

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТОПЛИВА
ПО ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКИМ ДАННЫМ

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, В. И. ЛОЗБИН, В. М. ИКРИН, Я. А. БЕЛИХМАЕР

(Представлена органической секцией научно-методического семинара ХТФ)

Изучение кинетики и механизма термической деструкции твердых горючих ископаемых наиболее эффективно при использовании комплекса экспериментальных данных, получаемых физическими, физико-химическими и химическими методами.

В настоящее время получают распространение установки, сочетающие определение термографических и термогравиметрических параметров с анализом летучих продуктов разложения пробы (прежде всего отдельных компонентов газа) в одном опыте. При этом возможны два различных метода отбора парогазовых продуктов реакции:

- 1) из отдельной реторты, расположенной рядом с рабочим тиглем и равноценной ему в теплофизическом отношении;
- 2) путем отсоса непосредственно из рабочего тигля в среде инертного газа.

Очевидно, что последний способ для решения задач кинетики является более точным и гибким при условии надлежащей эффективности анализа разбавленных продуктов реакции. При этом, если обеспечивается постоянная скорость отсоса парогазовой смеси, концентрация каждого компонента в газе пропорциональна скорости его образования.

Для определения кинетических параметров процесса термического разложения топлива по дериватографическим данным используют кривые потери веса (ТГ) и относительной скорости потери веса (ДТГ). Масштаб ординаты кривой ДТГ, характеризующий суммарную скорость выделения летучих, может быть легко найден графическим дифференцированием кривой ТГ в соответствующих точках.

Термическое разложение твердых горючих ископаемых протекает до известной степени ступенчато, что выражается характером кривых ТГ и ДТГ, особенно последней, на которой достаточно отчетливо наблюдается несколько максимумов скоростей потери веса. На основании имеющихся данных эти выделяемые стадии процесса термического разложения топлива можно трактовать как зоны, в которых происходит преимущественное разложение однородных групп веществ или протекают однотипные реакции.

Таким образом, первоначальными параметрами, характеризующими кинетику рассматриваемых процессов, могут быть:

- 1) температуры максимумов скоростей потери веса по кривой ДТГ;
- 2) абсолютные скорости потери веса в точках максимумов, отнесенные к единице веса органической массы топлива;

3) выход летучих в характерных интервалах температур.

Достаточно характерны и температуры экстремумов на кривой ДТА, однако использование последней для расчета кинетических параметров в силу известных обстоятельств крайне ограничено. Возможности кинетической оценки процесса термического разложения топлива сильно возрастают, если традиционную информацию дериватографии дополнить сведениями о динамике выделения отдельных компонентов летучих продуктов.

Основные кинетические параметры: энергия активации (E), предэкспоненциальный множитель (K_0) и порядок процесса (реакции) (n) рассчитываются по уравнениям неизотермической кинетики:

$$\omega_T = \frac{dx}{dT} = K_0 e^{-E/RT} (1-x)^n \quad (1)$$

и

$$\omega_T = \frac{dx}{dT} = \frac{K_0}{b} \cdot e^{-E/RT} (1-x)^n, \quad (2)$$

где

x — степень превращения в долях единицы,

b — скорость нагрева.

Исходными экспериментальными данными для расчета служат степень превращения или пропорциональные ей величины, определенные при разных температурах и разных скоростях нагрева, и скорости процесса ω_T и ω_T .

Основные трудности в успешном решении поставленной задачи как раз и заключаются в правильной трактовке исходных экспериментальных величин. Сложность состава исходных веществ и самого процесса термического разложения вызвали множество попыток преобразования исходных уравнений в формы, удобные для пользования характеристическими параметрами дериватограмм, нахождения условий и точек, повышающих точность измерений, а также поиск экспериментальных и расчетных приемов, обеспечивающих более четкую дифференциацию отдельных ступеней термического разложения [1].

По рекомендации Ван-Кревелена [2] весьма популярна трактовка степени превращения по отношению потери веса на данный момент к «предельному» выходу летучих веществ. Кроме определенной условности последнего понятия, подобное представление является слишком общим. Более строгий подход может быть развит при возможности четкого выделения отдельных самостоятельных участков на кривых ДТГ или скоростей образования компонентов газа. В этом случае степень превращения определяется по отношению площадей под кривой на данный момент времени ко всей площади. Искомая величина может быть найдена, когда фиксируется выход какого-либо отдельного продукта, например, углекислоты по привесу поглотителя. Однако и здесь следует соблюдать осторожность при отнесении наблюдаемой потери веса к данному продукту, так как при наложении следующих процессов друг на друга ошибка может быть значительной. И, наконец, если в расчетную формулу входит отношение степеней превращения, то могут быть использованы любые пропорциональные ей величины.

В дополнение к изложенным в вышеуказанной литературе методам нами предлагаются несколько преобразованных уравнений, по нашему мнению, более простых и удобных, для расчетов кинетических параметров по дериватографическим данным.

Если проведены опыты при различных скоростях нагрева, то энергию активации можно определить из обычного уравнения Аррениуса

$$E = 4,575 \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_2}{K_1}, \quad (3)$$

преобразовав его следующим образом. Заменим K , исходя из общего кинетического уравнения в интегральной форме,

$$K\tau = \psi(x),$$

тогда

$$E = 4,575 \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \lg \left[\frac{\tau_1}{\tau_2} \times \frac{\varphi(x_2)}{\varphi(x_1)} \right] \quad (4)$$

или для равной степени превращения при двух разных температурах

$$E = 4,575 \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{\tau_1}{\tau_2}. \quad (5)$$

Но при нагреве с постоянной скоростью

$$T = T_0 + b\tau, \quad (6)$$

где

b — скорость нагрева, и, следовательно,

$$E = 4,575 \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{b_2}{b_1} \times \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}. \quad (7)$$

Настоящее уравнение удобно тем, что при неизвестном порядке позволяет определять энергию активации реакции. Кроме того, им можно пользоваться в широком диапазоне температур и степеней превращения и в том случае, когда энергия активации оказывается переменной величиной. Однако здесь следует обратить внимание на необходимость установления или выбора T_0 . Некоторая условность (логические предпосылки или экстраполяция кривых) не может, по-видимому, привести к принципиальной ошибке. В тех же случаях, когда отдельные ступени разложения органического вещества не накладываются друг на друга, T_0 может быть определено достаточно точно.

Если порядок реакции известен, либо его можно принять априори, то на основании уравнения (3)

$$E = 4,575 \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \left(\lg \frac{W_2}{W_1} + n \lg \frac{1-x_1}{1-x_2} \right), \quad (8)$$

в котором ω найдено из общего уравнения скорости реакции

$$\omega = K(1-x)^n. \quad (9)$$

Можно показать (см. ниже), что отношение степеней превращения $(1-x)$ в определенных точках кривой ДТГ и ТГ не зависит от скорости нагрева для реакций одного порядка. Тогда уравнение для определения энергии активации значительно упрощается.

Для расчета удобно пользоваться двумя точками на кривых ДТГ: температурой максимума скорости потери веса и температурой, когда достигается половина значения максимальной скорости. Для этих условий отношение степеней превращения составляет 2,22 у реакций первого порядка и 1,74 у реакций второго порядка. Тогда

$$E = 3,0 \frac{T_m \cdot T_{0,5m}}{T_m - T_{0,5m}}, \quad (n=1) \quad (10)$$

и

$$E = 3,6 \frac{T_m \cdot T_{0,5m}}{T_m - T_{0,5m}}, \quad (n=2), \quad (11)$$

или в общем виде

$$E = M \frac{T_m \cdot T_{0,5m}}{T_m - T_{0,5m}}, \quad (12)$$

где в соответствии с уравнением (8)

$$M = 4,575 \left(\lg 2 + n \lg \frac{1 - x_{0,5m}}{1 - x_m} \right). \quad (13)$$

На рис. 1 представлены, рассчитанные нами по данным Ван Хика и Юнтгена [3], отношения степеней неперевращения и коэффициент M , входящий в формулу (12).

Формулами (12) и (13) и графиком на рис. 1. можно воспользоваться для определения порядка реакции, если E найдено независимо от n .

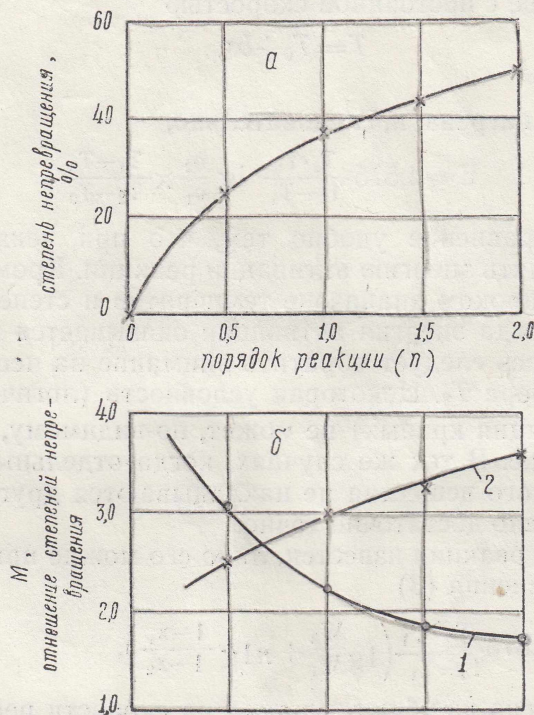


Рис. 1. Степень неперевращения в максимуме кривой зависимости скорости реакции от температуры (а) [3], отношение этих степеней в точках половины максимума и максимума (б, 1) и коэффициент M по формуле (13) (б, 2) при различных порядках реакции.

Этот прием дополняет известные предложения Киссингера, Ван Хика и Юнтгена [3], согласно которым форма кривой зависимости скорости реакции от температуры, а следовательно, и степень превращения в максимуме определяются порядком реакции.

Определение кинетических параметров в экстремальных точках дает большой эффект не только потому, что эти точки экспериментально фиксируются наиболее ясно, но и потому, что многие кинетические уравнения приобретают в данном случае наиболее простой вид.

Так, нами показано, что левая часть уравнения при интегрировании в пределах от 0 до x :

$$\int_0^{x_1} \frac{dx}{(1-x)^n} = \int \frac{K}{b} dT \quad (14)$$

в точке максимума скорости реакции равна 1 независимо от n . В этом легко убедиться, произведя соответствующие подстановки $1-x_m$ и n (из рис. 1).

Тогда, используя уравнение Котса и Редферна [1], полученное приближенным интегрированием основного уравнения (2), найдем следующее сравнительно простое выражение для K_0 :

$$K_0 = \frac{bE}{RT_m^2} \cdot e^{-\frac{E}{RT_m}} \quad (15)$$

где индекс m обозначает значение данного параметра в точке максимума.

Преимуществом настоящего уравнения является и то, что для расчета K_0 не нужно определять степень превращения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Райх Л., Леви Г. Динамический термогравиметрический анализ при деструкции полимеров. Сб. «Новое в методах исследования полимеров», М., «Мир», 1968, стр. 148—199.
2. Van Krewelen D. W., Van Heerden C., Huntjens F. I. Физико-химические аспекты пиролиза угля и углеподобных органических соединений. Fuel, т. 30, № 1, 1951, стр. 853—859.
3. Van Heek K. H., Juntgen H. Определение кинетических параметров реакции при неизотермических измерениях. Berichte der Buns. Gesell. für Phys. Ch., т. 72, № 9/10, 1968, стр. 1223—1233.

№ п/п	Температура, °C	Скорость, %/мин	Степень превращения, %	Время, мин	Образец
1	100	0,1	0,1	10	Аммоний йодид
2	100	0,2	0,2	10	Аммоний йодид
3	100	0,3	0,3	10	Аммоний йодид
4	100	0,4	0,4	10	Аммоний йодид
5	100	0,5	0,5	10	Аммоний йодид
6	100	0,6	0,6	10	Аммоний йодид
7	100	0,7	0,7	10	Аммоний йодид
8	100	0,8	0,8	10	Аммоний йодид
9	100	0,9	0,9	10	Аммоний йодид
10	100	1,0	1,0	10	Аммоний йодид
11	100	1,1	1,1	10	Аммоний йодид
12	100	1,2	1,2	10	Аммоний йодид
13	100	1,3	1,3	10	Аммоний йодид
14	100	1,4	1,4	10	Аммоний йодид
15	100	1,5	1,5	10	Аммоний йодид
16	100	1,6	1,6	10	Аммоний йодид
17	100	1,7	1,7	10	Аммоний йодид
18	100	1,8	1,8	10	Аммоний йодид