

В. Ю. ЗАХАРОВ, Ю. А. РУНДЫГИН, И. А. ЩУЧКИН

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

В большинстве работ по термическому разложению горючих сланцев рассматривается его динамика. Однако при описании процессов горения сланцев в энергетических установках и разработке новых, научно-обоснованных технологий их сжигания и комплексной переработки нельзя обойтись без информации о кинетических параметрах названного процесса.

Комплексное исследование кинетики термического разложения прибалтийского сланца-кукерсита выполнено нами с целью определить кинетические параметры, характеризующие все основные стадии процесса. Предварительные результаты опубликованы в [1]. Наиболее сложной для экспериментального изучения и математической обработки, как и следовало ожидать, оказалась кинетика выхода отдельных газов. Потребовались дополнительные экспериментальные проверки и расчеты. Именно этим была вызвана значительная задержка с опубликованием результатов в [2, 3].

В настоящей работе подводятся итоги предпринятого исследования и предлагается новая разбивка процесса термического разложения сланца на стадии, иная, чем была предложена нами же в [1]. Изменения внесены с учетом дополнительно полученных экспериментальных и расчетных данных.

Опыты проводили с пробами, отобранными из четырех основных промышленных пластов горючих сланцев шахт «Ахтме» и «Ленинградская». После размола изучали пять фракций крупностью < 50, 50—100, 100—315, 315—1000 и 1000—2500 мкм. В качестве комплексной экспериментальной установки использовали систему комплексного термического анализа, описанную в [4] и состоящую из дериватографа, хроматографа и спектрофотометра.

Результаты химического анализа образцов, методика эксперимента и обработки полученных данных, а также особенности статистической и математической обработки результатов подробно описаны в сообщениях [2, 3]. В настоящей статье ограничимся кратким изложением этих вопросов и сконцентрируем внимание на выводах по всему циклу исследований.

В работе [1] основное внимание уделено смолыделению, смолыделению с учетом выхода газов и суммарному разложению карбонатов. Отмечено, что среднестатистические кривые для всех рассмотренных фракций (с каждой из которых проведено по три опыта) сходны, поэтому приведена одна среднестатистическая кривая — общая для всех фракций (кроме фракции 1000—2500 мкм, в случае которой заметны диффузионные осложнения). Более того, эти кривые

сходны и для различных пластов, что можно объяснить единой природой и почти постоянным составом органического вещества сланца.

Эти результаты полностью подтвердились и при исследовании кинетики выхода отдельных газов [2]. Показано, что кривые скорости реакции для каждого газа сходны несмотря на различия характеристик и мест отбора проб. Это позволило сделать предположение о едином механизме реакций, вызывающем выход каждого газа при термоллизе сланца, и предложить для описания кинетики выхода каждого газа единые кинетические константы, независимо от месторождения [3].

Таким образом, полученные кинетические параметры могут быть использованы для достаточно достоверного общего описания термического разложения эстонского сланца-кукерсита, независимо от месторождения и фракционного состава проб.

Экспериментальные данные обрабатывали по формально-кинетическому уравнению

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)^n, \quad (1)$$

где α — доля прореагировавшего вещества; t — время; k_0 — предэкспоненциальный множитель; T — температура; E — энергия активации; n — порядок реакции.

Для расчетов температурных диапазонов уравнение (1) интегрировали. При $n \neq 1$ и $\alpha|_{t=0} = 0$, получено

$$\alpha = 1 - \left[1 - (1-n) \frac{k_0}{q} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{R\tau}\right) d\tau \right]^{\frac{1}{1-n}}, \quad (2)$$

$$\text{где } q = \frac{dT}{dt} = \text{Const.}$$

Хорошо известно, что интеграл в выражении (2) не берется в квадратурах, поэтому его обычно разлагают в ряд:

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{R\tau}\right) d\tau = \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} i! \left(\frac{RT}{E}\right)^i = T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left[\frac{RT}{E} - 2\left(\frac{RT}{E}\right)^2 + 6\left(\frac{RT}{E}\right)^3 - \dots \right]. \quad (3)$$

Для топохимических реакций, к которым относится и термическое разложение сланца, $E \gg RT$, и ряд (3) является быстро сходящимся (мажорируется рядом факториального типа), следовательно, для практических расчетов можно ограничиться одним-двумя членами. Поэтому при $n \neq 1$ мы использовали выражение

$$\alpha = 1 - \left[1 - (1-n) \frac{k_0}{q} \left[\frac{RT}{E} - 2\left(\frac{RT}{E}\right)^2 \right] \right]^{\frac{1}{1-n}}. \quad (4)$$

При $n=1$ интегрирование уравнения (1) при условии $\alpha|_{t=0} = 0$ и с учетом ряда (3) приводит к выражению

$$\alpha = 1 - \exp\left\{ -\frac{k_0}{q} T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left[\frac{RT}{E} - 2\left(\frac{RT}{E}\right)^2 \right] \right\}. \quad (5)$$

Эти уравнения и были использованы для определения кинетических констант. Расчеты проводили по методам наименьших квадратов и Аллахвердова-Нирша [1—3].

В [1] мы предложили разбить термоллиз сланца на три основных этапа.

1. Чистое смоловыделение, $T=593-713$ К:

$$E=134,0 \text{ кДж/моль}, k_0=10,5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}, n=1. \quad (6)$$

2. Смоловыделение с учетом выхода газов, $T=713-793$ К:

кинетические константы процесса смоловыделения — константы (6);
суммарные кинетические константы термоллиза:

$$E=178,0 \text{ кДж/моль}, k_0=3,0 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}, n=1. \quad (7)$$

3. Суммарное разложение карбонатов, $T=973-1113$ К:

$$E=191,5 \text{ кДж/моль}, k_0=2,0 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}, n=0,75. \quad (8)$$

В интервале температур 793—973 К протекает только процесс выделения газов, причем масса образца меняется гораздо медленнее, чем в остальных температурных интервалах. Для всех стадий были определены суммарные кинетические константы; кинетические константы выхода отдельных газов в первых исследованиях не устанавливали.

С учетом дополнительных экспериментальных данных следует предложить другую разбивку (рис. 1).

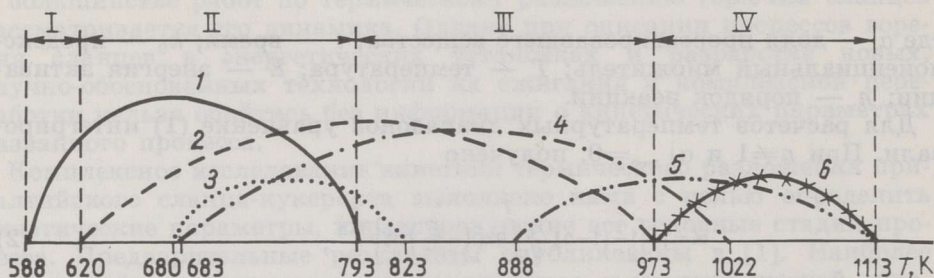


Рис. 1

Температурные зоны низкоскоростного ($q=20$ К/мин) термического разложения горючего сланца: I — смоловыделение, II — смоловыделение с выходом газов, III — выход отдельных газов, IV — разложение карбонатов с учетом выхода CO; выделение: 1 — смолы, 2 — CH_4 , 3 — C_nH_m ; 4 — H_2 , 5 — CO, 6 — карбонатов

1. Чистое смоловыделение, $T=588-620$ К:

$$E=(134 \pm 2) \text{ кДж/моль}, k_0=(10,5 \pm 0,6) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}, n=1,0 \pm 0,1. \quad (9)$$

2. Смоловыделение с выходом газов, $T=620-793$ К:

для чистого смоловыделения — константы (9);

для C_nH_m :

$$E=(168,9 \pm 0,9) \text{ кДж/моль}, k_0=(2,4 \pm 0,3) \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}, n=0,61 \pm 0,08; \quad (10)$$

для CH_4 :

$$E=(152,9 \pm 0,7) \text{ кДж/моль}, k_0=(1,39 \pm 0,09) \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}, n=2,70 \pm 0,09; \quad (11)$$

для H_2 :

$$E=(97,0 \pm 0,9) \text{ кДж/моль}, k_0=(0,80 \pm 0,09) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}, n=0,85 \pm 0,04; \quad (12)$$

Суммарные константы процесса:

$$E=(178,0 \pm 3) \text{ кДж/моль}, k_0=(3,0 \pm 0,4) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}, n=1,0 \pm 0,1. \quad (13)$$

3. Выход отдельных газов, $T=793-973$ К:

для C_nH_m — константы (10);

для CH_4 — константы (11);

для H_2 — константы (12);

для CO:

$$E=(131,0 \pm 0,8) \text{ кДж/моль}, k_0=(7,07 \pm 0,08) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}, \\ n=0,46 \pm 0,08. \quad (14)$$

4. Разложение карбонатов с учетом выхода CO, $T=973-1113 \text{ K}$:

для CO — константы (14);

для карбонатов — суммарные константы процесса:

$$E=(191,5 \pm 0,9) \text{ кДж/моль}, k_0=(20 \pm 0,3) \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}, \\ n=0,75 \pm 0,06. \quad (15)$$

По предложенной разбивке процесса термоллиза на этапы необходимо сделать ряд замечаний.

Все температуры, приведенные на рис. 1, являются, разумеется, средними (для различных пластов и фракций). Однако определены они достаточно точно, разброс значений мал: $\pm(5-10) \text{ K}$, в отдельных точках $\pm 20 \text{ K}$. Более подробное описание приведено в [2]. Если необходим детальный расчет процессов 4-го этапа, более корректно, разумеется, сначала рассчитать кинетику термического разложения отдельных карбонатных минералов и затем рассмотреть весь процесс как их суперпозицию, а не пользоваться суммарными константами. Кинетические константы процесса термического разложения отдельных карбонатных минералов, присутствующих в сланце, приведены в [5].

Отмеченные температуры начала и конца выхода газов соответствуют $\alpha=0,01$ и $\alpha=0,99$. При расчете ряда энергетических и энерготехнологических процессов такая высокая точность, видимо, не требуется. В таком случае границы температурных интервалов можно брать начиная с $\alpha=0,05$ или даже $\alpha=0,1$.

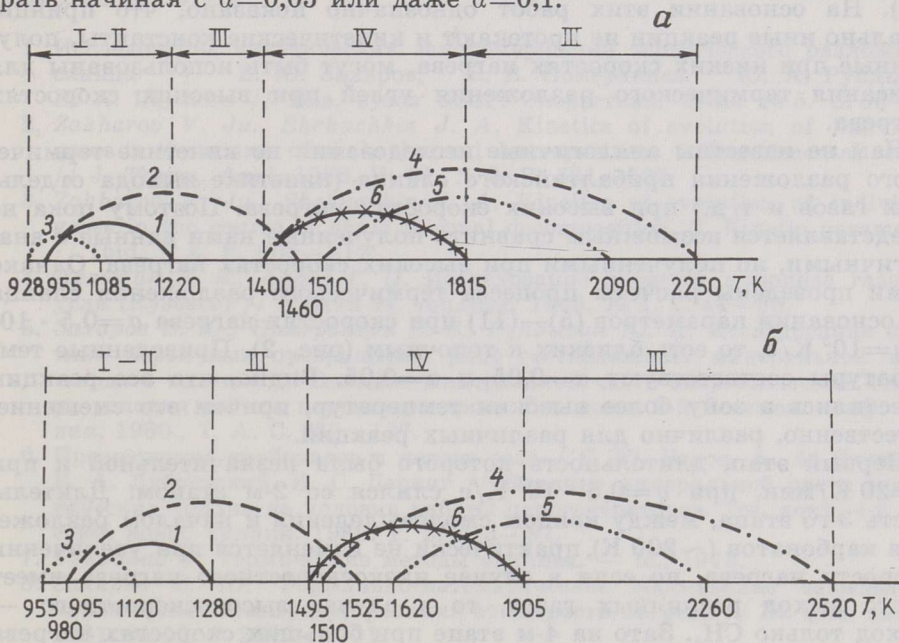


Рис. 2

Температурные зоны высокоскоростного (a — при $q=0,5 \cdot 10^3 \text{ K/с}$; $б$ — при $q=10^3 \text{ K/с}$) термического разложения горючего сланца. Обозначения те же, что на рис. 1

Необходимо также отметить следующее. При сопоставлении рисунков 1 и 2 хорошо видно, что различные стадии процесса термоллиза четко разграничены лишь при малых скоростях нагрева. Общеизвестно, что экспериментальные данные, а следовательно, и кинетические параметры могут быть получены лишь тогда, когда процессы не пере-

кряваются, «смазывая» друг друга, а выделены «в чистом виде». Поэтому изучение столь сложных процессов необходимо проводить при низких скоростях нагрева, и только на заключительной стадии желательно сопоставление полученных результатов с данными эксперимента, проведенного при высоких скоростях нагрева, для выявления поправок, которые может внести быстрый нагрев. Противоположный подход может привести к грубым ошибкам и неправильной трактовке результатов, как, например, это имело место в сообщении [6].

Считаем необходимым вновь подчеркнуть обстоятельство, отмеченное в работе [3]. При увеличении скорости нагрева температуры начала, конца и максимума скорости реакции сдвигаются в зону более высоких температур, а температурный диапазон протекания реакции расширяется. Этот факт был зарегистрирован многими исследователями экспериментально [7] и подтвержден теоретически [8]. Следовательно, при изменении скорости нагрева границы предложенных температурных интервалов для каждой из реакций должны сместиться. Однако хорошо известно, что такое смещение описывается формально-кинетическим уравнением и, следовательно, может быть учтено на основании вышеприведенных данных. Главная опасность, которая может подстергать здесь исследователя, это изменение механизма процесса термоллиза при высоких скоростях нагрева, то есть протекание принципиально иных реакций.

Такое хотя и маловероятно, но не исключено. Пытаясь ответить на этот вопрос, Г. П. Алаев с сотрудниками проводил исследования термического разложения некоторых углей при низкоскоростном ($q \approx 5$ К/мин) и высокоскоростном ($q \approx 10^4 - 10^6$ К/с) нагреве (обзор в [9]). На основании этих работ однозначно показано, что принципиально иные реакции не протекают и кинетические константы, полученные при низких скоростях нагрева, могут быть использованы для описания термического разложения углей при высоких скоростях нагрева.

Нам не известны аналогичные исследования по кинетике термического разложения прибалтийского сланца (кинетике выхода отдельных газов и т. д.) при высоких скоростях нагрева. Поэтому пока не представляется возможным сравнить полученные нами данные с аналогичными, но полученными при высоких скоростях нагрева. Однако нами проведены расчеты процесса термического разложения сланца на основании параметров (5) — (11) при скоростях нагрева $q = 0,5 \cdot 10^3$ и $q = 10^3$ К/с, то есть близких к топочным (рис. 2). Приведенные температуры соответствуют $\alpha = 0,05$ и $\alpha = 0,95$. Видно, что все реакции сместились в зону более высоких температур, причем это смещение, естественно, различно для различных реакций.

Первый этап, длительность которого была незначительной и при $q = 20$ К/мин, при $q = 0,5 \cdot 10^3$ К/с слился со 2-м этапом. Длительность 3-го этапа, между концом смолывыделения и началом разложения карбонатов (~ 200 К), практически не изменяется при увеличении скорости нагрева, но если в случае низкоскоростного нагрева имеет место выход различных газов, то в случае высокоскоростного — выход только CH_4 . Зато на 4-м этапе при больших скоростях нагрева разложение карбонатов сопровождается выходом не только CO , но и H_2 . Резко меняется и конец процесса: выход отдельных газов (3-й этап) продолжается и после разложения карбонатов.

Итак, при высоких скоростях нагрева селективность процессов ухудшается, и в таком случае мы фактически имеем дело с двумя суммарными этапами. Это этап смолывыделения с выходом отдельных газов (1-й и 2-й этапы) и этап выхода отдельных газов с разложением карбонатов (3-й и 4-й этапы). Это следует учитывать и при определении кинетических констант на основе опытов при высоких скоростях

нагрева, так как полученные кинетические константы будут описывать только суммарные процессы.

Отсюда однозначно следует, что при предварительной термической обработке сланца — если стоит задача выделить один или несколько газов для их последующего использования — необходимо проводить процесс при низких скоростях нагрева, по крайней мере начиная с температуры 600 К, при которой начинается заметный выход газов. Варьируя скорость нагрева и используя предложенную схему, можно путем несложных расчетов определить температурную область, в которой искомый компонент выделяется с минимальными посторонними примесями.

Предложенная схема термоллиза сланца не детализированна. Так, мы сознательно не вдавались в подробности процессов термического разложения компонентов минеральной части, взаимного влияния различных минералов и т. д. Нам кажется, что такое детализирование могло бы увести далеко в сторону и лишь завуалировать общую схему процесса, к которой мы и хотели привлечь внимание читателя.

Таким образом, на основании проведенного цикла экспериментальных исследований показано, что кривые скоростей реакций при термическом разложении сланца сходны, независимо от характеристик и мест отбора. Для каждой реакции и для суммарных процессов определены кинетические параметры. Предложена схема процесса термического разложения сланца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование кинетических закономерностей термического разложения сланца / В. Ю. Захаров, В. В. Померанцев, Ю. А. Рундыгин, И. А. Щучкин // Изв. вузов СССР. Энергетика. 1980. № 5. С. 56—59.
2. *Zakharov V. Ju., Shchuchkin J. A.* Kinetics of evolution of individual gases in the course of shale thermal decomposition. 1. Experimental results // *J. Therm. Anal.* 1986. V. 31. N 3. P. 581—587.
3. *Zakharov V. Ju., Shchuchkin J. A.* Kinetics of evolution of individual gases in the course of shale thermal decomposition. 2. Kinetic parameters // *Ibid.* N 4. P. 805—812.
4. *Нелюбин Б. В., Алаев Г. П.* Исследование процесса пиролиза газового угля (Кузбасс) // Химия тв. топлива. 1969. № 1. С. 44—50.
5. *Захаров В. Ю., Померанцев В. В., Рундыгин Ю. А.* Исследование кинетики первичных превращений ряда составляющих минеральной части твердого топлива // Влияние минеральной части энергетических топлив на условия работы парогенераторов: Тез. докл. 3-й Всесоюз. конф. Таллин, 1980., Т. А. С. 132—137.
6. Превращение карбонатов в потоке газа / С. Ю. Белов, А. А. Яковенко, В. А. Дубровский, И. С. Деринг // Влияние минеральной части энергетических топлив на условия работы парогенераторов. Тез. докл. 4-й Всесоюз. конф. Таллин, 1986. Т. 2. С. 3—87.
7. *Уэндланд У.* Термические методы анализа. — М., 1978.
8. *Захаров В. Ю.* Формально-математическое обоснование зависимости характерных температур реакций от скорости нагрева // *Ж. физ. химии.* 1981. № 10. С. 2699—2701.
9. *Алаев Г. П.* Комплексный термический анализ твердого топлива. — Л., 1984.

Ленинградский
политехнический институт
им. М. И. Калинина

Представил К. Э. Уров
Поступила в редакцию
20.04.1987

THE KINETICS OF OIL SHALE THERMAL DECOMPOSITION

Results of thermal decomposition kinetics studies of the Baltic oil shale are reported. Experiments were carried out with different shale samples from different deposits.

The process of thermal decomposition can be divided into stages. For each stage kinetic constants are presented. The possibility of extrapolating the results to high heating rates is considered. Calculations of shale thermal decomposition at high heating rates ($0.5 \cdot 10^3$ and $10^3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$) were carried out on the basis of the kinetic constants determined.

M. I. Kalinin Leningrad Polytechnical Institute