

Рис. 4. Кривые потенциметрического титрования ванилина (а) и ванилинового спирта (б) в присутствии различного количества NaOH: 1 – 0, 2 – 50, 3 – 300 % (X – расход ФЦК, моль/моль ванилинового спирта или ванилина)

неподеленной электронной пары очень большая, и поэтому окисление ванилина затруднено.

Ванилиновый спирт содержит бензильную спиртовую группу. Известно, что бензиловые спирты являются очень реакционноспособными соединениями и могут легко окисляться.

Таким образом, все исследованные нами фенольные вещества по отношению их к ФЦК четко разделяются на две группы. К первой из них относятся соединения, содержащие электронодонорные группы, ко второй – либо сильные электроноакцепторные группы, либо слабые электронодонорные. Сульфатный лигнин по отношению к ФЦК проявляет себя как соединение первой группы.

Поступила 28 сентября 1999 г.

УДК 547:541.427

В.Н. ПИЯЛКИН, Е.А. ЦЫГАНОВ, В.А. ФЕДОРОВ

С.-Петербургская государственная лесотехническая академия

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ УГЛЕЙ ИЗ КОРЫ ЕЛИ

Определена температурная зависимость скорости активации угля из коры ели диоксидом углерода; показано двукратное увеличение интенсивности процесса по сравнению с углем из березовой древесины при температуре 740 ... 800 °С.

The temperature dependence of coal activation speed from spruce bark by carbon dioxide is determined. The double increase of process intensity in comparison with coal from birch wood at temperature ranging from 740 to 800°C is shown.

Реакционная способность высокоуглерожженных материалов обычно определяется по характеру их взаимодействия с диоксидом углерода [7]. В свою очередь кинетические характеристики суммарной реакции углерода с CO_2 и ее отдельных стадий имеют различную зависимость от концентрации газового реагента, температуры реакционной зоны и других условий эксперимента. Так, даже в тщательно выполненных работах [5, 6], где процесс активации диффузионно не искажался, для реакций типа $\text{C}_{\text{тв}} - \text{CO}_2$ газ разброс значений энергии активации колеблется от 195 до 403 кДж/моль.

Согласно имеющимся данным [2], действительную величину энергии активации экспериментально можно определить только при низких или высоких температурах, а в промежуточном интервале для этой цели используют так называемый температурный коэффициент. Считается, что константу скорости реакции удобнее определять в интервале высоких температур, так как в случае низких температур необходимо заранее знать внутреннюю реакционную поверхность.

Следует отметить, что даже при относительно низких температурах не всегда удается четко выделить чисто кинетическую область. Учитывая, что исходный уголь-сырец из растительного сырья уже обладает развитой внутренней поверхностью, по-видимому, рассуждать о кинетическом режиме в данном случае некорректно.

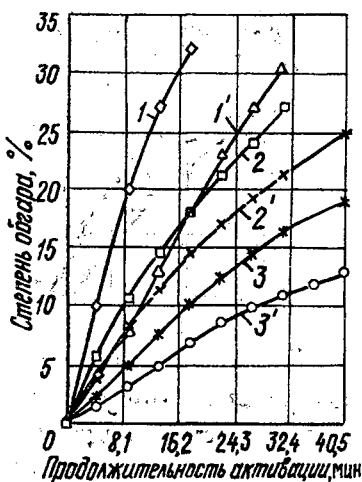
В целом, несмотря на различия в применяемых методиках, принято считать, что суммарная скорость реакций с повышением температуры проходит через максимум, а кажущийся порядок реакций в интервале температур 900 ... 1200 °С соответствует единице.

Ранее проведенные исследования также указывают, что по температурной зависимости скорости реагирования угля с газовым реагентом можно найти только кажущуюся энергию активации, значение которой будет ниже истинной. Поэтому, ввиду сложной интерпретации предполагаемых результатов эксперимента, важно расширить исследуемый диапазон температур с целью определить скорость потери массы углей в окислительной среде. В свою очередь, знание кинетических характеристик угля из еловой коры в реакции с диоксидом углерода позволяет более четко определять необходимые технологические параметры парогазовой активации при производстве нового типа органоминерального сорбента.

В экспериментальной части работы использовали угли из древесины березы и коры ели (фракция 5 ... 10 мм, влажность 11,5 %), полученные на лабораторной установке с внешним электрообогревом (емкость реторты 500 см³, скорость подъема температуры 9,8 °С/мин, конечная температура пиролиза 600 °С, продолжительность прокалики угля 60 мин).

Реакционную способность углей определяли гравиметрическим методом на дериватографе модели ОД-102 при температуре 700, 740, 760, 800 и 1000 °С с расходом углекислого газа 420 мл/мин. Для анализа использовали фракции углей с размерами частиц 0,300 ... 0,385 мм. Навеску исследуемого угля в количестве примерно 100 мг помещали тонким слоем на поверхность платинового держателя и нагревали в потоке гелия до заданной

Рис. 1. Влияние продолжительности активации на степень обгара углей из коры ели (1 - 3) и древесины березы (1'-3') при различной температуре: 1, 1' - 800 °С; 2, 2' - 760; 3, 3' - 740 °С



температуры. Затем включали систему регистрации изменения массы образца и подачу 100 %-го диоксида углерода по газоподводящей линии.

Предварительно определенные на приборе ПСХ-2 удельные поверхности исходных образцов углей из древесины березы и коры ели составляли соответственно 0,25 и 0,33 м²/г.

Кинетические кривые активации представлены на рис. 1, в таблице приведены значения коэффициентов скоростей потери массы с учетом удельной поверхности образцов. Следует отметить, что для получения достоверных результатов расчет скорости потери массы производили на участках графика, относящихся к первым 10 % обгара.

Уголь	Коэффициент скорости потери массы углей $k \cdot 10^{-6}$, мг/(с · см ²), при температуре активации, °С				
	700	740	760	800	1000
Из березовой древесины ($A^p=1,84\%$, $C^{пл}=91,24\%$)	3,7	8,3	27,9	62,6	828,6
Из еловой коры ($A^p=9,46\%$, $C^{пл}=87,14\%$)	4,9	32,4	62,1	126,6	760,3

Константы скорости активации K_a рассчитывали по уравнению Аррениуса, результаты представлены на рис. 2.

Экспериментальные данные убедительно показывают, что полученный нами уголь из еловой коры в области температур 740 ... 800 °С обладает повышенной реакционной способностью по сравнению с обычным углем, что может быть обусловлено как его структурой, так и повышенным содержанием в нем минеральных компонентов.

Полученные на приборе ПСХ-2 удельные поверхности позволяют оценить в основном только внешнюю (образующую) поверхность частиц образцов, в которую не входит поверхность, обусловленная открытой по-

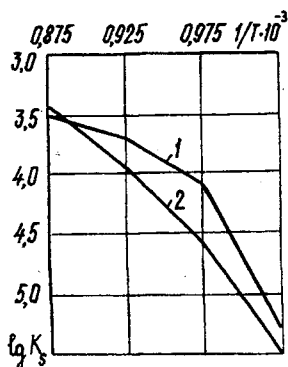


Рис. 2. Зависимость константы скорости активации K_s от температуры T : 1 – уголь из коры ели, 2 – уголь из древесины березы

ристостью углей. Поэтому в области $1000\text{ }^\circ\text{C}$, где кинетика активации в основном определяется диффузией реагента, скорости реакций газификации для исследуемых образцов углей практически сопоставимы. Положительное влияние карбонатов и оксидов щелочных металлов на интенсификацию процесса газификации углерода доказана неоднократно [1, 3, 4, 8], можно также предположить наличие подобного эффекта и для соединений Ca и Mg, которые являются основными ингредиентами минеральной части углей коры ели.

Выводы

1. В интервале температур $740 \dots 800\text{ }^\circ\text{C}$ скорость активации углей из еловой коры в 2 раза выше, чем для углей из березовой древесины.
2. Для практических расчетов процесса активации более предпочтительно использовать коэффициент скорости реакции, а не константу скорости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Богданович Н.И. Пиролиз технических лигнинов // Лесн. журн.-1998. - № 2-3. - С.120-132. (Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. - М.: Химия, 1984. - 216 с. [3]. Кислицын А.Н. Пиролиз древесины. Химизм, кинетика, продукты, новые процессы // М.: Лесн. пром-сть, 1990. - С. 217-255. [4]. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А. Катализ в процессах химической переработки древесины // Химия древесины. - 1988. - № 5. - С. 3-36. [5]. Лавров Н.В. Физико-химические основы процесса горения топлива. - М.: Наука, 1971. - 228 с. [6]. Рогайлин М.И. Реакционно-кинетические свойства углерода при его взаимодействии с водяным паром. - М.: Наука, 1962. - 119 с. [7]. Родькин С.П., Зорин А.Т. Дериватографический метод исследования коксов в окислительной среде // Кокс и химия. - 1984. - № 7. - С. 22-25. [8]. Pange A.R. Catalytic gasification of active charcoal by carbon dioxide: influence of tupe of catalist and carbon particle size // Fuel. - 1992. - Vol .71, N 11. - P. 1299-1302.