

Harjutuseg 8. Кинетика термических деструктивных процессов

В данной теме описываются методы определения кинетических констант термического разложения твёрдого топлива.

8.1. Кинетическая модель реакции – математическое описание скорости процесса

$$-\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^n \quad 8.1$$

c – количество исходного вещества;

Для твёрдых горючих ископаемых: c – доля неразложившегося (не прореагировавшего) вещества, k – константа скорости; n – порядок реакции; τ – время.

Константа связана с температурой и выражается законом Аррениуса:

$$k = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (8.2)$$

E – энергия активации; A_0 – предэкспоненциальный множитель; T – температура эксперимента;

$$-\frac{dc}{d\tau} = A_0 \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot c^n \quad (8.3)$$

n – скорость реакции в изотермических условиях.

В неизотермических условиях, при постоянной скорости нагрева вводят множитель

$$\beta = \frac{dT}{d\tau} \quad (\text{скорость нагрева})$$

После несложных преобразований –получим:

$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{dc}{dT} \cdot \frac{dT}{d\tau} = \beta \cdot \frac{dc}{dT} \quad (8.4)$$

Подставляя (7.4) в (6.3) определяем скорость процесса в неизотермических условиях.

$$-\frac{dc}{d\tau} = \frac{A_0}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot c^n \quad (8.5)$$

Для характеристики механизма реакции необходимо знать: E , A_0 , n .

Эти параметры определяются на основании экспериментальных данных.

Оценка интегральных кинетических параметров процесса термохимических превращений по дериватографическим кривым для различных твёрдых топлив показала, что в целом этот процесс может быть описан реакцией первого порядка.

Энергия активации процесса выделения летучих веществ увеличивается с повышением температуры и колеблется для различных твёрдых горючих ископаемых в пределах 50-500 кДж/моль, что соизмеримо с энергиями химических связей.

Наличие различных конкурирующих последовательно-параллельных процессов при термохимических превращениях углей (по молекулярному и радикально-цепному механизму) часто приводит к колебаниям суммарного порядка реакции в пределах 0,5-1,5.

Описать весь процесс разложения керогена одним уравнением 1-го порядка (мономолекулярного превращения) нельзя, поскольку в реальных условиях распад ОМУ (органической массы угля) происходит при взаимном влиянии веществ различной природы его составляющих .

Но процесс основного термического разложения можно описать уравнением формальной кинетики первого порядка и рассчитать E .

С целью упрощения кинетической схемы допускаем, что распад протекает в одну элементарную стадию. При этом реакция считается необратимой из-за того, что концентрация радикалов (C_s и выше) мала и равновесие сильно сдвинуто вправо.

Дифференциальное уравнение, описывающее разложение j -го компонента в реакторе идеального вытеснения имеет вид:

$$\frac{G}{S} \frac{dC_j}{dT} = K_j(T) \cdot f(C_j) \quad (8.6)$$

В уравнении $f(C_j)$ - функция концентрации исходного углеводорода; $K_j(T)$ - эффективная константа скорости. Эффективные константы скорости являются основными макрокинетическими характеристиками процесса пиролиза, с помощью которых исследуется влияние физических и химических факторов на разложение углеводородов. Зависимость константы скорости реакции от температуры во многих случаях хорошо описывается уравнением Аррениуса:

$$K(T) = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (8.7)$$

Исходя из этого, уравнение будет иметь вид:

$$\frac{G}{S} \frac{dC_j}{dT} = [C_j] \cdot A_{0j} \exp\left(\frac{E_j}{R \cdot T}\right) \quad (8.8)$$

Процесс пиролиза в трубчатой печи протекает в неизотермических условиях, поэтому система уравнений, описывающих разложение ключевых насыщенных углеводородов, дополняется уравнением, характеризующим изменение температуры смеси по длине:

$$T(l) = \psi(l)$$

совместно с начальными условиями $C_j = C_{j0}$, $T = T_0$ при $l = l_0$.

Разделив переменные в уравнении (8.8) и проинтегрировав, получим решение:

$$C_j(l) = C_{j0} \cdot \exp\left(-\frac{S}{G} \Phi_j\right) \quad (8.9)$$

$$\text{Где } \Phi_j = \int_{l_0}^l K_j(T) dl = \int_{l_0}^l A_{0j} \exp\left(-\frac{E_j}{T(l) \cdot R}\right) dl$$

Для решения уравнения (8.9) необходимо знать изменение температурного профиля $T(l)$.

Для аппроксимации зависимости температурного профиля от длины реактора используем сплайн-функции. Наиболее простой формой аппроксимации температурного профиля является кусочно-линейная аппроксимация сплайнами первого порядка. Заметим, что результатом аппроксимации функции по значениям в узлах, являются сплайны нечетной степени, а по интегральным средним значениям – сплайны четной степени.

Сплайны первой степени на сетке

$$\Delta: a = l_1 < l_2 < l_3 < \dots < l_n = b$$

представляют собой непрерывные кусочно-линейные функции [6].

В каждом узле аппроксимации значение сплайна первого порядка $S_1(l_i)$ должно совпадать со значением температуры (T_i), принадлежащей $T(l)$ - функциональной зависимости изменения температурного профиля:

$$S_1(l_i) = T_i = \psi(l_i), i = 1, 2, \dots, N. \quad (8.10)$$

Сплайн-функция первого порядка имеет вид:

$$S_1(l) = T_i + \frac{l - l_i}{h_i} (T_{i+1} - T_i) \quad i = 1, 2, \dots, N - 1, \quad h_i = l_{i+1} - l_i, \quad l \in [l_i, l_{i+1}] \quad (8.11)$$

Параметром сплайна первого порядка является значение

$$\beta_i = \frac{T_{i+1} - T_i}{h_i},$$

которое характеризует в рассматриваемом случае среднюю скорость изменения температуры на определенном участке температурного профиля.

Для каждого такого реактора участка $l_i \leq l \leq l_{i+1}$ в котором изменение температуры определяется линейным законом $T_{i+1} = T_i + \beta_i \cdot l$ (T_i и β_i - параметры сплайна), значение интеграла, входящего в уравнение может быть найдено:

$$\Phi_j = \int_{l_i}^{l_{i+1}} A_{oj} \exp\left(-\frac{E_j}{T(l) \cdot R}\right) dl = \frac{A_{oj}}{\beta_i} \int_{T_i}^{T_{i+1}} \exp\left(\frac{E_j}{T \cdot R}\right) dt$$

Сделаем замену переменных,

$$Z = -\frac{1}{T}, \quad \frac{dT}{dZ} = \frac{1}{Z^2}, \quad \frac{E_j}{R} = \alpha_j, \quad \text{тогда}$$

$$\Phi_j = \frac{A_{oj}}{\beta_i} \int_{-(Z_i)^{-1}}^{-(Z_{i+1})^{-1}} \frac{\exp(\alpha_j \cdot Z)}{Z^2} dZ = \frac{A_{oj}}{\beta_i} \left[-\frac{\exp(\alpha_j \cdot Z)}{Z} + \alpha_j \cdot Ei(\alpha_j \cdot Z) \right]_{-(Z_i)^{-1}}^{-(Z_{i+1})^{-1}}$$

или, возвратившись к старым переменным:

$$\Phi_j = \frac{1}{\beta_i} \left[T_{i+1} A_{oj} \exp\left(-\frac{E_j}{T_{i+1} \cdot R}\right) - T_i A_{oj} \exp\left(-\frac{E_j}{T_i \cdot R}\right) \right] + \frac{1}{\beta_i} \cdot \frac{A_{oj} E_j}{R} \left[Ei\left(-\frac{E_j}{T_{i+1} \cdot R}\right) - Ei\left(-\frac{E_j}{T_i \cdot R}\right) \right].$$

8.12)

В уравнении (8.12) Ei является интегральной показательной функцией. [7].

Подставив выражение (8.12) в (8.9), получим уравнение, характеризующее изменение концентрации j -го углеводорода в i -м элементарном реакторе идеального вытеснения с линейным законом температуры:

$$C_{j,i+1}(l) = C_{j,i} \cdot \exp\left\{-\frac{S}{G} \left[\frac{1}{\beta_i} \left[T_{i+1} A_{oj} \exp\left(-\frac{E_j}{T_{i+1} \cdot R}\right) - T_i A_{oj} \exp\left(-\frac{E_j}{T_i \cdot R}\right) \right] + \frac{1}{\beta_i} \cdot \frac{A_{oj} E_j}{R} \left[Ei\left(-\frac{E_j}{T_{i+1} \cdot R}\right) - Ei\left(-\frac{E_j}{T_i \cdot R}\right) \right] \right] \right\} \quad (8.13)$$

Полученное уравнение можно упростить. Приближенное значение интегральной показательной функции Ei вычисляется по уравнению: [8].

$$Ei\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) = \frac{\exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right)}{\frac{E}{R \cdot T}} \left(1 - \frac{1!}{\frac{E}{R \cdot T}} + \frac{2!}{\left(\frac{E}{R \cdot T}\right)^2} - \frac{3!}{\left(\frac{E}{R \cdot T}\right)^3} - \dots \right)$$

Пренебрегая членами разложения второго и выше порядков, имеем:

$$Ei\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \approx \frac{\exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right)}{\frac{E}{R \cdot T}} \left(1 - \frac{1!}{\frac{E}{R \cdot T}} \right). \quad (8.14)$$

Подставив (8.14) в (8.13) и преобразовав, получим:

$$C_{jN}(l) = C_{j0} \cdot \exp\left\{ \frac{S}{G} \left[\frac{1}{\beta_1} T_1^2 \cdot K_j(T_1) + \sum_{i=1}^{N-1} (\beta_{i-1}^{-1} - \beta_i^{-1}) \cdot T_i^2 \cdot K_j(T_i^2) - \frac{1}{\beta_N} T_N^2 \cdot K_j(T_N) \right] \right\} \quad (7.15)$$

Уравнение (8.15) в явном виде учитывают форму температурного профиля через коэффициенты наклона аппроксимирующих прямых и значения температур в узлах аппроксимации.

Замена кривой температурного профиля ломаной линией, состоящей из прямолинейных участков и имеющей в узлах аппроксимации общие точки, позволяет **рассматривать неизотермический реактор идеального вытеснения как последовательность таких же реакторов, но с линейным законом изменения температуры в каждом из них.** [9].

Источники

1. Ruth Kuldvee. Computerized Sampling in Ion Chromatography and in Capillary Electrophoresis. 1999.
2. Külliki Varvas. Enzymatic Oxidation of Arachidonic Acid in the Coral *Gersemia fruticosa*. 1999.
3. Marina Kudrjašova. Application of Factor Analysis to Thermochromatography and Promotion Studies. 2000.
4. Viia Lepane. Characterization of Aquatic Humic Substances by Size Exclusion Chromatography and Capillary Electrophoresis. 2001.
5. Чекрызов С.Г. Моделирование и оптимизация процесса получения бензола методом пиролиза сланцевого и нефтяного сырья. Автореф. дис. канд. техн. наук. - Москва, 1984, - 30 с. <http://www.dissercat.com/content/sovershenstvovanie-metodiki-rascheta-vygoraniya-pyleugolnogo-fakela-s-uchetom-reaktsionnykh-#ixzz2N8Z8fLfZ>

8.2. Неизотермическая кинетика термохимического превращения твёрдого органического топлива

Для исследования термохимического превращения твёрдого топлива применяется неизотермическая кинетика, которая позволяет рассчитать кинетические параметры – энергию активации (E) и предэкспоненциальный множитель (k_0).

Основным методом термического анализа при определении этих параметров в неизотермических условиях является динамическая термогравиметрия, где в зависимости от температуры фиксируется либо изменение массы образца (термогравиметрический анализ – ТГА), либо скорость этого изменения (дифференциальная термогравиметрия – ДТГ). [15]

Расчеты реакционных характеристик по ТГ кривой основаны на использовании следующего

$$\text{кинетического уравнения: } -\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^n \quad (1)$$

где

C – концентрация реагирующего вещества;

k – константа скорости реакции;

n – порядок реакции.

Соотношение между концентрацией реагирующего вещества C и уменьшением его массы ω описывается уравнением:

$$-dC = \frac{m_0}{\varpi_\infty} d\varpi \quad (3)$$

Где m_0 – начальная масса образца; ω_∞ – максимальная потеря массы.

Интегрируя левую часть уравнения **Error! Reference source not found.** от m_0 до C и правую часть от 0 до ω , получим:

$$C = \frac{m_0}{\varpi_\infty} (\varpi_\infty - \varpi) \quad (4)$$

Подстановкой уравнений **Error! Reference source not found.** и **Error! Reference source not found.** в **Error! Reference source not found.** и дифференцированием в логарифмической форме получают выражение, характеризующее дифференциальные методы.

В интегральных методах используется интегральная форма уравнения **Error! Reference source not found.** после подстановки уменьшения массы ω в уравнение **Error! Reference source not found.** и **Error! Reference source not found.**

$$\left(\frac{m_0}{\varpi_\infty}\right)^{1-n} \int_0^{\varpi} (\varpi_\infty - \varpi) d\varpi = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_1}^{T_2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (5)$$

Правая часть уравнения **Error! Reference source not found.** решается различными методами, в окончательном виде его решение представляет собой бесконечный ряд, в котором обычно учитываются только первые два члена.

При использовании метода аппроксимации правая часть уравнения **Error! Reference source not found.** решается с помощью приближения, заключающегося в том, что температуру T_1 считают соответствующей максимальной скорости реакции.

1. Дифференциальные методы

1.1. Метод Ньюкирка

Одним из простейших дифференциальных методов расчёта кинетических параметров является метод Ньюкирка [8]. В случае реакции первого порядка $dC/d\tau = k(m_0 - C)$ и логарифм константы скорости реакции k на графике зависимости $1/T$ имеет вид прямой линии. На графике откладывают логарифмы константы скорости от обратной температуры и по наклону прямой находят энергию активации, а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, даёт величину предэкспоненциального множителя.

1.2 Метод Вахуски – Воробила

При использовании этого метода [8] кинетические постоянные рассчитываются по ТГ кривым с учетом теплового эффекта реакции, приводящего к отклонению температуры образца от заданных значений, соответствующих линейному закону. За основу берется дифференциальное уравнение термического разложения твердого вещества

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k \cdot (1-\alpha)^n \cdot \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (7)$$

Где α – степень превращения.

Логарифмирование уравнения **Error! Reference source not found.** приводит его к следующему виду:

$$\ln \frac{d\alpha}{d\tau} = \ln k + n \cdot \ln(1-\alpha) - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

Дифференцируя уравнение **Error! Reference source not found.** с учетом того, что α и T являются функцией времени, получают следующее выражение:

$$\frac{d^2\alpha/d\tau^2}{d\alpha/d\tau} = \frac{E}{RT^2} \frac{dT}{d\tau} - \frac{n}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{d\tau} \quad (9)$$

После перестановки получают линейное уравнение, используемое для определения кинетических параметров

$$\frac{d^2\alpha/d\tau^2}{(d\alpha/d\tau)(dT/d\tau)} = \frac{E}{R} - \frac{n}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{d\tau} \cdot \frac{T}{dT/d\tau} \quad (10)$$

Порядок реакции n рассчитывается по углу наклона кривой, построенной с помощью уравнения **Error! Reference source not found.**, а отсекаемый на оси отрезок этой кривой позволяет найти значение энергии активации.

1.3 Метод Бройдо

Метод двойного логарифмирования Бройдо [16] основан на уравнении:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{100}{100 - \Delta m} \right) \right] = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + Const \quad (11)$$

Где Δm – потеря массы образцом при каждой из температур внутри интервала разложения вещества, %.

График зависимости $\ln \ln(100/(100 - \Delta m))$ от $(1/T)$ имеет вид прямой линии, по наклону которой можно вычислить значения энергии активации и предэкспоненциального множителя.

2. Интегральные методы

2.1. Метод Фридмана

При логарифмировании кинетического уравнения **Error! Reference source not found.**, получается:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k \cdot \exp \left[-\frac{E}{RT} \right] C^n \quad (12)$$

$$\ln \frac{dC}{d\tau} = \ln k + n \ln C - \frac{E}{RT} \quad (13)$$

При постоянной концентрации реагирующего вещества C зависимость $\ln(dC/d\tau)$ от $(1/T)$ для разных значений концентраций можно получить соответствующие различным стадиям процесса средние значения энергии активации. Для использования этого метода требуется большое количество исходных данных (не менее 3 – 4 опытов при различных скоростях нагрева). При построении графиков наблюдается значительный разброс точек, что снижает точность количественной оценки энергии активации.

3. Аппроксимационный метод Райха

В эту группу выделен метод, основанный на вычислении экспоненциального интеграла

$\int \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] dT$ при помощи приближения. То есть температуру T_S в точке экстремума ДТГ кривой считают равной температуре максимальной скорости разложения исследуемого образца.

Кинетическое уравнение **Error! Reference source not found.**, в интегральном виде:

$$-\int_{c_0}^c \frac{dC}{C^n} = \int_0^T \frac{k_0}{\beta} \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] dT \quad (18)$$

Принимая аппроксимацию, кинетическое уравнение **Error! Reference source not found.** примет вид:

$$-\int_{c_0}^c \frac{dC}{C^n} \approx \frac{k_0}{\beta} \left(\frac{R \cdot T_S^2}{E}\right) \cdot \exp\left[-\frac{E}{RT}\right]$$

Исходя из двух ТГ кривых одного вещества с разными скоростями нагрева можно записать для определённой степени превращения:

$$\frac{k_0}{\beta_1} \left(\frac{R \cdot T_{S_1}^2}{E}\right) \cdot \exp\left[-\frac{E}{RT_1}\right] = \frac{k_0}{\beta_2} \left(\frac{R \cdot T_{S_2}^2}{E}\right) \cdot \exp\left[-\frac{E}{RT_2}\right] \quad (19)$$

Или

$$\ln\left[\frac{\beta_2}{\beta_1} \left(\frac{T_{S_1}}{T_{S_2}}\right)^2\right] = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (20)$$

Исходя из этого, окончательная расчётная формула по данному методу [3] имеет вид:

$$E = \frac{2,303 \cdot R \cdot \log\left[\frac{\beta_2}{\beta_1} \cdot \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^2\right]}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

Кинетически химический процесс определяется как изменение состояния системы во времени при определённой температуре T , т. е. описан как временная последовательность состояний системы от начального ($\tau = \tau_0$) до конечного ($\tau = \tau_\infty$).

Обобщённое уравнение неизотермической кинетики

Основной период термического разложения (смоловыделение) подчиняется реакции первого

порядка: в координатах $\int_0^c \frac{dC}{(C_0 - C)^n} = f(\ln T)$ этот процесс представлен прямой линией.

После ряда преобразований обобщённое уравнение неизотермической кинетики первого порядка в окончательном виде имеет вид:

при $n = 1$

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dT} &= \frac{k_0}{\beta} \cdot \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \cdot C_0 \cdot \exp\left[-\frac{k_0}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT\right] = \\ &= \frac{k_0 \cdot C_0}{\beta} \exp\left\{-\left[\frac{E}{RT} + \frac{k_0}{\beta} \cdot \frac{RT^2}{E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right]\right\} \end{aligned} \quad (29)$$

При анализе уравнения **Error! Reference source not found.** можно выявить влияние параметров n , E , k_0 , β на характер изменения скорости реакции в неизотермических условиях. С увеличением скорости нагрева, β , возрастает и скорость реакции при неизменных n , E , k_0 . Никакого изменения концентрации разлагающегося вещества при изменении скорости нагрева не наблюдается, происходит лишь смещение реакции в область повышенных температур. При этом температура, соответствующая максимальной скорости выделения летучих веществ, возрастает. [8]

Источники

1. Павлова С.-С. А., Журавлёва И.В., Толчинский Ю.И., *Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений*, Издательство «Химия», Москва, 1983, стр. 45 – 46
2. Уэндландт У., *Термические методы анализа*, Издательство «МИР», Москва, 1978, стр. 14 – 68, 108 – 127

3. Бойко Е.А., *Комплексный термический анализ твёрдых органических топлив: Монография*, 2-е издание, переработанное и дополненное, Красноярск, 2006, стр. 78 – 101, 162 – 188
4. Юсупов Т.С., Шумская Л.Г., *Изучение процесса термоокислительной деструкции механоактивированного бурого угля методом термического анализа*, Химия твёрдого топлива, Издательство «Наука», 2008, № 5, стр. 47 – 52
5. Термоустойчивость бурых углей Лельчицкого месторождения [WWW]
<http://ecology.basnet.by/jornal/priroda21/Falushin%20Dudarchik.pdf> (19.05.2015)
6. Кундель Х.А., Айтсен Э.Э., *Применение дериватографического метода исследования для изучения процесса термического разложения сланцев*, Горючие сланцы, Информационная серия I, Выпуск 11, 1977, стр. 11 – 14
7. Кундель Х.А., Петая Л.И., *Термогравиметрический анализ горючих сланцев в воздушной среде*, Oil Shale, № 2/4, Научно-исследовательский институт сланцев г. Кохтла-Ярве, 1985, стр. 373 – 377

8.3 Определения кинетических констант термического разложения горючего сланца

Сущность термогравиметрического анализа заключается в непрерывном взвешивании вещества в процессе нагревания в вакууме, в инертной или агрессивной средах (кислород). Результаты этих исследований представляют в виде кривых «изменение массы образца – продолжительность нагревания» при постоянной или постепенно возрастающей температуре. Кривые зависимости изменения массы (Δm) от температуры называются термогравиметрическими кривыми (ТГ кривыми). Существует целый ряд методов расчета кинетических констант, основанных на математической обработке кривой ТГ. Условием применимости метода Бройдо является первый порядок реакции разложения. Метод двойного логарифмирования Бройдо основан на уравнении:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{100}{100 - \Delta m} \right) \right] = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + const, \text{ где}$$

Δm – потеря массы образцом при каждой из температур внутри интервала разложения вещества, %.

Строится график зависимости $\ln(\ln(100/(100-\Delta m)))$ от $(1/T)$, который имеет вид прямой линии. Затем определяется тангенс угла наклона прямой к оси ординат, а затем значение параметра – энергии активации по формуле:

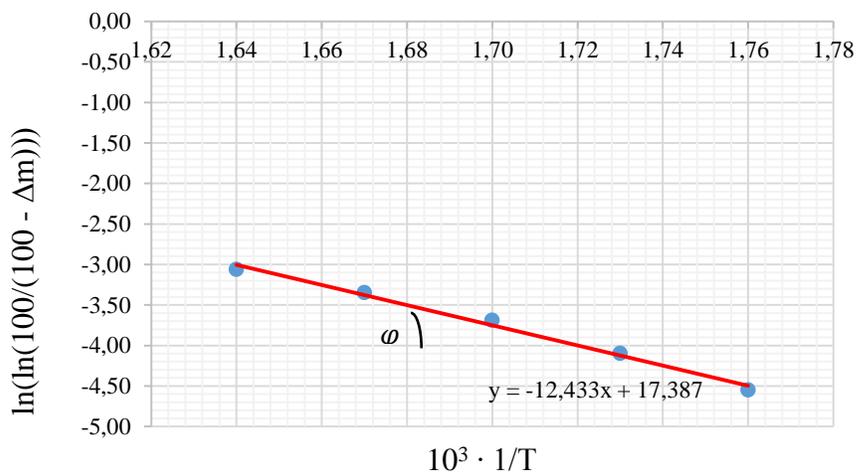
$$E_a = \tan \varphi \times R$$

Где R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31 \times 10^3$ кДж/моль.

Пример 2.

Расчётные данные по термогравиметрическому анализу эстонского кукурсита для стадии чистого смоловыделения. Таблица 1.

№	T, °C	T, K	m, мг		Δm, %		100-Δm, %		$\frac{100}{100-\Delta m}, \%$		$\ln \left[\ln \frac{100}{100-\Delta m} \right]$		$\frac{10^3}{T}, K^{-1}$
			1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	285	558,15	20,22	27,96									
2	295	568,15	20,15	27,85	1,05	1,21	98,95	98,79	1,01	1,01	-4,55	-4,41	1,76
3	305	578,15	20,03	27,68	1,64	1,82	98,36	98,18	1,02	1,02	-4,10	-4,00	1,73
4	315	588,15	19,86	27,44	2,47	2,67	97,53	97,33	1,03	1,03	-3,69	-3,61	1,70
5	325	598,15	19,66	27,16	3,46	3,66	96,54	96,34	1,04	1,04	-3,35	-3,29	1,67
6	335	608,15	19,43	26,85	4,59	4,76	95,41	95,24	1,05	1,05	-3,06	-3,02	1,64



Harjutuseg 8.

Энергия активации термоокислительной деструкции на стадии чистого смоловыделения для двух параллельных результатов анализа эстонского кукурсита составляет:

$$E_{a1} = \tan\varphi \cdot R = 11,63 \cdot 8,31 = 96,65 \text{ (кДж/моль)},$$

$$E_{a2} = \tan\varphi \cdot R = 12,43 \cdot 8,31 = 103,65 \text{ (кДж/моль)},$$

Задание 12.

Рассчитать энергию активации термодеструкции горючего сланца на стадии чистого смоловыделения.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
<i>T, °C</i>	<i>m, мг</i>	<i>m, мг</i>	<i>T, °C</i>	<i>m, мг</i>	<i>m, мг</i>	<i>T, °C</i>	<i>m, мг</i>	<i>m, мг</i>	<i>T, °C</i>	<i>m, мг</i>	<i>m, мг</i>	<i>T, °C</i>	<i>m, мг</i>	<i>m, мг</i>
365	22.03	23.02	355	29.29	26.14	335	38.08	31.28	245	29.04	33.84	425	17.56	24.36
375	21.56	22.53	365	29.15	26.02	345	37.88	31.04	255	29.01	33.81	435	17.32	24.03
385	21.00	21.94	375	29.00	25.88	365	37.59	30.72	265	28.96	33.76	445	17.05	23.67
395	20.30	21.22	385	28.82	25.72	375	37.16	30.31	275	28.88	33.64	455	16.75	23.36
405	19.45	20.37	395	28.60	25.53	385	36.72	29.85	285	28.76	33.50	465	16.42	22.79
415	18.58	19.44	405	28.38	25.30				295	28.62	33.33	475	16.04	22.28
<i>Hiina</i>			<i>Maroko</i>			<i>Austraalia</i>			<i>Jordania</i>			<i>Eesti</i>		