

Б. Т. ЕРМАГАМБЕТ, Н. У. НУРГАЛИЕВ, Ж. М. КАСЕНОВА, Л. Н. БИЖАНОВА

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

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ УГЛЯ МАЙКУБЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Keywords: Research of kinetics of process of thermal destruction of organic mass of coal.

Abstract: The study of kinetics of organic mass thermal decomposition of coal of Maykuben deposit

Study objective: identification of dependences of kinetic parameters of thermal degradation of coal organic mass (COM) on heat velocity and temperature, and fractional composition of coal using derivatografic method.

Study method: derivatografic analysis.

Results: during the study we identified three stages of main decomposition of COM on the curves of differential thermogravimetric analysis (DTG) and differential thermal analysis (DTA) with two endothermic and exothermic peaks with the maximum rate of weight loss at temperatures $T_{\max}$ in intervals 140-240 °C, 470-570°C and 360-460 °C respectively. An increase in the heat up rate β from 3 to 15 degrees C/min resulted in a shift of the temperature $T_{\max}$ towards high values on the value $\Delta T_{\max} \approx 100^\circ\text{C}$ for all stages of COM decomposition.

The following kinetic parameters: the rate constants $k_{\max}$ (corresponding to the highest rates of mass loss, i.e. to the maximums of the main decomposition on the DTG curves); loss of the masses of coal samples, the pre-exponential factor k_0 and activation energy E_{ACT} were calculated using developed computer program with Fortran algorithmic language (using the compiler "Compaq Visual Fortran) for main stages of thermal decomposition of COM. These parameters describe the overall processes of thermal decomposition of COM, so they are considered as "effective parameters" of formal kinetics.

Activation barriers of substances decomposing at different stages of thermal destruction of coal increase approximately in 2 times at temperature increase, while the probability of rupture of certain types of bonds increases considerably in the process of degradation, as evidenced by the differences between the velocity constants k_0 of 1st and 2nd stages (1-2 orders). At the same time E_{act} related to the 2nd stage of decomposition slightly reduces (up 9%) with increasing of heating rate.

With increasing of $v_{\max}$, process velocity of destruction of COM in all stages of decomposition of COM with increasing of heating rate β , the latter has more significant impact on the rupture of bonds with greater activation energy E_{ACT} . However, the relationship between $v_{\max}$, $\Delta v_{\max}$ and beta describes by functions that are close to linear ($\Delta v_{\max}$ is the difference between the $v_{\max}$ values at the points of inflection $\Delta v_{\max}$ on the 1st and 2nd stages).

Thus, the results of thermal analysis can be used for investigation of the mechanisms and determining of the optimal technological parameters of process of coal thermal processing as hydrogenation, coking, semi-coking, gasification and etc.

Целью работы является изучение влияния скорости и температуры нагрева, а также фракционного состава угля на кинетические параметры термической деструкции ОМУ Майкубенского месторождения.

Метод исследования: дериватографический анализ.

Результаты работы: Изучено влияние скорости и температуры нагрева и фракционного состава ОМУ на кинетические параметры процесса термической деструкции ОМУ, рассчитанные с использованием разработанной компьютерной программы на алгоритмическом языке Fortran. Выявлены основные стадии разложения ОМУ. Установлено, что скорость нагрева образцов угля заметно влияет на значения температуры и скорости процесса, соответствующие максимумам основного разложения на дифференциальных кривых ДТГ. Проанализирована зависимость между кинетическими параметрами термодеструкции угля в интервале температур основного разложения ОМУ от скорости и температуры нагрева и фракционного состава, а также между кинетическими параметрами на разных стадиях основного разложения угля.

Область применения: результаты проведенного термического анализа могут быть использованы при исследовании механизмов таких процессов термической переработки углей как гидрогенизация, коксование, полукоксование, газификация и др.

Ключевые слова: дериватографический анализ, уголь, термическая деструкция, кривые ДТГ, кинетические параметры, стадии разложения, скорость нагрева.

Тірек сөздері: дериватографилық талдау, көмір, термиялық бұзылу, ДТГ қисықтары, кинетикалық параметрлер, ыдырау кезендері, қыздыру жылдамдағы.

Вводная часть

Изучение процессов, протекающих в температурном интервале основного разложения 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. При этом, состав и свойства продуктов термической переработки углей зависят не только от их структурно-химических характеристик, природы различных химических добавок, температуры, давления, состава среды, но и от размера угловых частиц и характера нагрева (медленный, скоростной) [1].

Целью данной работы является изучение влияния скорости и температуры нагрева, а также фракционного состава угля на кинетические параметры термической деструкции ОМУ Майкубенского месторождения.

Методика

В ходе исследования проведено термохимическое исследование процесса термической деструкции органической массы угля Майкубенского месторождения. Эксперименты проводили на дериватографе «Thermoster Eltra» (Германия) при разных скоростях нагрева в пределах 3-15 град/мин и фракциях углей с размерами гранул $d=0,2-5$ мм. Нагрев образцов проводился в керамических тиглях в интервале температур 30-900 °С в инертной среде азота. Навеска образцов составляла 1 грамм.

Для характеристики процесса термической деструкции ОМУ 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 термического разложения ОМУ, поэтому они рассматриваются как «эффективные параметры» формальной кинетики [1].

Математическую обработку дериватограмм проводили по следующему алгоритму. Кинетические параметры основного термического разложения ОМУ определяли на основе уравнений неизотермической формальной кинетики [2]. В качестве исходного уравнения используется закон Аррениуса, описывающий зависимость константы скорости реакции (k) от температуры:

$$k = k_0 e^{\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

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

Уравнение (1) можно представить в дифференциальной форме:

$$v \quad (2)$$

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

Согласно экспериментальным данным [3], процессы основного термического разложения угля протекают по первому порядку, поэтому функция $f(\alpha) = 1 - \alpha$. Тогда при помощи логарифмирования уравнение (2) преобразуется к виду:

$$\ln \left[\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} \right] = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

Уравнение (3) представляет собой линейное уравнение $y = b + a \cdot x$, в котором $y = \ln \left[\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \right]$,

$b = \ln k_0$, $a = -E$, $x = 1/RT$, что 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:

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}, \quad b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - a \sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (4)$$

Среднеквадратичные ошибки определения a и b (а значит и энергии активации и предэкспоненты) рассчитывают как:

$$S_a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - ax_i - b)^2}{(n-2) \sum_{i=1}^n (x_i - x_{cp})^2}}, \quad S_b = \sqrt{\left(\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - ax_i - b)^2}{(n-2)} \right) \left(\frac{1}{n} + \frac{x_{cp}^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{cp})^2} \right)} \quad (5)$$

Исходя из (4) определяют энергию активации и предэкспоненту:

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n \ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} \right) \cdot \sum_{i=1}^n \frac{1}{RT} - n \sum_{i=1}^n \ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} \right) \cdot \frac{1}{RT}}{n \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{RT} \right)^2 - \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{RT} \right)^2} \quad (6)$$

$$k_0 = \exp \left[\frac{\sum_{i=1}^n \ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} \right) - a \sum_{i=1}^n \ln \frac{1}{RT}}{n} \right] \quad (7)$$

Для расчета кинетических параметров термической деструкции ОМУ с использованием вышеприведенных уравнений (1-7) была 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.

Результаты и их обсуждение

При анализе дериватограмм выявлены три стадии основного разложения ОМУ на дифференциальных кривых DTG и DTA, где наблюдаются пики с максимумами скорости потери массы (точки перегиба).

Первая стадия, где фиксируется эндотермический эффект на кривой DTA с максимумом при температурах $T_{\max}$ в интервале 140-240 °С, связана с испарением воды, выделением кислородсодержащих газов за счет разложения боковых групп макромолекул, (т.к. углерод-кислородные связи наименее стабильны в термическом отношении). На данной стадии происходят преимущественно разрыв связей между основными структурными звеньями, отщепление и частичный распад боковых цепей, частично удаляются O_2 , N, S [4]. Выход летучих веществ в этой области температур невелик. Во 2-й стадии наблюдается экзотермический пик с максимумом при 360-460 °С, который отвечает за возрастание интенсивности группы реакций термосинтеза вследствие повышения реакционной способности веществ нагреваемой ОМУ. При этом могут происходить реакции распада оксиароматических и гетероциклических фрагментов, а также термохимические превращения гуминовых веществ и синтез на их основе новых более термоустойчивых соединений, увеличение числа непредельных связей, скорость образования летучих веществ при этом увеличивается [5]. На третьей стадии с эндотермическим пиком с максимумом при 470-570 °С развиваются реакции термораспада наиболее термостабильных органоминеральных комплексов, к концу данной стадии наблюдается выделение основной массы смолы и газообразных углеводородов, процесс завершается с образованием полуккокса. При дальнейшем повышении температуры реакции ароматизации и полициклизации интенсифицируются (с отщеплением газообразных продуктов, преимущественно H_2 , и в меньшем количестве – CH_4 , CO, N_2), происходит формирование более высокомолекулярных полициклических систем сетчатого строения [6].

Результаты обработки дериватограмм и расчета по вышеуказанной методике с использованием данной компьютерной программы представлены в таблицах 1 и 2.

При скоростях нагрева β от 6 до 15 град/мин (кроме скорости 3 град/мин) на стадии разложения ОМУ при температурах $T_{\max}$ в интервале 360-460 °С пики с максимумом скорости потери массы слабо выражены, что сопряжено с наложением нескольких процессов и невозможностью их раздельной оценки для проведения расчета кинетических параметров.

Незначительный пик (относительно пиков других стадий разложения) при более медленной скорости нагрева 3 град/мин позволил рассчитать следующие кинетические параметры: $E_{\text{акт}} = 166 (\pm 5,7)$ кДж/моль, $k_0 = 1,01 \cdot 10^9 (\pm 2,1 \cdot 10^7)$ с⁻¹, $k_{\max} = 1,41 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹.

Таблица 1 – Потери масс образцов угля в различных температурных интервалах и значения $T_{\text{пер}}$ 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	12,15	24,78	11,97	48,90	146	364	471
6	11,72	25,66	10,04	47,42	181	403	508
9	12,84	26,36	10,18	49,38	205	429	533
12	11,34	26,03	10,75	48,12	223	448	552
15	11,09	24,53	10,64	46,26	238	460	567

Таблица 2 - Кинетические параметры термической деструкции угля

Скорость нагрева, °С /мин	Стадии основного разложения					
	1 стадия			2 стадия		
	$k_{\max}, 10^{-3} \text{ c}^{-1}$	$k_0, 10^2 \text{ c}^{-1}$	$E_{\text{акт}}, \text{ кДж/моль}$	$k_{\max}, 10^{-3} \text{ c}^{-1}$	$k_0, 10^4 \text{ c}^{-1}$	$E_{\text{акт}}, \text{ кДж/моль}$
3	1,33	2,82±0,11	42,0±0,8	1,12	1,77±0,05	92,0±3,4
6	1,81	8,53±0,72	49,3±2,2	1,16	2,81±0,14	90,8±2,7
9	1,23	1,61±0,12	39,1±2,7	1,21	0,52±0,03	85,6±3,3
12	1,74	2,61±0,14	44,0±2,3	1,43	0,28±0,07	80,3±3,9
15	1,46	1,35±0,12	38,3±1,7	1,40	0,12±0,01	81,0±5,6

Анализ полученных данных показывает, что для всех образцов в температурных интервалах 30-300 °С и 600-900 °С потери массы ОМУ почти одинаковы (таблица 1). Однако в интервале температур 300-600 °С, где наблюдается второй и третий максимумы, наблюдаются более высокие потери массы ОМУ. По видимому, это связано с выделением основной массы паров смолы и газообразных углеводородов с одновременным образованием паров так называемой пирогенетической воды.

Увеличение размера угольных частиц $d=0,2-5$ мм приводит к небольшому повышению степени разложения ОМУ (9-10%) и не оказывает существенного влияния на кинетику исследуемого процесса. Вместе с тем, при переходе от одной стадии основного разложения к другой при повышении температуры при различных скоростях нагрева отмечается заметное увеличение энергии активации (почти в 2 раза), что видно на примере скорости нагрева 3 град/мин: $E_{\text{акт}1} = 42,0 \text{ кДж/моль} \rightarrow E_{\text{акт}2} = 92,0 \text{ кДж/моль} \rightarrow E_{\text{акт}3} = 166,0 \text{ кДж/моль}$. Разница между активационными барьерами 1-й и 2-й стадий в пределах одинаковых скоростей нагрева составляет 36-48 кДж/моль (таблица 2). При этом, вероятность разрыва определенных типов связей в процессе деструкции заметно возрастает, о чем свидетельствуют различия между предэкспоненциальными множителями 1-й и 2-й стадий (на 1-2 порядка, т.е. $k_{01} \sim 10^2 \text{ c}^{-1}$, $k_{02} \sim 10^3-10^4 \text{ c}^{-1}$).

Повышение скорости нагрева β от 3 до 15 град/мин на всех стадиях разложения ОМУ приводит к сдвигу значений температур $T_{\max}$ (соответствующих максимальному разложению) в сторону больших величин ($\Delta T_{\max} \approx 100^\circ \text{C}$) и увеличению скорости $v_{\max}$ процесса деструкции ОМУ (рисунки 1,2). При этом, аппроксимация точек прямой линией позволяет получить приблизительные зависимости между $v_{\max}$ и β , показанные на рисунке 2 (R^2 - достоверность аппроксимации). Вместе с тем, разница между величинами скоростей в точках перегиба $\Delta v_{\max}$ 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 ($y = 0,010 \cdot x - 0,027$, $R^2 = 0,971$).

Таким образом, повышение скорости нагрева оказывает на скорость реализации процесса с более высоким активационным барьером $E_{\text{акт}2}$ более существенное влияние, способствуя при этом незначительному снижению величин $E_{\text{акт}2}$ (92,8-80,3 кДж/моль). Однако это не оказывает заметного влияния на общую степень разложения угля, что по всей видимости, связано с компенсацией более высокой скорости меньшей длительностью процесса термолiza (и наоборот).

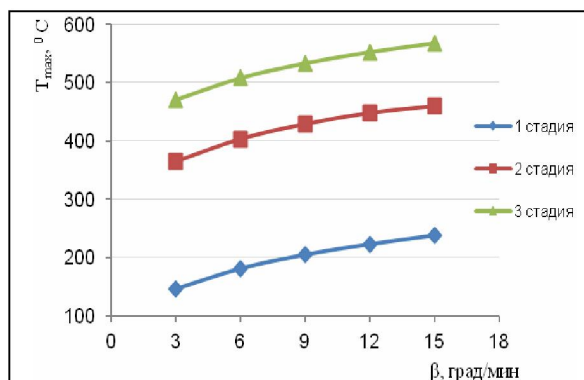


Рисунок 1 – Зависимость температуры в точках перегиба от скорости нагрева угля на различных стадиях разложения

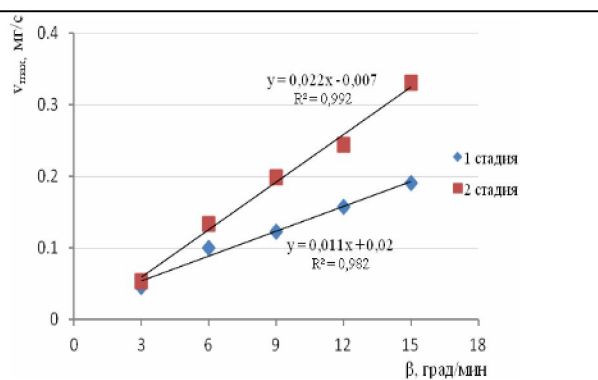


Рисунок 2 – Зависимость скорости деструкции в точках перегиба от скорости нагрева угля на различных стадиях разложения

Выводы

Изучено влияние скорости и температуры нагрева, фракционного состава ОМУ Майкубенского месторождения на кинетические параметры процесса термической деструкции, рассчитанные с использованием разработанной компьютерной программы на алгоритмическом языке Fortran. Увеличение размера угольных частиц с 0,2 до 5 мм приводит к небольшому повышению степени разложения ОМУ (9-10%) и не оказывает существенного влияния на кинетику процесса. Установлено, что скорость нагрева образцов угля заметно повышает значения температуры $T_{\max}$ и скорости $v_{\max}$ термодеструкции в точках перегиба на кривых ДТГ, а также снижает активационные барьеры $E_{\text{акт}}$ процесса на 2-й стадии основного разложения. Температура нагрева приводит к значительному увеличению параметров $E_{\text{акт}}$ и K_0 . Выявлено, что взаимосвязи между величинами $v_{\max}$, $\Delta v_{\max}$ и β описываются функциями, близкими к линейным.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. – М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2003. – 556 с.
- 2 Шевкопляс В.Н. Расчет основных кинетических параметров твердых топлив по данным дериватографического анализа // Вопр. химии и хим. технологии. – 2007. – № 2. – С. 179-183.
- 3 Popat Y.R., Sunavala P.D. // Indian J. Chem. Tech. – 1999. – V. 6. – P.247.
- 4 Скляр М.Г. Физико-химические основы спекания углей. – М.: Металлургия, 1984. – 201 с.
- 5 Фалюпин П.Л., Дударчик В.М., Крайко В.М., Ануфриева Е.В., Смолячкова Е.А. Термоустойчивость бурых углей Лельчицкого месторождения // Природопользование. 2010. Вып. 21. Минск, 2012. – С. 305-311.
- 6 Алексеев А.Д. Физика угля и горных процессов. Киев: Наукова думка, 2010. – 423 с.

Б. Т. Ермагамбет, Н. У. Нұрғалиев, Ж. М. Қасенов, Л. Н. Бижанова

(«Комір химиясы және технологиясы институты» ЖШС, Астана қ.)

Резюме

МАЙКҮБІ КЕНОРНЫ КӨМІРІ ОРГАНИКАЛЫҚ МАССАСЫНЫҢ ТЕРМИЯЛЫҚ БҰЗЫЛУ ПРОЦЕСІНІҢ КИНЕТИКАСЫН ЗЕРТТЕУ

Берілген жұмыста дериватографиялық талдауды қолдану арқылы Майкүбі кенорны көмірінің фракциялық құрамы мен қыздыру жылдамдығының термиялық бұзылу процесінің кинетикалық параметрлеріне әсері Fortran алгоритмі тілінде жасалған компьютерлік бағдарламаны қолдану арқылы есептелген. Тағайындалғандай, көмір үлгілерінің қыздыру жылдамдығына ДТГ дифференциалды қисықта-рындағы негізгі ыдырау максимумдарына сәйкес келетін, процестің температурасы мен жылдамдығы белгілі түрде әсер етеді.

Тірек сөздер: дериватографиялық талдау, көмір, термиялық бұзылу, ДТГ қисықтары, кинетикалық параметрлер, ыдырау кезендері, қыздыру жылдамдағы.

Резюме

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ УГЛЯ МАЙКУБЕНСКОГО

В данной работе с использованием дериватографического анализа изучено влияние скорости нагрева и фракционного состава угля Майкубенского бассейна на кинетические параметры процесса термической деструкции, рассчитанные с использованием разработанной компьютерной программы на алгоритмическом языке Fortran. Установлено, что скорость нагрева образцов угля заметно влияет на температуру и скорость процесса, соответствующие максимумам основного разложения на дифференциальных кривых ДТГ.

Поступила 14.08.2014 г.