

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ  
ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ  
ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ ПО ДЕРИВАТОГРАММАМ

С. И. СМОЛЪЯНИНОВ, В. И. ЛОЗБИН

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Благодаря успехам экспериментальной техники за последнее время уделяется серьезное внимание изучению кинетических закономерностей процессов термического разложения твердых горючих ископаемых методом термографии и термогравиметрии. Особенный эффект дает использование дериватографии, обладающей совокупностью свойств указанных методов [1].

Рядом авторов предложены методы расчета кинетических параметров по кривым ДТА, ДТГ и ТГ [2—5], однако они или сложны для расчета, или затруднительны по выбору характерных участков на указанных кривых.

На основании ряда исследований [6—7] можно полагать, что в большинстве случаев процесс термического разложения твердых горючих ископаемых формально можно описать уравнением первого порядка, представленного в нашем случае как

$$(a-x) = ae^{-K\tau}, \quad (1)$$

где

- $\tau$  — время;
- $a$  — полный выход летучих;
- $x$  — выход летучих ко времени  $\tau$ ;
- $K$  — константа скорости реакции;
- и константы скорости как функции температуры:

$$K = B e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2)$$

где

- $B$  — частотный фактор;
- $E$  — энергия активации;
- $R$  — универсальная газовая постоянная;
- $T$  — абсолютная температура.

Скорость реакции будет иметь вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = B \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot a \cdot e^{-B\tau} = W \quad (3)$$

Обозначим:  $\frac{dx}{d\tau} = W$  — скорость разложения;

$$-\frac{E}{R} = m;$$

$$\frac{1}{T} = n;$$

$T_0$  — температура начала газовыделения, °K;

$b$  — скорость подъема температуры,  $\frac{\text{град}}{\text{мин}}$ ;

$$T = T_0 + b\tau, \text{ откуда } \tau = \frac{T - T_0}{b} = \frac{1 - nT_0}{bn}.$$

Дифференцируя уравнение (3) по  $n$  и приравнявая дифференциал к нулю, получаем для экстремума функции:

$$\frac{mbn^2}{B} + e^{mn} (1 - mn + mn^2T_0) = 0, \quad (4)$$

где  $\frac{mbn^2}{B} \ll 1$ , т. е. без особой погрешности этим выражением можно пренебречь;

$$e^{mn} \text{ разлагается в ряд: } e^{mn} = 1 + \frac{mn}{1!} + \frac{m^2n^2}{2!} + \dots;$$

берем два первых члена ряда, в результате имеем уравнение

$$m^2(n^3T_0 - n^2) + mn^2T_0 + 1 = 0, \quad (5)$$

$$m_{1;2} = \frac{-nT_0 \pm \sqrt{n^2T_0^2 - 4(nT_0 - 1)}}{2n(nT_0 - 1)}. \quad (6)$$

Подставляя значения  $m$  и  $n$ , с учетом, что  $T = T_m$ , т. е. температуре максимума скорости газовыделения, получаем

$$\left(-\frac{E}{R}\right)_{1;2} = \frac{-\frac{T_0}{T_m} \pm \sqrt{\frac{T_0^2}{T_m^2} - 4\left(\frac{T_0}{T_m} - 1\right)}}{\frac{2}{T_m}\left(\frac{T_0}{T_m} - 1\right)}. \quad (7)$$

В полученном уравнении знаменатель — отрицательная величина. Чтобы в правой части получилось положительное число, должно выполняться условие

$$\frac{-\frac{T_0}{T_m} - \sqrt{\frac{T_0^2}{T_m^2} - 4\left(\frac{T_0}{T_m} - 1\right)}}{\frac{2}{T_m}\left(\frac{T_0}{T_m} - 1\right)},$$

так как в числителе всегда сохраняется

$$\left| \sqrt{\frac{T_0^2}{T_m^2} - 4\left(\frac{T_0}{T_m} - 1\right)} \right| > \left| \frac{T_0}{T_m} \right|.$$

Таким образом, окончательное уравнение для определения энергии активации реакций 1-го порядка имеет вид:

$$E = \frac{\frac{T_0}{T_m} + \sqrt{\frac{T_0^2}{T_m^2} - 4\left(\frac{T_0}{T_m} - 1\right)}}{\frac{2}{T_m}\left(\frac{T_0}{T_m} - 1\right)} \cdot R. \quad (8)$$

Определенные предложенным методом эффективные энергии активации процесса термического разложения торфа лежат в пределах 33,5—46  $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ , что хорошо согласуется с литературными данными [7].

## Выводы

1. Предложено преобразованное уравнение 1-го порядка для определения кинетических параметров.
2. Характеристические температуры для определения энергии активации легко находятся из кривой скорости газовыделения.
3. Рассчитанная эффективная энергия активации термического разложения торфа совпадает с литературными данными.

## ЛИТЕРАТУРА

1. F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey. Talanta, 13 (10), 1405, 1966.
2. Г. В. Гребенщикова, А. М. Мосин. Сб. «Обогащение угля и химическая переработка топлив», т. XXIII, вып. 2, «Недра», 1967.
3. N. G. Dave and S. K. Chopra. Z. phys. Chem. (NF), 48, № 3, 1966.
4. M. D. Karkhanavala and S. G. Rege. J. Ind. Chem. Soc., VII, 1962.
5. H. Luther und R. Gerlach. Brennst. Chem, № 5, 1966.
6. H. Jüntgen. Erdöl und Kohle, № 3, 1964.
7. А. А. Агроскин, Н. С. Мирингоф. Труды ВНИИ подзем. газ, вып. 4, 3, 1961.