

УДК 621

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРНО- ПРОГРАММИРОВАННОМ РАЗЛОЖЕНИИ

Садовский В.М., аспирант гр. ТПа-221, 1 курс

Научный руководитель: Ушаков К.Ю., к.т.н., старший преподаватель,
с.н.с. НИЛ Катализа и преобразования углеродсодержащих материалов с полу-
чением полезных продуктов

Кузбасский государственный технический университет имени

Т.Ф. Горбачева

г. Кемерово

Исследование процесса термической переработки угля в жидкое топливные и ароматические продукты одно из перспективных направлений углехимии в виду высокой маржинальности выходных продуктов. В настоящее время промышленная переработка углей для получения жидкого топлива и ценных химических соединений осуществляется в ограниченных объемах. Для гидрогенизации пригодны бурые и малометаморфизованные каменные угли преимущественно витринитового состава, в косвенной конверсии используются угли всех стадий метаморфизма[1]. В качестве доступного сырья рассматривались барзасские сапромикситы и различные отходы жизнедеятельности человека, в их число входит, резинотехнические изделия. Высокое содержание водорода в отходах способствует стабилизации свободных радикалов, образующихся в ходе термораспада углей, а также облегчает процесс растворения компонентов угля при совместном ожигании твердых топлив и отходов жизнедеятельности. Использование резиновых отходов таких как утилизированные шины при термическом разложении позволяет получить пиролизное масло, состоящее в основном из гидроароматических и ароматических углеводородов, которые являются прекрасными растворителями угольного сырья и по влиянию, оказываемому на первоначальное сырье аналогичны тетралину[2]. Для формирования методики экспериментальных исследований термического ожигания вышеописанного сырья, необходимо изучить его поведение при температурно-программируемом разложении.

В ходе исследования реакций получены дериватограммы резиновой крошки в токе гелия, барзасского сапромиксита в токе гелия (рисунок 1) а также их смесей (рисунок 4). Автор благодарит Петрова И.Я., к.х.н., научного сотрудника лаборатории катализа в углехимии Института углехимии и химического материаловедения СО РАН за предоставленные для исследований дериватограммы.

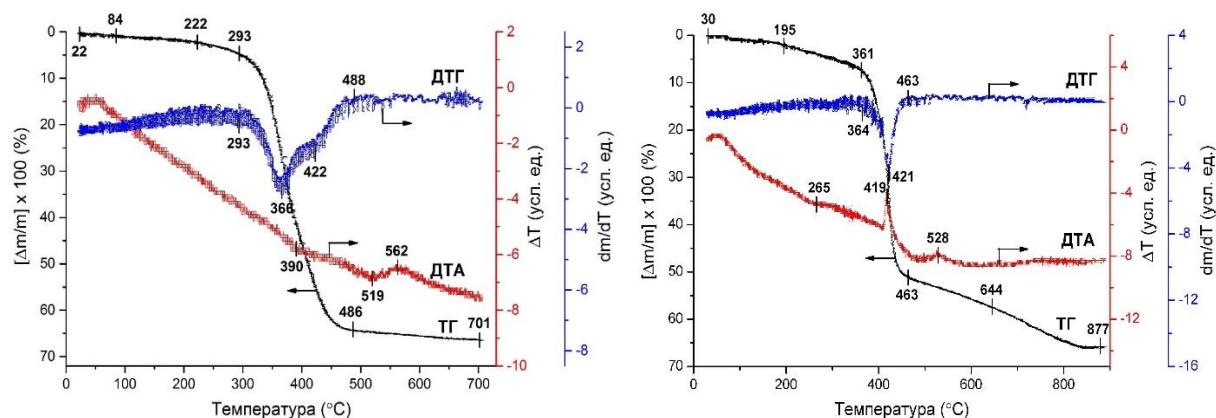


Рис. 1. Дериватограммы резиновой крошки в токе гелия и барзасского сапромиксита в токе гелия.

На дериватограммах фиксируются изменение массы (линия TG), скорость изменения массы (DTG) образца и разность температур (DTA) между исследуемым и инертным образцом при непрерывном нагреве с одной скоростью. По линии TG трудно точно определить начало и конец процесса разложения, особенно в тех случаях, когда реакция разложения следуют одна за другой либо перекрывают друг друга. В свою очередь максимумы на кривой DTG соответствуют максимальной скорости изменения массы, то есть истинной температуре реакции. Поэтому с помощью кривых DTG наиболее точно определяют истинные температуры реакции, соответствующие максимальной скорости изменения массы вещества. Поэтому для определения энергии активации необходимо произвести анализ дериватограммы с использованием линий TG и DTG.

Расчет энергий активации процессов разложения проводился по методу Ингрэма-Мариера с использованием логарифмической формы кинетического уравнения скорости потери массы образца от температуры [3]:

$$\lg (dw/dT) = \lg T - \lg a + \lg C - E/2.303RT,$$

где dw/dT – потеря массы с единицы площади образца за температурный интервал dT , T – абсолютная температура, К; a – линейная скорость нагрева образца, К/мин; C – константа (логарифм частотного множителя), E – энергия активации, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная (кДж/моль·К).

На рисунке 1 пик разложения резины характеризуется началом реакции при температуре 293 °С и максимумом в 366 °С, эти температуры выбраны в качестве начальной и конечной для расчета энергии активации. Начиная с начальной точки через определенные интервалы температуры (в данном случае через 6,64 °С - dT) на кривой TG отмечаются точки, последняя точка соответствует точке максимума пика на линии DTG в 366 °С. Далее переводим °С в К и определяем для каждой точки величины $1/T \cdot 10^{-3}$. Проводим базисную линию кривой TG 1 на рисунке 3.

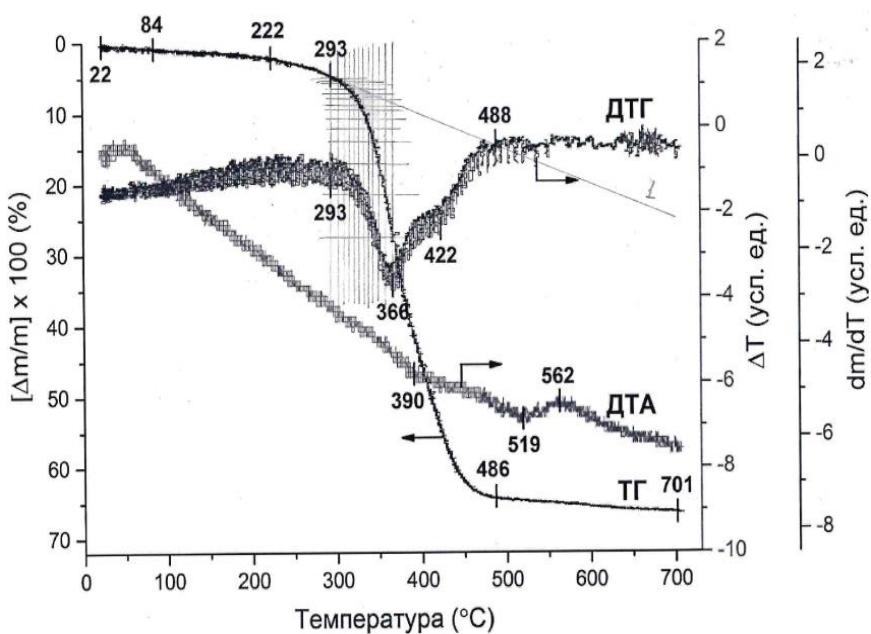


Рис. 2. Расчет энергии активации для резиновой крошки в токе гелия.

С помощью циркуля и линейки замеряем отклонение точки пересечения температурных линий с линией TG от базисной линии 1 - величина m в мм. По шкале массы образца (слева) определяем, что 1 мм отклонения от базисной линии равноценен потери массы образца в 0,5% вычисляем изменение массы в процентах (dw), находим dw/dT ; определяем $\lg (dw/dT)$. Результаты расчета представлены в таблице 1.

Таблица 1. Расчет энергии активации.

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$1/T^*(10^{-3})$	$m, \text{мм}$	$dw, \%$	dw/dT	$\lg (dw/dT)$
293	566,15	1,766316	-	-	-	-
299,64	572,79	1,745841	0,5	0,25	0,037879	-1,4216
306,28	579,43	1,725834	1	0,5	0,075758	-1,12057
312,92	586,07	1,706281	2	1	0,151515	-0,81954
319,56	592,71	1,687166	3	1,5	0,227273	-0,64345
326,2	599,35	1,668474	4	2	0,30303	-0,51851
332,84	605,99	1,650192	6	3	0,454545	-0,34242
339,48	612,63	1,632307	10	5	0,757576	-0,12057
346,12	619,27	1,614805	14	7	1,060606	0,025554
352,76	625,91	1,597674	19	9,5	1,439394	0,15818
359,4	632,55	1,580903	27	13,5	2,045455	0,31079
366,04	639,19	1,564480	38	19	2,878788	0,45921

По расчетным данным строим график в координатах $\lg (dw/dT) - 1/T^*(10^{-3})$ (рисунок 3).

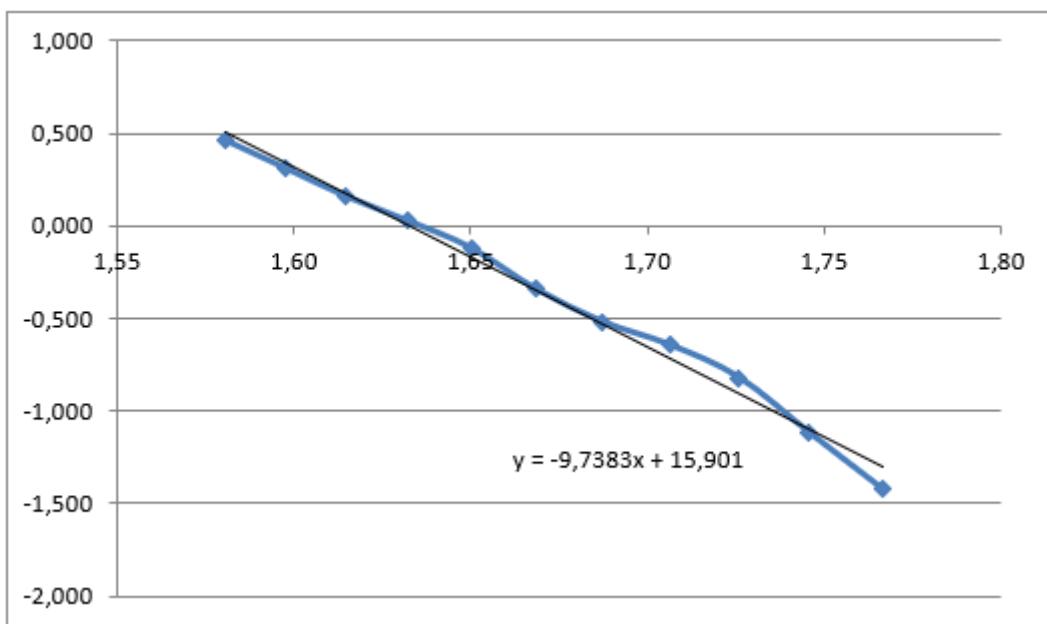


Рис. 3. График для расчета энергии активации по линии TG для резиновой крошки в токе гелия.

В нашем случае эта зависимость оказалась линейной, уравнение прямой (линии тренда) на рис. 3 полученное в программе Excel, имеет вид:

$$y = -9,7383x + 15,901,$$

где коэффициент при x – тангенс угла наклона равен отношению $-E/2.303RT$, откуда находим значение энергии активации:

$$E_p = 2,303 \cdot 9,7383 \cdot 8,314 \cdot 10^3 = 186461 \text{ Дж/моль} = 186,5 \text{ кДж/моль.}$$

Аналогично выполнены расчеты энергии активации по дериватограмме барзасского сапромиксита в токе гелия. Значение энергии активации составило: $E_{bc} = 2,303 \cdot 7,2778 \cdot 8,314 \cdot 10^3 = 139349,1 \text{ Дж/моль} = 139,3 \text{ кДж/моль.}$

Рассматривая дериватограмму смеси угля и резиновой крошки в соотношении 1 к 1, аналогично, в токе гелия (рисунок 4), заметно существенное отличие процессов.

На данной дериватограмме можно наблюдать две реакции в различных температурных диапазонах согласно пикам на линии ДТГ. Первая реакция наблюдается в диапазонах 296 – 335 °C, вторая через некоторый промежуток в диапазоне 385 – 437 °C. Так как наблюдаются две последовательные, но созависимые реакции, для каждой из них выполняются аналогичные отдельные расчеты и графики (рисунок 5).

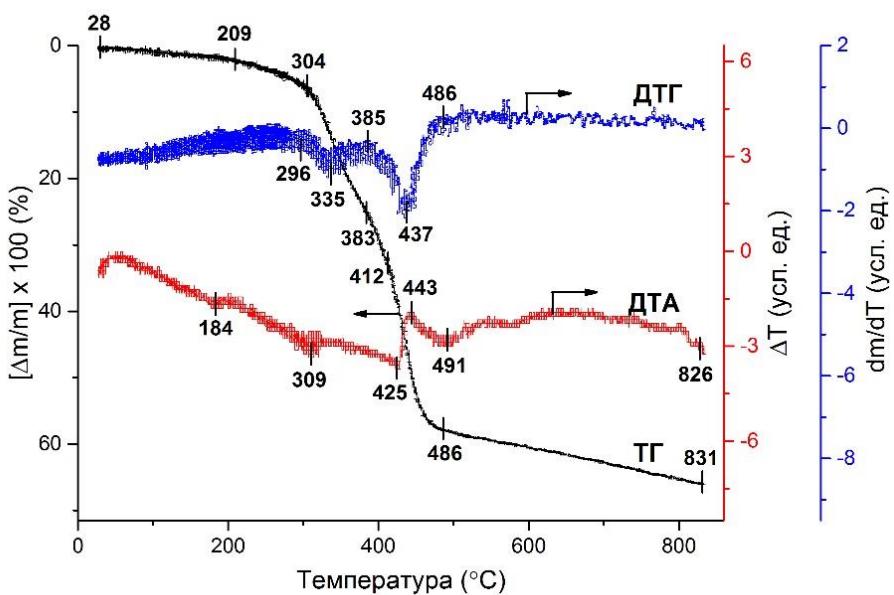


Рис. 4. Дериватограмма смеси барзасского сапромикита (1-3 мм) резиновой крошки (2-4 мм) в токе гелия.

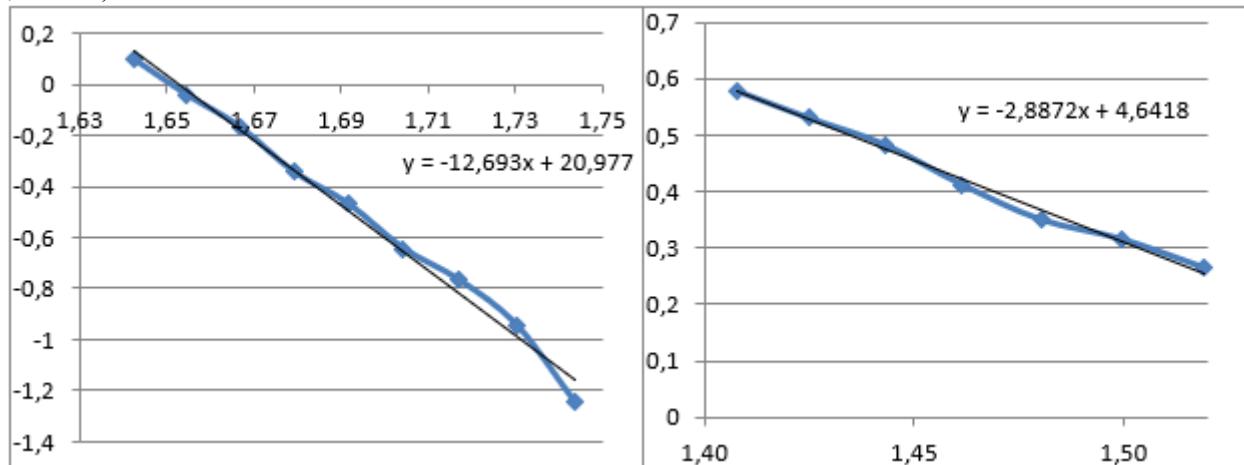


Рис. 5. Графики для расчета энергии активации по линии TG для барзасского сапромикита и резиновой крошки в токе гелия.

По результатам расчетов энергия активации первой и второй реакции составила $E_1=243035$ Дж/моль = 243 кДж/моль, $E_2=55282$ Дж/моль = 55,3 кДж/моль соответственно.

Можно заметить, что для смеси энергии активаций реакций значительно отличаются от угля и резины по отдельности. Сопоставляя реакции по температурным диапазонам, можно предположить, что в смеси, первой начала реагировать резиновая крошка в диапазоне 296 – 335 °C, но из-за наличия второго компонента энергия активации заметно увеличивается $E_p = 186,5$ кДж/моль, $E_1 = 243$ кДж/моль. При этом прореагировавшая смесь вступает в дальнейшую реакцию в температурном диапазоне 385 – 437 °C, с меньшей энергией активации: $E_{bc} = 139,3$ кДж/моль, $E_2 = 55,3$ кДж/моль.

Полученные результаты будут использованы при составлении экспериментальной методики и моделировании реакций процесса совместного ожигания углей и резинотехнических отходов.

Список литературы:

1. Петров Иван Яковлевич, Ушаков Константин Юрьевич, Богомолов Александр Романович, Трясунов Борис Григорьевич Каталитическое оживление углей – перспективный способ производства моторных топлив и ценных химических соединений. Часть 1. Основные методы оживления углей // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2020. – № 5. – С. 20-32.
2. Петров Иван Яковлевич, Ушаков Константин Юрьевич, Осипов Алексей Васильевич, Богомолов Александр Романович, Трясунов Борис Григорьевич СОВМЕСТНОЕ ОЖИЖЕНИЕ УГЛЯ И ОТХОДОВ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ // Вестник КузГТУ. 2022. №5.
3. Петров Иван Яковлевич, Ушаков Константин Юрьевич, Богомолов Александр Романович, Зябрев Александр Сергеевич, Трясунов Борис Григорьевич ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ БАРЗАССКИХ УГЛЕЙ // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2021. №3.