstawionego tu wykresu widać, że wartość stosunku rośnie liniowo w zależności od czasu utleniania w stosowanym zakresie temperatur. Podobną zależność otrzymano również dla wszystkich pozostałych węgli. Zestawienie liczbowych wartości stosunku po 9 godzinach utleniania dla wszystkich badanych prób podaje tablica 5. Również wzrost temperatury utleniania powoduje znaczne zwiększenie wartości stosunku molowego $(\text{CO}_2 + \text{CO})/\text{H}_2\text{O}$ od 0,2-0,3 w 172°C do 0,6 - 0,7 w 265°C . Powyższe dane pozostają w zgodności z danymi innych autorów za wyjątkiem Jaworskiego [8], który podaje wartości zdecydowanie niższe.

Próbując zastosować otrzymane dane do ustalenia schematu niskotemperaturowego utlenienia węgla zauważono dość charakterystyczne zależności dla temperatury 172°C . Zaokrąglając mianowicie obliczone wartości stosunku CO_2/CO do 2,0 i $(\text{CO}_2 + \text{CO})/\text{H}_2\text{O}$ do 0,25 można otrzymać stechiometryczne stosunki gazowych produktów utlenienia. Pozwala to na przyjęcie analogicznego co Orieszko [7] (dla zakresu $126-150^\circ\text{C}$) schematu utlenienia w tej temperaturze:



Stosując podobne przeliczenia dla temperatury 265°C otrzymuje się przy wartościach stosunków $\text{CO}_2/\text{CO} = 2,5 \pm$ i $(\text{CO}_2 + \text{CO})/\text{H}_2\text{O} = 0,7$ następujący schemat utlenienia:

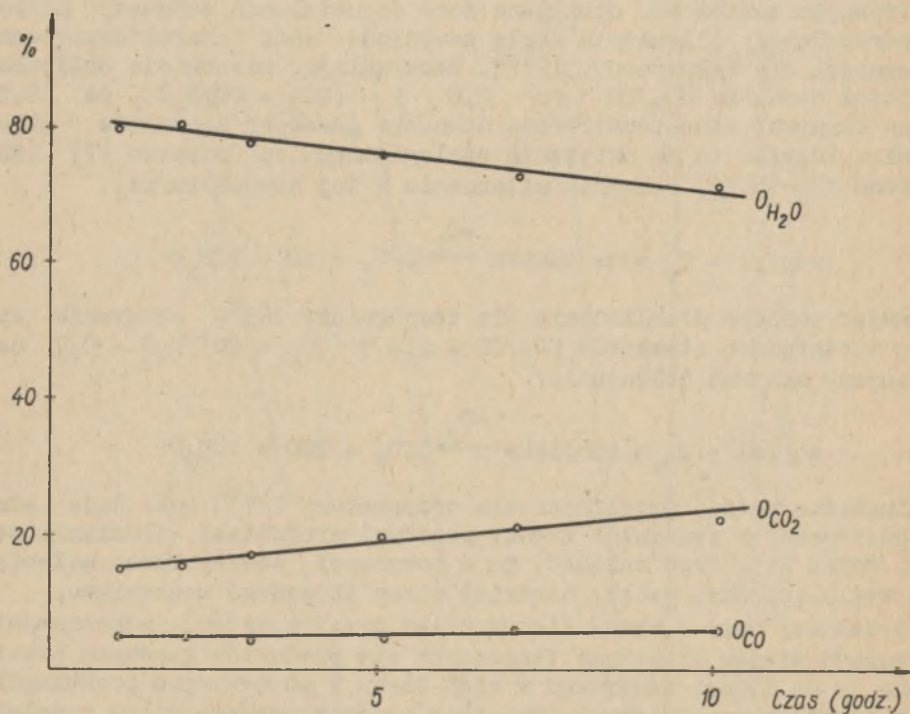


Analogiczna metoda przeliczeń dla temperatury 217°C nie daje stechiometrycznych stosunków między gazowymi produktami utlenienia węgla. Można by z tego mniemać, że w powyższej temperaturze utlenienie węgla zachodzi według bardziej skomplikowanego mechanizmu.

W dalszej części pracy dla bardziej przejrzystego zobrazowania stosunków między ilościami tworzących się produktów gazowych przeliczono je na ilości zawartego w nich tlenu i porównywano poszczególne produkty w procentowych udziałach przereagowanego tlenu w zależności od czasu i temperatury. Wyniki przedstawione są w formie wykresów na rysunkach 4,5,6.

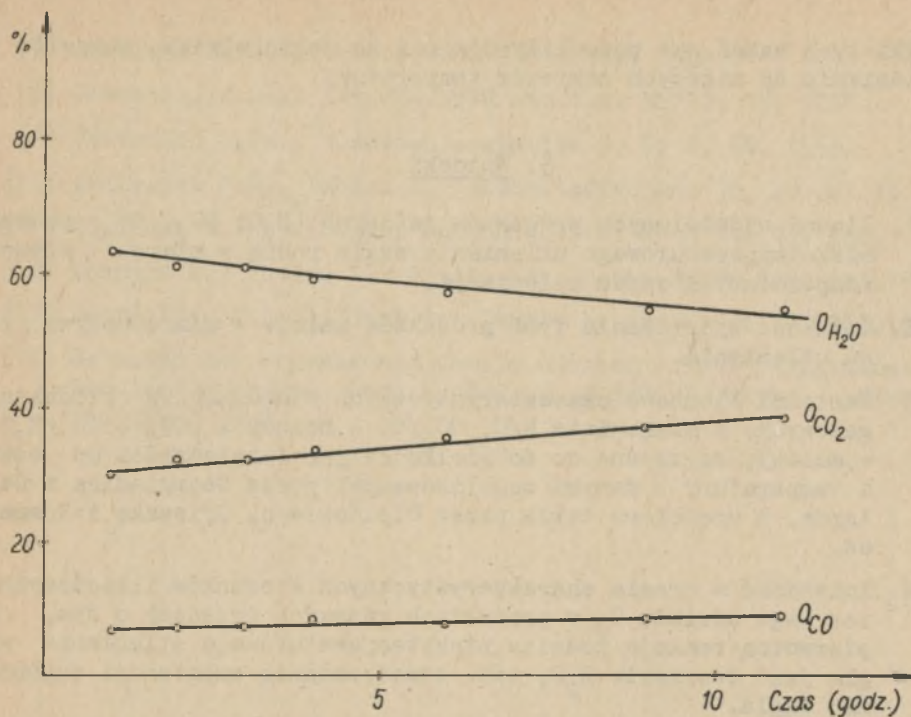
Przebieg krzywych na wykresach jednoznacznie charakteryzuje kierunkowość wpływu obu parametrów na zmianę szybkości tworzenia się poszczególnych produktów utlenienia. I tak procentowy udział tlenu reagującego na wodę ($\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) tak w miarę wzrostu temperatury jak i w miarę upływu czasu wyraźnie maleje. Wręcz odwrotnie natomiast przedstawia się sytuacja odnośnie procentowych udziałów tlenu reagującego na CO_2 (O_{CO_2}) i CO (O_{CO}). Obie te wielkości rosną tak w miarę wzrostu temperatury jak i upływu czasu utleniania.

Izotermy dla O_{CO_2} w poszczególnych temperaturach wykazują znacznie większą tendencję wzrostową niż izotermy dla O_{CO} . Wzrost temperatury powoduje duże zwiększenie wartości O_{CO_2} przy nieznacznym wzroście wartości O_{CO} . Zestawiając ten fakt z kierunkowością zmienności stosunków CO_2/CO , H/C , $(CO_2 + CO)/H_2O$ można twierdzić, że wzrost temperatury utleniania węgla przyspiesza z trzech konkurujących tu ze sobą reakcji w najwyższym stopniu reakcję tworzenia CO_2 .

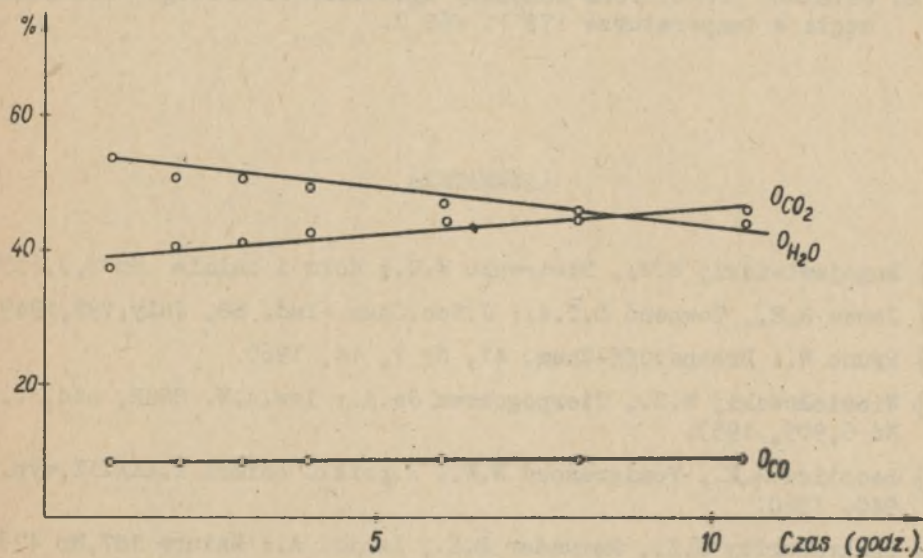


Rys.4. Rozdział przereagowanego tlenu w gazowych produktach utleniania węgla w temperaturze 172°C w zależności od czasu

Zarówno z udziału tlenu w produktach gazowych jak i uprzednio omawianych charakterystycznych stosunków ilościowych między nimi wynika jeszcze jeden postulat, mianowicie, że w początkowym okresie spośród trzech rozpatrywanych tu składowych, niskotemperaturowego utleniania, proces tworzenia się wody, a więc reakcja odwodornienia węgla odgrywa rolę dominującą. Obserwacje i twierdzenia poczynione przez niektórych autorów [2, 3, 4] jakoby pierwotnym produktem utleniania węgla był CO nie znalazły potwierdzenia w naszych badaniach.



Rys.5. Rozdział przereagowanego tlenu w gazowych produktach utleniania węgla w temperaturze 217°C w zależności od czasu



Rys.6. Rozdział przereagowanego tlenu w gazowych produktach utleniania węgla w temperaturze 265°C w zależności od czasu

Wyniki tych badań nie pozwoliły również na jakiegokolwiek sugestie w odniesieniu do niższych zakresów temperatur.

5. Wnioski

1. Ilości wydzielonych produktów gazowych (H_2O ; CO_2 , CO) podczas niskotemperaturowego utleniania węgla rosną w miarę wzrostu temperatury i czasu utleniania.
2. Szybkość wydzielania tych produktów maleje w miarę upływu czasu utleniania.
3. Wartości liczbowe charakterystycznych stosunków w produktach gazowych, a mianowicie H/C , CO_2/CO - molowy i $(CO_2 + CO)/H_2O$ - molowy, są zgodne co do wielkości jak i zależności od czasu i temperatury z danymi opublikowanymi przez Georgiadisa i Gail larda, a częściowo także przez Olpińskiego, Orieszkę i Sommer-sa.
4. Zmienność w czasie charakterystycznych stosunków ilościowych o raz $\frac{1}{2}$ -go udziału O_2 w produktach gazowych świadczy o tym, że pierwotną reakcją podczas niskotemperaturowego utleniania węgla jest tworzenie H_2O , tzn. odwodornianie substancji organicz nej węgla.
5. Wzrost temperatury utleniania do $265^\circ C$ powoduje, że po krótkim czasie głównym procesem staje się reakcja tworzenia CO_2 .
6. Ustalono przybliżone schematy niskotemperaturowego utleniania węgla w temperaturze 172° i $265^\circ C$.

LITERATURA

- [1] Bogojawleńskij W.W., Pietrenko W.G.; Koks i chemia Nr 2,3,1957.
- [2] Jones R.E., Townend D.T.A.: J.Soc.Chem.-Ind. 68, July,197,1949 .
- [3] Pruss W.: Brennstoff-Chem. 41, Nr 1, 14, 1960.
- [4] Wiesiełowski W.S., Tierpogosowa Je.A.: Izv.A.N. SSSR, otd. t.n. Nr 6,905, 1953.
- [5] Leontiew A.K., Pomierancew W.W.: Ž.prikl. chimii T.XXXIII, wyp.4, 940, 1960.
- [6] Chakrabartty S.K., Mazumdar B.K., Lahiri A.: Nature 187, Nr 4736, 502, 1960.

- [7] Orieszko W.F.: Izv. A.N.SSSR Nr 5, 748, 1949.
- [8] Jaworskij J.Ja.: Izv.A.N.SSSR otd.t.n. Nr 12, 15, 1957.
- [9] Jaworskij J.Ja.: Tiepłoeniergietyka 5, Nr 2, 68, 1958.
- [10] Mukherjee P.N., Lahiri A.: Brennstoff-Chem. 38, Nr 3/4, 55, 1957.
- [11] Olpiński W.: Freiburger Forsch.-Hefte, Nr A 141, 24, 1960.
- [12] Sommers H., Peters W.: Chemie-Ing.-Techn. 26, Nr 8/9, 441, 1954.
- [13] Georgiadis C., Gaillard G.: Chemie et industrie 70, 383, 1953.
- [14] Methoden der organischen Chemie (Houben - Weyl), Allgemeine Laboratoriumspraxis, Band I, Teil 2, s.330, G.Thieme Verlag Stuttgart 1959.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЗОВЫХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕЙ ВОЗДУХОМ
В УМЕРЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Р е з ю м е

Проведены изотермические исследования окисления каменных углей воздухом в температурах 172, 217 и 265°C с одновременным количественным определением газовых продуктов процесса. Получены зависимости количества этих продуктов и скорости их образования от продолжительности и температуры процесса. Вычислены величины характеристических отношении H/C - весовое, CO_2/CO и $(CO_2 + CO) / H_2O$ - молярные и определена их зависимость от времени и температуры.

На основании этих данных и данных анализа процентного распределения прореагированного кислорода между отдельными продуктами окисления сделан вывод, что первичной реакцией окисления является дегидрогенизация органической массы угля.

QUANTITATIVE CHARAKTERISTIK DER GASFÖRMIGEN PRODUKTE
DER KOHLENOXYDATION MIT LUFT BEI MÄSSIGEN TEMPERATUREN

Zusammenfassung

Es wurde die isotherme Luftoxydation von 4 Steinkohlenproben in der Temperatur 172, 217 und 265°C mit gleichzeitigen quantitativen Bestimmungen von gasförmigen Oxydationsprodukten durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen erklären die Abhängigkeit der Mengen sowie der Bildungsgeschwindigkeit der Gasprodukte von Zeit und Temperatur der Oxydation. Die Werte von charakteristischen Verhältnissen in den Austrittsgasen und zwar H/C , CO_2/CO und $(CO_2 + CO)/H_2O$ wurden weiter errechnet und die Abhängigkeit dieser Grössen von Temperatur und Oxydationsdauer wurde bestimmt. Aus der Untersuchung der Veränderung dieser Verhältnisse und aus Analyse des $\%$ -Sauerstoffverbleibs in den erwähnten Gasprodukten wird der Schluss nahegelegt, dass die Primärreaktion im Oxydationsprozess die Dehydrierung der organischen Kohlensubstanz ist.