

В. Ю. ЗАХАРОВ, Ю. А. РУНДЫГИН

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СОСТАВЛЯЮЩИХ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Одна из сложнейших проблем современного парогенераторостроения — прогнозирование поведения минеральной части горючих сланцев при различной организации топочного процесса и оценка возможного действия ее составляющих на работу элементов парогенератора. Поскольку протекающие процессы практически не поддаются физическому моделированию, основой прогнозирования могут стать методы математического моделирования. Однако для разработки таких методов прогнозирования необходимо иметь представление о кинетике процессов термического разложения отдельных компонентов, а также об областях, в которых эти процессы протекают. Такую информацию может дать широкое изучение кинетики термических превращений компонентов минеральной части и взаимного влияния минералов, а также выявление роли других определяющих факторов. Авторы предлагаемой статьи работают в этом направлении уже более десяти лет [1].

В последние годы интерес к кинетике процессов в минеральной части топлив заметно возрос как в Советском Союзе, так и за рубежом. В этих исследованиях огромную роль играют методические вопросы, правильный учет всех особенностей исследуемых процессов. Значение этих проблем отчетливо выявила дискуссия, возникшая на IV Всесоюзной конференции по минеральной части (Таллин, 1986 г.): неверный выбор методики может привести к серьезным ошибкам.

Эта дискуссия, методические ошибки, содержащиеся в работе [2], статья И. П. Эпика [3] с призывом активнее заниматься изучением физико-химических процессов, а также возрастающий интерес к вопросам экспериментального исследования кинетики со стороны ряда ученых убедили нас в необходимости написания настоящей статьи, в которой рассматриваются методические аспекты.

Методы

Методы, которые могут дать информацию о кинетике термического разложения компонентов минеральной части, относятся к группе термоаналитических методов, или, коротко, к термическому анализу. Они позволяют исследовать различные параметры системы как динамические функции температуры. К основным методам термического анализа относятся термогравиметрия (ТГ), дифференциальная термогравиметрия (ДТГ), дифференциальный термический анализ (ДТА), обнаружение выделенного газа, анализ выделенного газа, термомеханические методы (например, дилатометрия и т. д.), различные виды

калориметрии, термоэлектрометрия, термоакустика и т. д. Их подробную характеристику можно найти в блестящей монографии У. Уэндландта [4]. Здесь же мы кратко остановимся лишь на тех, которые наиболее полезны для исследования термического разложения минеральной части, а именно на ТГ, ДТГ и ДТА.

Основным методом является термогравиметрия — регистрация изменения массы образца в зависимости от температуры. Термогравиметрические методы традиционно делят на две группы: изотермические, когда масса образца измеряется в зависимости от времени при постоянной температуре: $m = m(t)$, и неизотермические, когда масса образца измеряется в зависимости от температуры окружающей среды, изменяющейся по заранее заданному закону, то есть в зависимости от температуры и времени: $m = m[T(t)]$ (рис. 1, а). Разумеется, этот метод будет эффективным лишь в том случае, если в ходе реакции выделяются летучие компоненты.

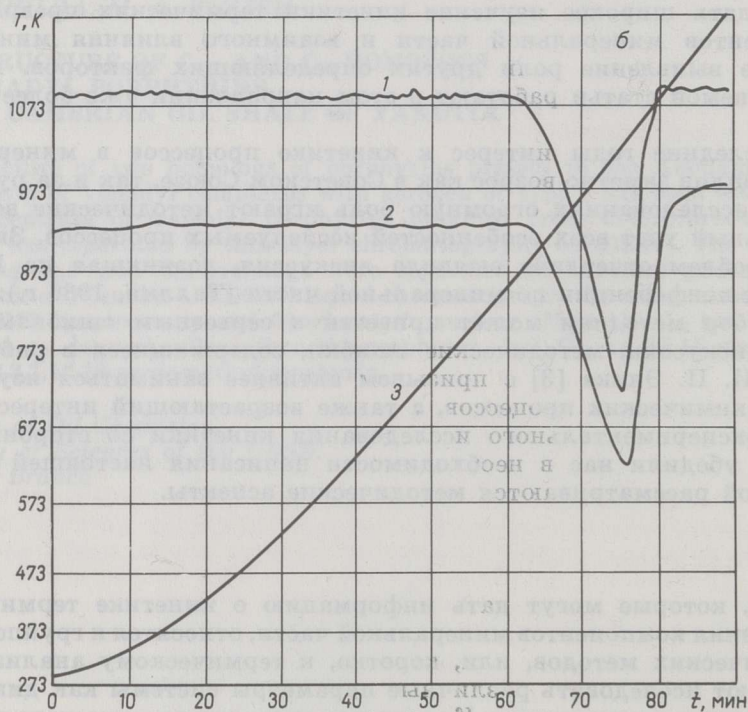
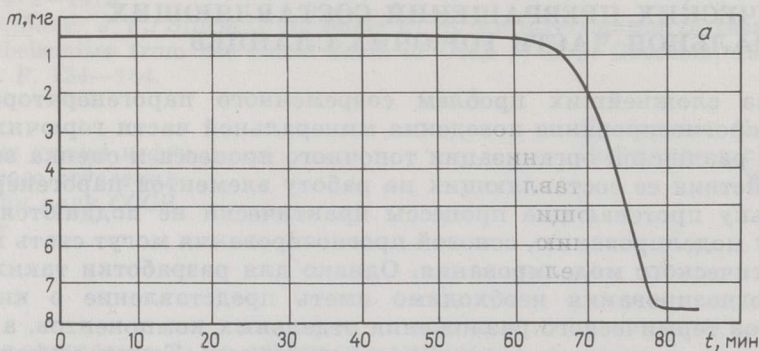


Рис. 1
Термическое разложение природных кристаллов кальцита (d 50—100 мкм, m_0 18 мг, $\frac{dT}{dt} = 10$ К/мин): а — ТГ, б — ДТГ (1), ДТА (2), T (3)

К термогравиметрии тесно примыкает ДТГ, то есть термогравиметрия по производной: регистрируется $\frac{dm}{dt} = f[T(t)]$. Этот метод получил широкое распространение, так как он очень чувствительный (рис. 1, б, кривая 1).

Чрезвычайно полезен и метод ДТА, при котором регистрируется в зависимости от времени разность температур между образцом и эталоном — веществом, не претерпевающим превращений при повышении температуры. В этом методе термпары включены навстречу друг другу и фиксируют даже незначительное различие температур (рис. 1, б, кривая 2). Площадь пика под ДТА-кривой равна тепловому эффекту, по его величине можно определить кинетические параметры реакции. Методы ДТА подробно описаны в [4, 5].

Наибольшую информацию о превращениях, протекающих в образце, дает, разумеется, одновременное комплексное использование методов ТГ—ДТГ—ДТА, которое позволяет однозначно описывать исследуемые процессы и практически исключает грубые экспериментальные ошибки. Следовательно, оборудование для экспериментального исследования процессов термического разложения веществ должно обеспечивать получение в ходе одного опыта комплексной информации по ТГ—ДТГ—ДТА.

Таким требованиям удовлетворяют комплексные термоаналитические установки, выпускаемые фирмами «Дюпон», «Меттелер», «Перкин-Элмер» и «Сетерам». Увеличение интереса к термическому анализу привело к расширению серийного выпуска термоаналитического оборудования ведущими фирмами, поэтому приведенный список ни в коей мере не претендует на полноту.

Для советских исследователей наиболее доступна комплексная термоаналитическая установка «Дериватограф», выпускаемая фирмой «МОМ», Венгрия. Дериватографы описывались многократно, поэтому мы отметим лишь, что он позволяет получить зависимости ТГ—ДТГ—ДТА— T от времени, где T — температура образца. Наиболее современными моделями являются «Дериватограф-Q» и только что запущенный в производство «Дериватограф-C».

Все описанные методы исследований могут быть как изотермическими, так и неизотермическими. Дискуссия об их преимуществах и недостатках, о корректности их применения для решения различных задач продолжается не один десяток лет, и уже общепризнаны достоинства неизотермических методов. Их основное преимущество заключается в том, что в ходе одного опыта можно получить полную кинетическую информацию, на что при изотермических условиях требуется серия опытов (см. обзор в [6]). Добавим, что при исследовании изотермическими методами появляется целый ряд новых факторов, учесть которые очень сложно, а порой просто невозможно. Например, возникающий резкий градиент температур в образце при введении его в нагретую печь, возможный «термошок», растрескивание частиц образца и влияние всех этих факторов на кинетику процесса. Более того, если реакция сопровождается поглощением или выделением тепла, то температура образца отличается от температуры среды, которая поддерживается постоянной. Следовательно, температура образца будет меняться со временем по неизвестному экспериментатору закону, и фактически реакция будет протекать в неизотермических условиях. Все это может привести к ошибкам в определении кинетических параметров процесса.

Прецизионность

Термоаналитические эксперименты отличаются высокой чувствительностью к качеству используемой аппаратуры, и именно поэтому веду-

щие лаборатории мира уже давно отказались от самостоятельного изготовления установок. Обычно используется промышленно изготавливаемая аппаратура, а если возникает необходимость создания комплексной установки, то она komponуется по модульному принципу из серийно выпускаемой аппаратуры. Дело в том, что термоаналитический эксперимент является многофакторным (о влиянии различных экспериментальных факторов см. ниже), и условия проведения эксперимента сильно влияют на результат.

За более чем семидесятилетнюю историю развития термического анализа удалось разработать принципы (и воплотить их в аппаратуре), при соблюдении которых результаты эксперимента корректны. При создании же «домашних» установок практически невозможно учесть и компенсировать все внешние факторы, например такие, как изменяющаяся во времени выталкивающая сила воздуха, конвективные потоки и турбулентность в печи, влияние электростатических сил на весы, неравномерность работы лентопротяжного механизма регистрирующего устройства и т. д. Все это приводит к тому, что экспериментатор может допустить грубые ошибки и в принципе не сможет их обнаружить. Более того, даже если допустить, что грубых ошибок (то есть промахов) нет, исследователь окажется не в состоянии оценить корректность своих результатов.

Хорошо известно, что результаты должны быть представлены в форме

$$X = \bar{x} \pm \Delta x, \quad (1)$$

где X — истинное значение (результат); \bar{x} — среднее значение; Δx — погрешность. К сожалению, до сих пор в подавляющем большинстве работ в области энергетики авторы не приводят Δx . Между тем ясно, что если Δx достигает 30 % от результата, то последний может рассматриваться лишь как оценочный и мало пригоден для прогноза. Ясно также, что именно величина Δx определяет ценность результата, а ее отсутствие дезинформирует читателя. При проведении серии измерений для определения X и отсутствии грубых ошибок результаты подчиняются Гауссовскому (нормальному) закону распределения, и \bar{x} легко определяется как

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i,$$

где N — число опытов.

Погрешность результата

$$\Delta x = t_{\alpha, N} \sigma_{\Sigma}, \quad (2)$$

где $t_{\alpha, N}$ — соответствующий коэффициент Стьюдента; α — заданная вероятность, с которой истинное значение, определяемое величиной X , будет находиться в доверительном интервале $\pm \Delta x$ около среднего значения \bar{x} ; σ_{Σ} — среднеквадратичное отклонение от истинного значения.

При определении σ_{Σ} необходимо учитывать как случайную погрешность $\sigma_{\bar{x}}$ — среднеквадратичное отклонение среднего значения, так и аппаратурную погрешность ω . В общем случае

$$\sigma_{\Sigma} = \sqrt{\sigma_{\bar{x}}^2 + \left(\frac{\omega}{3}\right)^2}, \quad (3)$$

где

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}. \quad (4)$$

При использовании «фирменной» аппаратуры ω легко определяется и всегда $\sigma_{\bar{x}} \gg \omega$, поэтому легко найти и погрешность

$$\Delta x = t_{\alpha, N} \sigma_{\bar{x}}. \quad (5)$$

Аппаратурную погрешность кустарно изготовленных установок определить крайне тяжело (ибо это самостоятельное и очень объемное исследование), а в большинстве случаев и просто невозможно. Это приводит к тому, что невозможно определить σ_y , а следовательно, и Δx . Пренебрегать же ω ни в коем случае нельзя, так как для таких установок весьма вероятно, что

$$\omega \gg \sigma_{\bar{x}}, \quad (6)$$

и в таком случае

$$X = \bar{x} \pm \omega, \quad (7)$$

что приводит к полной неопределенности результата.

Вывод очевиден: чтобы избежать описанных выше ошибок, очень желательно использовать промышленно изготовленную, «фирменную» термоаналитическую аппаратуру.

Условия проведения эксперимента

Как уже отмечалось, термоаналитические исследования отличаются высокой чувствительностью к внешним условиям. Вследствие этого во избежание экспериментальных ошибок необходимо соблюдать целый ряд требований, налагаемых на условия проведения эксперимента.

Поскольку главная цель эксперимента — определение кинетических констант, то главным условием является его проведение в кинетической области. Для этого эксперимент надо проводить в строго контролируемых условиях.

Основная идея методики заключается в ликвидации всех диффузионных осложнений, ибо, как писал Б. Дельмон в [7], даже в очень простых системах невозможно расшифровать кинетику химического явления на фоне паразитных диффузионных процессов, если последние не подавлены в значительной степени. С этой точки зрения рассмотрим важнейшие из факторов, влияющих на результаты эксперимента, и методику их устранения.

При термоаналитических исследованиях весьма существен правильный выбор материала контейнера для образца (тигля). Материал должен быть инертным к температурным превращениям, обладать высокой теплопроводностью и не должен являться катализатором (ингибитором) для исследуемых химических реакций. Всем этим требованиям в нашем случае удовлетворяет платина, тигли из которой и использовались нами в опытах.

Наилучшим оказался многотарельчатый держатель образца. Держатель такого типа [8] обеспечивает лучшее разделение перекрывающихся реакций и, главное, позволяет ликвидировать градиенты парциальных давлений в массе порошкообразного образца благодаря его нанесению на отбортованные платиновые тарелочки тонким слоем. Если это „монослой“, то есть если частицы образца не перекрывают друг друга, то диффузионные осложнения в слое ликвидируются.

Многотарельчатый держатель хорошо подходит и для уменьшения градиента температур в тигле. Так, Дюваль отмечает в [9], что поскольку стенки тигля прогреваются сильнее, чем его центр, то в качестве держателя образца лучше использовать платину с нанесенным на нее тонким слоем образца, чем глубокий тигль. Кроме того, наши исследования показали, что применение цилиндрических тиглей часто переводит реакцию в диффузионную область и делает кинетический анализ некорректным.

Исследования можно проводить в статической или динамической атмосфере воздуха или инертного газа. Выбор состава атмосферы печи зависит от исследуемой реакции [10]. Так, например, реакция разложения кальцита не подвержена воздействию кислорода и азота, и ее можно изучать на воздухе, а диссоциацию пирита следует изучать только в инертной среде, так как в противном случае начнется горение пирита. При исследованиях в статической атмосфере концентрация выделяющегося газа над исследуемым веществом неизбежно повышается, и из-за этого изменяется скорость реакции. Поэтому для получения воспроизводимых результатов в большинстве работ рекомендуется использовать динамическую атмосферу при строго контролируемых условиях.

Выделяющийся в ходе реакции газ создает вокруг частиц твердого вещества «газовую рубашку», и если не принять эффективные меры, обеспечивающие беспрепятственный отвод выделяющегося газа, то этот эффект может оказаться преобладающим и замаскировать истинную кинетику процесса. В свете этого явления для количественного кинетического анализа непригодны большие и кучно расположенные навески, высокие и узкие тигли, статическая атмосфера в печи, поскольку в таких условиях все определяет диффузионный поток, который движется из глубинных слоев порошкообразной навески, а затем проходит через «газовую рубашку». На более поздних стадиях разложения добавляется еще и диффузия через слой твердого продукта реакции, образовавшегося на частице [11]. Примеры протекания реакций, которые лимитируются внутренним или внешним диффузионным обменом, рассмотрены в [7, 12].

Для ликвидации эффекта «газовой рубашки» мы использовали многотарельчатые тигли, которые позволяют расположить навеску монослоем и таким образом ликвидировать диффузию в слое порошкообразного образца. Использование в сочетании с этим динамической атмосферы, омывающей каждую частицу, позволяет устранить «газовую рубашку», то есть диффузию сквозь слой выделяющегося газа.

Влияние массы образца и связанных с ней факторов на результаты эксперимента анализировалось во многих работах (например, в [4, 13—15] и др.), и практически все авторы отмечали, что предпочтительнее использовать небольшие образцы. В наших опытах основным критерием, по которому определяли массу навески исследуемого вещества, была полная ликвидация диффузионных осложнений в слое образца. Достигалось это тем, что навеска лежала монослоем, и частички образца не перекрывали одна другую. Несложно показать, что для частиц данной фракции масса навески для образования монослоя должна удовлетворять приведенному в [16] соотношению

$$M \leq \rho s d, \quad (8)$$

где M — масса навески на одной тарелочке; s — площадь тарелочки; d — диаметр частиц образца; ρ — плотность частиц образца.

Ясно, что если для наиболее мелкой из изученных фракций это условие выполняется, то оно будет выполняться и для более крупных

фракций при сохранении $M = \text{Const}$. Так, например, для сидерита $M \leq 25,46$ мг при $d = 25$ мкм. Отсюда несложно найти массу всей навески. В наших опытах обычно использовались навески массой примерно 100 мг (держатель с пятью тарелочками).

В твердых телах, исследуемых динамическим методом, всегда существует градиент температур [17], который вызывают две причины — нагреватель и тепловой эффект реакции. Перепад температур может быть сокращен за счет уменьшения размеров образца и снижения скорости нагрева. Оценить градиент температур, вызванный нагревателем, несложно. Для верхней границы скорости нагрева справедливо выражение, полученное в [18] из решения уравнения теплопроводности для тел из нереагирующего материала:

$$b \leq \beta \delta T \frac{a}{R^2}, \quad (9)$$

где a — температуропроводность; R — радиус; δT — допустимый перепад температур; коэффициент $\beta = 6, 4, 2$ для шара, цилиндра и пластины соответственно.

Обычно считается, что перепад температур в образце не должен превышать 2—3 К [19]. Так, для сидерита, приняв приблизительно $\beta = 6$, $\delta T = 3$ К, $a = 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $R = 2,5 \cdot 10^{-3}$ м, получим $b \leq 3 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$. В наших исследованиях для максимальной из использованных скоростей нагрева $b = 20 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1} = 0,333 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ перепад температур в частице $R = 2,5 \cdot 10^{-3}$ м будет $\sim 0,5$ К, а при $R = 10^{-3}$ м $\delta T \approx 0,05$ К.

Корректность кинетических измерений при данной скорости нагрева (или при данном перепаде температур) можно оценить по формуле (10), полученной в [17, 20] для тел из реагирующего материала:

$$b \ll (5 \dots 10) \Delta T \frac{a}{R}, \quad (10)$$

где ΔT — температурный интервал, в котором протекает реакция.

Учитывая, что для сидерита $\Delta T \approx 100$ К, из (10) легко показать, что кинетические измерения, проведенные в таких условиях, корректны. Аналогичные расчеты несложно провести и для остальных минералов, присутствующих в сланце. Влияние теплового эффекта реакции при термическом разложении минералов в описанных выше условиях было ничтожно малым, во-первых, из-за малой массы образца и, во-вторых, из-за эндотермичности реакций, то есть тепловой эффект уменьшал разность температур между реакционной зоной и центром частицы. Из выражений (9) и (10) следует, в частности, что результаты, полученные при скоростях нагрева $\sim 10^3 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ (как это сделано в [2]), некорректны, так как в этом случае в частице $R \approx 10^{-3}$ м градиент температур $\delta T \geq 200$ К, что абсолютно неприемлемо для кинетических измерений.

Влияние размера частиц на ТГ-кривую сравнительно мало изучено [4]. Изменение размеров частиц приводит к изменению условий диффузии образующихся газов, что влияет на скорость реакции, а следовательно, на форму ТГ-кривой и кинетические параметры [15, 19]. Отсюда ясно, что желательно использовать образец, во-первых, монодисперсный, дабы исключить влияние частиц разных размеров, и, во-вторых, состоящий из мелких частиц, дабы исключить влияние на кинетические параметры диффузии выделяющегося газа через слой образовавшегося продукта. В случае мелких частиц слой продукта тонкий, его диффузионное сопротивление мало, поэтому реакция протекает в кинетической области, и после обработки ТГ-кривых будут получены истинные кинетические параметры.

Для решения вопроса о том, в области каких размеров можно

гарантировать отсутствие диффузионных осложнений в слое твердого продукта и протекание реакции в кинетической области, требуется специальное исследование. В результате таких исследований мы определили границы кинетической области протекания реакций разложения в зависимости от размеров частиц для каждого из основных минералов сланца. Методика исследований подробно изложена в работах [16, 21]. Основная ее идея заключается в том, что при переходе реакции из кинетической области в переходную, а затем в диффузионную увеличивается время ее протекания.

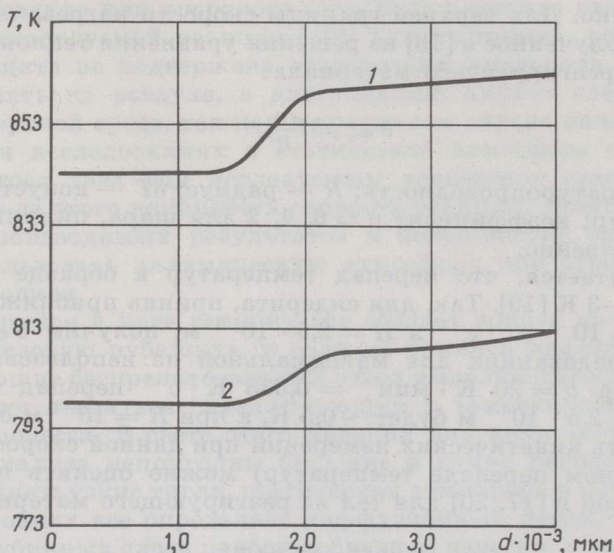


Рис. 2

Зависимость характерных температур реакции T от размеров частиц сидерита d : 1 — T_k , 2 — T_{\max}

В условиях линейного нагрева можно также определять, как возрастают значения характерных температур реакции (температур максимума скорости T_{\max} и конца реакции T_k) при увеличении размеров частиц. При нарастании диффузионных осложнений наблюдается резкий подъем характерных температур начиная с некоторого критического размера частиц $d_{\text{крит}}$ (рис. 2). При $d < d_{\text{крит}}$ диффузионных осложнений нет, и реакция протекает в кинетической области. Определив таким образом границы кинетической области для изучаемого вещества в зависимости от размеров его частиц, можно быть уверенным, что применение кинетических уравнений в этой области правомерно.

Итак, чтобы получить достоверную информацию о кинетике протекающих процессов, эксперименты желательно проводить:

- в неизотермических условиях при строго контролируемом (например, линейном) темпе нагрева с невысокими скоростями нагрева;
- в динамической атмосфере инертного газа;
- с небольшими навесками монодисперсного образца, расположенного монослоем;
- с частицами образца, размер которых меньше критического.

Методы обработки результатов эксперимента

Из эксперимента получают зависимости

$$m = m[T(t)] \quad \text{и} \quad \frac{dm}{dt} = \frac{dm}{dt}[T(t)]. \quad (11)$$

Для дальнейшей обработки и определения кинетических параметров эти зависимости обычно представляют в безразмерном виде:

$$\alpha = \alpha[T(t)] \text{ и } \frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dt}[T(t)], \quad (12)$$

где $\alpha(t) = (m_0 - m'(t))/m_0$ — доля прореагировавшего вещества; m_0 , m' — начальная и текущая масса исходного вещества.

Текущую массу образца можно рассчитать по формуле

$$m = m_0(1 - \alpha\mu), \quad (13)$$

которую несложно получить из определения α , считая, что при разложении единицы массы исходного вещества выделяется μ газа.

Методы обработки экспериментальных кривых типа (12) для определения кинетических параметров можно разделить на две большие группы — микрокинетические и макрокинетические. Первые основаны на изучении образования и роста зародышевых ядер реакций (как правило, в монокристалле) и широко описаны в ряде монографий (например, в [7, 10, 11, 22] и др.). Вторые базируются на применении формально-кинетических уравнений для описания брутто-процесса. Мы подробно проанализировали возможности и целесообразность использования обоих подходов. В [21, 23, 24] показано, что для рассматриваемого класса задач микрокинетический подход практически нецелесообразен. Макрокинетический подход дает вполне удовлетворительные результаты. Используется уравнение

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \exp(-E/RT)(1 - \alpha)^n, \quad (14)$$

где k_0 — предэкспоненциальный фактор; E — энергия активации; n — порядок реакции.

Для определения этих кинетических параметров разработан целый ряд методов, которые, с нашей точки зрения, можно разделить на две группы — многоточечные и односточечные. Первая группа включает в себя такие известные методы, как метод наименьших квадратов, метод спуска по координатам, метод Жако, метод Мецгера—Горовица и др. [4, 5, 10], основанные на использовании большой совокупности (10... 100) экспериментальных точек из кривых типа (12). Методы второй группы основаны на использовании одной-двух экспериментальных точек, как правило, соответствующих максимуму скорости реакции (T_{\max} , $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\max}$, α_{\max}). Из них наиболее известны метод Дойля [10] и, на наш взгляд, наиболее удачная его модификация — метод Аллахвердова—Нирша [25].

Преимущества односточечных методов заключаются в значительно меньшем объеме вычислений, необходимых для определения кинетических параметров. Однако проведенный нами подробный анализ [26] показал, что эти методы неустойчивы относительно экспериментальных ошибок. Поэтому нам кажется более разумным использовать для обработки кинетических кривых один из многоточечных методов (любой по выбору исследователя). В качестве критерия того, что полученные кинетические константы достаточно хорошо описывают экспериментальную кривую $\alpha_s = \alpha_s[T(t)]$, можно использовать сумму квадратов отклонений расчетной кривой от экспериментальной

$$S^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N [\alpha_s(T_i) - \alpha_p(T_i)]^2, \quad (15)$$

где N — число точек, взятых на экспериментальной кривой.

Как показывает наш опыт, при $S^2 \leq 10^{-4}$ полученные кинетические параметры хорошо описывают эксперимент. Выражение для расчетной кривой несложно получить интегрированием выражения (14). В общем случае, при $n \neq 1$ и $a_{k=0} = 0$, получим:

$$a_p = 1 - \{1 - k_0(1 - n)\} \int_0^t \exp(-E/RT) d\tau \Big|_{T-\bar{T}}^{\bar{T}}. \quad (16)$$

Трактовка результатов

Рассматривая полученные значения кинетических параметров n , E и k_0 , следует иметь в виду, что они описывают брутто-процесс и, следовательно, не имеют конкретного физического смысла [27—29]. Хорошо известно также, что параметры k_0 и E не являются взаимно независимыми и существует компенсационный эффект [10, 11, 29]

$$\ln k_0 = A + BE, \quad (17)$$

который обуславливают, с нашей точки зрения, причины чисто математические — вид уравнения (14) и, как следствие, овражная форма поверхности суммы квадратов отклонений S^2 в пространстве кинетических параметров n , E и k_0 [23]. Здесь A и B — постоянные, свои для каждой реакции.

Таким образом, использование полученных параметров следует рассматривать лишь как способ формально-кинетического описания суммарного процесса. В этой связи наиболее важен и интересен вопрос о том, возможна ли экстраполяция полученных лабораторных результатов на другие внешние условия (скорости нагрева, размеры частиц, среда). Разумеется, его следует решать для каждого конкретного случая отдельно, в зависимости от вида технологического процесса, для которого будут применены полученные результаты.

Однако некоторые общие соображения можно привести. Для простых одностадийных реакций, к которым относятся процессы термического разложения минералов, присутствующих в сланце, влияние скорости нагрева скажется лишь на изменении температурного интервала протекания реакции (при увеличении скорости нагрева он расширится и сместится в зону более высоких температур), что учитывается уравнением (14), и, следовательно, результаты можно использовать для описания эксперимента. Для более сложных многостадийных процессов необходимо определять кинетические параметры отдельных стадий, и тогда тоже возможна экстраполяция полученных результатов на высокие скорости нагрева [30]. Влияние газовой среды также несложно учесть, зная состав газов для конкретного технологического процесса. Полученные критические размеры $d_{\text{крит}}$, безусловно, будут максимально возможными размерами частиц, для которых справедливы кинетические константы. Для $d > d_{\text{крит}}$ уже необходимо учитывать возможность диффузионного торможения суммарного процесса.

Заключение

Кинетические исследования представляют собой сложную, многоплановую задачу, при решении которой необходимо тщательно отрабатывать методику эксперимента. Не следует пытаться решать подобные вопросы «с наскока» — во избежание грубых методических ошибок, как это имело место в [2]. Основная идея экспериментальной методики заключается в выделении чисто кинетической стадии и подавлении всех диффузионных осложнений. В этом случае можно

не учитывать процессы тепло- и массообмена и возможно использовать для описания суммарного процесса только уравнение кинетики.

- Для достижения этой цели эксперименты желательно проводить:
- с образцами малой массы, расположенными монослоем;
 - с частицами образца, для которых $d < d_{\text{крит}}$;
 - в динамической атмосфере инертного газа;
 - при невысоких скоростях нагрева.

Для более подробного ознакомления с экспериментальными и теоретическими основами термического анализа авторы рекомендуют монографии [4, 5, 31].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Zakharov V. Yu., Pomerantsev V. V., Rundygin Yu. A.* Diffusion-kinetic approach to the proble of mineral part of the solid fuel // Joint Power Generation Conference; ASME paper; 82-JPGC-Fu-2. New York, 1982. P. 1—7.
2. *Белов С. Ю., Яковенко А. А., Дубровский В. А., Деринг И. С.* Превращение карбонатов в потоке газа // Влияние минеральной части энергетических топлив на условия работы парогенераторов: Тез. докл. 4-й Всесоюз. конф. Таллин, 1986. Т. 2. С. 3—8.
3. *Эпик И. П.* Низкотемпературное сжигание эстонских сланцев: теория, практика, критика // Горючие сланцы. 1985. Т. 3, № 2. С. 289—296.
4. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. — М., 1978.
5. *Шестак Я.* Теория термического анализа. — М., 1987.
6. *Мержанов А. Г.* Неизотермические методы в химической кинетике // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 1. С. 4—36.
7. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций. — М., 1972.
8. *Wieczorek-Ciurova K., Paulik J., Paulik F.* Influence of foreign materials upon the thermal decomposition of dolomite, calcite and magnesite. 1. Influence of sodium chloride // *Thermochimica Acta.* 1980. V. 38. P. 157—164.
9. *Duval C.* Inorganic Thermogravimetric Analysis. — Amsterdam, 1963.
10. *Браун М., Доллимор Д., Галвей А.* Реакции твердых тел. — М., 1983.
11. *Продан Е. А., Павлюченко М. М., Продан С. А.* Закономерности топочимических реакций. — Минск, 1976.
12. *Розовский А. Я.* Кинетика топочимических реакций. — М., 1974.
13. *Пилоян Г. О.* Введение в теорию термического анализа. — М., 1964.
14. *Simmons E. L., Newkirk A. E.* New studies on calcium monohydrate // *Talanta.* 1964. V. 11, N 3. P. 549—571.
15. *Coats A. W., Redfern J. P.* Thermogravimetric analysis // *Analyst.* 1963. V. 88, N 1052. P. 906—924.
16. *Zakharov V. Yu., Adonyi Z.* Thermal decomposition kinetics of siderite // *Thermochimica Acta.* 1986. V. 102. P. 101—107.
17. *Александров В. В., Болдырев В. В.* Применение неизотермических методов для изучения кинетики химических реакций в твердых телах // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1974. Вып. 4, № 9. С. 59—64.
18. *Лыков А. В.* Теория теплопроводности. — М., 1967.
19. *Šestak J.* Errors of kinetic data obtained from the thermogravimetric curves at increasing temperature // *Talanta.* 1966. V. 13, N 4. P. 567—579.
20. *Александров В. В., Буфетов Н. С., Пастухова Т. В., Тухтаев Р. К.* Применение импульсной калориметрии для исследования кинетики реакций в конденсированных средах // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 1. С. 75—83.
21. *Захаров В. Ю.* Исследование кинетики термического разложения компонентов минеральной части твердого топлива: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Л., 1980.
22. *Янг Д.* Кинетика разложения твердых веществ. — М., 1969.
23. *Захаров В. Ю., Рундыгин Ю. А., Померанцев В. В.* 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.

24. Захаров В. Ю. О кинетических параметрах в уравнении Колмогорова — Ерофеева // Ж. физ. химии. 1985. Т. 59, № 1. С. 240—242.
25. Аллахвердов Г. Р., Нурша Б. М. К расчету кинетических параметров топочимических реакций по данным политехнических измерений // Химическая кинетика и катализ. М., 1979. С. 21—23.
26. Zakharov V. Yu., Shchuchkin I. A. Kinetics of evolution of individual gases in the course of shale thermal decomposition. 2. Kinetic parameters // J. Therm. Analysis. 1986. V. 31, N 4. P. 805—812.
27. Adonyi Z. Quantitative method for comparing thermogravimetric data under various measuring circumstances // Thermochemica Acta. 1982. V. 55. P. 269—285.
28. Arnold M., Veress G. E., Paulik J., Paulik F. Problems of the characterization of thermoanalytical processes by kinetic parameters. 1 // J. Therm. Analysis. 1979. V. 17. P. 507—528.
29. Adonyi Z., Körösi G. Experimental study of non-isothermal kinetic equation and compensation effect // Thermochemica Acta. 1983. V. 60. P. 23—45.
30. Алаев Г. П. Комплексный термический анализ твердого топлива. — Л., 1984.
31. Paulik J., Paulik F. Simultaneous thermoanalytical examination by means of the derivatograph. — Amsterdam; Oxford, 1981.

Представил А. А. Орс

Поступила в редакцию
15.07.1987

Ленинградский
политехнический
институт им. М. И. Калинина

V. Yu. ZAKHAROV, Yu. A. RUNDYGIN

METHODICAL FUNDAMENTALS OF STUDY OF THERMAL TRANSFORMATION KINETICS OF SHALE MINERAL MATTER

Thermoanalytical methods for studying the thermal decomposition kinetics of shale mineral matter have been considered. The techniques have been described allowing determination of kinetic parameters to predict mineral matter behaviour in furnace. They consist in selecting pure kinetic region as well as in eliminating diffusion complications. To achieve this, experiments are expedient:

- with low sample amounts;
- with the monolayer arrangement of sample particles;
- with particle size less than critical ($d < d_{crit}$ where d_{crit} is a critical size of sample particles whose diffusion complications may start);
- in the dynamic inert atmosphere;
- at a low heating rate.

The techniques permit the reaction to proceed in the kinetic region.

Probable errors have been pointed out. Processing of the data obtained and possibilities of using them in different conditions have been considered.

Leningrad Polytechnical Institute