
© Ван Цзижэнь, Дэнь Цуньбао,
Дэнь Ханьчжун, Лу Вэйдун,
2009

УДК 533.583.2

Ван Цзижэнь, Дэнь Цуньбао, Дэнь Ханьчжун, Лу Вэйдун

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРО МЕХАНИЗМА
ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ
КИСЛОРОДА ПОВЕРХНОСТЬЮ УГЛЯ**

Семинар № 11

Самовозгорание угля является катастрофическим бедствием [1-4], оказывающим серьёзное влияние на безопасность добычи, хранения и транспортировки угля. Исследования процессов самовозгорания угля ведутся давно, но до сих пор эта проблема не решена из-за сложности самого процесса самовозгорания угля [5]. Весь процесс окисления и самовозгорания угля представляется следующим образом: поверхность добывого угля контактирует с кислородом воздуха; поверхность угля адсорбирует молекулы кислорода и выделяется тепло адсорбции; тепловая энергия накапливается и происходит химическая реакция. Поэтому адсорбция молекул кислорода поверхностью угля лежит в основе самовозгорания угля. Но вопросы механизма и процесса адсорбции долгое время оставались слабо изученными [6]. Без адсорбции кислорода углем и не могло бы возникать самовозгорание угля. Поэтому исследования физической и химической адсорбции молекул кислорода молекулами угля на микроравнине могло бы открыть сущность первоначальной реакции окисления и самовозгорания угля. Созданные метод исследования и модель адсорбционной поверхности некристаллического вещества важны для дальнейшего развития адсорбционной теории.

1. Геометрическая модель адсорбционной поверхности

На основе квантово-химической теории исследуем геометрическую конфигурацию физической адсорбции поверхностью угля молекул кислорода, отношения между числом скопленных электрических зарядов и частотой вибрации, количеством адсорбированных молекул кислорода и адсорбционной энергией, адсорбционной емкостью и адсорбционной энергией, что имеет важное значение для открытия закономерности первоначальной реакции самовозгорания и окисления угля.

При подсчёте физической адсорбции молекул кислорода поверхностью угля, используем программу Gaussian03, созданную на основе теории функциональной плотности [7-12]. Геометрические модели конфигурации адсорбционных поверхностей на уровне B3LYP/6-311G представлены на рис. 1-10.

Рис. 1-10 отображают оптимизированные адсорбционные геометрические конфигурации, демонстрирующие процесс адсорбции молекул кислорода поверхностью угля. В качестве примера рассмотрим адсорбцию поверхностью угля четырёх молекул кислорода и исследуем изменение молекулы кислорода и конституции поверхности угля в месте адсорбции.

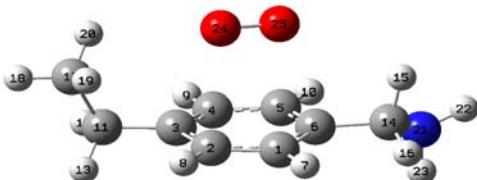


Рис. 1. Геометрическая конфигурация баланса между одиночной молекулой кислорода и кольцом бензола при адсорбции на поверхности угля

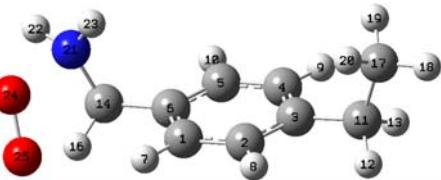


Рис. 2. Геометрическая конфигурация баланса между одиночной молекулой кислорода и бортовой цепью

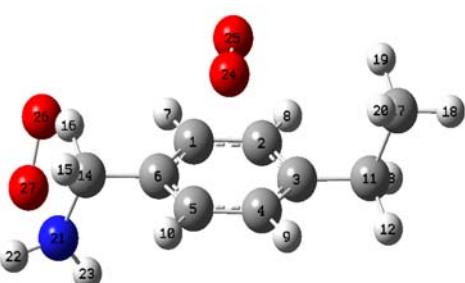


Рис. 3. Геометрическая конфигурация баланса между двумя молекулами кислорода и кольцом бензола, бортовой цепью

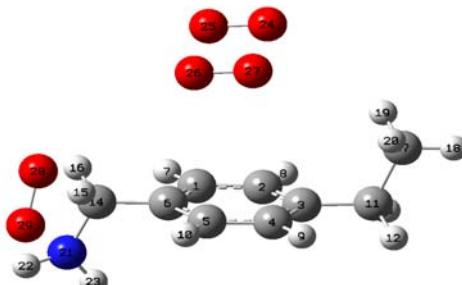


Рис. 4. Геометрическая конфигурация баланса между тремя молекулами кислорода и кольцом бензола, бортовой цепью

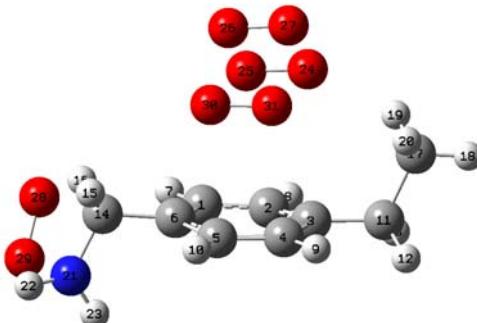


Рис. 5. Геометрическая конфигурация баланса между четырьмя молекулами кислорода и кольцом бензола, бортовой цепью

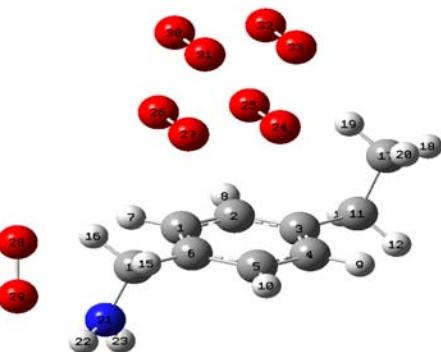


Рис. 6. Геометрическая конфигурация баланса между пятью молекулами кислорода и кольцом бензола, бортовой цепью

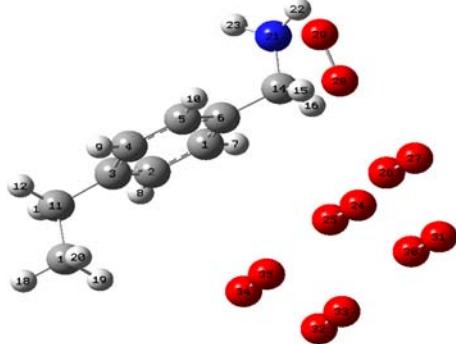


Рис. 7. Геометрическая конфигурация Баланса между шестью молекулами кислорода и кольцом бензола, бортовой цепью

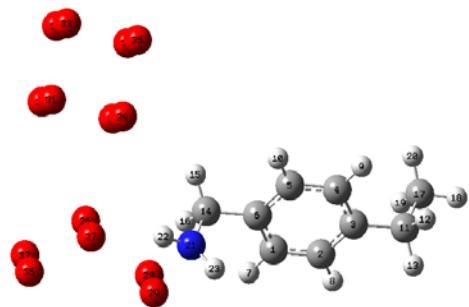


Рис. 8. Геометрическая конфигурация баланса между семью молекулами кислорода и кольцом бензола, бортовой цепью

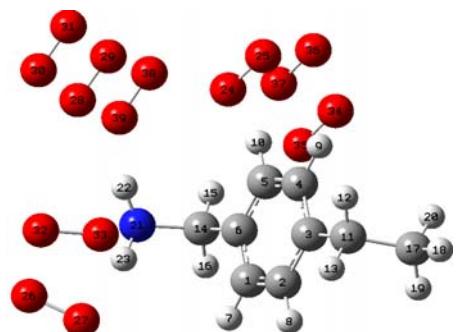


Рис. 9. Геометрическая конфигурация баланса между восемью молекулами кислорода и кольцом бензола, бортовой цепью

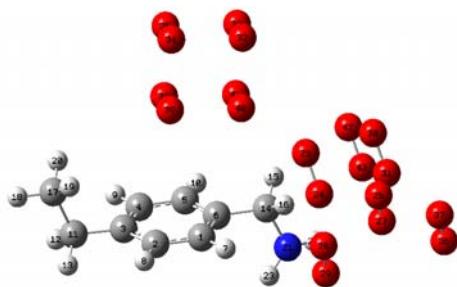


Рис. 10. Геометрическая конфигурация баланса между десятью молекулами кислорода и кольцом бензола, бортовой цепью

Из оптимизированных геометрических конфигураций адсорбции поверхностью угля многих молекул кислорода (рис. 1–10) видно, когда поверхность угля адсорбирует три, четыре и пять молекул кислорода, одна молекула кислорода адсорбируется бортовой цепью с азотом на поверхности угля, а остальные молекулы адсорбируются кольцом бензола. Когда поверхность угля адсорбирует шесть молекул кислорода, кольцо бензола уменьшает адсорбцию молекул кислорода, и адсорбированные молекулы

кислорода смещаются к бортовой цепи. На бортовой цепи поверхности угля адсорбируются несколько молекул кислорода и это доказывает, что бортовая цепь была оксидирована и в первую очередь влияет на процессе окисления и самовозгорания угля.

В адсорбционном состоянии положение молекул кислорода в кольце бензола и бортовой цепи геометрической конфигурации можно выражать длиной связи, углом связи и диэдром, (табл. 1).

Таблица 1
Длины связи адсорбционной геометрической конфигурации между четырьмя молекулами кислорода и кольцом бензола

Атомные отношения	Длины связи (E)						
R(1,2)	1.3861	R(5,10)	1.0818	R(14,15)	1.0903	R(21,23)	1.0055
R(1,6)	1.4217	R(5,30)	2.8161	R(14,16)	1.122	R(21,29)	2.1023
R(1,7)	1.0813	R(5,31)	2.9683	R(14,21)	1.4373	R(24,25)	1.2814
R(2,3)	1.4051	R(6,14)	1.5109	R(15,30)	3.1631	R(24,26)	2.3782
R(2,8)	1.0797	R(6,30)	2.4486	R(16,28)	1.7985	R(24,27)	2.0325
R(3,4)	1.4262	R(9,31)	3.2579	R(16,29)	2.3448	R(25,26)	1.9835
R(3,11)	1.5099	R(10,30)	3.4138	R(17,18)	1.0912	R(25,27)	2.3762
R(4,5)	1.3829	R(10,31)	3.624	R(17,19)	1.0886	R(26,27)	1.2639
R(4,9)	1.082	R(11,12)	1.0938	R(17,20)	1.0905	R(27,31)	2.554
R(4,30)	3.1387	R(11,13)	1.0923	R(20,31)	2.8735	R(28,29)	1.3226
R(4,31)	2.7136	R(11,17)	1.5466	R(21,22)	1.0056	R(30,31)	1.2812
R(5,6)	1.4071						

Вычисленный результат показывает, что до адсорбции длина связи молекулы кислорода составляла 1.2582E, а после адсорбции длина связи O₂₄-O₂₅ становится равной 1.28139E, O₂₆-O₂₇ становится равной 1.26394E, O₃₀-O₃₁ становится равной 1.28118E. Из этого видно, что после адсорбции из-за взаимодействия между поверхностью угля и молекулами кислорода связь O-O вытянута, но не разорвана. Отсюда следует, что адсорбция кольцом бензола трёх молекул кислорода представляет собой физическую адсорбцию. Длины связи адсорбированной молекулы кислорода в бортовой цепи изменяются от 1.2582E до 1.32263E, так же O-O связь тоже не разрывается. Отсюда следует, что адсорбция на поверхности угля бортовой цепью молекул кислорода тоже представляет собой физическую адсорбцию, но адсорбционные молекулы кислорода на бортовой цепи более подвижны, чем адсорбционные молекулы кислорода на кольце бензола. Из рис. 1–10 также можно видеть, что данная адсорбция представляет собой многоярусную адсорбцию.

2. Анализ количества сосредоточенных электрических зарядов

Путём анализа количества сосредоточенных электрических зарядов можно определить закономерность перехода электрического заряда между молекулами кислорода и поверхностью угля, и описать изменение химических связей между многочисленными молекулами кислорода и поверхностью угля.

В случае, когда кольцо бензола на поверхности угля адсорбирует молекулы кислорода, электрон в атоме углерода на кольце бензола перемещается на атом кислорода, но из-за слабой адсорбционной связи между кольцом бензола и многочисленными молекулами кислорода уменьшается отрицательный электрический заряд атома кислорода, а именно: O₂₄ -0.076, O₂₅ -0.061, O₂₆ -0.014, O₂₇ -0.024, O₃₀ -0.067, O₃₁ -0.064. Из-за перемещения электрона интенсивность связи O-O молекулы кислорода ослабевает и длина связи возрастает, электроны каждого атома кислорода главным образом получаются от орбиты 4P атома C₁, C₂ и C₅ на кольце бензола, орбита 4P атома C₁ потеря-

ет 0.09714 электрона, орбита 4P атома C₂ потеряет 0.05295 электрона, орбита 4P атома C₅ потеряет 0.02912 электрона.

Поверхность угля сильнее адсорбирует молекулы кислорода на бортовой цепи, и два атома кислорода получают больше электронов, что приводит к возрастанию отрицательного электрического заряда O₂₈ и O₂₉: заряд O₂₈ составляет -0.199, заряд O₂₉ составляет -0.129. Электроны адсорбированной молекулы кислорода на бортовой цепи главным образом поступают от атома C₁₄ и N₂₁. Орбита 4P атома C₁₄ теряет 0.2344 электрона, орбита 4P атома N₂₁ теряет 0.0656 электрона, и в этом случае изменение длины связи и частоты выражено более отчетливо из-за того, что эта молекула кислорода получила больше электронов.

3. Анализ частоты вибрации

Чтобы исследовать сущность взаимодействия между поверхностью угля и молекулами кислорода, оценим частоту вибрации свободных молекул кислорода в ультракрасном диапазоне, при удлинении связей C-C, O-O и C-H.

В сравнении со свободными молекулами кислорода, при удлинении связи O-O адсорбированной молекулы кислорода на поверхности угля частота вибрации перемещается в более низко частотную область. Например, если до адсорбции частота вибрации связи O-O составляет 1436 c⁻¹, то после адсорбции она уменьшается и составляет для связей O₂₄-O₂₅, O₂₆-O₂₇ и O₃₀-O₃₁ 1352 c⁻¹. Из этого видно, что в адсорбированном состоянии отмечается тенденция смешения частоты вибрации связи O-O молекулы кислорода из-за изменения ее длины, но из-за адсорбции многочисленных молекул кислорода, тенденция понижения частоты вибрации связи O-O меньше тенденции понижения часто-

ты вибрации связи O-O в адсорбированном состоянии между поверхностью угля и одиночными молекулами кислорода. Поэтому длина связи между поверхностью угля и несколькими молекулами кислорода больше длины связи между поверхностью угля и одиночными молекулами кислорода. Частота вибрации между поверхностью угля и несколькими молекулами кислорода на бортовой цепи также уменьшается, и закон увеличения длины связи соответствует закону изменения длины для случая молекул кислорода на кольце бензола. После адсорбции молекул кислорода на бортовой цепи частота вибрации молекул кислорода уменьшается с 1436 c⁻¹ до 1172 c⁻¹, длина связи O₂₈-O₂₉ увеличивается с 1.25815 E до 1.32263E. После адсорбции молекул кислорода на поверхность угля частоты вибрации связи C-C, C-H и N-H в основном не изменяются, и это опять объясняет, что адсорбция между поверхностью угля и несколькими молекулами кислорода представляет собой физическую адсорбцию.

4. Энергия адсорбции

Уравнение баланса энергии адсорбции можно представить в виде:

$$E_{ads} = E_M + E_{O_2} - E_{O_2/M}, \quad (1)$$

где E_{ads} – энергия адсорбции; E_M – энергия поверхности угля до адсорбции, E_{O₂} – энергия молекул кислорода до адсорбции, E_{O₂/M} – общая энергия всей системы после адсорбции поверхностью угля молекул кислорода.

Энергия молекулы кислорода до адсорбции составляет -150.255854 Hartee и энергия поверхности угля -405.327012 Hartee, после адсорбции энергия адсорбционного состояния между четырьмя молекулами кислорода и поверхностью угля -1006.440011 Hartee, из формулы (1) получается, что энергия адсорбцион-

Таблица 2
Сравнение энергии физической адсорбции поверхностью угля различного количества молекул кислорода

	E	ZPE	E+ZPE	адсорбционная энергия (Кдж/моль)
R	-405.52971776	0.202705	-405.327012	
O ₂	-150.29512681	0.003273	-150.255854	
R•O ₂	-555.80216619	0.207516	-555.594651	30.94
R•2O ₂	-706.08770913	0.213032	-705.874677	94.41
R•3O ₂	-856.39098632	0.219431	-856.171555	202.11
R•4O ₂	-1006.66476462	0.224754	-1006.440011	235.20
R•5O ₂	-1156.99527768	0.232954	-1156.762324	409.68
R•6O ₂	-1307.26833860	0.237790	-1307.030549	442.17
R•7O ₂	-1457.57845517	0.245413	-1457.333042	564.62
R•8O ₂	-1607.86435449	0.251639	-1607.612715	627.16
R•10O ₂	-1908.45630685	0.263418	-1908.192889	806.91

ного состояния между молекулами кислорода и поверхностью угля равна 235.2 Кдж/моль. Из этого можно видеть, что между поверхностью угля и многочисленными молекулами кислорода легко получается физическая адсорбция.

5. Адсорбционное количество и адсорбционная энергия

Получим количественно решение отношений между адсорбционным количеством и адсорбционной энергией.

Из табл. 2 видно, когда происходит физическая адсорбция частями молекул угля различного количества

молекул кислорода, то после адсорбции адсорбционное состояние получает разную адсорбционную энергию. Вообще говоря, с добавлением молекул кислорода адсорбционная энергия увеличивается. Адсорбируя одну молекулу кислорода, энергия адсорбционного состояния составляет -555.594651 Hartee и адсорбционная энергия 30.94 Кдж/моль. Адсорбируя две молекулы кислорода, энергия адсорбционного состояния -705.874677 Hartee и адсорбционная энергия 94.41 Кдж/моль. Адсорбируя три молекулы кислорода, энергия адсорбционного состояния -856.171555 Hartee и адсорбционная энергия 202.11 Кдж/моль, и т.д., адсорбируя десять молекул кислорода, энергия адсорбционного состояния -1908.192889 Hartee и адсорбционная энергия 806.91 Кдж/моль, рис. 11.

Зависимость между адсорбционным количеством

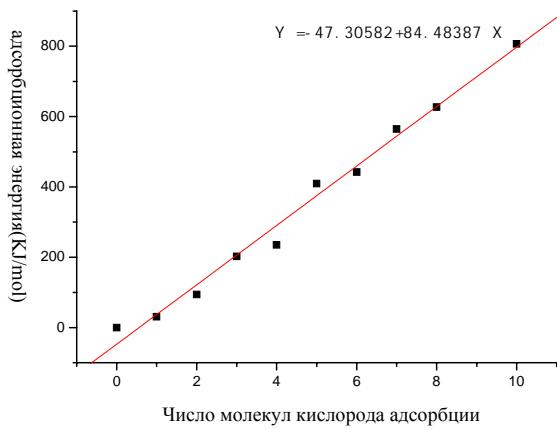


Рис. 11. Адсорбционная энергия молекул кислорода во время возникновения физической адсорбции

и адсорбционной энергией физической адсорбции по-верхностью угля молекул кислорода можно выразить:
 $Y = -47.30582 + 84.48387X$ (2)
где X – количество адсорбированных молекул кислорода, Y – адсорбционная энергия, Кдж/моль.

Выводы

1. На основании представлений о поверхности угля - некристаллического вещества рассмотрена теория адсорбции углем и молекул кислорода.

2. Из оптимизированных геометрических конфигураций адсорбции поверхностью угля нескольких молекул кислорода видно, что когда поверхность угля адсорбирует менее пяти молекул кислорода, одна молекула

кислорода адсорбируется бортовой цепью с азотом и остальные молекулы адсорбируются кольцом бензола. Когда поверхность угля адсорбирует более шести молекул кислорода, кольцо бензола уменьшает адсорбцию молекул кислорода, и адсорбированные молекулы кислорода смешаются к бортовой цепи. На бортовой цепи адсорбируются массивнейшие молекулы кислорода и этим доказано, что в первую очередь бортовая цепь будет оксицирована в процессе окисления и самовозгорания угля.

3. Зависимость между адсорбционным количеством и энергией адсорбции поверхностью угля молекул кислорода представляет собой линейную зависимость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дэн Цуньбао, Ван Цзижэнь и др. Исследование оптимального метода борьбы с пожаром в шахтах// Научный журнал угольной промышленности [J]. 2004. 29(6):699-703.
2. Чжун Сюаньсинь, Ван Дэминь, Чжоу Фубао, Лу Вэй. Прогнозирование критической толщины навала угля для его самовозгорания при перекресте металлической сетчатой корзины// Вестник Китайского горного университета[J].2006.11(6):718-721.
3. Ли Цзэнхуа, Вэй Айчжу, Ян Юнлян. Экспериментальное исследование спина и мезомерии электрона в реакции самовозгорания угля// Вестник Китайского горного университета[J]. 2006.9(5):576-579.
4. Цинь Ботао, Ван Дэминь, Чэн Цзянхуа, Лян Сююй. Исследование механизма компонента состава и образования трёхфазной пены штыба// Научный журнал угольной промышленности[J].2005.4(2):155-159.
5. Чэн Голян, Чжоу Синьшоань, Ван Фубао. Оценка опасности самовозгорания угля в штреке угледобывающего забоя// Безопасность угольных шахты[J].2003.4.
6. Ван Цзижэнь, Дэн Цуньбао, Хун Линь. Исследование динамики дробной реакции кислорода в рассыпном угле// Научный журнал угольной промышленности[J]. 2005.30.5.(585-588).
7. GaussianInc. Gaussian03, RevisionC.02, NBO Version3.2.2005.
8. BeckeAD. PhysRevA, 1988, 38(6): 3098.
9. BeckeAD. JChemPhys, 1993, 98(7): 5648.
10. Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas [J]. PhysRev, 1964, 136:864-871.
11. Becke A.D. Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange[J]. J Chem Phys, 1993, 98: 5648-5652.
12. Perdew J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas [J]. Phys Rev B, 1986, 33:8 822-8 824. ГИАБ

Коротко об авторах

Ван Цзижэнь, Дэн Цуньбао, Дэн Ханьчжун, Лу Вэйдун – Плюнинский инженерно-технический университет, г. Фусинь, провинция Плюнин, Китай.

Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 11 симпозиума «Неделя горняка-2007». Рецензент д-р техн. наук, проф. И.М. Петухов.