

А.С. МАЗАНИК, аспирант (ТПУ)
 Научный руководитель А.Н. СУББОТИН, д.ф.-м.н., доцент (ТПУ)
 г. Томск

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ДЛЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПОДЗЕМНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ ТАЛОВСКОГО УГЛЯ

В настоящее время существует несколько вариантов максимального ориентирования региона на свои собственные возможности и свои энергоресурсы местного значения. Таловское бурогольное месторождение Томской области может стать при определенных условиях полноценным альтернативным вариантом привозным углям. Его оценивают как относительно крупное с прогнозными ресурсами около 3,6 млрд. тонн [1]. Но его применение в сыром виде в качестве самостоятельного энергетического топлива ограничено [2]. Решить эту проблему могла бы технология подземной газификации.

Для имеющейся математической модели [3], которая описывает процессы, протекающие при подземной газификации угля, необходимо знать кинетические константы пиролиза – предэкспоненциальный множитель k_0 , 1/с и энергию активации E , Дж/моль.

Так как реакции пиролиза твердого топлива, описываются дифференциальными уравнениями химической кинетики первого порядка, то для определения кинетических констант этого процесса воспользуемся законом Аррениуса [4], записанного в виде

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = (1 - \alpha) k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (1)$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная Дж/(моль К); T – температура образца, К; α – степень превращения твердого топлива,

$$\alpha = \frac{m_{\text{нач}} - m}{m_{\text{нач}} - m_{\text{кон}}}. \quad (2)$$

В выражении (2) $m_{\text{нач}}$, $m_{\text{кон}}$, m – начальная, конечная и текущая массы твердой фазы исследуемого топлива, кг.

Учитывая формулу (2) уравнение (1) преобразуется к виду:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = (m_{\text{кон}} - m) k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (3)$$

Уравнение (3) использовалось для определения неизвестных кинетических констант. Чтобы определить k_0 и E из (3) необходимо знать скорость изменения массы угля $\frac{\partial m}{\partial t}$ для двух значений температуры. Обозначим массы исследуемого образца при температурах T_1 и T_2 через m_1 и m_2 , скорости убыли массы соответственно через \dot{m}_1 и \dot{m}_2 .

Составляем на основании (3) уравнения для двух моментов времени – для первого температура равна T_1 масса m_1 , для второго температура T_2 масса m_2 . В результате получаем два уравнения вида:

$$\frac{\partial m_1}{\partial t} = \dot{m}_1 = (m_{\text{кон}} - m_1) k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right), \quad (4)$$

$$\frac{\partial m_2}{\partial t} = \dot{m}_2 = (m_{\text{кон}} - m_2) k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right). \quad (5)$$

Если разделить уравнение (4) на (5) и выразить из полученного равенства неизвестный параметр E , то для расчета энергии активации будем иметь зависимость:

$$E = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{\dot{m}_2 (m_{\text{кон}} - m_1)}{\dot{m}_1 (m_{\text{кон}} - m_2)}. \quad (6)$$

После нахождения E отыскиваем k_0 , используя уравнение (4) или (5):

$$k_0 = \frac{\dot{m}_n}{m_{\text{кон}} - m_n} \cdot \exp \frac{E}{RT_n}, \quad (7)$$

где n – номер точки на кривой изменения массы от времени (рис. 1).

На термоанализаторе SDT Q600 V20.9 Build 20 были проведены исследования убыли массы исследуемого образца угля при разных темпах нагрева ($10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и $50^\circ\text{C}/\text{мин}$). На рис. 1 приведена одна из таких зависимостей. Здесь по вертикальной оси откладывается масса в мг, а по горизонтальной время в минутах. Зная время и темп нагрева легко, для каждого момента времени, определить температуру и массу образца. Все данные выводились также в виде электронных таблиц, поэтому необходимые величины брались не из графика (рис. 1), а с хорошей точностью из таблиц, в которых данные выводятся примерно через 3 с (при темпе нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$) и примерно через 15 с (при темпе нагрева $50^\circ\text{C}/\text{мин}$). Все исследуемые образцы нагревались до 1000°C . Исследования проводились как в инертной среде, так и в воздушной.

Таблица 1.

Индивидуальные кинетические константы для темпа нагрева 50°C/мин

Полукокс, воздух	$E = 42220,7, \text{ Дж/моль}$
	$k_0 = 337,9166, \text{ 1/с}$
Уголь, аргон	$E = 19261,41, \text{ Дж/моль}$
	$k_0 = 5,515652, \text{ 1/с}$
Уголь, воздух	$E = 17313,32, \text{ Дж/моль}$
	$k_0 = 14,861021, \text{ 1/с}$

На рисунке 1 схематично показано как вычислялась скорость убыли массы образца. При вычислении производных использовались центральные разности вида $\frac{\partial m_1}{\partial t} = \frac{m_1'' - m_1'}{t_1'' - t_1'}$ и $\frac{\partial m_2}{\partial t} = \frac{m_2'' - m_2'}{t_2'' - t_2'}$.

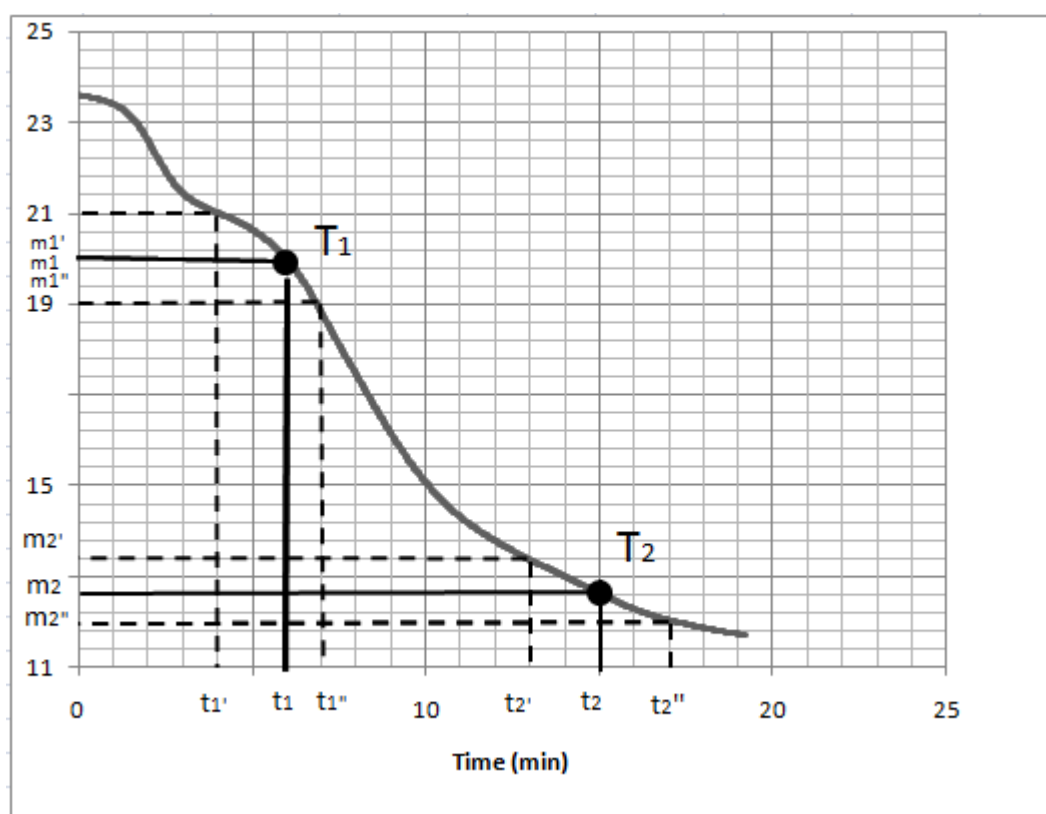


Рисунок 1 – Изменение массы угля от времени при его нагреве в аргоне со скоростью 50°C/мин

По формулам (6) и (7) рассчитывались кинетические константы для разных темпов нагрева полукокса и угля в аргоне и в воздухе. Полученные данные представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 2.

Индивидуальные кинетические константы для темпа нагрева 10°С/мин

Полукокс, воздух	$E = 23785,01, \text{ Дж/моль}$
	$k_0 = 5,338126, \text{ 1/с}$
Уголь, аргон	$E = 14585,12, \text{ Дж/моль}$
	$k_0 = 0,390645, \text{ 1/с}$
Уголь, воздух	$E = 13125,13, \text{ Дж/моль}$
	$k_0 = 1,052529, \text{ 1/с}$

Анализируя полученные данные, приходим к выводу, что увеличение темпа нагрева твердого топлива приводит к повышению энергии активации реакции разложения и как следствие к возрастанию температуры начала пиролиза.

Кинетические константы, полученные в данной работе необходимы для математического моделирования подземной газификации таловского угля.

Список литературы:

1. Макеев А.А., Заворин А.С., Казакова О.А. Основные группы минералов в таловском угле // Теплофизические основы энергетических технологий: Материалы региональной научно-практической конференции – Томск, ТПУ, 25-27 июня 2009. – Томск: Изд. ТПУ, 2009. – С. 288–295. (20386478)
2. Казакова О.А., Заворин А.С., Казаков А.В. Состав неорганической части угля таловского месторождения Томской области // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318, № 4. – С. 49–52.
3. Кузнецов Г.В., Субботин А.Н. Тепломассоперенос в условиях подземной газификации угля // Тепловые процессы в технике. – 2010. – № 9. – С. 422–426.
4. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1969. – 431 с.