

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЫХОД СМОЛЫ ПИРОЛИЗА
ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

Г. И. КРАВЦОВА, С. И. СМОЛЬЯНИНОВ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Одним из важнейших факторов, влияющих на процесс образования смолы, является температура процесса.

Проведенные исследования [1—5] не позволили пока установить в достаточной степени закономерности воздействия данного фактора, так как еще не раскрыт в полной мере механизм смолообразования.

Представим процесс деструкции твердых горючих ископаемых следующей упрощенной схемой:



Допуская, что протекающие реакции описываются уравнением первого порядка

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau},$$

где

α — доля прореагировавшего вещества,

τ — время нагрева,

найдем отношение количества непрореагировавшего ТГИ к количеству накопленной смолы:

$$\frac{1-\alpha_1}{1-\alpha_2} = \frac{e^{-k_1\tau}}{e^{-(k_2+k_3)\tau}} \quad \text{или} \quad \ln \frac{x_1}{x_2} = k_1\tau + k_2\tau + k_3\tau$$

где $x_1 = 1 - \alpha_1$ — доля непрореагировавшего ТГИ,

$x_2 = 1 - \alpha_2$ — доля накопленной смолы,

тогда

$$\begin{aligned} \ln x_1 - \ln x_2 &= [-k_1 + (k_2 + k_3)]\tau, \\ \ln x_2 &= \ln x_1 + [k_1 - (k_2 + k_3)]\tau \end{aligned} \quad (1)$$

Из уравнения (1) видно, что выход смолы в одном температурном интервале будет зависеть от соотношения величины константы скорости образования и расходования смолы, а также от времени протекания процесса деструкции, т. е. от времени нагрева ТГИ при данной температуре или в данном температурном интервале.

Представленные уравнения позволяют рассматривать влияние температуры на выход смолы пиролиза при постоянном времени нагрева τ , мин.

Распишем уравнение (1) следующим образом:

$$\ln x_2 = \ln x_1 + [k_{10} e^{\frac{-E_1}{RT}} - k_{20} e^{\frac{-E_2}{RT}} (+k_{30} e^{\frac{-E_3}{RT}})] \tau,$$

Считая предэкспоненциальные множители k_{10} , k_{20} , k_{30} в первом приближении независимыми от температуры величинами, видим, что изменение выхода смолы должно определяться соотношением между абсолютными величинами энергий активации протекающих реакций E_1 , E_2 , E_3 .

Рассмотрим частные случаи:

если 1) $E_1 \ll E_2$, $E_1 \ll E_3$, то при росте температуры происходит уменьшение выхода смолы.

2) $E_1 \gg E_2$, $E_1 \gg E_3$, при понижении температуры будет происходить накопление смолы.

3) $E_1 < E_2$, но $> E_3$
 $E_1 < E_2$, но $< E_3$.

В этом случае происходит уменьшение выхода смолы.

Рассмотрим влияние температуры на выход смолы с использованием принципа Боденштейна [6].

Скорость образования смолы можно представить следующим уравнением:

$$\frac{dc_c}{d\tau} = k_1 c_{\text{ТГИ}} - k_2 c_c - k_3 c_c = 0, \text{ отсюда}$$

$$C_c = \frac{k_1 c_{\text{ТГИ}}}{k_2 + k_3},$$

тогда скорости образования газа и кокса соответственно равны:

$$V_{\text{газа}} = \frac{dc_g}{d\tau} = k_2 c_c = \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot c_{\text{ТГИ}}}{k_2 + k_3}, \quad (2)$$

$$V_{\text{кокса}} = \frac{dc_k}{d\tau} = k_3 c_c = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot c_{\text{ТГИ}}}{k_2 + k_3}.$$

Рассмотрим по уравнению (2) лимитирующие стадии данного процесса и соответствующие энергии активации:

1) $k_1 c_{\text{ТГИ}} \gg k_2 = k_3$, тогда

$$V_{\text{р-ции}} \approx \frac{1}{2} k_1 c_{\text{ТГИ}},$$

т. е. будет в основном протекать реакция образования смолы, тогда $E_{\text{р-ции}} = E_1$, и с ростом температуры скорость процесса образования смолы будет расти.

2) $k_1 c_{\text{ТГИ}} \ll k_2 \approx k_3$,

тогда
$$V_{\text{р-ции}} = \frac{k_2 k_1 c_{\text{ТГИ}}}{k_2 + k_3}.$$

В данном случае E реакции будет равна либо E_1 , либо E_2 , т. е. с увеличением температуры будет расти выход или смолы, или газа. Таким образом, выход продуктов реакции будет определяться соотношением величин E_1 и E_2 .

3) $k_2 \ll k_3$,

тогда
$$V_{\text{р-ции}} = \frac{k_2 k_1 c_{\text{ТГИ}}}{k_3}, \quad E_{\text{р-ции}} = E_1 + E_2 - E_3.$$

В этом сложном случае подъем температуры будет определять увеличение выхода того или другого продукта в зависимости от соотношения абсолютных величин всех энергий активаций E_1 , E_2 , E_3 .

4) $k_2 \gg k_3$, тогда

$$V_{p-ции} = k_1 c_{тги}, \quad E_p = E_1.$$

Лимитирующей стадией будет образование смолы, и рост температуры будет обуславливать увеличение ее выхода.

Выводы

С помощью кинетических уравнений показано, что при постоянном времени нагрева с изменением температуры выход смолы пиролиза твердых топлив будет определяться соотношением между абсолютными величинами энергий активаций протекающих реакций E_1 , E_2 , E_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Хисин. Влияние температурных условий на выход смолы при полукоксовании твердых топлив. Труды ВНИГИ, в. 3, 1951.
2. В. А. Вехов. Влияние изменения температурного режима на динамику выделения летучих веществ. Изв. АН СССР, О. Т. Н. № 8, 1949.
3. Н. А. Никольский. К вопросу о влиянии температуры коксования на состав и выходы химических продуктов. Химия твердого топлива, т. 7, вып. 9—10, 1936.
4. В. Е. Раковский, Ф. А. Каганович, Е. А. Новичкова. Химия пирогенных процессов. Изд-во АН БССР, 1959.
5. А. П. Кашуричев. Исследование термического разложения различных твердых топлив при низких скоростях нагревания. Энерготехнологическое использование топлива, вып. 1, 1960.
6. Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. Химическая кинетика и катализ. Изд-во МГУ, 1961.