

К.Кусаиынов, А.В.Подгородецкая, Н.К.Танашева,
К.К.Саденова, А.Ж.Глеубергенова

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова
(E-mail: pod.an.v@ya.ru)

Термокинетический анализ горения угля марки ГЖ Кузнецкого угольного бассейна с использованием программного обеспечения Thermokinetics 3.1 фирмы NETZSCH, Германия

В статье рассмотрено исследование горения угля марки ГЖ Кузнецкого угольного бассейна в зависимости от формы, массы и вида (куски или угольные порошки) исходных образцов, а также получена кинетическая модель, описывающая реальный процесс горения угля. Эксперимент проводился на установке синхронного термического анализа STA-409 PC Luxx фирмы NETZSCH. Для каждой серии опытов было обнаружено, что качественно характер кривых ТГ и ДСК остается одинаковым для различных скоростей нагрева, следовательно, у реакций, протекающих в ходе одной серии опытов, один и тот же механизм. Было определено, что масса влияет на образования зольного остатка, а угольные порошки имеют большую реакционную способность, в отличие от образцов в виде монолитных кусков.

Ключевые слова: уголь марки ГЖ, кинетическая модель, реакционная способность.

Введение

На сегодняшний день изучение процессов горения угля является актуальной задачей, поскольку с окислением угля имеют дело в различных отраслях промышленности, используют для получения различной химической продукции, электроэнергии, электродной продукции и т.д. В связи с таким широким спектром применимости данного полезного ископаемого, а также с развитием измерительной техники для проведения термического анализа актуальным является изучение кинетики реакции взаимодействия широко добываемых марок угля с кислородом.

Постановка задачи

Целью настоящей работы является нахождение оптимальной кинетической модели горения угля марки ГЖ Кузнецкого угольного бассейна с использованием программного обеспечения Thermokinetics 3.1 фирмы NETZSCH, Германия.

Реакция окисления угля в кислороде воздуха является сложной гетерогенной химической реакцией на поверхности раздела твердой и газовой фаз. В частности, он включает диффузию реагентов и продуктов реакции. В основе лежит процесс взаимодействия твердого углерода, содержащегося в угле с атмосферным кислородом. Соответствующая реакция протекает с выделением тепла.

Уголь различных месторождений может значительно отличаться по своим физико-химическим характеристикам. В связи с этим все добываемые угли маркируют. В основу маркировки берутся данные для исходных образцов, полученные посредством различных видов анализа. Так, петрографический анализ дает информацию об органической природе и возрасте угля, технический (proximate) — определяет такие технические показатели, как теплосодержание, влажность, зольность, выход летучих веществ и т.д. А химический, или элементный, анализ (elemental или ultimate) позволяет узнать содержание углерода и других химических элементов: водорода, кислорода, азота, серы. Так, например, содержание серы ухудшает качество угля, то же относится к кислороду и водороду. Из этого следует ожидать, что кинетика горения углей различных марок и месторождений также будет отличаться.

В настоящей работе для термокинетического анализа реакции горения был выбран уголь марки газовый жирный (ГЖ) Кузнецкого угольного бассейна, который относится к классу каменных углей в соответствии с отечественной маркировкой [1]. Исходные образцы в виде цельных монолитных кусков были взяты с одной из подземных выработок шахты «Распадская» г. Междуреченска Кемеровской области.

Экспериментальная установка

Экспериментальные данные были получены по результатам измерений, выполненных на приборе синхронного термического анализа STA-409 PC Luxx фирмы NETZSCH (рис. 1).

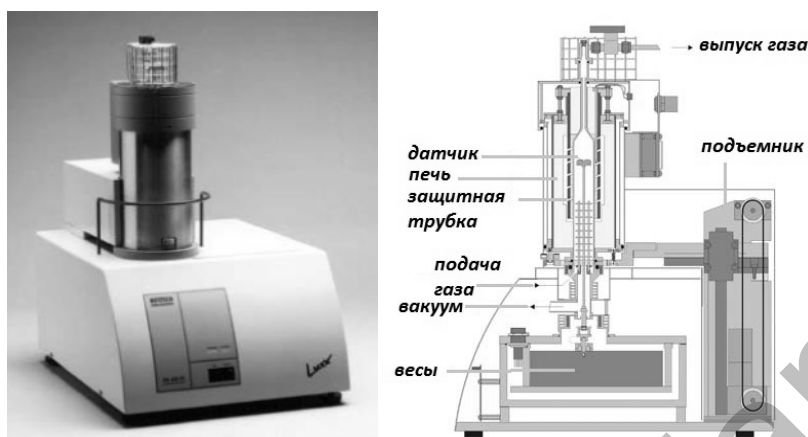


Рисунок 1. Прибор синхронного термического анализа STA-409 PC Luxx фирмы NETZSCH

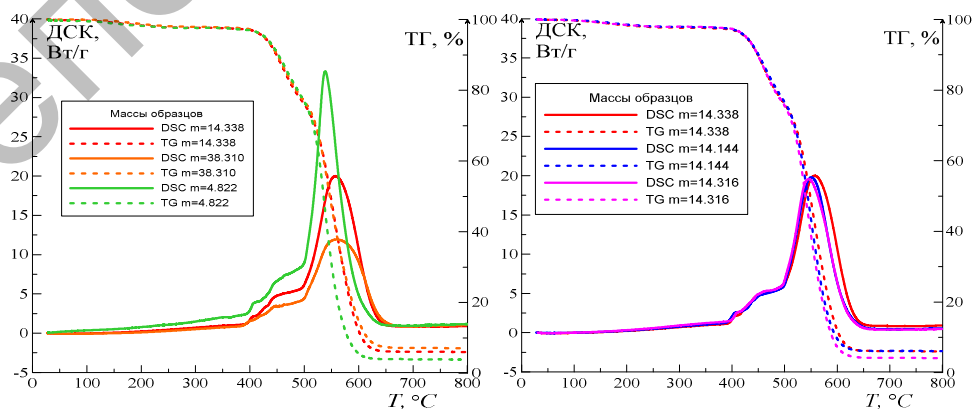
Синхронность прибора заключается в том, что за одно измерение фиксируются два сигнала — ДСК и ТГ. **ДСК, или дифференциальная сканирующая калориметрия**, — это метод термического анализа, основанный на регистрации изменения теплового потока между исследуемым образцом и эталоном в условиях термического воздействия. Этот метод может использоваться как для определения теплоты химической реакции, так и для исследования физических изменений, происходящих в веществе.

Термогравиметрия, сокращенно ТГ, — метод термического анализа, основанный на регистрации изменения массы образца в условиях термического воздействия. С помощью данного метода может быть определена влажность, летучесть, зольность, а также доли органических и неорганических компонентов, входящих в состав исследуемого образца.

На основе данных, полученных методами термического анализа, проводится термокинетический анализ, включающий: определение числа, последовательности и вида кинетических уравнений всех элементарных стадий реакции, а также определение значений кинетических параметров на каждой из этих стадий.

Получение экспериментальных данных

Было проведено несколько измерений с образцами угля в виде монолитных кусков и угольного порошка двухчасовой обработки в планетарной мельнице. На рисунке 2 представлены результаты измерений для монолитных кусков угля при скорости нагрева 10 К/мин.



а) зависимость сигналов ТГ и ДСК от массы

б) зависимость ТГ и ДСК от температуры для одинаковой массы (погрешность 0,3 мг)

Рисунок 2. Результат измерений на примере монолитных кусков угля для скорости нагрева 10 К/мин

На графиках пунктирными линиями обозначены кривые ТГ, сплошными — ДСК. На всех кривых ДСК наблюдаются ярко выраженные экзотермические аномалии, что свидетельствует о прохождении процесса горения.

На графике 2а представлены результаты для образцов с одинаковыми массами. Полученные кривые демонстрируют высокую воспроизводимость экспериментальных данных от опыта к опыту, что свидетельствует о точности получаемых результатов на данной экспериментальной установке.

На графике 2б показано влияние массы образцов на результаты измерения. Основное отличие наблюдается на кривых ДСК, а именно в локальном тепловом эффекте. Он тем выше, чем меньше масса образца. Поскольку образец нагревается непосредственно за счет стенок печи, то процесс горения начинается «сверху», а термопара расположена под образцом и, следовательно, этот эффект не фиксируется, т.е. наблюдается сильное влияние градиента температуры именно для образцов большой массы. Таким образом, возникает вопрос о правильном выборе оптимальной массы образца.

В данной работе в качестве оптимальной массы была выбрана навеска 14 мг с погрешностью $\pm 0,3$ мг. Вид образца также существенным образом влияет на результаты термоанализа, в связи с чем в настоящем исследовании проводился ряд экспериментов для образцов угля в виде монолитных кусков и угольного порошка.

На рисунке 3 показаны результаты динамических измерений для образцов угля в виде монолитных кусков с выбранной оптимальной массой.

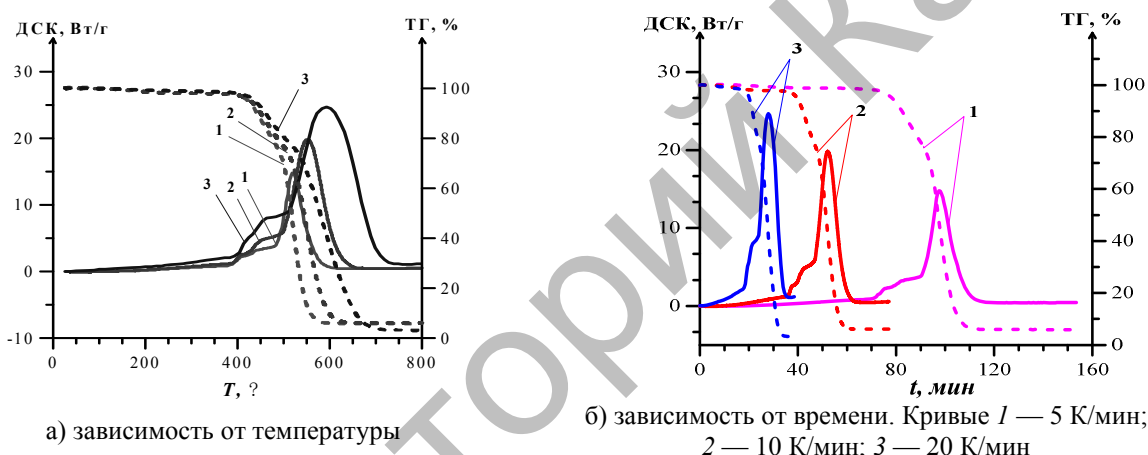


Рисунок 3. Кривые ТГ (пунктирные линии) и ДСК (сплошные линии) для массы угля 14 мг ($\pm 0,3$ мг)

На кривых ДСК также наблюдается один ярко выраженный пик. В этой области от начала резкого роста сигнала и до завершения резкого спада протекают наиболее интенсивные химические реакции.

На рисунке 4 приведены результаты измерений угольного порошка марки ГЖ двухчасовой обработки в планетарной мельнице.

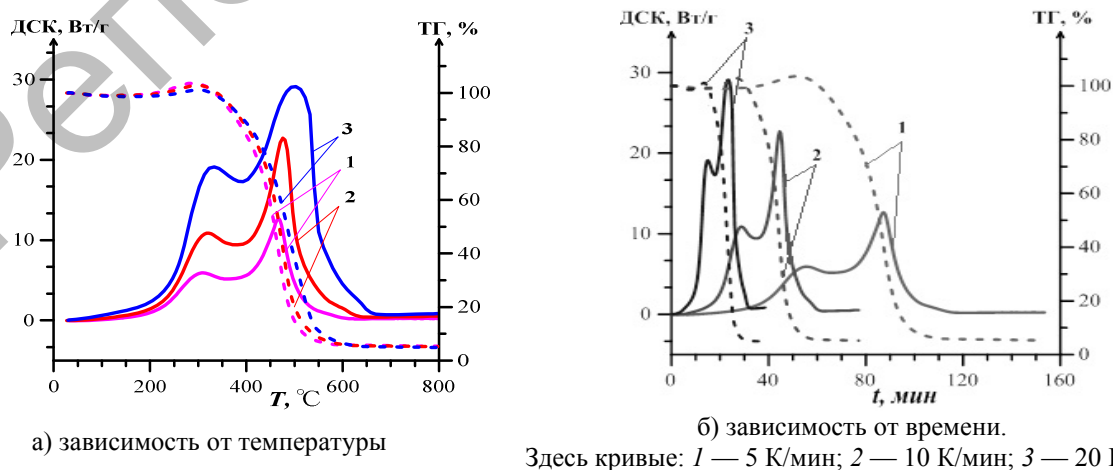


Рисунок 4. Кривые ТГ и ДСК для угольного порошка 2

В данном случае на кривых ДСК наблюдается две четко выраженные острые вершины, а на кривых ТГ в области от 220 °С до 300 °С наблюдается рост массы и, начиная с 300 °С, — довольно резкое её уменьшение, для кусков такой эффект отсутствует.

В таблицах 1 и 2 приведены значения температур на вершинах кривых ДСК и температуры начала бурных химических реакций в первом случае для кусков, во втором — для угольного порошка двухчасовой обработки в планетарной мельнице.

Т а б л и ц а 1

Значения температур на вершинах кривых ДСК и начала бурных химических реакций для образцов угля в виде монолитных кусков

Скорость нагрева, К/мин	Температура вершины пика, °С	Температура начала хим. реакции, °С
5	518	480
10	550	
20	591	

Т а б л и ц а 2

Значения температур на вершинах кривых ДСК и начала бурных химических реакций для образцов угля в виде угольного порошка 2-часовой обработки

Диапазон температур, °С	Скорость нагрева, К/мин	Температура вершины пика, °С	Температура начала хим. реакции, °С
0–400	5	310	200
	10	320	
	20	330	
400–800	5	465	320
	10	475	
	20	503	

Данные таблиц 1 и 2 показывают что для порошков температура вершин пиков меньше, чем для кусков. Это свидетельствует о большей реакционной способности порошков.

Для каждой серии опытов было обнаружено, что качественно характер кривых ТГ и ДСК остается одинаковым для различных скоростей нагрева, следовательно, реакции, протекающие в ходе одной серии опытов, идут по одному и тому же механизму.

Кривые ТГ изменяются не до нуля. Это означает, что по окончании эксперимента образуется зольный остаток. В таблице 3 приведены средние значения зольности для каждой серии экспериментов.

Т а б л и ц а 3

Средние значения зольности для каждой серии экспериментов

Параметр	Образец	
	Куски	Порошок
Зольность, %	4,82	5,15

Анализ экспериментальных данных

После того как экспериментальные данные получены и проанализированы, можно приступить к термокинетическому анализу.

Для того чтобы иметь представление о сложности протекания химических процессов в ходе эксперимента, на первом этапе термокинетического анализа пользуются модель-независимым определением энергии активации.

В настоящей работе был использован метод Фридмана [2, 3], который базируется на уравнении следующего вида:

$$\ln \frac{dx}{dt} \Big|_{x-x_j} = \ln A - \frac{E}{RT} + \ln f(x_j). \quad (1)$$

На рисунке 5 представлен результат безмодельного метода Фридмана. Видим, что энергия активации зависит от степени превращения (рис. 5б). Это означает, что исследуемый процесс протекает более чем в одну стадию.

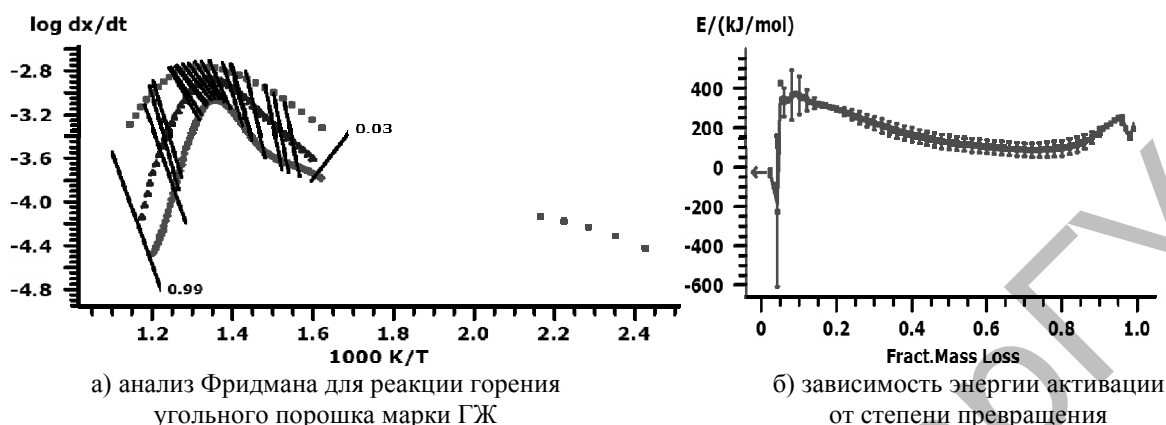


Рисунок 5. Безмодельный метод Фридмана

После модели независимого анализа приступают к исследованию методов, основанных на моделировании исследуемого процесса. Самым простейшим из таких методов является метод линейной регрессии. Задачей линейной регрессии является определение кинетических параметров в предположении одностадийных реакций путем решения уравнения типа (2):

$$\frac{dc}{dt} = -U(t, T, c, p). \quad (2)$$

Здесь c — концентрация; t — время; T — температура; p — давление; $U(t, T, c, p)$ — функция конверсии (степени превращения); и входящего в него уравнения (3) и закона Аррениуса (4):

$$U(t, T, c, p) = k(T(t)) \cdot f(c, p); \quad (3)$$

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (4)$$

где $k(T(t))$ — константа скорости химической реакции; $f(c, p)$ — функция, зависящая от концентрации продукта и исходного вещества; E_a — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; A — предэкспоненциальный множитель; $k(T)$ — константа скорости химической реакции [4, 5].

В таблице 4 проиллюстрированы полученные результаты.

Т а б л и ц а 4

Результаты, полученные в результате линейной регрессии

Модель	E_a , кДж/моль	A , 1/с	React. ord.	Dimension	log Kcat 1	Коэффициент корреляции
F2	157.7813	9.0047	-	-	-	0.9971
Fn	150.2	8.41	1.8378	-	-	0.9971
D3	185.3113	9.5641	-	-	-	0.9985
Bna	149.6810	8.3678	1.8231	-	-	0.9971
An	210.65	12.49	-	1.4243	-	0.9988
C1(B)	119.8094	5.9829	-	-	-4	0.9953
Cn(B)	150.0865	8.4004	1.8325	-	-4	0.9971

Видим, что модели An и D3 из указанного списка наилучшим образом коррелируют с экспериментальными кривыми, но все же основные особенности реального процесса не были описаны с помощью данного метода.

Помимо линейной регрессии, существует метод нелинейной регрессии, в случае которого нет никаких ограничений по сложности механизмов реакций. Этот метод является ядром используемого в данной работе ПО и содержит в себе 76 различных механизмов и 16 типов реакций. В отличие от линейной регрессии в данном случае математическая модель строится на основе рассмотрения сис-

темы нескольких ОДУ типа (2), что позволяет с более высокой точностью описать кинетику много-стадийной сложной реакции. В результате рассмотрения большого количества различных комбинаций с механизмами и типами реакций была найдена модель, которая наилучшим образом описывает процесс горения угля марки ГЖ Кузнецкого угольного бассейна (рис. 6).

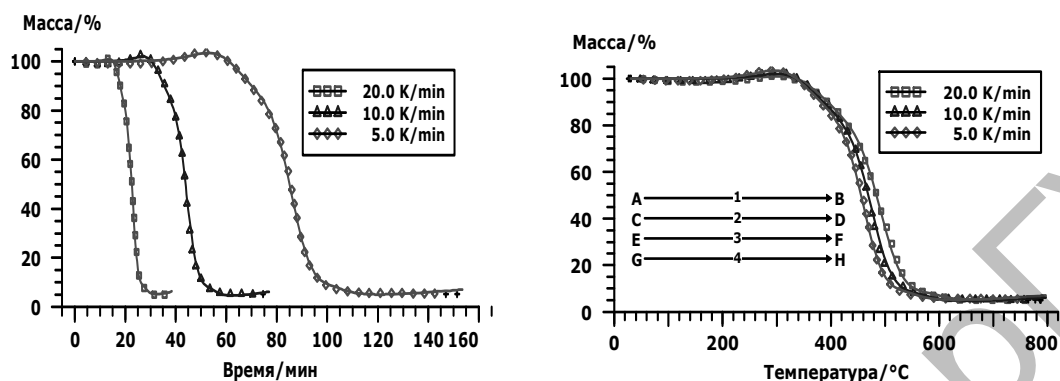


Рисунок 6. Лучшая кинетическая модель с кодом: q; i; i; и типами реакций F2D3FnFn, найденная в результате нелинейной регрессии. Коэффициент корреляции равен 0,99981

Найденной в ходе нелинейной регрессии кинетической модели соответствует следующая система ОДУ (5) с начальными условиями:

$$\begin{aligned} \frac{da}{dt} &= -A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \cdot f_1(a, b), \quad b = 1 - a, \\ \frac{db}{dt} &= -A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \cdot f_1(a, b), \quad b = 1 - a, \\ \frac{dc}{dt} &= -A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \cdot f_2(c, d), \quad d = 1 - c, \\ \frac{de}{dt} &= -A_3 \cdot \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \cdot f_3(e, f), \quad f = 1 - e, \\ \frac{dg}{dt} &= -A_4 \cdot \exp\left(-\frac{E_4}{RT}\right) \cdot f_4(g, h), \quad h = 1 - g. \end{aligned} \quad (5)$$

Начальные условия:

$$a_0 = 0.999\ 900; \quad b_0 = 0.000\ 100; \quad c_0 = 0.999\ 900; \quad d_0 = 0.000\ 100; \\ e_0 = 0.999\ 900; \quad f_0 = 0.000\ 100; \quad g_0 = 0.999\ 900; \quad h_0 = 0.000\ 100.$$

Здесь:

$$E_1 = 194.4393; \quad A_1 = 11.3356; \\ E_2 = 185.2; \quad A_2 = 9.00; \\ E_3 = 52.9116; \quad A_3 = 0.8042; \quad n_3 = 16.3858; \\ E_4 = 147.2960; \quad A_4 = 9.5460; \quad n_4 = 8.2559; \\ f_1(a, b) = c^2, \quad f_2(c, d) = 0.5/(1 - c), \quad f_3(e, f) = c^n, \quad f_4(g, h) = c^n,$$

где n — порядок реакции, $a_0, b_0, c_0, d_0, e_0, f_0, g_0, h_0$ — начальные концентрации.

С помощью полученной системы дифференциальных уравнений (5) возможны прогнозирование и описание реального процесса горения угля в кислороде воздуха.

Заключение

Таким образом, в данной работе:

- было проведено несколько серий экспериментов на приборе синхронного термического анализа STA-409 PC Luxx фирмы NETZSCH в неизотермических условиях с образцами угля в виде монолитных кусков и в виде угольного порошка, прошедшего обработку в планетарной мельнице;
- экспериментальные термограммы были обработаны с помощью ПО NETZSCH Thermokinetics, в результате чего была получена кинетическая модель горения угольного порошка марки ГЖ Куз-

нецкого угольного бассейна в кислороде воздуха, описываемая системой обыкновенных дифференциальных уравнений. Реакция протекает в четыре стадии, каждой из которых соответствует энергия активации и предэкспоненциальный множитель;

– были проведены сравнительная оценка и анализ полученных результатов.

Список литературы

- 1 ГОСТ 9414.1–94. Взамен ГОСТ 9414–74; введ. 1996–01–01. — Минск: Изд-во стандартов. — 1995. (Уголь каменный и антрацит. Методы петрографического анализа).
- 2 *Opfermann J.* Manual of the Program NETZSCH Thermokinetics. — 1998.
- 3 *Менковский М.А., Флодин А.А.* Аналитическая химия и технический анализ углей. — М.: Недра, 1973. — 367 с.
- 4 *Уэндландт У.* Термические методы анализа / Под ред. В.А.Степанова, В.А.Берштейна. — М.: Мир, 1978. — С. 16–69.
- 5 *Волков С.А., Косьяненко Е.С., Подгородецкая А.В., Пономарева М.А.* Термокинетический анализ окисления угля в кислороде воздуха // Изв. вузов. Физика. — 2013. — Т. 56, № 9/3. — С. 144–146.

К.Кусаинов, А.В.Подгородецкая, Н.К.Танашева,
К.К.Саденова, А.Ж.Глеубергенова

NETZSCH, Германия, фирмасының Thermokinetics 3.1 бағдарламасын қолдану арқылы Кузнецк көмір бассейнінің ГЖ маркалы көмірінің жануын термокинетикалық талдау

Мақалада Кузнецк көмір бассейнінен алынған ГЖ маркалы көмірінің бастапқы үлгілердің пішіні, массасы және түрінен (бөлшек немесе көмір ұнтақтары) тәуелді көмірдің жануы зерттелді, сонымен қатар көмірдің нақты жану үрдісін сипаттайтын кинетикалық модель алынды. Тәжірибе NETZSCH фирмасының STA-409 PC Luxx синхронды термикалық талдау қондырғысында жүргізілді. Сынақтың әрбір сериясы үшін ТГ мен ДСК қисықтарының сапалы сипаты қыздырудың әр түрлі жылдамдығы үшін бірдей болып қалатыны байқалды, сәйкесінше, бір сериялы сынақта ағып өтетін реакциялар сол бір тетік бойынша жүрді. Масса күл қалдықтарының түзілуіне әсер ететіні, ал көмір ұнтақтары, монолитті бөлшектер түріндегі үлгілерге қарағанда, үлкен реакционды қабілетке ие екені анықталды.

K.Kussaiynov, A.V.Podgorodetskaya, N.K.Tanasheva,
K.K.Sadenova, A.Zh.Tleubergenova

Thermokinetic analysis of coal burning GJ brands Kuznetsk coal basin by using software thermokinetics 3.1 company NETZSCH, Germany

In the article was investigated of coal burning GJ brands Kuznetsk coal basin, depending on the shape, weight, and type (lumps of coal or carbon powders) of the original samples and obtained kinetic model describing the real process of burning coal. The experiment was conducted on the installation of simultaneous thermal analysis STA-409 PC Luxx company NETZSCH. For each series of experiments it was found that the qualitative the character TG and DSC curves remain the same for different heating rates, therefore, the reactions occurring in the course of a series of experiments follow the same mechanism. It has been shown that the mass affects formation ash and carbon powders have a greater reaction method in contrast to the samples in the form of monolithic pieces.

References

- 1 ГОСТ 9414.1–94. Instead of GOST 9414–74; ent. 1996–01–01, Minsk: Izd standards, 1995 (coal and anthracite. Methods for the petrographic analysis).
- 2 *Opfermann J.* Manual of the Program NETZSCH Thermokinetics, 1998.
- 3 *Menkovsky M.A., Flodin A.A.* Analytical chemistry and technical analysis of coals, Moscow: Nedra, 1973, 367 p.
- 4 *Uendlandt W.* The methods of thermal analysis, Ed. V.A.Stepanov, V.A.Bernstein, Moscow: Mir, 1978, p. 16–69.
- 5 *Volkov S.A., Kosyanenko E.S., Podgorodetskaya A.V., Ponomarev M.A.* Math. Universities.Physics, 2013, 56, 9/3, p. 144–146.