

УДК 662.74:536.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО
РАЗЛОЖЕНИЯ УГЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ САРЫАДЫР
(ПЛАСТ «НАДЕЖНЫЙ»)**

М.А. Набиев, Б.Т. Ермагамбет, Н.У. Нурғалиев

ТОО «Институт химии угля и технологии» (Казахстан, г. Астана)

Метод термогравиметрического анализа может дать полезную информацию для характеристики особенностей термической деструкции угля. При этом, изучение процессов, протекающих в температурном интервале основного разложения органической массы угля (ОМУ), позволяет понять как общие закономерности, так и специфику разложения твердых топлив. Этот температурный интервал используется для расчета кинетических параметров процесса, которые несут важную информацию как о характере структурно-химических превращений, так и о структуре и направлении термодеструкции ОМУ [1/.

Эксперименты по исследованию кинетики термического разложения угля Сарыадырского месторождения (пласт «Надежный») проводили на термогравиметрическом анализаторе «Thermoster Eltra» (Германия). Использовались стандартные тестовые методы для анализа угля согласно ASTM D7582-12 «Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis». Характеристики Сарыадырского угля составили (%): влажность (W_t^f) – 3,03; летучесть (V^{daf}) – 27,96; зольность (A^f) – 46,32.

Для описания исследуемого процесса выбраны следующие показатели: потери масс образцов в различных температурных интервалах; температуры $T_{\max}$, скорости $v_{\max}$, константы скорости $k_{\max}$, соответствующие наибольшей скорости потери массы (т.е. максимумам основного разложения на кривых DTG в точках перегиба); предэкспоненциальный множитель k_0 и энергия активации $E_{\text{акт}}$, относящиеся к стадиям основного термического разложения угля. В силу многообразия и сложности физико-химических превращений данные кинетические параметры описывают не определенные реакции, а суммарные процессы термического разложения ОМУ, поэтому они рассматриваются как «эффективные параметры» формальной кинетики /2/.

Математическую обработку кривых DTG проводили по следующему алгоритму. Кинетические параметры основного термического разложения ОМУ определяли на основе уравнений неизотермической формальной кинетики /2/. В качестве исходного уравнения выбрано уравнение:

$$v = d\alpha/dt = f(\alpha) \cdot k \quad (1)$$

где v – скорость процесса, α – степень превращения ОМУ, $f(\alpha)$ – функция степени превращения.

Согласно уравнению Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (2)$$

где k – константы скорости; k_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; T – абсолютная температура.

Подставляя уравнение (2) в (1) получим:

$$v = d\alpha/dt = f(\alpha) \cdot k_0 e^{-E/RT} \quad (3)$$

Согласно экспериментальным данным /3/, процессы основного термического разложения угля протекают по 1-му порядку, поэтому функция $f(\alpha) = 1 - \alpha$. Тогда при помощи логарифмирования уравнение (3) преобразуется к виду:

$$\ln \left[\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} \right] = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

Уравнение (4) представляет собой линейное уравнение $y = b + a \cdot x$, в котором: $y = \ln \left[\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} \right]$, $b = \ln k_0$, $a = -E$, $x = 1/RT$

Это позволяет уложить экспериментальные точки на прямую, по тангенсу угла наклона которой к оси абсцисс можно вычислить энергию активации процесса, а по отрезку, отсекаемому по оси ординат, – предэкспоненту.

Для получения надежных результатов экспериментальные данные рассчитывают по методу наименьших квадратов, согласно которому коэффициенты a и b равны:

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}, \quad b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - a \sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (5)$$

Среднеквадратичные ошибки определения a и b (а значит и энергия активации и предэкспонента) рассчитывают как:

$$S_a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - ax_i - b)^2}{(n-2) \sum_{i=1}^n (x_i - x_{cp})^2}}, \quad S_b = \sqrt{\left(\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - ax_i - b)^2 - x_i}{(n-2)} \right) \left(\frac{1}{n} + \frac{x_{cp}^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{cp})^2} \right)} \quad (6)$$

Исходя из (6) определяют энергию активации и предэкспоненту:

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n \ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} \right) \cdot \sum_{i=1}^n \frac{1}{RT} - n \sum_{i=1}^n \ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} \right) \cdot \frac{1}{RT}}{n \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{RT} \right)^2 - \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{RT} \right)^2} \quad (7)$$

$$k_0 = \exp \left[\frac{\sum_{i=1}^n \ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} \right) - a \sum_{i=1}^n \frac{1}{RT}}{n} \right] \quad (8)$$

Для расчета кинетических параметров термической деструкции ОМУ с использованием вышеприведенных уравнений (1-7) нами разработана компьютерная программа на алгоритмическом языке Fortran (с использованием компилятора «Compaq Visual Fortran»), в которой исходными данными являются: массивы значений массы (навесок неразложившегося угля), времени, температуры, а также значения порядковых номеров точек начала и конца стадий разложения на кинетических кривых DTG и количество этих точек.

Термогравиметрический анализ для изучения кинетики термодеструкции Сарыадырского угля проводили в инертной среде азота при разных скоростях нагрева в пределах 3-15 град/мин.

На рисунке 1 представлены кривые DTG Сарыадырского угля в среде азота. При анализе кривых выявлены три стадии основного разложения Сарыадырского угля на дифференциальных кривых DTG, где наблюдаются пики с максимумами скорости потери массы (точки перегиба). Первая стадия с максимумом при температурах $T_{\max}$ в интервале 134-226 °С, связана с испарением воды, выделением кислородсодержащих газов за счет разложения боковых групп макромолекул, (т.к. углерод-кислородные связи наименее стабильны в термическом отношении). Во 2-й стадии наблюдается пик с максимумом при 357-453 °С, который отвечает за возрастание интенсивности группы реакций термосинтеза вследствие повышения реакционной способности веществ нагреваемой ОМУ. На третьей стадии с пиком с максимумом при 462-553° С развиваются реакции термораспада наиболее термостабильных органоминеральных комплексов, к концу данной стадии наблюдается выделение основной массы смолы и газообразных углеводородов, процесс завершается с образованием полукокса.

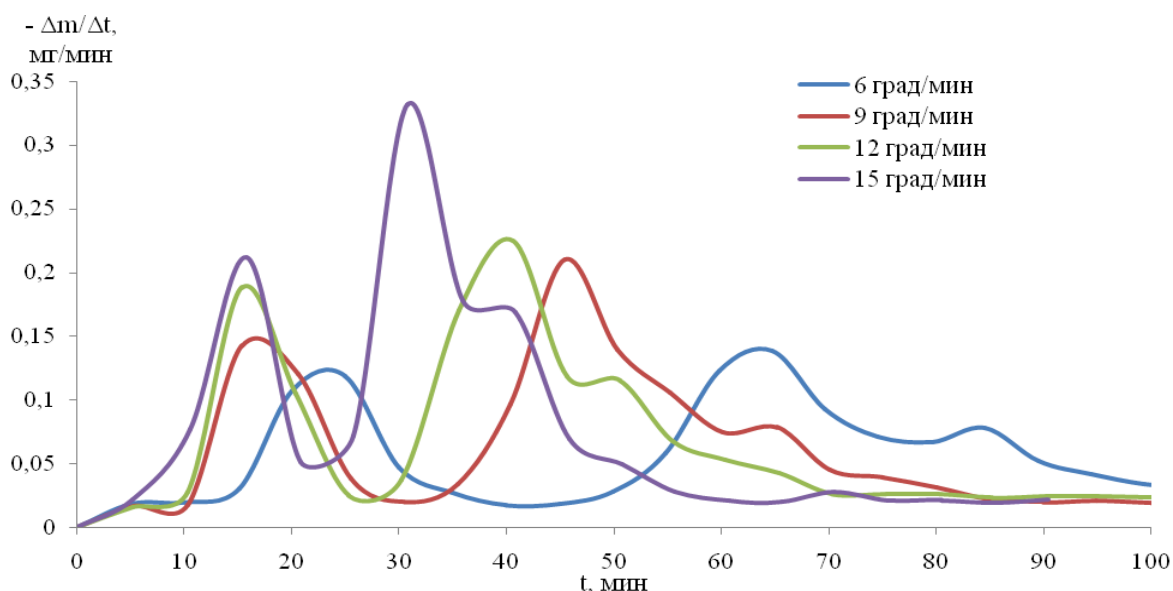


Рис. 1 – Кривые DTG Сарыадырского угля при скоростях нагрева 6-15 град/мин

На 3-й стадии разложения ОМУ при температурах $T_{\max}$ в интервале 462-553 °С пики с максимумом скорости потери массы слабо выражены с тенденцией уменьшения при росте нагрева. Это сопряжено с наложением нескольких процессов и невозможностью их отдельной оценки для проведения расчета кинетических параметров (рисунок 1).

Результаты обработки кривых DTG и расчета по вышеуказанной методике представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Потери масс образцов угля в различных температурных интервалах и значения $T_{\max}$ на стадиях разложения

Скорость нагрева, °С /мин	Потеря массы от навески, %				$T_{\max}$, °С		
	30- 300°С	300- 600°С	600- 900°С	30- 900°С	Стадии разложения		
					1	2	3
3	3,96	15,86	6,78	26,60	134	357	462
6	3,62	14,06	6,48	24,16	178	394	501

9	3,82	14,21	6,18	24,21	201	416	522
12	3,42	14,22	6,55	24,19	218	438	540
15	3,75	13,98	5,88	23,61	226	453	553

Таблица 3 – Кинетические параметры термической деструкции ОМУ

	Стадии основного разложения					
Скорость нагрева, °С /мин	1 стадия			2 стадия		
	$k_{\max},$ 10^{-3} $с^{-1}$	$k_0,$ $10^2 с^{-1}$	$E_{1акт},$ кДж/моль	$k_{\max},$ 10^{-3} $с^{-1}$	$k_0,$ $10^4 с^{-1}$	$E_{2акт},$ кДж/моль
3	1,35	2,72±0,13	43,7±0,92	1,23	1,45±0,03	98,2±3,7
6	1,65	7,42±0,64	46,3±2,76	1,19	1,94±0,12	93,3±2,9
9	1,47	1,89±0,11	40,3±2,61	1,34	0,71±0,03	86,8±3,6
12	1,69	2,78±0,18	44,8±2,23	1,52	0,54±0,06	82,6±3,4
15	1,39	1,65±0,06	38,3±1,75	1,32	0,47±0,02	80,1±4,8

В общем температурном интервале 30-900 °С потери массы ОМУ имеют низкие значения, в силу высокой зольности и низкой летучести угля. Наибольшие потери массы угля в интервале температур 300-600 °С можно связать с выделением основной массы паров смолы и газообразных углеводородов с одновременным образованием паров так называемой пирогенетической воды.

При переходе от одной стадии основного разложения к другой при всех скоростях нагрева отмечается существенное увеличение $E_{акт}$. В пределах одинаковых скоростей нагрева разница между активационными барьерами $E_{1акт}$ и $E_{2акт}$ составляет 38-54 кДж/моль (таблица 3).

Повышение скорости нагрева 3-15 град/мин на всех стадиях разложения ОМУ приводит к сдвигу значений $T_{\max}$ в сторону больших

величин и увеличению скорости $v_{\max}$ (рисунки 1-3). Величина $v_{\max}$ на 2-й стадии выше чем на 1-й (рисунок 3). При этом, аппроксимация точек прямой линией позволяет получить приблизительные зависимости между $v_{\max}$ и β , показанные на рисунке 3 (R^2 – достоверность аппроксимации). Вместе с тем, разница между величинами скоростей ($\Delta v_{\max}$) в точках перегиба на 1-й и 2-й стадиях также растет с повышением скорости нагрева β и взаимосвязь между $\Delta v_{\max}$ и β описывается аналогичной функцией, близкой к линейной ($y = 0,011 \cdot x - 0,026$, $R^2 = 0,967$).

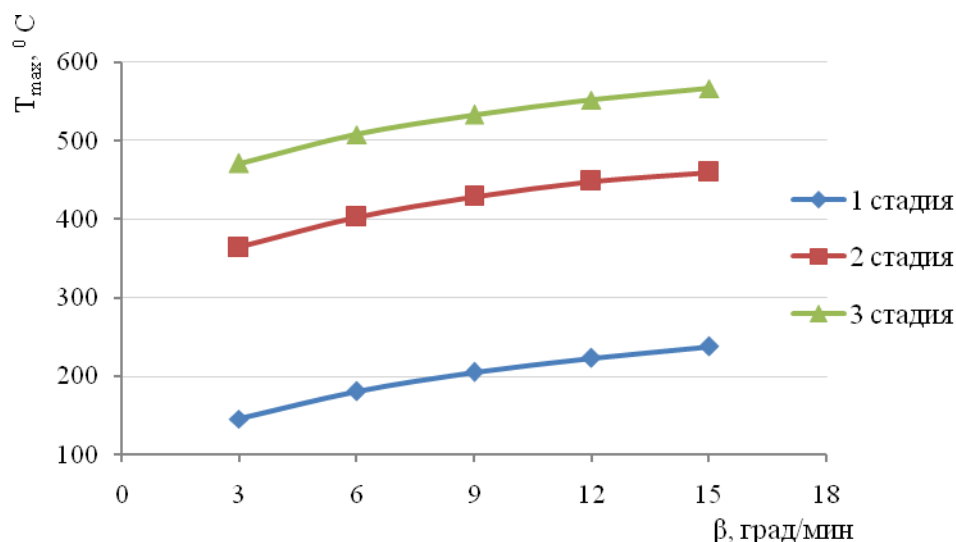


Рис.2 – Зависимость температуры в точках перегиба от скорости нагрева угля на различных стадиях разложения

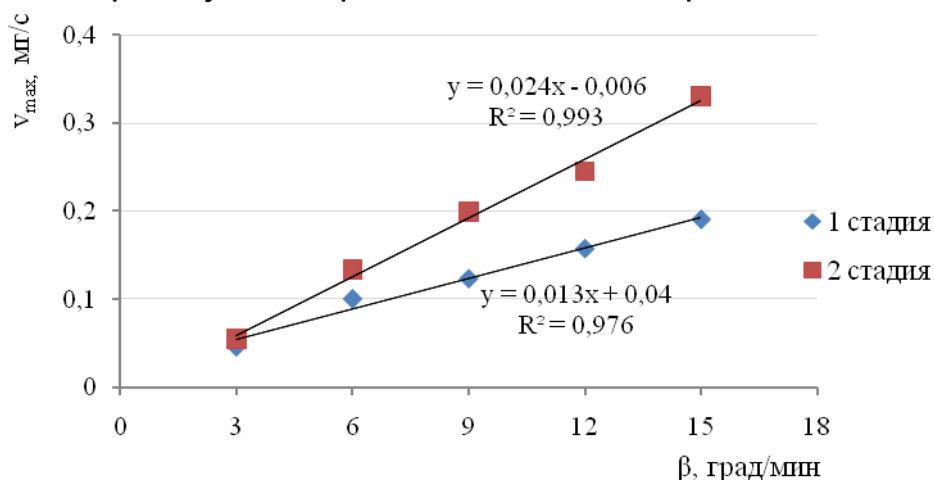


Рис. 3 – Зависимость скорости деструкции в точках перегиба от скорости нагрева угля на различных стадиях разложения

ЛИТЕРАТУРА

1. Шевкопляс В.Н. Расчет основных кинетических параметров твердых топлив по данным дериватографического анализа // Вопр. химии и хим. технологии. – 2007. – № 2. – С. 179-183.
2. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. – М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2003. – 556 с.
3. Алексеев А.Д. Физика угля и горных процессов. Киев: Наукова думка, 2010. – 423 с.