

В результате проведенной работы, мы пришли к выводу, о том, что органический краситель практически не взаимодействует с редкоземельными элементами, благоприятными условиями для формирования комплексов являются ионная сила 0,75 моль/л, температура 338 К. Анализ термодинамических параметров показал, что формирование комплексов протекает с поглощением тепла. Полученные результаты можно использовать для создания оптически-активных материалов.

Литература:

- 1 Ермоленко И.Н., Савастенко Г.Н., Комарь В.В. Светочувствительные материалы на основе полимеров с кислотными группами. М.: Наука и техника. -1988. -264 с.
- 2 Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами (Пер. с англ.).- М.: Мир, 1989. - 413 с.
- 3 Белеванцев В. И., Рыжих А. П. Подходы к изучению и описанию связывания катионов металлов на функциональных фрагментах высокомолекулярного вещества в водных системах// Изв. акад. наук. Сер.хим. – 2005.- № 2. – С. 275-289.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ УГЛЯ ШУБАРКОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ермагамбет Б.Т., директор д.х.н., профессор; Касенова Ж.М., зам. директора, магистр;
Нурғалиев Н.У., снс к.х.н; Касенов Б.К., снс д.х.н., профессор;
Бижанова Л.Н., мнс, магистр;
Букетаев А.С., мнс, бакалавр; Дауылбаев М.Д., мнс, бакалавр
ТОО «Институт химии угля и технологии»
г. Астана, Республика Казахстан

В данной работе с использованием термического анализа изучено влияние скорости нагрева и фракционного состава угля Шубаркольского месторождения на кинетические параметры процесса термической деструкции ОМУ. Установлено, что скорость нагрева образцов угля заметно влияет на температуру и скорость процесса, соответствующие максимумам основного разложения на дифференциальных кривых ДТГ.

Ключевые слова: уголь, термодеструкция, кривые ДТГ, кинетические параметры, стадии разложения, скорость нагрева.

Изучение процессов, протекающих в температурном интервале основного разложения органической массы угля (ОМУ), позволяет понять как общие закономерности, так и специфику разложения твердых топлив.

Этот температурный интервал используется для расчета кинетических параметров процесса, которые несут важную информацию как о характере структурно-химических превращений, так и о структуре и направлении термодеструкции ОМУ. При этом, состав и свойства продуктов термической переработки углей зависят не только от их структурно-химических характеристик, природы различных химических добавок, температуры, давления, состава среды, но и от размера угольных частиц и характера нагрева (медленный, скоростной) [1].

В данной работе проведено исследование кинетики процесса термодеструкции угля Шубаркольского месторождения. Эксперименты проводили на дериватографе «Thermoster Eltra» (Германия) при разных скоростях нагрева в пределах 3-15 град/мин и фракциях углей с размерами гранул $d=0,2-5$ мм. Нагрев образцов проводился в керамических тиглях в интервале температур 30-900 °С в инертной среде азота. Навеска образцов составляла 1 грамм.

Для характеристики исследуемого процесса выбраны следующие показатели: потери масс образцов в различных температурных интервалах; температуры T_{max} , скорости v_{max} , константы скорости k_{max} , соответствующие наибольшей скорости потери массы, т.е. максимумам основного разложения на кривых DTG в точках перегиба; предэкспоненциальный множитель k_0 и энергия активации $E_{акт}$, относящиеся к стадиям основного термического разложения угля. В силу многообразия и сложности физико-химических превращений данные кинетические параметры описывают не определенные реакции, а суммарные процессы термического разложения ОМУ, поэтому они рассматриваются как «эффективные параметры» формальной кинетики [1].

Математическую обработку дериватограмм проводили по следующему алгоритму. Кинетические параметры основного термического разложения ОМУ определяли на основе уравнений

неизотермической формальной кинетики [2]. В качестве исходного уравнения используется закон Аррениуса, описывающий зависимость константы скорости реакции (k) от температуры:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (1)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; T – абсолютная температура. Уравнение (1) можно представить в дифференциальной форме:

$$v = d\alpha/dt = f(\alpha)k_0 e^{-E/RT} \quad (2)$$

где v – скорость процесса, α – степень превращения ОМУ, $f(\alpha)$ – функция степени превращения.

Согласно экспериментальным данным [3], процессы основного термического разложения угля протекают по первому порядку, поэтому функция $f(\alpha) = 1 - \alpha$. Тогда при помощи логарифмирования уравнение (2) преобразуется к виду:

$$\ln \left[\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} \right] = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

Уравнение (3) представляет собой линейное уравнение $y = b + a \cdot x$, в котором $y = \ln \left[\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \right]$, $b = \ln k_0$, $a = -E$, $x = 1/RT$, что позволяет уложить экспериментальные точки на прямую, по тангенсу угла наклона которой к оси абсцисс можно вычислить энергию активации процесса, а по отрезку, отсекаемому по оси ординат, – предэкспоненту.

Для получения надежных результатов экспериментальные данные рассчитывают по методу наименьших квадратов, согласно которому коэффициенты a и b равны:

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}, \quad b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - a \sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (4)$$

Среднеквадратичные ошибки определения a и b (a значит и энергии активации и предэкспоненты) рассчитывают как:

$$S_a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - ax_i - b)^2}{(n-2) \sum_{i=1}^n (x_i - x_{cp})^2}}, \quad S_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - ax_i - b)^2 - x_i}{(n-2)}} \left(\frac{1}{n} + \frac{x_{cp}^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{cp})^2} \right) \quad (5)$$

Исходя из (4) определяют энергию активации и предэкспоненту:

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n \ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} \right) \cdot \sum_{i=1}^n \frac{1}{RT} - n \sum_{i=1}^n \ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} \right) \cdot \frac{1}{RT}}{n \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{RT} \right)^2 - \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{RT} \right)^2} \quad (6)$$

$$k_0 = \exp \left[\frac{\sum_{i=1}^n \ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} \right) - a \sum_{i=1}^n \ln \frac{1}{RT}}{n} \right] \quad (7)$$

Для расчета кинетических параметров термодеструкции ОМУ с использованием вышеприведенных уравнений (1-7) была разработана компьютерная программа на алгоритмическом языке Fortran (с использованием компилятора «Compaq Visual Fortran»), в которой

исходными данными являются: массивы значений массы (навесок неразложившегося угля), времени, температуры, а также значения порядковых номеров точек начала и конца стадий разложения на кинетических кривых DTG и количество этих точек.

При анализе дериватограмм выявлены три стадии основного разложения ОМУ на дифференциальных кривых DTG и DTA, где наблюдаются пики с максимумами скорости потери массы (точки перегиба).

Первая стадия, где фиксируется эндотермический эффект на кривой DTA с максимумом при температурах T_{\max} в интервале 130-230 °С, связана с испарением воды, выделением кислородсодержащих газов за счет разложения боковых групп макромолекул, (т.к. углерод-кислородные связи наименее стабильны в термическом отношении). На данной стадии происходят преимущественно разрыв связей между основными структурными звеньями, отщепление и частичный распад боковых цепей, частично удаляются O₂, N, S [4]. Выход летучих веществ в этой области температур невелик. Во 2-й стадии наблюдается экзотермический пик с максимумом при 340-440 °С, который отвечает за возрастание интенсивности группы реакций термосинтеза вследствие повышения реакционной способности веществ нагреваемой ОМУ. При этом могут происходить реакции распада оксиароматических и гетероциклических фрагментов, а также термохимические превращения гуминовых веществ и синтез на их основе новых более термоустойчивых соединений, увеличение числа непредельных связей, скорость образования летучих веществ при этом увеличивается [5]. На третьей стадии с эндотермическим пиком с максимумом при 460-560 °С развиваются реакции термораспада наиболее термостабильных органоминеральных комплексов, к концу данной стадии наблюдается выделение основной массы смолы и газообразных углеводородов, процесс завершается с образованием полукокса. При дальнейшем повышении температуры реакции ароматизации и полициклизации интенсифицируются (с отщеплением газообразных продуктов, преимущественно H₂, и в меньшем количестве – CH₄, CO, N₂), происходит формирование более высокомолекулярных полициклических систем сетчатого строения [6].

Результаты обработки дериватограмм и расчета по вышеуказанной методике с использованием данной компьютерной программы представлены в таблицах 1 и 2.

При скоростях нагрева β от 6 до 15 град/мин (кроме скорости 3 град/мин) на третьей стадии разложения ОМУ (460-560 °С) пики с максимумом скорости потери массы слабо выражены, что сопряжено с наложением нескольких процессов и невозможностью их отдельной оценки для проведения расчета кинетических параметров.

Незначительный пик (относительно пиков других стадий разложения) при более медленной скорости нагрева 3 град/мин позволил рассчитать следующие кинетические параметры: $E_{\text{акт}} = 126 (\pm 4,9)$ кДж/моль, $k_0 = 1,24 \cdot 10^9 (\pm 3,6 \cdot 10^7) \text{ с}^{-1}$, $k_{\max} = 1,68 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Таблица 1 – Потери масс образцов угля в различных температурных интервалах и значения $T_{\text{пер}}$ на стадиях разложения

Скорость нагрева, °С/мин	Потеря массы от навески, %				T_{\max} , °С		
	30-300°С	300-600°С	600-900°С	30-900°С	Стадии разложения		
					1	2	3
3	11,73	24,53	11,89	48,15	131	342	461
6	12,45	25,34	10,13	47,92	185	389	498
9	12,98	26,46	10,57	50,01	211	407	523
12	12,03	26,87	10,86	49,76	218	426	542
15	12,74	24,95	10,63	48,32	230	439	559

Таблица 2 – Кинетические параметры термической деструкции угля

Скорость нагрева, °С/мин	Стадии основного разложения					
	1 стадия			2 стадия		
	k_{\max} , 10^{-3} с^{-1}	k_0 , 10^2 с^{-1}	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	k_{\max} , 10^{-3} с^{-1}	k_0 , 10^4 с^{-1}	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль

3	1,38	2,82±0,11	47,0±0,9	1,23	1,68±0,08	96,0±3,9
6	1,85	7,83±0,72	45,1±2,5	1,34	2,31±0,12	92,4±3,2
9	1,49	2,13±0,12	41,3±2,3	1,43	1,71±0,04	87,7±4,6
12	1,87	2,84±0,14	43,0±2,8	1,57	0,59±0,06	84,5±3,2
15	1,63	1,58±0,12	38,7±1,9	1,49	0,42±0,02	80,1±4,2

Анализ полученных данных показывает, что для всех образцов в температурных интервалах 30-300 °С, 600-900 °С потери массы ОМУ почти одинаковы (табл. 1). Однако, в диапазоне температур 300-600 °С, где наблюдается второй и третий максимумы, наблюдаются более высокие потери массы ОМУ. По видимому, это связано с выделением основной массы паров смолы и газообразных углеводородов с одновременным образованием паров так называемой пирогенетической воды.

Увеличение размера угольных частиц $d = 0,2-5$ мм приводит к небольшому повышению степени разложения ОМУ (8-9%) и не оказывает существенного влияния на кинетику исследуемого процесса. Вместе с тем, при переходе от одной стадии основного разложения к другой при повышении температуры для различных скоростей нагрева отмечается заметное увеличение энергии активации (табл. 2).

Повышение скорости нагрева β от 3 до 15 град/мин на всех стадиях разложения ОМУ приводит к сдвигу значений температур T_{\max} (соответствующих максимальному разложению) в сторону больших величин ($\Delta T_{\max} \approx 100^{\circ}\text{C}$) и увеличению скорости v_{\max} процесса деструкции ОМУ (рисунки 1, 2). При этом, аппроксимация точек прямой линией позволяет получить приблизительные зависимости между v_{\max} и β , показанные на рисунке 2 (R^2 - достоверность аппроксимации). Вместе с тем, разница между величинами скоростей в точках перегиба Δv_{\max} на 1-й и 2-й стадиях также растет с повышением скорости нагрева β и взаимосвязь между Δv_{\max} и β описывается аналогичной функцией, близкой к линейной ($y = 0,011 \cdot x - 0,024$, $R^2 = 0,981$).

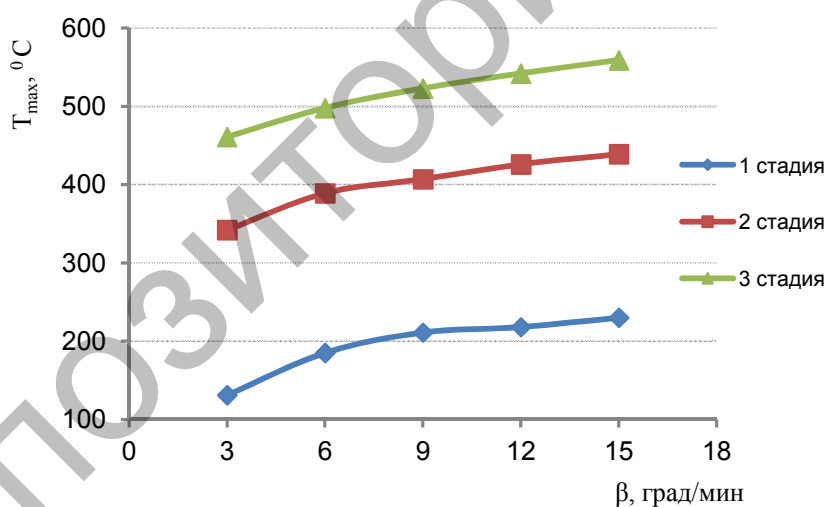


Рисунок 1 – Зависимость температуры в точках перегиба от скорости нагрева угля на различных стадиях разложения

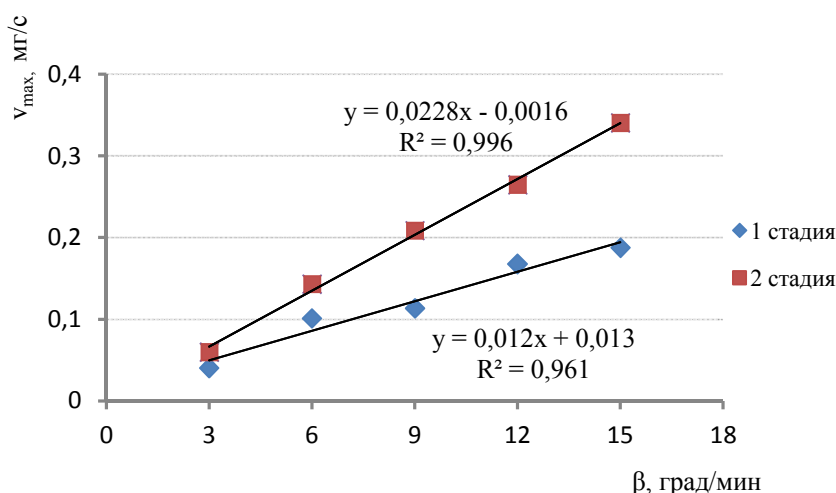


Рисунок 2 – Зависимость скорости деструкции в точках перегиба от скорости нагрева угля на различных стадиях разложения

Результаты проведенного термического анализа могут быть использованы при исследовании механизмов таких процессов термической переработки углей как гидрогенизация, коксование, полукоксование, газификация и др.

Литература:

1. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. – М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2003. – 556 с.
2. Шевкопляс В.Н. Расчет основных кинетических параметров твердых топлив по данным дериватографического анализа // Вопр. химии и хим. технологии. – 2007. – № 2. – С. 179-183.
3. Popat Y.R., Sunavala P.D. // Indian J. Chem. Tech. – 1999. – V.6. – P.247.
4. Скляр М.Г. Физико-химические основы спекания углей. – М.: Металлургия, 1984. – 201 с.
5. Фалюшин П.Л. Дударчик В.М., Крайко В.М., Ануфриева Е.В., Смолячкова Е.А. Термостойкость бурых углей Лельчицкого месторождения // Природопользование. 2010. Вып. 21. Минск, 2012. – С. 305-311.
6. Алексеев А.Д. Физика угля и горных процессов. Киев: Наукова думка, 2010. – 423 с.

СИНТЕЗ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ НА ПРОМОТИРОВАННОМ КОБАЛЬТОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Ермагамбет Б.Т., директор д.х.н., профессор; Касенова Ж.М., зам. директора магистр;
 Зудхарнай Р.Н., магистр, мнс; Нургалиев Н.У., снс., к.х.н.;
 Реминный Р.А., мнс, химик-эксперт; Бижанова Л.Н., мнс, магистр;
 Сайранбек А., мнс, бакалавр
 ТОО «Институт химии угля и технологии»
 г. Астана, Республика Казахстан

В данной работе проведен обширный литературный обзор по производству синтетических жидких топлив из угля, а также по подбору катализаторов ФТ-синтеза. Выполненной исследовательской работе получены жидкие углеводороды, спирты на промотированных Со-катализаторе. Имеются соответствующие описания технологической схемы и хроматограмма полученных продуктов.

Ключевые слова: синтез газ, процесс Фишера-Тропша, топливо, спирты, катализаторы, УНТ.

Вовлечения твердых горючих ископаемых в качестве сырья для производства синтетических жидких топлив и ценных химических продуктов является на сегодняшний день актуальной задачей, которое требует разработки более эффективной технологии для его комплексной переработки.

Как мы знаем из мировой практики наиболее перспективной технологией производства моторных топлив и нефтехимических продуктов из синтез газа является процесс Фишера-Тропша,