

ОШИБКИ В ОЦЕНКЕ КИНЕТИКИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

В. М. МИРОНОВ, Я. А. БЕЛИХМАЕР

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В технологии термической переработки твердых горючих ископаемых очень часто приходится сталкиваться с неизоотермическими процессами, изучение кинетики которых даже для реакций простых типов связано с большими трудностями. Однако настоящая задача значительно упрощается при рассмотрении кинетики неизоотермических реакций в условиях линейного подъема температуры.

Широкие исследования, проведенные по изучению кинетики термического разложения твердых веществ, а также твердых горючих ископаемых в условиях линейного программирования температуры, привели к появлению нескольких методов обработки дифференциальных и интегральных термогравиметрических и волюмометрических кривых [1—9]. Но в большинстве случаев авторы вышецитированных работ не учитывали проекционных искажений этих кривых.

Целью данной работы является анализ ошибок, возникающих при обработке экспериментальных данных по термическому разложению твердых топлив в условиях линейного подъема температуры.

Воспользуемся понятием о пути реакции, определяя этим выражением зависимость степени превращения одного из компонентов реакции от времени в условиях изменяющейся температуры. В этом случае путь реакции будет лежать на некоторой поверхности в координатах $\alpha = f(\tau, T)$, где

α — степень превращения,

τ — время,

T — температура.

Таким образом мы будем рассматривать путь реакции в трехмерной системе координат. Поверхность химической реакции удобно определить линиями уровня на плоскости τOT . При линейном подъеме температуры путь реакции будет лежать на следе секущей плоскости, перпендикулярной плоскости τOT и характеризоваться точками пересечения линии следа с линиями уровня. Так, на рис. 1 линии R_1, R_2, R_3 соответствуют идеальному протеканию химической реакции при линейном программировании температуры.

При кинетических исследованиях обычно рассматривают не сам путь реакции, а его проекцию на ось $O\tau$. При таком подходе не учитываются возможные проекционные искажения действительных параметров кривой пути реакции. Характер таких искажений хорошо виден из рис. 1. На данном рисунке представлено изменение параметров диффе-

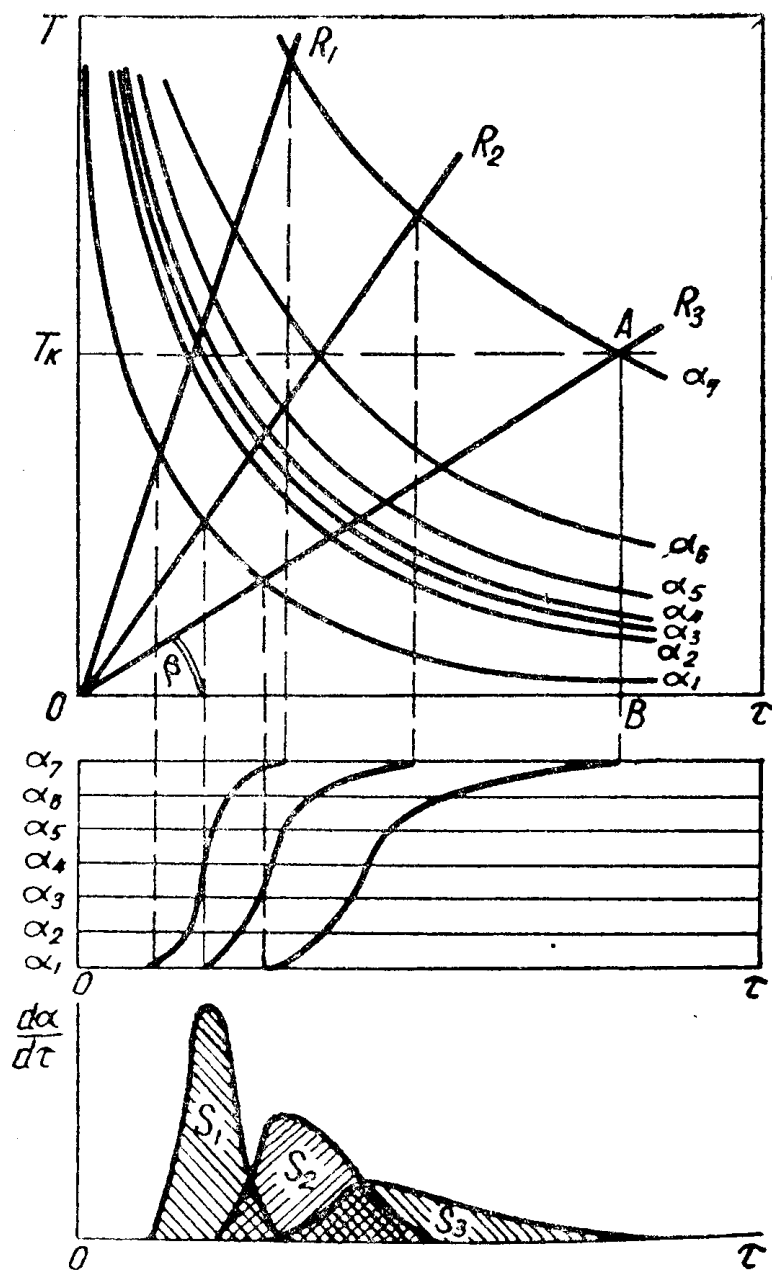


Рис. 1. Искажения проекции пути реакции при изменении скорости нагрева

ренциальных и интегральных кривых пути реакции в зависимости от скорости нагрева. Видно, что с ростом скорости нагрева интегральная кривая (α - τ) сужается и кривизна ее во всех точках увеличивается. Для дифференциальных кривых ($\frac{d\alpha}{d\tau}$ - τ) увеличение темпа нагрева приводит к повышению максимального значения скорости реакции с одновременным уменьшением границ ее протекания. Понятно, что площади под кривыми в связи с постоянством пределов степеней превращений должны оставаться неизменными ($S_1 = S_2 = S_3$). Так как для нахождения кинетических параметров реакции необходимо исключить влияние скорости нагрева на параметры дифференциальной и интегральной кривых пути реакции, то правильнее всего рассматривать сам путь реакции, лежащий в плоскости R . Для этого воспользуемся

следующими элементарными преобразованиями. В треугольнике OAB (рис. 1) $\operatorname{tg}\beta$ представляет собою скорость нагрева a .

$$\operatorname{tg}\beta = a.$$

Из этого треугольника $OA = OB \cdot \frac{1}{\cos\beta}$

или

$$OA = OB \cdot \sqrt{1 + \operatorname{tg}^2\beta}, \text{ т. е.}$$

$$OA = OB \sqrt{1 + a^2}. \quad (1)$$

При $a \gg 1$

$$OA = OB \cdot a. \quad (2)$$

Анализ уравнений (1) и (2) показывает, что при скоростях нагрева более 5 град/мин. ошибка при замене уравнения (1) уравнением (2) составляет менее 2%. При работе со скоростями нагрева ниже 5 град/мин. следует применять только уравнение (1).

Иногда [9] исследование процесса термического разложения твердых горючих ископаемых проводят таким образом, что процесс обрывают по достижении определенной температуры при различных скоростях нагрева. Ошибки, возникающие при этом, также достаточно полно характеризуются (рис. 1). Из рис. 1 видно, что при «замораживании» реакции по достижении определенной температуры T_k , конечная степень превращения является функцией скорости нагрева, причем эта степень превращения всегда ниже в опытах с более высокими скоростями нагрева. Поэтому обрыв процесса по достижении определенной температуры фактически уменьшает время реакции в экспериментах с высоким темпом нагрева. Правильнее в таком случае было бы «замораживать» процесс по достижении определенной степени превращения, не накладывая ограничения на конечную температуру.

Выводы

1. Проведен анализ ошибок, встречающихся при обработке экспериментальных данных по исследованию кинетики термического разложения твердых веществ в условиях линейного программирования температуры.
2. Предложены способы устранения этих ошибок.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Вельтнер. Дериватографические исследования процессов термического разложения углей. Сб. научных трудов УХИН, вып. 11, 1960.
2. Н. Iüntgen. Reaktionskinetische Überlegungen zur Deutung von Pyrolyse — Reaktionen. Erdöl und Kohle, 3, 1964.
3. E. S. Freeman, B. I. Carroll. I. Phys. Chem. 62, 1958.
4. A. G. Dave and S. K. Chopra. A Method for the Evaluation of Kinetics of Solid State Reactions from thermogravimetric Curves. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 48, 5/6, 1966.
5. T. Flora. Über die kinetische übersuchung der Thermischen Zersetzung von Ni und Co aminhologeniden auf Grund der derivatographischen Kurven. Acta Chimica 48, 3, 1966.
6. C. D. Doyle. Journal of Applied Polymer Sci. 5, 5, 1961.
7. В. С. Папков, Г. С. Слонимский. Высокомолекулярные соединения. VIII, 1, 1966.
8. Г. В. Гребенщикова, А. М. Мосин. Определение кинетических параметров пиролиза подмосковного угля. Сб. Обогащение угля и химическая переработка топлив. Труды ИГИ, т. XXIII. Вып. 2, 1967.
9. Д. М. Лисин, К. А. Матасова. Макрокинетика пиролиза углей в слое при различных скоростях нагревания. Сб. Процессы термического превращения каменных углей. Изд-во «Наука», Сиб. отд., 1968.