

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЕМПЕРАТУРЫ НАЧАЛА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТОРФА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, В. И. ЛОЗБИН

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Из теории термографии и дериватографии известно, что с увеличением скорости нагревания близлежащие пики на кривых ДТА и ДТГ, характеризующие протекание тех или иных реакций в веществе, зачастую сливаются, образуя один общий максимум. При этом невозможно четко разграничить температурные интервалы протекания этих реакций [1, 2]. Характерным примером такого наложения скоростей является процесс удаления адсорбционной влаги и начальный этап термического разложения при нагреве торфа с постоянной скоростью подъема температуры.

Уменьшение скорости нагревания ведет к частичному разделению пиков, однако общеизвестно, что в этих случаях значительно снижается чувствительность аппаратуры; таким образом, уменьшать скорость нагрева можно лишь до каких-то пределов, при которых скорости выделения летучих для двух реакций A и B еще значительно накладываются друг на друга (рис. 1).

При нагреве воздушно-сухого торфа в условиях линейного подъема температуры процесс удаления влаги и начало термического разложения органической массы торфа протекает в интервале 100—150°C одновременно, накладывая определенный отпечаток на ход интегральной (ТГ) и дифференциальной (ДТГ) кривых изменения веса. Следовательно, на этом участке получаемые экспериментальные данные отражают суммарный процесс

$$\left(\frac{dx}{dT}\right)_{\text{сум.}} = \frac{du}{dT}(E_1; B_1; u) + \frac{dv}{dT}(E_2; B_2; v), \quad (1)$$

где $\frac{du}{dT}$ — скорость удаления воды,

$\frac{dv}{dT}$ — скорость разложения торфа.

Имея суммарную кривую скорости выделения летучих, определить начало разложения органической массы торфа можно лишь в случае, когда известны кинетические константы первого процесса, то есть E_1 и B_1 .

В предыдущих работах [3—4] дан способ определения энергии активации реакций подобного типа и показано, что процесс удаления адсорбированной влаги из торфа достаточно хорошо описывается уравнениями

формальной кинетики, причем экспериментально определенный порядок процесса близок к двум:

$$\frac{du}{dT} = \frac{K}{b} (a - u)^2, \quad (2)$$

т. е. до температуры максимальной скорости удаляется половина адсорбированной воды торфа.

Разделяя переменные и интегрируя, получим

$$K = \frac{u}{a - u} \cdot \frac{b}{aT}, \quad (3)$$

а для точки максимума скорости

$$K_m = \frac{b}{aT_m}, \quad (4)$$

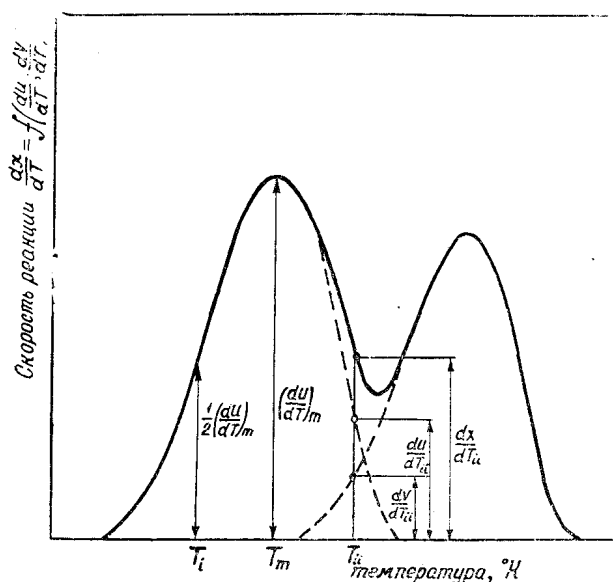


Рис. 1. К расчету скоростей реакций, частично накладывающихся в определенном температурном интервале

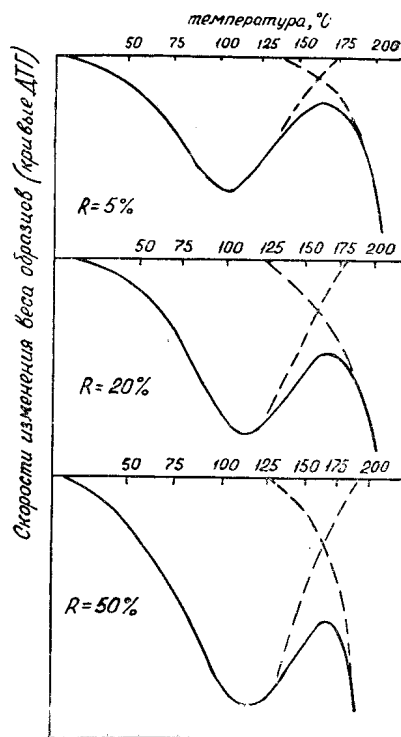


Рис. 2. Рассчитанные кривые скорости удаления воды и термического разложения торфа

так как $u_m = a - u = \frac{a}{2}$ (для реакции II порядка).

Предэкспоненциальный множитель для первой реакции находим из уравнения зависимости константы скорости от температуры

$$B = Ke \frac{E}{RT}, \quad (5)$$

где $E = 3,52 \frac{T_m T_i}{\Delta T}$ при $\frac{du}{dT_i} = \frac{1}{2} \frac{du}{dT_m}$,
 $T = T_m$, $K = K_m$.

Простота дальнейших операций очевидна: для ряда точек при температурах выше T_m определяются константы скорости, текущие концентрации и скорости для этих температур согласно выражениям 5,3 и 2.

Вычитанием из суммарной $\left(\frac{dx}{dT}\right)_{\text{сум}}$ значения полученных $\left(\frac{du}{dT}\right)_i$

определяется ряд значений скорости удаления летучих. Экстраполированием этой кривой до нулевой линии определяется значение температуры начала термического разложения торфа (разумеется, в пределах чувствительности используемой аппаратуры).

Таблица 1
Характеристика исследуемых образцов

Степень разложения	5%		20%		50%	
	1	1	2	2	3	3
Навеска, мг	320	500	520	670	710	840
Влажность, %	9,70	9,70	9,56	9,56	10,55	10,55
Количество воды в навеске, мг	31,0	48,5	49,7	64,1	75,0	88,8

Для исследований были взяты образцы торфа со степенью разложения 5, 20, 50%. Дериватографические анализы проводились при условиях: $T = 300^\circ\text{C}$, ТГ — 100 мг, ДТГ — 1/3, скорость нагрева — около 4 град/мин. Необходимые характеристики торфа показаны в табл. 1. Описанным выше способом был рассчитан ход кривых скорости удаления адсорбированной влаги из торфа при температурах выше T_m . Результаты представлены на рис. 2. Температура начала пиролиза торфа у всех исследованных образцов примерно одинакова и лежит в пределах $125\text{—}135^\circ\text{C}$. Величина навески не оказывает заметного влияния на ход кривых скорости удаления влаги, на температуру максимума скорости и температуру начала пиролиза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. О. Пилюн, Введение в теорию термического анализа. М., 1964.
2. H. Jüntgen and K. H. van Heek. Fuel, 2, 103, 1968.
3. С. И. Смольянинов, В. И. Лозбин, Я. А. Белихмаер. Изв. ТПИ, т. 233.
4. С. И. Смольянинов, В. И. Лозбин. «Изв. ТПИ», т. 233.