

К ВОПРОСУ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Я. А. БЕЛИХМАЕР, К. К. СТРАМКОВСКАЯ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

В последнее время для изучения процесса термического разложения твердых топлив находит широкое применение метод дериватографии. Сущность метода дериватографии заключается в одновременной регистрации в ходе нагревания изменения веса ТГ, скорости изменения веса ДТГ и теплофизических свойств (тепловых эффектов ДТА). С помощью кривых ДТА по положению и глубине экзо- и эндотермических эффектов можно судить о различии характера реакций термической деструкции твердых топлив. Термодинамический анализ в комплексе с ДТА позволит, очевидно, дать не только качественную, но и количественную оценку тепловых эффектов процесса термической деструкции органической массы твердых топлив.

Изменение температуры по ходу реакций термической деструкции твердых топлив приводит к тому, что в дифференциальных уравнениях, описывающих кинетику реакций, константы скорости оказываются переменными величинами. Если изменение температуры задается экспериментатором, т. е. температура является известной функцией времени, то все константы скорости оказываются заданными функциями времени [1].

Дифференциальное уравнение в общем случае имеет вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = K \cdot x^n, \quad (1)$$

где x — концентрация;
 K — константа скорости;
 n — порядок реакции.

При постоянной скорости нагревания можно вместо времени в уравнении (1) ввести в качестве переменной температуру, так как в этом случае $\frac{dT}{d\tau} = C$, где C — константа [2]

$$\frac{dx}{dT} = \frac{K}{C} \cdot x^n. \quad (2)$$

Константа скорости реакции может быть записана как функция температуры при помощи уравнения Аррениуса. Тогда уравнение (2) запишется:

$$\frac{dx}{dT} = \frac{a_0}{C} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot x^n. \quad (2a)$$

Разделяя переменные, получим:

$$\frac{dx}{x^n} = \frac{a_0}{C} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot dT. \quad (3)$$

Зависимость константы скорости реакции от времени значительно затрудняет интегрирование дифференциального уравнения (3). В связи с этим намного проще выглядит графический метод нахождения кинетических параметров непосредственно из дериватограммы.

Н. I. Borchard и F. Daniels предложили метод определения кинетических характеристик реакций термического разложения неорганических веществ по кривым ДТА [2]. Однако этот метод является неприемлемым для твердых топлив, так как для последних трудно определить положение нулевой линии [3]. N. G. Dave использовал для вычисления кинетических параметров

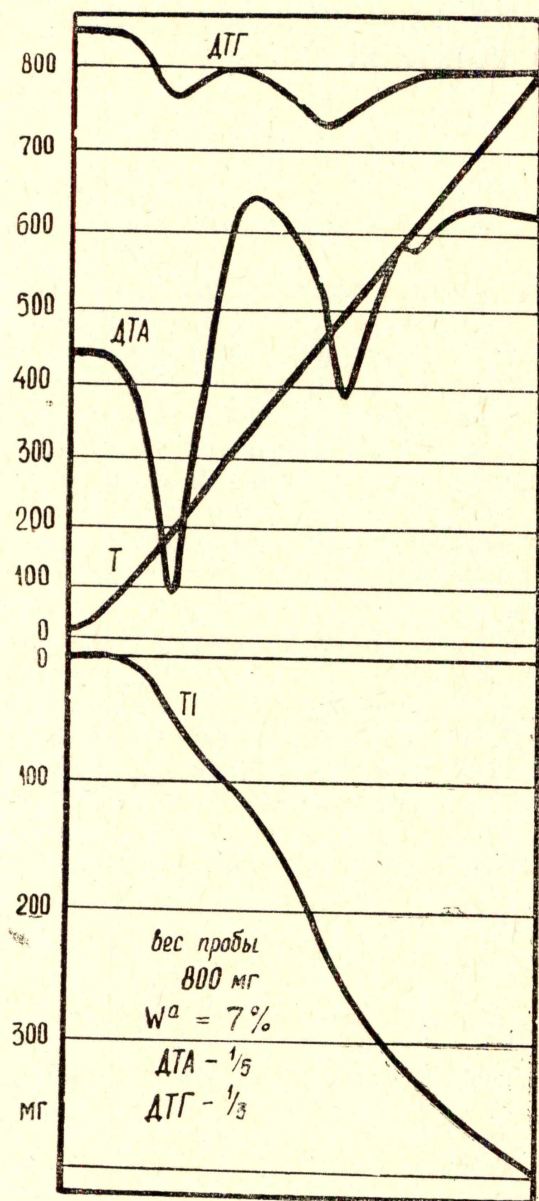


Рис. 1. Дериватограмма Итатского бурого угля

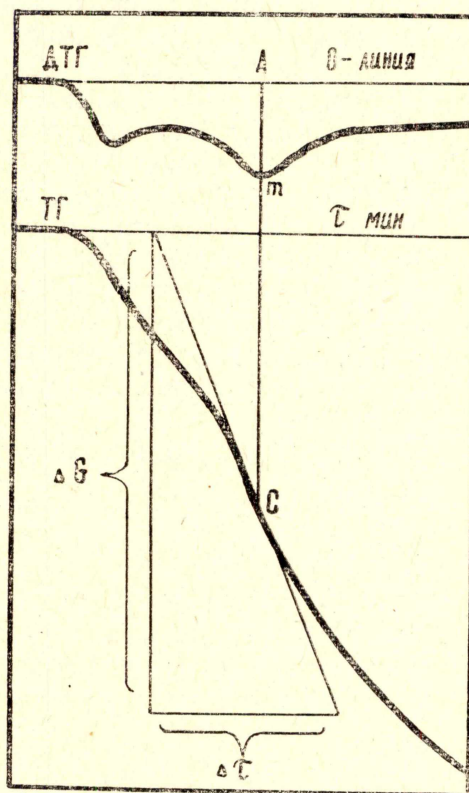


Рис. 2. Кривые ДТГ и ТГ — дериватограммы

реакции кривую ДТГ [4]. Метод является трудоемким, так как связан с определением площади под кривой ДТГ. М. Вельтнер производила кинетические расчеты только на основании кривых ТГ, принимая для реакций термической деструкции угля первый порядок [5].

Нами предлагается использовать для кинетических расчетов кривые ДТГ и ТГ. Рассмотрим метод расчета на конкретном примере. На рис. 1 представлена дериватограмма бурого угля Итатского месторождения. Кривая ДТГ для случая термической деструкции угля описывает скорость выделения летучих продуктов

$$\frac{dx}{d\tau} = K_{\text{эф}} (x_0 - x_{\tau})^n, \quad (4)$$

где $K_{\text{эф}}$ — эффективная константа скорости выделения летучих продуктов,

x_0 — первоначальная навеска угля,

x_{τ} — уменьшение веса за время τ ,

n — порядок процесса.

Численное значение скорости выделения летучих продуктов определяется следующим образом (рис. 2). Через точку максимума на ДТГ проводится перпендикулярно нулевой линии прямая АС до пересече-

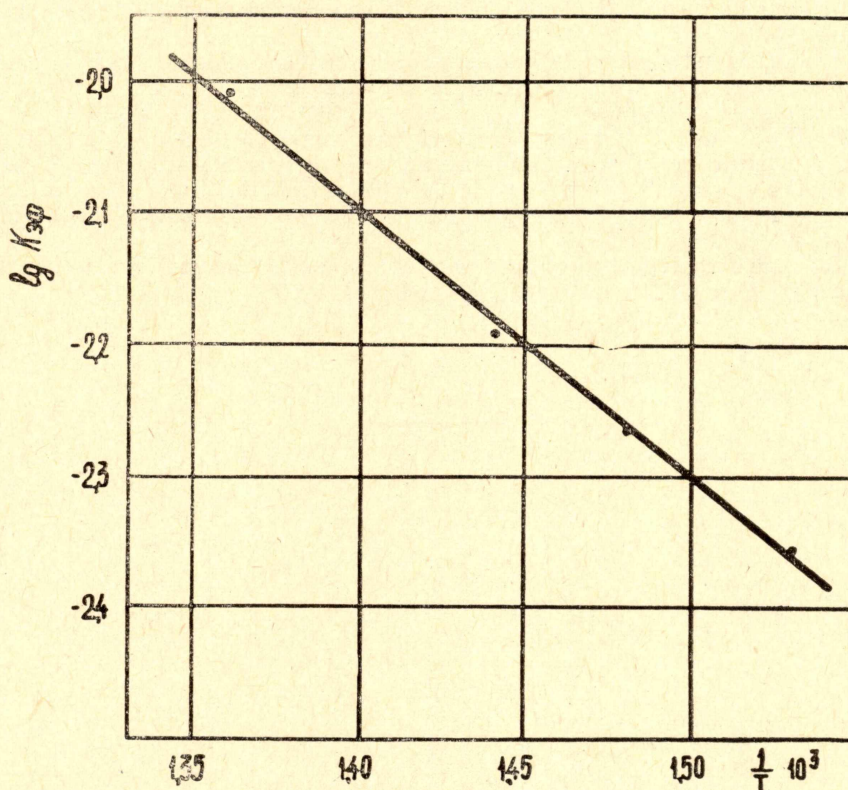


Рис. 3. Зависимость $\lg K_{\text{эф}}$ от $1/T$ для процесса выделения летучих при термической деструкции бурого угля

ния с кривой ТГ. В точке перегиба С проводится касательная. Скорость выделения летучих продуктов определится как тангенс угла наклона касательной

$$V_m = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta G}{\Delta \tau}.$$

Так как скорость выделения летучих продуктов пропорциональна отклонению кривой ДТГ от нулевой линии, то

$$V_m = L_m \cdot M,$$

где L_m — отклонение кривой ДТГ от нулевой линии (мм),

M — масштаб скорости выделения летучих продуктов.

Определив масштаб скорости выделения летучих, можно вычислить скорость в любой точке кривой ДТГ.

Подставляя в уравнение (4) значение $dx/d\tau$, найденное из ДТГ, и значения x_0 , x_∞ , найденные из ТГ, можно определить при заданном n величину $K_{эф}$. Эффективная энергия активации определяется по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K_{эф}$ от $1/T$.

Из рис. 3 видно, что процесс выделения летучих продуктов удовлетворительно описывается до максимума скорости уравнением первого порядка. Эффективная энергия активации составляет 9 ккал/моль.

Выводы

Предлагается простой метод определения кинетических параметров реакций термического разложения по кривым ДТГ и ТГ дериватограммы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. Курс химической кинетики. Изд. «Высшая школа», 1962.
 2. Harold Jüntgen. Reaktionskinetische Überlegungen zur Deutung von Pyrolyse—Reaktionen. Erdöl und Kohle, 3, S. 180—186, 1964.
 3. H. J. Borchard und F. Daniels. J. Am. Chem. Soc., 79, 41, 1957.
 4. A. F. Boyer, P. Payen. Bemerkungen zur Untersuchung der Pyrolyse von Steinkohlen mit Hilfe der Differentialthermoanalyse. Brennstoff—Chemie, 41 № 4, 1960.
 5. N. G. Dave and S. K. Chopra. A Method for the Evaluation of Kinetics of Solid State Reactions from Thermogravimetric Curves. Zeitschrift für Physikalische Chemie, Band 48, Heft 5/6, 1966.
 6. М. Вельнер. Дериватографическое исследование процессов термического разложения углей. Сб. научных трудов УХИН, вып. II, 1960.
-