

ӘЛ - ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ
ХИМИЯ ЖӘНЕ ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ФАКУЛЬТЕТІ
ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ, КАТАЛИЗ ЖӘНЕ
МҰНАЙ ХИМИЯСЫ КАФЕДРАСЫ

«ҚОЛДАНБАЛЫ ХИМИЯЛЫҚ КИНЕТИКА» курсына
**«COATS-REDFERN ИНТЕГРАЛДЫҚ ӘДІСІ АРҚЫЛЫ ҚАТТЫ ЗАТТАРДЫҢ
МАССА ЖОҒАЛТУ КИНЕТИКАСЫН ЗЕРТТЕУ»**
зертханалық жұмысына әдістемелік нұсқау

COATS-REDFERN ИНТЕГРАЛДЫҚ ӘДІСІ

Теория бойынша, қатты заттардың термиялық ыдырауының кинетикалық теңдеуі келесідей:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

Бұл жерде k – жылдамдық константасы; t – уақыт; α – конверсия, (2) теңдеу арқылы анықталады; T – температура; $f(\alpha)$ – конверсия функциясы.

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_k} \quad (2)$$

где m_0 – бастапқы масса; m – нақты масса (фактическая масса); m_k – соңғы масса.

Қатты заттарды тұрақты температуралық жылдамдықпен қыздырғанда, олардың масса жоғалту кинетикаларын есептеуге болады. Өйткені, Аррениус теңдеуіне сүйенсек, жылдамдық константасының температураға байланысы $k(T)$ келесідей:

$$k(T) = A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (3)$$

где A – предэкспоненциалды көбейткіш; E – активтену энергиясы; R – универсал газ т (8.314 Дж/моль*К).

Яғни, (3) формулаға сүйенсек, онда, қатты заттарды тұрақты температурамен қыздырғанда айнымалы мән ретінде активтену энергиясы болады. Осыған байланысты, қатты заттардың ыдырауына қажет активтену энергияларын есептеуге болады.

Ол үшін қатты заттардың масса жоғалту кинетикасын Coats-Redfern интегралдық әдісі арқылы зерттеуге болады.

(n) ретті реакциялар үшін конверсия функциясы $f(\alpha)$ келесідей болады:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

(1) теңдеуді (3) және (4) теңдеулермен алмастыратын болсақ, онда:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

Тұрақты температуралық жылдамдықпен қыздырғанда $\beta = dT/dt$, уравнение (5) теңдеуді келесідей жазса болады:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (6)$$

$n = 1$ болған кездегі (6) теңдеуді интегралдағанда келесі теңдеу алынады:

$$\ln\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = -\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) \quad (7)$$

(7) теңдеу сызықты функцияның теңдеуімен пара-пар:

$$y = mx + c \quad (8)$$

бұл жерде m – көлбеу функциясы; c – интерсепт (y осімен қиылысқан жер).

Онда, $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ мен $1/T$ қатынасында график тұрғызсақ, E/R түзудің көлбеуі мен y осімен $\ln(AR/\beta E)$ қиылысуын аламыз. Яғни, көлбеудің бұрышы – $tg\varphi$ тең болады:

$$tg\varphi = -\frac{E}{R} \quad (9)$$

(9) формула арқылы қатты заттардың термиялық ыдырау процесіндегі активтені энергиясын E (кДж/моль) есептеуге болады:

$$E = -Rtg\varphi \quad (10)$$

где $tg\varphi = (y_2 - y_1)/(x_2 - x_1)$.

ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

Жұмыстың мақсаты:

Көміртек құрамды қатты заттардың (автошина, пластмасса, мазут) ТГА нәтижелеріне негізделіп, олардың термиялық ыдырауы кезіндегі химиялық байланыстардың үзілуінің активтену энергияларын Coats-Redfern интегралдық әдісі арқылы есептеу.

Керекті құрал-жабдықтар:

Ноутбук/компьютер, Excel программасы.

Жұмыстың барысы:

1. Оқытушы берген үлгі-қатты заттың (автошина/пластмасса/мазут) ТГА нәтижелерін қолданып, ТГА және ДТГ қисықтарын тұрғызу.
2. Үлгі-қатты заттың ТГА және ДТГ қисықтарына сүйене отырып, таңдалынған температуралық интервалдарға (интервалдарды оқытушы нұсқауымен таңдау) Coats-Redfern интегралдық әдісі арқылы активтену энергияларын есептеу.
3. Origin бағдарламасында алынған барлық графиктерді салу (ТГА, ДТГ, Coats-Redfern).
4. Алынған активтену энергияларының нәтижелерін әдеби мәліметтермен салыстырып сипаттау.
5. Қорытынды жазу.

БАҚЫЛАУ СҰРАҚТАРЫ

1. ТГА дегеніміз не?
2. Coats-Redfern интегралдық әдісінің мәні?
3. Неліктен қатты заттардың ТГА арқылы олардың масса жоғалту кинетикаларын зерттеуге болады?
4. Coats-Redfern интегралдық әдісі жайлы түсініктеме беріңіз.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1 Li C.S., Suzuki K. Kinetic analyses of biomass tar pyrolysis using the distributed activation energy model by TG/DTA technique // J Therm Anal Calorim. – 2009. – Vol. 998. – P. 261-266.

2 Lopez F.A., El Hadad A.A., Alguacil F.J., Centeno T.A., Lobato B. Kinetics of the Thermal Degradation of Granulated Scrap Tyres: a Model-free Analysis // Materials Science-Medziagotyra. – 2013. – Vol. 19, №4. – P. 403-408.

3 Ma Y., Li S.Y. The pyrolysis, extraction and kinetics of Buton oil sand bitumen // Fuel Processing Technology. – 2012. – Vol. 100. – P. 11-15.

4 Uzun B.B., Yaman E. Thermogravimetric characteristics and kinetics of scrap tyre and Juglans regia shell co-pyrolysis // Waste Management & Research. – 2014. – Vol. 32, №10. – P. 961-970.