

ZUR BESTIMMUNG REAKTIONSKINETISCHER PARAMETER DER KOHLEOXYDATION

L. LENART und O. ABEL

*Institut für Chemische Technologie und Brennstofftechnik der Technischen Universität Clausthal,
BRD*

The processes during the dry oxidation of coal by gaseous oxygen in the temperature range below 150°C are discussed in terms of a connection between reaction- and transport kinetics.

A general model is proposed that includes the previously developed models which cover only discrete phases of the whole oxidation range. The model therefore is utilisable for the whole range of coal oxidation at low temperatures. It permits to approximate the oxygen-intake in dependence of oxidation time with oxidation temperature or grain size as parameter. The selectivity of the oxidation at different temperatures formally appears to be a result of the different activation energies of the coal oxidation reaction constants.

Die vorliegende Untersuchung befaßt sich mit der Aufklärung des reaktionskinetischen Geschehens, wenn ein Massentransport durch Diffusion aus experimentellen Gründen nicht ausgeschlossen werden kann. Solche Bedingungen liegen z. B. bei der trockenen Oxydation von Kohle vor.

Für die Betrachtung interessieren nicht die eigentlichen chemischen Vorgänge, die derzeit noch nicht restlos aufzuklären sind, d. h. die Art in der Sauerstoffgruppen in das Kohlegerüst eingebaut werden, wobei andere Gruppen unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid ab- oder umgebaut werden. Vielmehr werden diese vermutlich komplizierten Parallel- und Folgereaktionen in einfacher Weise phänomenologisch beschrieben. Die reaktionskinetischen Parameter dieses so "vereinheitlichten" chemischen Vorganges lassen sich aus Meßwerten nur dann richtig abschätzen, wenn andere im Verlauf der Reaktion auftretende Teilschritte, z. B. Diffusion in der Gasphase, Adsorption, Festkörperdiffusion, Desorption usw. entweder experimentell ausgeschaltet werden oder auf irgendeine Weise quantitativ zu erfassen sind.

Im Schrifttum finden sich verschiedene Ansätze zur Beschreibung der Reaktionskinetik bei der trockenen Oxydation von Kohle. Nach Sommers und Peters [1] ist die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit im Kohlekorn proportional dem Sauerstoffpartialdruck entsprechend:

$$dN/dt = k \cdot P_{O_2} \quad (1)$$

Georgiadis und Gaillard [2] beschreiben die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit mit Gl. (2)

$$dN/dt = k_1 - k_2 \cdot N \quad (2)$$

mit nachstehender Lösung:

$$N = k_1/k_2 \cdot (1 - \exp[-k_2 \cdot t]). \quad (2a)$$

Wood [3] geht von der Elovich-Gleichung aus:

$$dN/dt = K_1 \cdot \exp(-K_2 \cdot N) \quad (3)$$

mit den Lösungen Gl. (3a) bzw. Gl. (3b)

$$N = 1/K_2 \cdot \ln(1 + K_1 \cdot K_2 \cdot t) \quad (3a)$$

$$dN/dt = K_1/(1 + K_1 \cdot K_2 \cdot t). \quad (3b)$$

Aus Gl. (3b) geht hervor, daß bei kurzen Oxydationszeiten ($t \approx 0$) die Sauerstoffaufnahme-geschwindigkeit nahezu konstant ist. Wird die rechte Seite von Gl. (3b) nach einer unendlichen Reihe entwickelt (3c)

$$\begin{aligned} dN/dt &= K_1 \cdot [1 - K_1 \cdot K_2 \cdot t + (K_1 \cdot K_2 \cdot t)^2 - + \dots] \\ &\approx C_1 \cdot (1 - K \cdot t + K^2/2 \cdot t^2 - + \dots), \end{aligned} \quad (3c)$$

so erkennt man, daß sich die Sauerstoffaufnahme-geschwindigkeit während dieser Anfangsperiode der Oxydation ebenfalls durch eine Exponentialfunktion (Gl. 3d) approximieren läßt:

$$dN/dt \approx C_1 \cdot e^{-k \cdot t}. \quad (3d)$$

Für längere Oxydationszeiten (über 100 Stunden) ist der Ansatz Gl. (3) wegen der beschränkten Sauerstoffaufnahme-fähigkeit nicht mehr brauchbar, wie aus Gl. (3a) leicht ersichtlich ist.

Newman [4] beschreibt die Sauerstoffaufnahme-geschwindigkeit mit den Ansätzen nach Gl. (4) und Gl. (5)

$$dN/dt = A + \frac{AB(A + 2B) \cdot \exp(-\gamma \cdot t)}{(A + B)^2 - B^2 \cdot \exp(-\gamma \cdot t)} \quad (4)$$

$$dN/dt = A' + B' \cdot \exp(-q \cdot N/A_1). \quad (5)$$

Nach beiden Ansätzen wird die Sauerstoffaufnahme-geschwindigkeit nach einer bestimmten Anlaufperiode konstant, für längere Oxydationszeiten sind beide Ansätze nicht brauchbar und zwar aus demselben Grund wie der Ansatz nach Gl. (3).

Eine Analyse der Ansätze nach den Gl. (1)–(3) läßt es als angebracht erscheinen, die Oxydation der Kohle zumindest in der Anfangsperiode als eine Reaktion erster Ordnung aufzufassen. Der von der Kohle im Verlauf der Oxydation aufgenommene Sauerstoff liegt nach [1, 5] in zwei Formen vor, nämlich als in der Kohle gelöster Sauerstoff "c" und als mit der Kohle ausreagierter Sauerstoff "s", so z. B. in C=O, C-O-H, C-O-C, CO₂, CO, H₂O.

Der in der Kohle gelöste Sauerstoff c reagiert nach Gl. (6), die ihrem Wesen nach mit Gl. (1) identisch ist

$$ds/dt = \lambda \cdot c. \quad (6)$$

Da c stets positiv ist, würde die Reaktion nach Gl. (6) bis ins Unendliche weiterlaufen, dies ist jedoch nicht möglich. Aus diesem Grunde soll Gl. (6) durch eine irreversible Reaktion $s \rightarrow c$ zu Gl. (7) ergänzt werden

$$ds/dt = \lambda \cdot c - \mu \cdot s. \quad (7)$$

Falls $c = c_0$, resultiert als Lösung für die Anfangsbedingung $s = 0$

$$s = \lambda/\mu \cdot C_0 [1 - \exp(-\mu \cdot t)] \quad (8)$$

die ihrerseits mit den reaktionskinetischen Ansätzen nach Gl. (2) und (3d) übereinstimmt.

Zur Berechnung des Sauerstoffkonzentrationsverlaufes im Innern des Kohlekornes wird Gl. (7) gekoppelt mit der allgemeinen Gleichung für den Stofftransport durch Diffusion; daraus entsteht folgendes Gleichungssystem:

$$\partial c/\partial t = D \cdot \Delta c - \partial s/\partial t \quad (9a)$$

$$\partial s/\partial t = \lambda \cdot c - \mu \cdot s. \quad (9b)$$

Die zur Lösung des obigen Gleichungssystems erforderlichen Rand- und Anfangsbedingungen sollen durch Analyse der bei der Oxydation herrschenden Versuchsbedingungen hergeleitet werden.

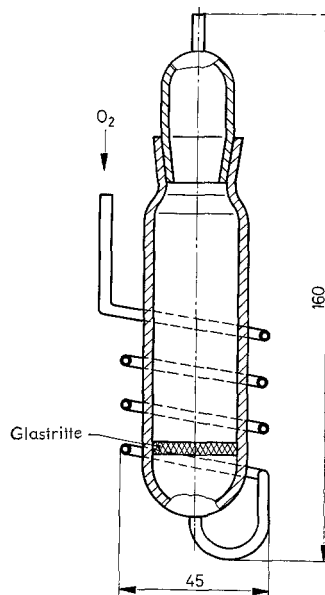


Abb. 1. Oxydationsreaktor

Für die Versuche wurde eine Kohle mit 28,5% Fl. Bestandteilen (waf), 4,0% Asche (wf) und 0,6% H₂O in der Körnung <0,20 mm in dem in Abb. 1 wiedergegebenen Oxydationsreaktor aus Duranglas oxydiert. Die eingesetzte Kohle wurde im Reaktor zunächst unter Stickstoff auf die gewünschte Versuchstemperatur erhitzt und erst danach Sauerstoff eingeleitet. Bei dieser Art der Versuchsführung ist die Annahme zulässig, daß die Sauerstoffkonzentrationen s und c im Kohlekorn vor Einleiten des Sauerstoffes gleich Null sind. Nach Eintritt des Sauerstoffes in den Reaktor wird die äußerste Schicht des Kohlekornes momentan auf die Sauerstoffkonzentration $c = c_0$ gebracht; die Konzentration des angelagerten Sauerstoffes s in dieser Randschicht ändert sich nach Gl. (8).

Aus diesen Überlegungen folgen formal die Anfangs- und Randbedingungen für das Gleichungssystem (9a) und (9b).

$$\begin{aligned} s &= 0 & \text{bei } t = 0, 0 \leq r \leq R \\ c &= 0 & \text{bei } t = 0, 0 \leq r < R \\ c &= c_0 & \text{bei } t \geq 0, r = R \end{aligned} \quad (10)$$

Die Gleichungen (9) mit den Bedingungen nach Gl. (10) sind elementar lösbar durch Laplace-Transformation, es resultiert die explizite Lösung in der Form:

$$\begin{aligned} c &= c_0 + \frac{2\pi D \cdot c_0}{R} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot n \cdot \frac{(p_n + \mu)^2}{(p_n + \mu)^2 + \lambda\mu} \cdot \\ &\quad \cdot \frac{1}{p_n} \cdot \sin\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \cdot \frac{1}{r} \cdot \exp(p_n \cdot t) \\ p_n &= 0,5 \cdot (-\lambda - \mu - n^2\pi^2 D/R^2 + \sqrt{w}) \\ w &= (\lambda + \mu + n^2\pi D/R^2)^2 - 4n^2\pi^2 D/R^2 \cdot \mu. \end{aligned} \quad (11)$$

Die Reihe in Gl. (11) konvergiert wegen $\lim p_n \rightarrow -\mu$, allerdings ist die Konvergenz für kurze Zeiten schlecht. Um die Konvergenz zu verbessern, liegt es nahe, weil bei kurzen Oxydationszeiten ohnehin $s \approx 0$, in Gl. (9b) $s = 0$ zu setzen. Man erhält damit die bekannte Gleichung der heterogenen Katalyse, die von einigen Autoren [1, 5] ebenfalls für die Deutung der Kinetik der Kohleoxydation herangezogen wurde.

$$\partial c / \partial t = D \cdot \Delta c - \lambda \cdot c. \quad (12)$$

Die Lösung dieser Gleichung mit den Parametern c_0 , D , R , r , t , λ geht im stationären Fall über in:

$$c = c_0 \cdot \frac{R}{r} \cdot \sinh\left(r \cdot \sqrt{\frac{k}{D}}\right) \Bigg| \sinh\left(R \cdot \sqrt{\frac{k}{D}}\right). \quad (13)$$

Dadurch ist es praktisch möglich, für alle Oxydationszeiten die Konzentrationen c und s zu berechnen. Bisher ist es noch nicht gelungen, diese zeitabhängigen Konzentrationsprofile exakt zu messen; auch eigene Versuche mit der Elektronen-

strahl-Mikrosonde blieben bislang erfolglos. Man ist deshalb bei der Berechnung der reaktionskinetischen Parameter der Kohleoxydation auf die integralen Werte der Sauerstoffaufnahme angewiesen. Statt der Sauerstoffaufnahme kann man

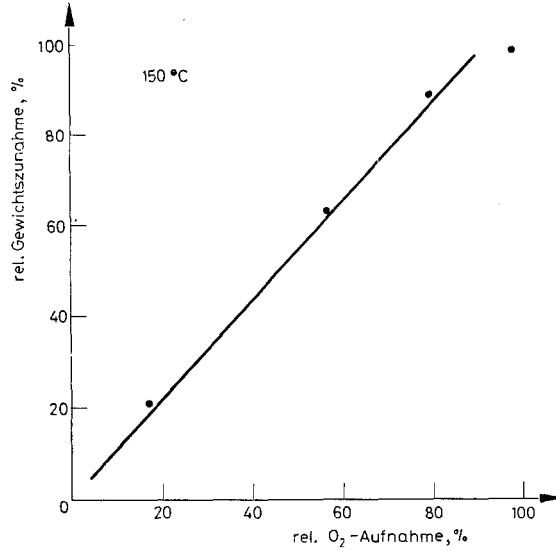


Abb. 2. Zusammenhang zwischen rel. Gewichtszunahme und rel. Sauerstoffaufnahme einer Kohle während der Oxydation

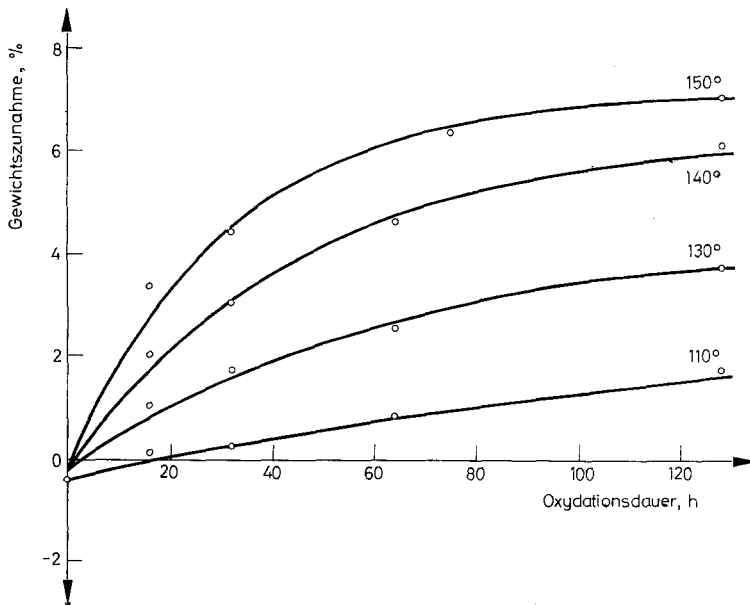


Abb. 3. Gewichtszunahme der Kohle während der Oxydation

auch die Gewichtszunahme heranziehen, denn beide Größen sind, wie aus Abb. 2 ersichtlich, einander proportional, wenn man den Temperaturbereich unterhalb 170° betrachtet.

In Abb. 3 ist die Gewichtszunahme der Kohle in Abhängigkeit von der Oxydationsdauer für verschiedene Oxydationstemperaturen dargestellt.

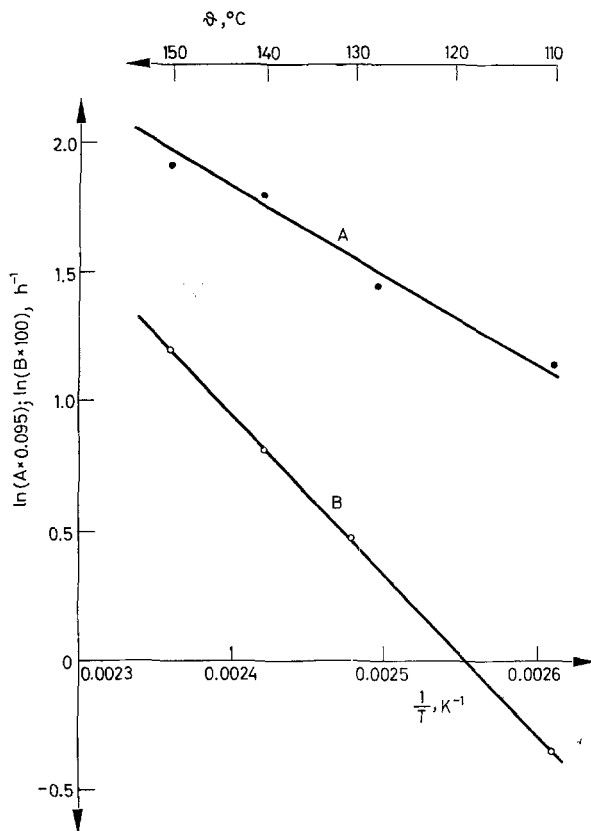


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsparameter nach Gl. (14) ermittelt aus der Gewichtszunahme

Entsprechend den eingangs behandelten Gleichungen wurde die in Abb. 3 wiedergegebene Kurvenschar versuchsweise mit folgendem Ansatz approximiert:

$$y = A[1 - \exp(-B \cdot t)]. \quad (14)$$

Die mit einem selbsttiterierenden Analogrechenprogramm berechneten A - und B -Werte sind in Form eines Arrhenius-Diagramms in Abb. 4 dargestellt.

Es ist auffallend, daß die A -Werte temperaturabhängig sind; daraus ist auf einen selektiven Verlauf der Oxydation bei verschiedenen Temperaturen zu

schließen. Offenbar werden bei höheren Temperaturen solche Strukturteile angegriffen, die bei niedrigen Temperaturen, zumindest bei einer Oxydationsdauer von weniger als 200 Stunden, nicht oxydiert werden. Dies wird auch durch thermovolumetrische Messungen [15] bestätigt.

Nachfolgend seien die in die Gl. (9) und Gl. (10) einzugetenden Stoffwerte diskutiert.

Die maximale Sauerstofflöslichkeit in der Kohle wurde nach Angaben von Langhoff und Peters [7] und Graham [8] als temperaturunabhängige Größen angenommen ($c_0 = 0.6 \text{ Ncm}^3 \text{ O}_2/\text{g Kohle}$).

Wegen der Proportionalität zwischen Sauerstoffaufnahme und Gewichtszunahme (Abb. 2) sind den A -Werten in Gl. (14) die bei den einzelnen Versuchstemperaturen jeweils höchsten Sauerstoffkonzentrationen (s_0 -Werte) zuzuordnen. Daraus errechnet sich dann nach Gl. (9b) der Quotient λ/μ wenn die linke Seite der Gleichung Null gesetzt wird. Die zu erwartenden Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden nach Angaben von Banerjee [9] berechnet. Da seine Meßwerte aus dem sogenannten stationären Bereich stammen, muß für die Berechnung der wahren λ -Werte Gl. (13) angewendet werden. Eine auf das Reaktorvolumen bezogene Konstante K wurde entsprechend Gl. (15) nach λ aufgelöst

$$K \cdot 8R^3 = (\partial c/\partial r)_{r=R} \cdot 4\pi R^2 \cdot D \quad (15)$$

$(\partial c/\partial r)_{r=R}$ errechnet sich aus Gl. (13).

Die so errechneten λ -Werte liegen zwischen 1 bis 30 h^{-1} und hängen sehr stark von der Kohlenart und der Korngröße ab. Mit den gefundenen λ -Werten wurde die Homogenität der Oxydation über dem Kornprofil abgeschätzt und gefunden, daß ein Korn von 0.2 mm Durchmesser bei 150° Oxydationstemperatur nach 130 Stunden fast vollkommen homogen oxydiert ist, denn die Sauerstoffkonzentration in der Kornmitte beträgt über 90% der Konzentration an der Kornoberfläche. Angesichts dieser Verhältnisse wurden die λ -Werte für die eigenen Versuche aus der nach 128 Stunden eingetretenen Sauerstoffaufnahme nach folgender Gleichung berechnet:

$$\int_0^{128} (\partial c/\partial r)_{r=R} \cdot D \cdot 4\pi R^2 dt = 2.0M_{(128)} \quad (16)$$

$(\partial c/\partial r)_{r=R}$ errechnet sich aus Gl. (11).

$M_{(128)}$ ist die nach 128 Stunden aufgenommene Sauerstoffmenge, der Faktor 2.0 in Gl. (16) berücksichtigt den Umstand, daß von dem bei der Oxydation aufgenommenen Sauerstoff etwa die Hälfte in Form von Wasser, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid vorliegt.

Die Werte für die Diffusionskoeffizienten D wurden der Arbeit von Schütt [6] entnommen, in der gleichfalls gezeigt wird, daß sich der Sauerstofftransport in der Kohle mit den Gesetzen der Festkörperdiffusion beschreiben läßt.

Die mit den so gewonnenen Daten berechnete Sauerstoffaufnahme der Kohle ist in Abb. 5 für verschiedene Versuchstemperaturen dargestellt. Die eingezeichneten Meßwerte basieren auf der Elementaranalyse der oxydierten Kohle; stattdessen könnte man als Kriterium auch die relative Zunahme der integralen Extinktionswerte der Carbonylbanden im IR-Spektrum zwischen $1640-1540\text{ cm}^{-1}$ wählen, denn diese ist, wie aus eigenen Untersuchungen [10] und Literaturangaben [11] hervorgeht, linear abhängig vom Gesamtsauerstoffgehalt der Kohle.

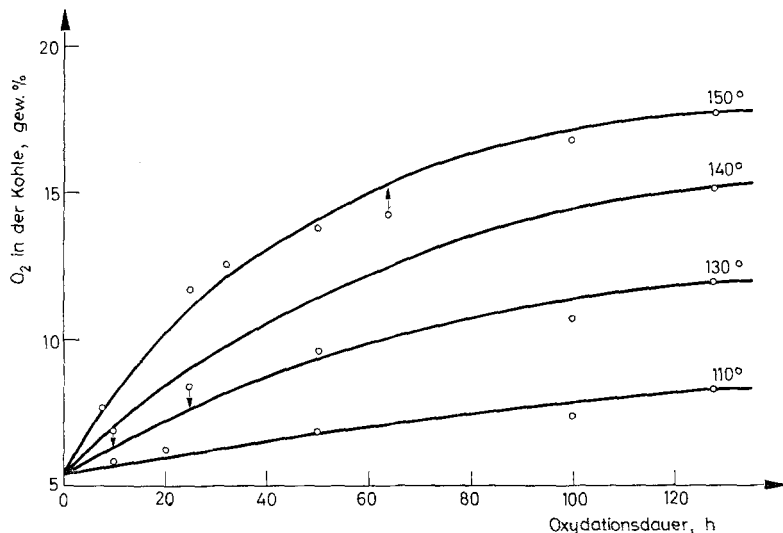


Abb. 5. Sauerstoffaufnahme in Abhängigkeit von der Oxydationsdauer für verschiedene Oxydationstemperaturen

Aus Abb. 5 ist ersichtlich, daß die der vorliegenden Betrachtung zugrunde gelegten kombinierten Gleichungen (9a, 9b) den Vorgang der Kohleoxydation durchaus gut zu beschreiben vermögen. Die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit ist bis zu etwa 16 Stunden Oxydationsdauer nahezu konstant – hier besteht Übereinstimmung mit Gl. (3b) und (4). Der daran anschließende Kurvenbereich läßt sich gut durch Gl. (2) und (3d) approximieren. Unser Ansatz nach Gl. (9a, 9b) ist also für alle Oxydationszeiten universell anwendbar. Interessanterweise liefert der Ansatz nach Gl. (9) auch die in der Anfangsperiode der Oxydation nach Gl. (4) bzw. (5) resultierende höhere Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit. Im Gegensatz zu den Angaben von Newman [4] ist diese Anfangsperiode allerdings beschränkt auf eine Zeitspanne von etwa 15 Minuten, innerhalb derer das quasistationäre Gleichgewicht noch nicht erreicht ist. Die Diskrepanz zwischen den eigenen Vorstellungen und denen von Newman ist vermutlich bedingt durch eine um etwa 3 bis 4 Grad über der Reaktortemperatur liegende Temperatur der Kohleoberfläche, hervorgerufen durch exotherme Reaktionen.

Aus Abb. 6, in der die berechneten λ und μ Werte in Form eines Arrhenius-Diagrammes wiedergegeben sind, geht hervor, daß die Aktivierungsenergie für die μ -Werte mit 13.2 kcal/mol niedriger ist als der entsprechende Wert für λ mit 19.5 kcal/mol; dies entspricht der experimentell festgestellten Selektivität der Oxydation.

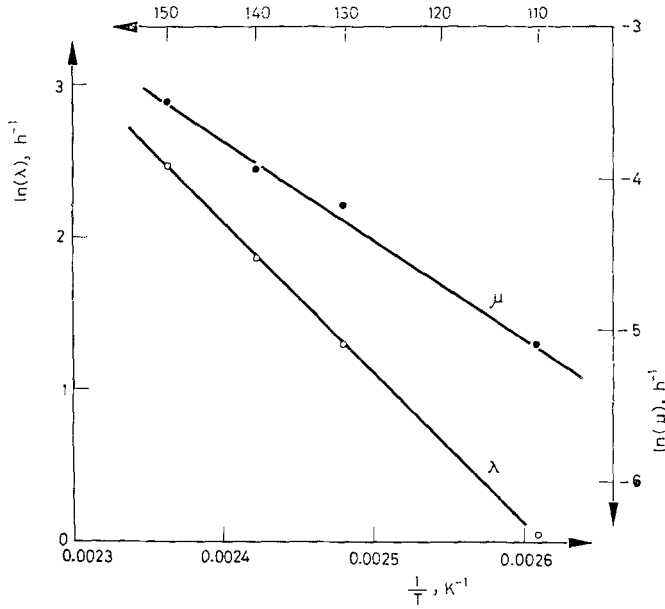


Abb. 6. Arrhenius-Diagramm für Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der Gl. (9b)

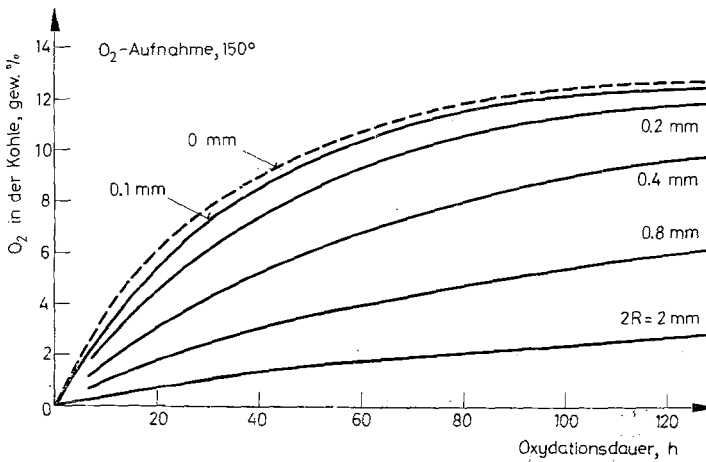


Abb. 7. Körnungsabhängigkeit der Sauerstoffaufnahme

Bei Oxydationsversuchen an Kohle interessiert zunächst stets die Frage, ob man mit den gewählten Versuchsparametern im reaktionskinetischen oder im diffusionsgesteuerten Bereich liegt; eine Information dazu liefert die Abhängigkeit der Sauerstoffaufnahme von der Körnung. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Abb. 7 dargestellt.

Danach liegt im Bereich unter 0.2 mm Korndurchmesser nur noch eine geringe Abhängigkeit der aufgenommenen Sauerstoffmenge vom Durchmesser vor. Dies deckt sich mit Literaturangaben; Abweichungen davon sind bedingt durch die in weiten Bereichen variierenden Diffusionskoeffizienten von Kohle. Bei grober Körnung, über 2 mm Korndurchmesser, bilden sich im Verlauf der Oxydation Risse und neue Makro-Poren, diese vermindern ihrerseits den effektiven Korndurchmesser. Will man die Aussage auf eine größere Kornspanne übertragen, so müßte man diesen Vorgängen bei der Lösung von Gl. (9a, 9b) besonders Rechnung tragen.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß sich der Ansatz nach Gl. (9a, 9b) um die von Winmill [12] und Schütt [13] in Betracht gezogenen Teilprozesse der Oxydation, nämlich den Abbau des aliphatischen Kohlenstoffs und Wasserstoffs als eine Reaktion und den Abbau des aromatischen Kohlenstoffs und Wasserstoffs als zweite Reaktion erweitern läßt. Diese Berechnungen, zu denen Resultate der statistischen IR-spektroskopischen Gruppenanalyse [14] herangezogen werden sollen, stehen noch aus.

Formelzeichen

$A, A', A_1, B, B', C_1, \gamma, q$	(. . .)	Konstanten
$k, k_1, k_2, K, K_1, K_2, \lambda, \mu$	(h ⁻¹)	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten
N, M	(Ncm ³)	aufgenommene Sauerstoffmenge
c, c_0, s, s_0	(Ncm ³ /cm ³)	Sauerstoffkonzentration in der Kohle <i>c</i> . . gelöst, <i>s</i> . . ausreagiert
R	(cm)	Kornradius
r	(cm)	laufender Radiusparameter
D	(cm ² h ⁻¹)	Diffusionskoeffizient
t	(h)	Zeit
p	(atü)	Sauerstoffpartialdruck

*

Für förderliche Diskussionen danken wir Herrn Dr. rer. nat. E. A. Hemmer.

Literatur

1. H. SOMMERS und W. PETERS, Chem. Ing. Techn., 26 (1954) 441.
2. C. GEORGIADIS und G. GAILLARD, Chim. et Ind., 70 (1953) 383.
3. T. WOOD, J. appl. Chem., 8 (1958) 556.
4. J. O. H. NEWMAN, Nature, 213 (1967) 280.
5. U. PETERS, E. SCHÜTT und U. WIESMANN, Vortrag auf Kolloquium "Chemie und Physik der Steinkohle", 29. Jan. 1969, Aachen.

6. E. SCHÜTT, Erdöl u. Kohle, 17 (1964) 985.
7. J. LANGHOFF und W. PETERS, Erdöl u. Kohle, 17 (1964) 900.
8. J. I. GRAHAM, Trans. Inst. Min. Eng., 46 (1963) 1913.
9. S. C. BANERJEE, B. D. BANERJEE und R. N. CHAKRAVORTY, Fuel, 49 (1970) 324.
10. L. LENART und H. H. OELERT, Erdöl u. Kohle, 25 (1972) 61.
11. W. N. ADAMS und G. J. PITT, Fuel, 34 (1955) 383.
12. T. F. WINMILL, Trans. Inst. Min. Engrs (Lond.) 48 (1915) 505; zitiert nach WOOD [3].
13. E. SCHÜTT, Erdöl u. Kohle, 19 (1966) 32.
14. G. ALBERS, Diplomarbeit, TU — Clausthal, Inst. Chem. Technologie, 1972.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Vorgänge bei der trockenen Oxydation von Kohle mit Sauerstoff im Temperaturbereich unter 150 °C werden unter dem Gesichtspunkt einer Koppelung von Reaktions- und Transportkinetik betrachtet. Es wird ein Modell der Kohleoxydation entwickelt, dieses stimmt mit den von anderen Autoren entwickelten, jedoch nur für jeweils beschränkte Phasen der Oxydation gültigen theoretischen Ansätzen überein. Das Modell ist somit für den gesamten Bereich der Kohleoxydation bei niedrigen Temperaturen anwendbar. Es gelingt damit, die Sauerstoffaufnahme in Abhängigkeit von Oxydationstemperatur und -dauer sowie als Funktion der Korngröße gut zu approximieren. Die Selektivität der Oxydation bei verschiedenen Temperaturen erweist sich formal als Folge der unterschiedlichen Aktivierungsenergien der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Kohleoxydation.

RÉSUMÉ — On discute le mécanisme de l'oxydation sèche du charbon par l'oxygène gazeux aux températures inférieures à 150 °C du point de vue de la cinétique de réaction et de transport. On propose un modèle général qui englobe les modèles développés antérieurement qui se rapportaient uniquement à des phases discrètes du domaine de l'oxydation. Ce modèle peut donc s'appliquer dans tout le domaine de l'oxydation du charbon aux températures peu élevées. Il permet d'évaluer la consommation d'oxygène en fonction de la durée de l'oxydation suivant la température ou la dimension des grains. La sélectivité de l'oxydation à diverses températures semble résulter d'énergies d'activation différentes pour les constantes réactionnelles de l'oxydation du charbon.

Резюме — Обсуждены процессы, происходящие при сухом окислении угля газообразным кислородом при температуре ниже 150 °C, с точки зрения связи между реакционной и транспортной кинетикой. Предложена общая модель, включающая ранее разработанные модели, относящиеся только к дискретным фазам области окисления. Поэтому модель можно использовать для всей области окисления угля при низких температурах. Это дает возможность аппроксимировать впуск кислорода в зависимости от времени окисления температурой окисления или размером зерен как параметрами. Селективность окисления при различных температурах формально вероятно является результатом различных энергий активации в зависимости от константной реакции окисления угля.