

ЭНЕРГЕТИКА, ТЕПЛО- И МАССООБМЕН

УДК 549.742.121+662.765

М. В. МАЛЬКО, С. В. ВАСИЛЕВИЧ, Д. В. ДЕГТЕРОВ, В. Н. БОГАЧ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ БЕЛОРУССКИХ ДОЛОМИТОВ

Институт энергетики НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 04.09.2014)

Введение. Кинетика термического разложения природных доломитов является предметом исследования специалистов многих стран мира. Примером таких исследований являются работы [1–3]. Интерес к данному процессу обусловлен тем, что при температуре порядка 1000 К и выше доломиты превращаются в активные катализаторы термического разложения смол, образующихся в процессе газификации биомассы. В состав смол, как известно, входят различные полициклические органические соединения, имеющие достаточно высокую точку росы. Отложение смол на поверхностях с температурой ниже точки росы, забивка фильтров и арматуры на линии перекачки газовой смеси, образовавшейся в процессе газификации биомассы, приводят к остановке рабочего процесса. Эта же причина является существенной преградой на пути использования газовой смеси, полученной путем термохимической конверсии биомассы, в качестве топлива существующих тепловых машин и двигателей внутреннего сгорания.

Известны два способа, позволяющие снизить содержание смол до приемлемого уровня. Во-первых, прямое термическое разложение смол в области температур порядка 1500 К. Во-вторых, ее каталитическое разложение, протекающее в интервале 1000–1073 К.

Каталитическое разложение смол имеет явное преимущество по сравнению с термическим разложением, которое требует сжигания части газовой смеси, образовавшейся в процессе газификации биомассы, для обеспечения необходимых высоких температур, что приводит к существенному снижению эффективности использования биомассы [4].

Исследования, выполненные в различных странах мира, показали, что высокую эффективность сжигания смол имеют катализаторы на основе никеля, рутения, а также природные доломиты [5]. Данные катализаторы имеют свои недостатки. Недостаток катализаторов на основе никеля – быстрое снижение активности вследствие отложения продуктов разложения на поверхности катализатора, недостатком катализаторов на основе рутения является их дороговизна.

Использование доломитов также имеет свои проблемы, например, недостаточная механическая прочность и снижение каталитической активности с течением времени. Однако перспективность доломитов определяется их широкой распространенностью, доступностью, дешевизной и высокой каталитической активностью.

Кроме того, использование доломитов решает проблему очистки продуктов газификации от CO_2 , что позволяет повысить теплотворную способность продуктов газификации биомассы. Процесс газификации биомассы представляет значительный интерес для Беларуси, не обладающей необходимыми запасами ископаемых энергоносителей и обладающей большими запасами биомассы (древесина, отходы растениеводства и т. д.). Беларусь имеет также значительные запасы природных доломитов.

Перспективность природных доломитов в плане решения важнейших задач обеспечения страны собственным газообразным топливом обусловила проведение в Институте энергетики НАН Беларуси экспериментального исследования кинетики термического разложения белорусских доломитов. Результаты этого исследования обсуждаются в настоящей работе.

Физико-химические свойства доломита. Природные доломиты представляют собой двойной карбонат кальция и магния ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Они, как правило, имеют в качестве примеси оксиды железа, алюминия, кремния, марганца и некоторые другие соединения [6].

Данные по химическому составу белорусских доломитов следующие: SiO_2 (1,1 мас.%), Fe_2O_3 (0,4 мас.%), Al_2O_3 (0,5 мас.%), CaO (30,3 мас.%), MgO (20,0 мас.%), SO_3 (0,4 мас.%), K_2O (0,2 мас.%), Na_2O (0,1 мас.%) [7]. Когда в доломите число атомов кальция равно числу атомов магния, он имеет упорядоченную структуру. При нарушении этого стехиометрического правила образуется разнупорядоченная структура доломита [8].

Исследования, выполненные методом сканирующей электронной микроскопии, показали, что в процессе термической обработки доломита образуется высокопористая поверхность с наличием микроскопических сферических частиц [9]. Таким образом, отжиг доломита приводит к возрастанию удельной поверхности, на которой происходит разложение продуктов, входящих в состав смол, а, следовательно, способствует увеличению скорости разложения смол и скорости реакции.

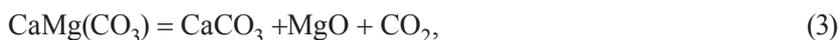
Механизм термического разложения доломита. При нагреве доломита в воздухе в области давлений, близких к нормальному, и температур порядка 773 К в процессе термического разложения доломита происходит образование кальцита (CaCO_3) и магнезита (MgCO_3), а также оксида магния и CO_2 [10].

При этом практически до температуры порядка 900 К оксид кальция не образуется. Эти данные позволяют заключить, что в области средних температур протекают следующие реакции:



Согласно данным [10], при температурах порядка 1073 К и выше магнезит полностью распадается до оксида магния и диоксида углерода. Это является одной из причин того, что в исследованиях термического разложения доломита, которые, как правило, проводятся при 1073 К и выше, магнезит не образуется.

Упрощенный механизм термического разложения доломита при этом рассматривается таким образом [10]:



Суммарное уравнение, соответствующее этой упрощенной схеме механизма термического разложения доломита, имеет вид



Метод исследования. В ходе работы проведено экспериментальное исследование термического разложения образцов природного белорусского доломита. Опыты выполнены в статических условиях при температурах 973, 1073 и 1173 К. Образец природного доломита помещался в специальной кювете в лабораторную печь SNOL 7,2/1300, которая позволяет поддерживать постоянную температуру в интервале 773–1773 К с точностью ± 2 К. После достижения некоторого определенного периода времени кювета извлекалась из печи и взвешивалась на электронных весах.

Для каждой температуры проведены 5 серий исследований, отличающихся как массой исходного образца, так и его формой. В сериях 1–4 исследовалось термическое разложение частиц доломита массой от 0,5 до 2,7 г. В серии 5 исследовалось термическое разложение доломита, измельченного до пылеобразного состояния, масса навески составляла примерно 1,4 г.

Анализ кинетических параметров. Измерения массы образцов доломита в различные промежутки выдержки при определенной постоянной температуре использованы для определения степени разложения изучаемого образца доломита (α). Значение α рассчитывалось по формуле

$$\alpha_t = \frac{(1 - m_t / m_0)}{\alpha_\infty} \quad (6)$$

Здесь α_t – степень разложения доломита в момент времени t ; m_t – масса образца в момент времени t , г; m_0 – исходная масса образца, г; α_∞ – теоретическая степень разложения образца.

Значение величины α_∞ равно 0,47 и рассчитано на основании химического состава белорусских доломитов [7].

Как видно из табл. 1, с ростом массы исходных образцов доломита снижается степень разложения. Максимальная степень разложения равна 0,604 и установлена для образца исходной массы 0,56 г.

Т а б л и ц а 1. Зависимость степени разложения доломита от времени выдержки для образцов различной массы и формы при 973 К

Время, мин	Масса образца, г				
	0,56	0,84	2,24	2,66	1,4*
0	0	0	0	0	0
5	0,075	0,100	0,132	0,095	0,122
10	0,075	0,100	0,207	0,174	0,122
15	0,151	0,100	0,226	0,206	0,122
30	0,151	0,151	0,283	0,270	0,122
60	0,301	0,201	0,339	0,317	0,182
90	0,301	0,251	0,377	0,349	0,243
120	0,520	0,251	0,414	0,397	0,304
180	0,527	0,301	0,452	0,460	0,456
240	0,603	0,402	0,546	0,508	0,547

* Засыпка размолотых частиц доломита.

В табл. 2 представлены усредненные значения степени разложения доломита при 973, 1073 и 1173 К. Они показывают, что при 1173 К полное разложение доломита достигается при времени выдержки 20 мин. Для достижения полного разложения доломита при 1073 К оказалось недостаточным выдерживание образцов на протяжении 2 ч. В случае температуры 973 К максимальная степень разложения $\alpha = 0,55$ достигнута за 240 мин выдержки. Эти данные свидетельствуют о том, что термическое разложение доломита протекает с высокой энергией активации и является достаточно медленным процессом.

Т а б л и ц а 2. Зависимость степени разложения изученных образцов доломита при разных температурах

Время, мин	Температура, К		
	973	1073	1173
0	0	0	0
5	0,107	0,125	0,630
10	0,146	0,431	0,829
15	0,177	–	–
20	–	–	0,947
30	0,208	0,458	0,976
60	0,287	0,709	0,976
90	0,320	0,802	0,996
120	0,394	0,908	0,996
180	0,477	–	–
240	0,555	–	–

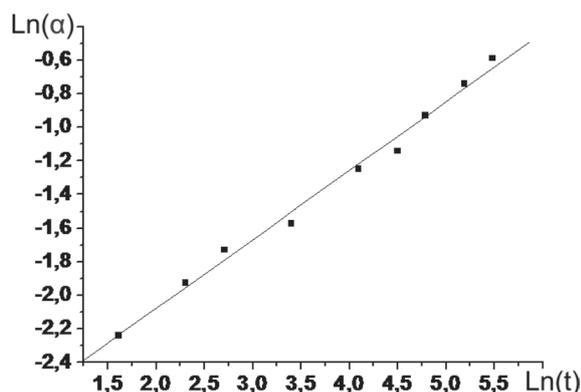


Рис. 1. Зависимость степени разложения доломита при $T = 973$ К от времени выдержки образцов

Зависимость натурального логарифма степени разложения доломита при 973 К, усредненной по всем изученным образцам, от логарифма времени представлена на рис. 1.

Аппроксимация методом наименьших квадратов значений натурального логарифма α дает следующее выражение:

$$\text{Ln}(\alpha) = 0,41 \text{Ln}(t) - 2,8989. \quad (7)$$

Точность аппроксимации определяется следующими величинами:

$$R^2 = 0,991, \quad p < 0,0001. \quad (8)$$

Выражение (7) можно преобразовать в виде

$$\text{Ln}(\alpha) = 0,41 \text{Ln}(t) - 0,41 \cdot 7,07048, \quad (9)$$

где постоянная 7,07048 получена делением величины 2,8989 на коэффициент 0,41. Введем обозначение: $-7,07048 = \text{Ln}(k)$, где k – некоторая постоянная. Выражение (9) при этом запишется таким образом:

$$\text{Ln}(\alpha) = 0,41 \text{Ln}(t) - 0,41 \text{Ln}(k). \quad (10)$$

Уравнение (10) можно привести к виду

$$\alpha^n = k t, \quad (11)$$

где $n = 1/0,41$.

Область использования выражения (11) определяется интервалом значений степени разложения, в котором величина параметра k остается постоянной. В данной области этот параметр является константой скорости разложения доломита, а выражение (11) – кинетическим уравнением термического разложения доломита, выраженным в интегральной форме.

Преобразование уравнения (10) позволяет получить формулу для расчета величины k :

$$k = \frac{1}{t} \alpha^n. \quad (12)$$

Значения величины k , рассчитанные по формуле (12) на основании усредненных данных степени разложения доломита при 973 К, приведенных в табл. 2, представлены в табл. 3.

Таблица 3. Константа скорости термического разложения доломита при 973 К

Время выдержки, мин	Константа скорости, мин ⁻¹
5	0,000851
10	0,00091
15	0,000982
30	0,000721
60	0,000794
90	0,000689
120	0,000862
180	0,000913
240	0,000989

Аппроксимация методом наименьших квадратов значений константы скорости термического разложения доломита (табл. 3) приводит к следующей зависимости:

$$k = 3,99 \cdot 10^{-7} t + 8,233 \cdot 10^{-4}. \quad (13)$$

Точность аппроксимации определяется величинами

$$R^2 = 0,0973, \quad p = 0,4139. \quad (14)$$

Как следует из (14), отсутствует статистически достоверная корреляция между значениями константы скорости и длительностью термического разложения доломита. Это свидетельствует о том, что величина k , входящая в уравнение (11), не зависит от времени выдержки. Последнее означает, что k является действительной константой скорости данного процесса при 973 К и условиях, рассмотренных в настоящей работе. Соответственно уравнение (11) является интегральным кинетическим уравнением, адекватно описывающим условия опытов.

Сравнение значений степени термического разложения доломита при 973 К, полученных экспериментальным путем и рассчитанных по уравнению (11), приведено на рис. 2. В расчетах в качестве константы скорости процесса использована величина k , равная $8,498 \cdot 10^{-4}$, полученная из уравнения (10). Как видно из рис. 2, значения степени разложения доломита при 973 К корректно описываются кинетическим уравнением (11).

Анализ экспериментальных данных, полученных в настоящем исследовании, показал, что кинетическое уравнение (11) приближенно выполняется также и для опытных данных при 1073 и 1173 К.

Значения логарифма степени разложения как функции времени выдержки для температуры 1073 К представлены на рис. 3.

Аппроксимация методом наименьших квадратов экспериментальных данных, установленных для температуры 1073 К, дала зависимость

$$\ln(\alpha) = 0,489 \ln(t) - 2,41343. \quad (15)$$

Точность аппроксимации определяется величинами

$$R^2 = 0,9771, \quad p = 0,00115. \quad (16)$$

Выражение (15) может быть преобразовано к виду

$$\ln(\alpha) = 0,489 \ln(t) - 0,489 \cdot 4,93544, \quad (17)$$

что дает

$$\ln(k) = -4,93544. \quad (18)$$

Отсюда следует значение константы скорости термического разложения доломита при 1073 К, равное $7,187 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Оценка константы скорости термического разложения доломита при 1173 К может быть выполнена только приближенно, так как основной массив данных получен в области низких скоростей этого процесса вследствие перехода в режим, контролируемый процессом выхода газообразного продукта (CO_2) из зоны реакции. Практически имеются только две точки, которые можно использовать для оценки константы скорости реакции. Это данные, установленные для времени выдержки 5 и 10 мин (табл. 2). Использование их приводит к выражению

$$\ln(\alpha) = 0,395 \ln(t) - 1,09678. \quad (19)$$

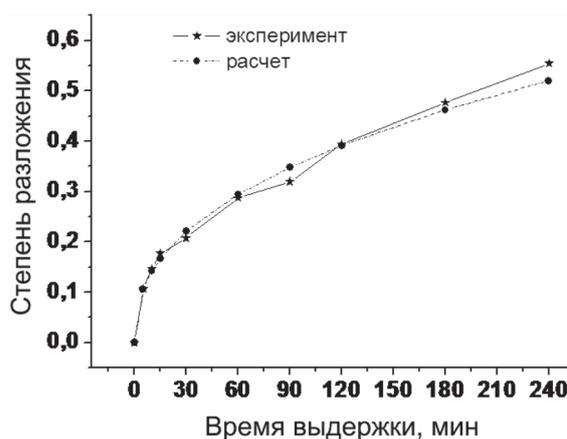


Рис. 2. Сравнение расчетных и экспериментальных степеней разложения доломита при $T = 973 \text{ К}$

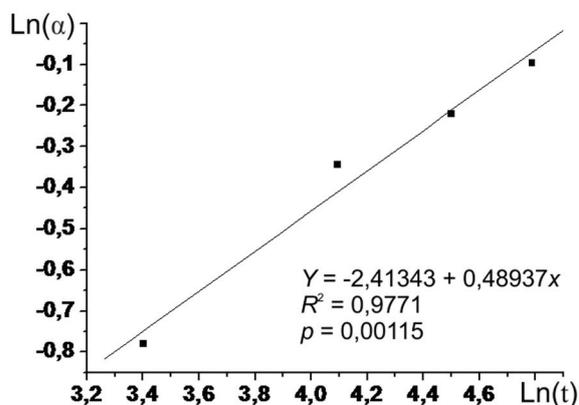


Рис. 3. Зависимость степени разложения образцов доломита от времени выдержки при 1073 К

Сравнение (19) с выражением (4) свидетельствует о том, что угол наклона зависимости $\text{Ln}(\alpha)$ от $\text{Ln}(t)$ при 1173 К практически полностью совпадает с углом наклона зависимости $\text{Ln}(\alpha)$ от $\text{Ln}(t)$, приведенной в настоящей работе для температуры 973 К. Указанное совпадение углов наклона оправдывает применение функциональной зависимости (19) на основании только двух точек и говорит о том, что величина показателя кинетического уравнения (11) близка к 0,4.

Выражение (19) может быть представлено в виде

$$\text{Ln}(\alpha) = 0,395 \text{Ln}(t) - 0,395 \cdot 2,77912. \quad (20)$$

Уравнение (20) дает

$$\text{Ln}(k) = -2,77912, \quad (21)$$

что позволяет определить константу скорости термического разложения доломита при 1173 К ($k = 6,209 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$).

Значения констант термического разложения доломита, определенные в настоящей работе на основании линейной зависимости $\text{Ln}(\alpha)$ от $\text{Ln}(t)$ для 973 К, приведены в табл. 4. По этим величинам построена аррениусовская зависимость, представленная на рис. 4.

Таблица 4. Константы скорости термического разложения доломита

T, К	973	1073	1173
k, мин ⁻¹	8,498·10 ⁻⁴	7,187·10 ⁻³	6,209·10 ⁻²

Аппроксимация методом наименьших квадратов значений константы скорости термического разложения доломита, представленных в табл. 4, приводит к следующей зависимости:

$$\text{Ln}(k) = -\frac{24418,1}{T} + 17,95834. \quad (22)$$

Точность аппроксимации определяется величинами

$$R^2 = 0,9968, \quad p = 0,036. \quad (23)$$

Число 24418,1 в выражении (22) определяет угол наклона прямой (рис. 4). Умножение данного значения на величину газовой постоянной ($R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$) определяет энергию активации E реакции, описываемой константой скорости, входящей в выражение (11). Эта величина равна 203000 Дж/моль, что согласуется со значениями энергии активации, установленными другими исследователями [11].

Свободный член зависимости (22) определяет значение предэкспоненциального фактора константы скорости, описывающей скорость термического разложения доломита в изученных условиях. Он равен $6,3 \cdot 10^7 \text{ мин}^{-1}$ ($1,05 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$).

Использование приведенных выше величин приводит к следующим аррениусовским уравнениям, определяющим значения константы скорости в исследованном интервале температур:

$$k = 6,3 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{203000}{RT}\right), \text{ мин}^{-1}. \quad (24)$$

Выражение (24) позволяют адекватно описать кинетику термического разложения природных доломитов Беларуси в условиях, эквивалентных условиям обсуждаемых опытов.

Заключение. В статических условиях при 973, 1073 и 1173 К выполнены экспериментальные исследования кинетики термического разложения природных доломитов Беларуси. Этот процесс

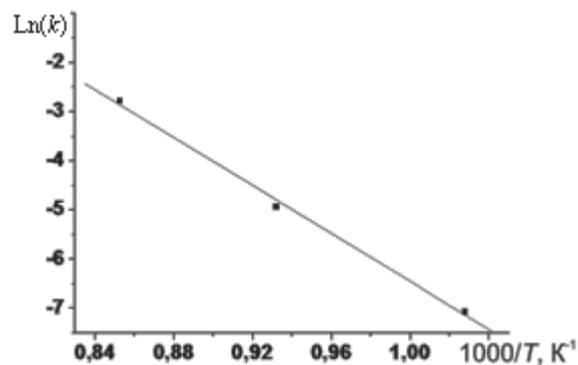


Рис. 4. Аррениусовские параметры термического разложения доломита при 973, 1073 и 1173 К

изучался исходя из потери массы образцов доломита с исходной массой от 0,5 до 2,7 г, помещенных в лабораторную печь. Анализ полученных данных показал, что кинетика термического разложения в условиях опытов описывается кинетическим уравнением $\alpha^n = kt$. На основании выполненных опытов определены энергия активации и предэкспоненциальный фактор аррениусовской зависимости, соответствующие указанному кинетическому уравнению (203 кДж/моль и $6.3 \cdot 10^7$ мин⁻¹ соответственно).

Литература

1. Gunasekaran S., Anbalagan G. // Bull. Mater. Sci. 2007. Vol. 30, N 4. P. 339–344.
2. Beruto D. T., Vecchiattini R., Giordani M. // Thermochim. Acta. 2003. Vol. 405. P. 183–194.
3. Galai H., Nandi K., Trabelsi-Ayadi // Asian J. Chem. 2007. Vol. 19, N 6. P. 4231–4244.
4. Bridgwater A. V. // Chem. Eng. J. 2003. Vol. 91. P. 87–102.
5. Sutton D., Kelleher B., Ross J. R. H. // Fuel Processing Technology. 2001. Vol. 73, N 3. P. 155–173.
6. Козловский Е. А. // Горная энциклопедия. М., 1984. Т. I.
7. Ратько А. И., Иванец А. И., Сахар И. О. и др. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 6. С. 534–537.
8. Buob A. // The System CaCO₃–MgCO₃: Experiments and Thermodynamic Modeling of the Trigonal and Orthorhombic Solid Solutions at High Pressure and Temperature. Diss. ETH Nr. 14953. Zurich, 2003.
9. Hu G., Xu S., Li S. et al. // Fuel Processing Technology. 2006. Vol. 87, N 5. P. 375–382.
10. Белоусов М. В. // Обоснование технологии силикотермического получения магния из уральского доломитового сырья: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2013.
11. Halikia I., Zoumpoulakis L., Christodoulou E. et al. // Miner. Proces. Environ. Prot. 2001. Vol. 1, N 2. P. 89–102.

M. V. MALKO, S. V. VASILEVICH, D. V. DEGTEROV, U. M. BANACH

EXPERIMENTAL STUDY OF KINETICS OF THERMAL DECOMPOSITION OF BELARUSIAN DOLOMITES

Summary

Results of the experimental study of the kinetics of thermal decomposition of natural Belarusian dolomites are discussed. A kinetic equation of this process in the conditions of the performed experiments is determined. The energy activation and pre-exponential factor of the Arrhenius equation corresponding to the established kinetic equation are determined.