УДК 662.742

*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 $^0$C, 470-570$^0$C and 360-460 $^0$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 $\Delta T_{max} \approx 100^0$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 k0 of 1$^{st}$ and 2$^{nd}$ 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 кезеңдері, 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 угольных 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 $^0$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 $E_{акт}$, 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:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \tag{1}$$

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

Уравнение (1) можно представить в дифференциальной форме:

$$v \tag{2}$$

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

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

$$\ln\left[\frac{1}{1-\alpha}\cdot\frac{d\alpha}{d\tau}\right] = \ln k_o - \frac{E}{RT} \tag{3}$$

Уравнение (3) представляет собой линейное уравнение y=b+a·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:

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

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

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

Исходя из (4) определяют энергию активации и предэкспоненту:

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

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

Для расчета кинетических параметров термической деструкции ОМУ с использованием вышеприведенных уравнений (1-7) была разработана компьютерная программа на алгоритми-ческом языке Fortran (с использованием компилятора «Compaq Visual Fortran), в которой исходными данными являются: массивы значений массы (навесок неразложившегося