

В.Н. Шевкопляс /к.х.н./

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии» (Донецк)

Л.Ф. Бутузова /д.х.н./

ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет» (Донецк)

В.А. Колбаса, Г.Н. Бутузов /к.х.н./

ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет» (Донецк)

ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ И УГЛЕЙ РЯДА МЕТАМОРФИЗМА

Приведены данные дериватографических исследований углеобразователей ($C^{daf}=44,3...59,0\%$) и углей разных стадий углефикации ($C^{daf}=62,4...93,7\%$) в интервале температур 20...950 °С. Детально изучен интервал основного термического разложения твердых топлив, соответствующий температурному интервалу полукоксования, рассчитаны основные его параметры: протяженность ($T_n...T_k$), температура максимума (T_{max}), величина эффективной энергии активации процесса газовой выделенной ($E_{акт}$), скорость потери массы ($V_{Дм}$) и порядок реакции. Установлено, что температура максимума эндоэффекта основного разложения на дериватограмме (T_{max}) является важнейшим показателем качества конкретного образца топлива, который должен использоваться в качестве конечной температуры в условиях стандартного полукоксования.

Ключевые слова: углеобразователи, угли ряда метаморфизма, дериватография, потеря массы, эффективная энергия активации, температура T_{max} .

Постановка проблемы

В настоящее время в углехимии накоплена обширная информация о составе, свойствах, структуре углей и их поведении при нагревании. Опубликован ряд работ, направленных на выявление основных закономерностей термодеструкции органической массы углей (ОМУ) с учетом влияния условий процесса на ход термических превращений.

Однако в литературе недостаточно информации, отражающей взаимосвязь между структурой исходных углей, их термической стабильностью и технологическими характеристиками, такими как выход и состав продуктов пиролиза, способность к спеканию и коксованию и др.

Практически отсутствуют данные, показывающие поведение при термодеструкции в идентичных условиях полного ряда твердых топлив (ТТ) разных стадий углефикации, с включением в этот перечень прекурсоров углей (лигнин, торф, древесина, целлюлоза). Являясь исходным материалом для образования гумусовых углей, углеобразователи несут обширную первоначальную информацию о структурных преобразованиях конкретного угля, что позволяет не только правильно расположить его в ряду метаморфизма, но и связать его структурные особенности с поведением в различных технологических процессах.

Актуальной остается проблема исследования

структурно-химических характеристик твердых продуктов пиролиза углей, полученных при различных температурах. Содержащиеся в литературе сведения не дают однозначного ответа на вопрос о механизме структурной перестройки ОМУ при нагревании.

Данное направление в углехимии является весьма перспективным, так как создает обоснованные предпосылки для разработки новых технологий переработки твердых горючих ископаемых и целенаправленного получения продуктов различного агрегатного состояния и назначения.

Анализ последних исследований и публикаций

Известно, что термическая деструкция углей протекает с образованием смолы, пирогенетической воды, газов и твердого остатка, количественная и качественная характеристика которых может быть использована для получения объективной информации о составе и свойствах исходных углей.

В свою очередь, выход и состав продуктов термодеструкции определяется стадией метаморфизма, петрографическим составом, типом по восстановленности угля и зависит от технологических параметров процесса (температура, скорость нагревания, время изотермической выдержки, фракционный состав твердого топлива, давление и ряд других факторов).

Настоящее исследование выполнено в привязке к стандартному методу определения выхода продуктов полукоксования (ГОСТ 3168-93, ИСО 647-74), который предусматривает термическое разложение топлив при конечной температуре 550 °С без доступа воздуха с образованием пирогенетической воды, смолы, газа и полукокса [1]. Выход продуктов полукоксования является одним из классификационных параметров, который широко применяется в промышленности для оценки технологических характеристик углей [2...4].

Основной недостаток данного метода – фиксированная температура проведения пиролиза для всех углей, которая, по данным дериватографии, не всегда соответствует максимальной температуре (T_{max}) основного разложения органической массы на кривой ДТГ. Для бурых и длиннопламенных углей эта температура значительно завышена (потеря массы до 50 %), а для углей марки Т и антрацитов занижена – до 10 %.

Следовательно, данный метод предназначен главным образом для оценки технологических характеристик углей средней стадии метаморфизма с содержанием углерода ($C^{daf}=83,0...89,0\%$) и не может быть распространен на весь ряд метаморфизма.

Важно отметить, что первичные продукты пиролиза легко вступают в реакции конденсации, полимеризации, изомеризации и другие, превращаясь во вторичные продукты, состав и свойства которых в большой степени зависят от условий проведения процесса. Следовательно, чрезвычайно важно провести процесс пиролиза в мягких условиях, не допускающих протекание вторичных превращений продуктов разложения, как это имеет место при полукоксовании и коксовании.

Кроме того, метод полукоксования до настоящего времени не использовался для сравнительной оценки свойств углей и углеобразователей – целлюлозы, лигнина, древесины и торфа. В то же время вопрос об участии отдельных компонентов исходного растительного материала в углеобразовании остается одним из наиболее сложных и дискуссионных в углехимии.

Исходя из вышеизложенного, конечная температура термодеструкции топлива должна быть индивидуально подобрана для каждого исследуемого образца таким образом, чтобы при проведении пиролиза исключить или минимизировать влияние реакций вторичной деструкции и конденсации. Метод дериватографии дает возможность определить искомую температуру. По виду дериватограмм (кривые ДТА, ДТГ и ТГ) можно проследить за ходом термодеструкции

топлива в интервале температур от 20 до 950 °С, охарактеризовать процессы, протекающие в том или ином температурном интервале, определить значение T_{max} для каждого конкретного образца с учетом его элементного состава.

Новая информация о химическом составе и строении углеобразователей в совокупности с данными анализа продуктов их термодеструкции может дать определенные сведения о путях трансформации исходного материнского органического материала на стадии диагенеза и метаморфизма.

Цель (задачи) исследования

Целью настоящей работы является определение характеристических параметров процесса термической деструкции полного ряда природных твердых топлив (углеобразователей и углей) в строго идентичных условиях нагрева в широком интервале температур – 20...950 °С и установление взаимосвязей между положением топлива в ряду углефикации, их составом и свойствами.

Основной материал исследования

Для исследований были использованы углеобразователи и угли разной степени углефикации (бурые, каменные и антрациты) различных месторождений. Технический и элементный анализ исследуемых углей был проведен по стандартным методикам, согласно существующим классификациям [5,6]. Характеристика изученных образцов приведена в табл. 1.

Метод дериватографии основан на непрерывном измерении потери веса образцом исследуемого материала при воздействии на него теплового потока при линейно повышающемся значении температуры. Одновременно производится регистрация тепловых эффектов процесса разложения [7,8].

В настоящей работе исследование углей проводили в дериватографе Q1500D системы Паулик-Паулик-Эрдеи в атмосфере инертного газа (аргона), с использованием платинового тигля с крышкой. Скорость нагрева составила 10 °С/мин, навеска угля – 500 мг.

По анализу кривой ДТА устанавливали характер протекания процесса термодеструкции – с выделением или поглощением теплоты. Одновременно определяли значение температуры максимума основного разложения на кривой ДТА. Расчет потери массы проводили в упомянутой области температур, приняв за начальную температуру 200 °С, а за конечную – 950 °С. По кривой ТГ определяли потерю массы угля (Δm) в миллиграммах и процентах от исходной навески.

Табл. 1. Характеристика углеобразователей и углей ряда метаморфизма

№ п/п	Образцы	Технический анализ, %				Элементный состав, (daf), %		
		W ^a	A ^d	S _t ^d	V ^{daf}	C	H	O+N
1	Целлюлоза	5,8	0,1	0,1	75,0	44,3	6,4	49,3
2	Древесина (хв.)	7,4	0,7	0,1	71,5	51,6	4,9	43,5
3	Древесина (лист.)	7,1	0,5	0,1	74,8	52,8	6,4	40,8
4	Торф (укр.)	61,7	43,9	0,3	70,0	57,0	6,0	36,0
5	Торф (прибалт.)	3,4	77,7	0,3	70,0	57,0	6,0	36,0
6	Лигнин	4,6	5,2	0,1	71,0	59,0	6,2	35,0
7	Б	55,6	35,4	2,7	61,3	62,4	5,1	27,6
8	Б	60,1	52,9	2,7	55,4	64,1	5,0	28,2
9	Б	42,0	25,2	2,9	63,2	65,4	6,1	28,5
10	Б	47,4	10,1	4,1	61,0	66,8	5,8	27,4
11	Б	48,7	19,6	4,3	59,6	69,6	6,0	18,9
12	Б	51,0	4,8	3,4	59,1	71,0	4,8	21,1
13	Б	13,1	5,8	0,2	45,2	74,3	4,9	20,5
14	Д, l ₄	1,4	3,2	3,2	41,0	76,6	5,6	14,6
15	Д, l ₂	1,9	5,1	5,6	43,0	76,2	5,2	13,0
16	Д, l ₄	3,0	7,2	1,0	37,0	79,0	5,1	14,9
17	Г, l ₃	1,6	4,6	2,3	38,0	82,2	5,4	10,9
18	Г, l ₁	1,2	3,1	1,0	35,0	82,7	5,3	11,0
19	Г, k ₅	2,1	1,5	0,7	35,4	83,5	5,4	10,4
20	Г, m ₃	1,3	2,5	3,1	35,5	84,3	5,3	7,3
21	Ж k ₈	0,9	2,6	4,1	30,5	85,4	5,2	5,3
22	Ж, l ₁	1,3	8,2	1,1	32,7	86,1	5,4	7,4
23	Ж, m ₂	1,6	15,2	1,2	29,5	87,4	5,3	6,1
24	К, k ₈	2,8	8,3	3,0	22,4	88,6	4,8	3,6
25	ОС, l ₆	1,0	7,4	1,7	21,0	88,9	4,5	4,8
26	Т, h ₃	1,5	36,2	3,1	13,5	89,7	4,2	3,0
27	Т, h ₈	1,1	12,3	1,2	12,9	90,3	4,3	4,2
28	А, h ₈	1,9	7,4	1,7	4,0	93,6	2,3	2,4
29	А, h ₈	3,2	5,3	1,5	4,2	93,7	1,9	2,9

Для этого использовали следующие формулы:

$$\Delta m = \frac{h_2 - h_1}{m_0} \gamma, \text{ мг/г}, \quad (1)$$

где h – высота, проведенная от нулевой линии ДТГ к ее действующему значению в данный момент времени, мм; m_0 – навеска исследуемого материала, г; γ – чувствительность весовой установки, мг/мм.

Среднюю скорость потери массы (V) рассчитывали по выражению:

$$V = \frac{\Delta m}{t}, \text{ мг/г}\cdot\text{с}, \quad (2)$$

где t – время процесса, с.

По выражению (2) также определяли скорость потери массы в точках экстремумов в пределах линейного участка кривой потери массы.

Для предварительной оценки эффективной энергии активации ($E_{акт}$) процесса образования

парогазовой фазы из органической массы угля в температурном интервале основного термического разложения применяли метод расчета, описанный в работе [9]. Кривую изменения температуры образца (T) делили на отрезки с шагом в 20 °С до температуры максимальной скорости потери массы (T_{max}) по кривой ДТГ. По кривой ТГ определяли соответствующую каждому текущему значению температуры величину потери массы – m_t . За условную конечную величину m_k принимали потерю массы при 950 °С: рассчитывали разность $m_t - m_k$ и отношение $(m_t - m_k)/m_k$. Затем находили последовательно значение $\lg(m_t - m_k)/m_k$ и $-\lg[(m_t - m_k)/m_k]$. Определение $E_{акт}$ производили графически, строя зависимость $\lg[(m_t - m_k)/m_k]$ от $1/T$. Наклон прямой к оси абсцисс характеризует величину эффективной энергии активации процесса потери массы, которую рассчитывали по уравнению (3):

$$E_{акт} = \frac{19,1 \times T_2 \times T_1 \times [\lg k_2 - \lg k_1]}{(T_2 - T_1) \times 1000} \text{ (кДж/моль)}, \quad (3)$$

где T_2 и T_1 – значения температуры для двух точек на отрезке прямой; k_1 и k_2 – константы скорости реакций при температурах T_1 и T_2 , определяемые как значения $-\lg[(m_\tau - m_k)/m_k]$, соответствующие этим температурам.

Порядок реакции определяли по формуле:

$$n = \sqrt{\frac{b}{0,63a}}, \quad (4)$$

где $\frac{b}{a}$ – асимметрия максимума основного разложения на кривой ДТГ [10].

Условия эксперимента обеспечивают воспроизводимость результатов с точностью $\pm 1\%$ [11].

На рис. 1 приведены кривые ДТГ в интервале температур 20...800 °С, которые характеризуют скорость потери массы углеобразователями и углями ряда метаморфизма. По данным кривым определены значения температуры начала (T_n) и окончания (T_k) интервала основного разложения, а также температура максимума (T_{max}) эндоэффекта исследуемых образцов. Видно, что с увеличением содержания углерода в образцах температурный интервал основного термического

разложения смещается в область более высоких температур, изменяется его ширина.

Характер изменения формы кривой ДТГ показывает, что температурная область максимального разложения является для каждого образца специфической. Она одновременно отображает как общность структурной организации всех углеродсодержащих материалов, так и характерные различия на конкретной стадии углфикации.

Температурный максимум T_{max} , соответствующий наибольшей скорости потери массы, – это та температурная точка, которая отделяет температурную область преимущественной деструкции (нисходящая ветвь ДТГ) от области, где скорость конденсационных процессов выше по сравнению со скоростью процессов деструкции (восходящая ветвь ДТГ).

Как следует из рис. 1 и данных количественного анализа кривых ТГ, приведенных в табл. 2 и 3, в различных температурных интервалах деструкция твердых топлив протекает с различной скоростью. Первый интервал (20...200 °С) соответствует удалению влаги, а также выделению из их пористой структуры адсорбированных газов (CO , CO_2 , CH_4 и др.), и характеризуется несимметричностью формы сигнала.

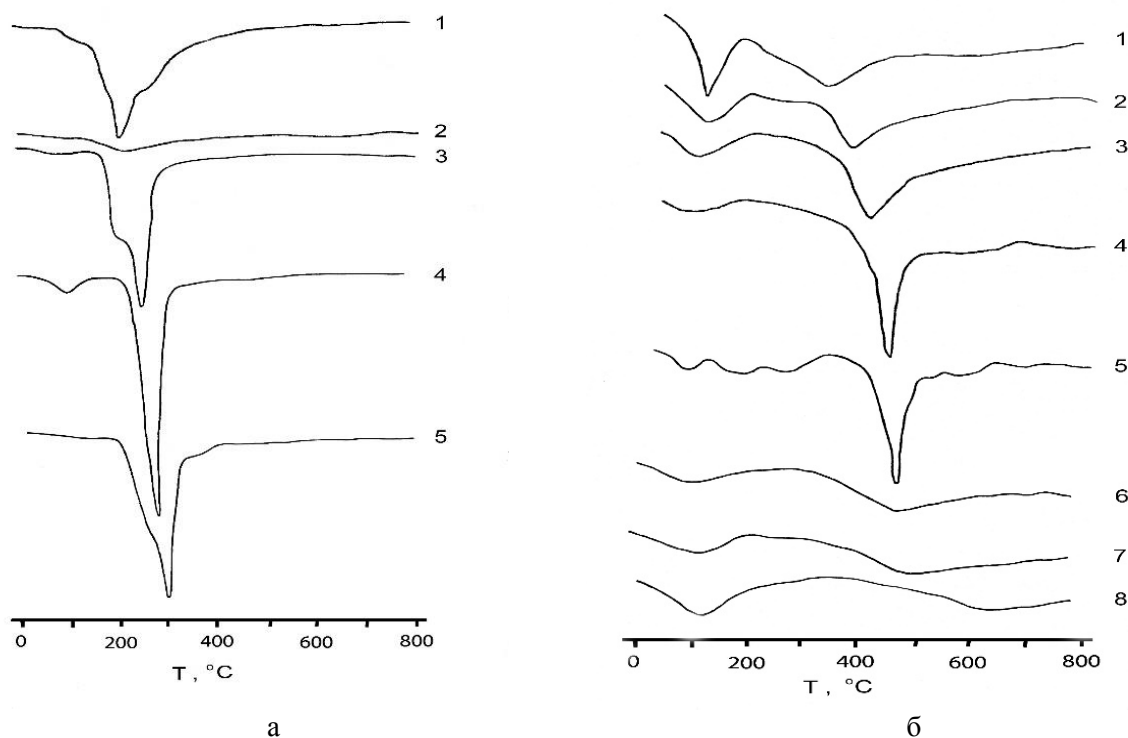


Рис. 1. Кривые ДТГ для твердых топлив:
 а – углеобразователи, C^{daf} , %: 1 – лигнин, 59,0; 2 – торф, 57,0; 3 – древесина, лист., 52,8;
 4 – целлюлоза, 44,3; 5 – хвойная древесина, 51,6;
 б – угли ряда метаморфизма, C^{daf} , %: 1 – бурый, 66,8; 2 – длиннопламенный, 76,2;
 3 – газовый, 82,7; 4 – жирный, 85,4; 5 – коксующийся, 88,6; 6 – отощенно-спекающийся, 88,9;
 7 – тощий, 90,3; 8 – антрацит, 93,7

Табл. 2. Потеря массы Δm твердыми топливами в интервале температур 200...900 °С по кривой ТГ

№ п/п	C ^{daf} , %	Потеря массы, % daf при температуре (°С)							
		200	300	400	500	600	700	800	900
1	44,3	4,4	9,9	78,0	83,5	87,9	92,3	94,5	96,7
2	51,6	2,2	28,7	66,2	71,8	75,1	78,2	82,8	87,2
3	52,8	0,5	19,9	66,2	75,1	80,5	86,1	90,5	95,0
4	57,0	7,9	25,3	43,1	55,5	62,4	69,8	78,3	89,6
5	57,0	1,7	10,0	21,7	26,7	33,3	36,7	41,7	48,4
6	59,0	1,3	16,7	40,1	48,8	54,1	57,5	60,8	63,5
7	62,4	1,9	8,0	20,2	33,0	39,2	43,5	47,7	51,4
8	64,1	32,1	40,9	53,7	63,7	69,5	74,8	78,8	83,5
9	65,4	13,3	31,4	43,0	55,3	63,8	72,3	78,6	86,4
10	66,8	13,7	22,1	38,6	48,0	55,6	62,7	69,7	77,3
11	69,6	1,8	14,4	30,7	47,6	53,0	57,2	62,0	66,2
12	71,0	13,0	18,5	37,0	47,9	52,5	56,3	58,4	60,0
13	74,3	14,9	20,2	31,2	42,7	48,7	52,9	55,1	56,5
14	76,6	1,0	5,0	11,5	22,0	28,5	33,0	35,5	39,0
15	76,2	4,7	8,9	14,8	24,1	29,5	33,9	35,7	40,0
16	79,0	7,9	11,6	18,8	29,3	36,4	42,0	45,8	50,3
17	82,2	3,8	8,0	9,2	19,7	27,2	31,8	35,6	39,4
18	82,7	3,7	4,7	8,1	18,0	23,6	25,8	30,1	32,0
19	83,5	0,5	1,2	3,4	14,4	20,2	23,6	25,5	27,4
20	84,3	0,5	1,2	3,4	15,4	20,7	23,6	25,5	27,9
21	85,4	1,6	1,8	3,6	16,0	24,9	32,5	37,3	44,4
22	86,1	1,8	2,3	4,1	14,7	19,4	22,1	24,9	27,7
23	87,4	1,9	4,5	7,5	19,5	24,7	27,7	30,3	33,7
24	88,6	3,8	9,1	11,4	19,7	24,3	27,3	27,7	32,3
25	88,9	1,4	1,6	2,8	7,4	12,0	15,5	17,9	20,4
26	89,7	0,6	1,8	3,0	6,7	10,9	15,7	17,5	20,5
27	90,3	0,4	0,8	1,5	4,6	9,5	13,7	16,6	19,1
28	93,6	4,0	4,7	5,0	6,0	7,7	10,5	12,9	15,4
29	93,7	3,3	3,5	3,7	4,0	5,6	7,7	9,3	10,7

Второй интервал связан с разложением органической массы топлива. Его протяженность ($T_n...T_k$) зависит от содержания C^{daf} и структурных особенностей ТТ. С увеличением степени метаморфизма указанный интервал смещается в область более высоких температур. Второй пик также несимметричен, что в первую очередь связано с порядком «реакции» (*n*).

Наличие для некоторых углей слабо выраженного эффекта, связанного с потерей массы в температурной области 500...600 °С, объясняют разрушением органоминеральных связей или минералов угля, таких как каолинит, сидерит, пирит. Выше температуры 600 °С кривые ДТГ практически выполаживаются, а скорость разложения органической массы для всех исследуемых образцов значительно снижается и становится постоянной.

Наличие небольших эндозффектов и потери массы в данной области указывает на протекание процессов вторичного газовыделения.

Значения параметров T_n , T_k и T_{max} , ширины эффекта на кривой ДТГ закономерно меняются с увеличением содержания C^{daf}. Следовательно, местоположение и ширина области $T_n...T_k$ и значение T_{max} являются величинами, четко отражающими структуру конкретного топлива, а область $T_n...T_k$ отображает как общность структурной организации всех твердых топлив, так и ее характерные различия на конкретной стадии углефикации. Наибольшей потерей массы характеризуются углеобразователи (C^{daf}=44,3...59,0 %). Так, для целлюлозы Δm при 900 °С достигает 96,4 %, для лигнина – 63,5 % и для бурых углей – 86,4...55,1 % (см. табл. 2).

Табл. 3. Результаты дериватографического анализа твердых топлив

C ^{daf} , %	Данные ДТГ, °С			Интервал основного разложения, daf		T _{max} , daf		Общая потеря массы при 950 °С, % daf	Порядок реакции, n	Константы скорости		E _{акт} , кДж/моль
	T _н	T _{max}	T _к	Δm, мг/г	V _{Δm} , мг/г·мин	Δm, мг/г	V _{Δm} , мг/г·с			k ₁	k ₂	
44,3	260	320	420	736,0	0,62	363,0	2,01	99,4	1,5	0,032	0,102	115,4
51,6	220	330	450	701,0	0,44	210,0	1,17	98,2	0,9	0,088	0,242	75,0
52,8	210	310	430	662,0	0,46	188,0	1,04	90,5	0,8	0,097	0,273	84,0
56,8	200	275	500	183,0	0,28	67,0	0,37	94,6	1,6	0,065	0,119	33,9
57,0	200	300	375	167,0	0,14	50,0	0,28	49,1	1,1	0,066	0,119	39,9
59,0	175	295	475	471,0	0,25	90,0	0,50	66,8	1,2	0,040	0,120	71,6
62,4	230	400	485	300,0	0,17	52,0	0,29	53,2	0,9	0,144	0,139	63,2
64,1	220	380	550	333,0	0,15	50,0	0,28	85,3	1,0	0,381	0,458	20,6
65,4	200	375	500	476,0	0,23	66,0	0,37	90,9	1,0	0,197	0,241	22,1
66,8	195	370	540	391,0	0,16	42,0	0,24	81,0	0,8	0,211	0,284	31,4
69,6	230	395	490	415,0	0,24	72,0	0,40	69,2	1,0	0,179	0,297	63,2
71,0	205	365	550	369,0	0,16	70,0	0,39	60,9	1,3	0,219	0,323	40,0
74,3	250	405	500	256,0	0,15	41,0	0,23	57,1	1,0	0,284	0,378	36,6
76,6	300	425	500	170,0	0,13	35,0	0,20	40,1	1,0	0,144	0,218	50,0
76,2	300	405	480	132,0	0,12	33,0	0,23	41,9	1,1	0,199	0,255	31,9
79,0	320	405	480	146,0	0,13	32,0	0,18	54,0	1,2	0,178	0,241	37,9
82,2	295	425	500	151,0	0,11	29,0	0,16	42,3	1,0	0,116	0,166	37,9
82,7	250	425	510	140,0	0,09	31,0	0,22	34,2	0,9	0,112	0,180	67,3
83,5	310	440	530	159,0	0,11	43,0	0,24	33,6	1,1	0,061	0,159	125,8
84,3	370	450	525	149,0	0,15	48,0	0,27	29,8	1,3	0,076	0,192	148,1
85,4	365	445	540	178,0	0,16	58,0	0,32	48,5	1,6	0,049	0,098	108,3
86,1	370	440	515	129,0	0,15	46,0	0,26	30,4	1,4	0,081	0,201	124,4
87,4	340	455	515	154,0	0,13	34,0	0,23	36,3	0,9	0,145	0,285	110,8
88,6	395	475	520	99,0	0,12	47,0	0,32	33,8	0,9	0,272	0,416	74,6
88,9	360	475	620	105,0	0,07	18,0	0,12	21,8	1,3	0,095	0,176	108,1
89,7	425	525	660	115,0	0,08	18,0	0,10	22,3	1,5	0,130	0,207	103,2
90,3	400	550	650	102,0	0,07	12,0	0,09	20,8	1,1	0,171	0,240	83,2
93,6	520	625	750	60,0	0,04	10,0	0,06	17,4	1,4	0,374	0,461	66,4
93,7	525	625	750	42,0	0,03	5,0	0,03	12,1	1,4	0,372	0,488	85,4

С увеличением содержания C^{daf} термическая устойчивость органической массы ТТ снижается, процесс сопровождается меньшей потерей массы (меньшей величиной V^{daf}). Как следствие, структура ТТ становится более упорядоченной, в основном за счет отщепления от основной макромолекулы угля наименее устойчивых в термическом отношении структурных фрагментов. Видно, что для длиннопламенных углей ($C^{daf}=6,2...79,0\%$) потеря массы может достигать 50,3 %, тогда как для газовых углей ($C^{daf}=82,2...84,3\%$) и жирных ($C^{daf}=85,4...87,4\%$) она колеблется в пределах 44,4...27,7 %. Наименьшей потерей массы характеризуются тощие угли ($C^{daf}=89,7...90,3\%$) и антрациты ($C^{daf}=93,6...93,7\%$), для которых Δm составляет 20,5...19,1 % и 15,4...10,7 % соответственно. Основная потеря массы углеобразователями происходит до температуры 400...500 °С и достигает 78,0...83,5 % (целлюлоза), тогда как для антрацитов эта величина составляет 4,0...6,0 %.

Из приведенных в табл. 3 данных следует, что протяженность температурного интервала основного разложения для углеобразователей составляет 200...420 °С, а значение T_{max} колеблется в пределах 300±30 °С. С увеличением степени метаморфизма угля от бурых до тощих интервал основного разложения так же, как и T_{max} , смещается в область более высоких температур (375...525 °С).

Для антрацитов интервал $T_n...T_k$ находится в пределах 525...750 °С, а T_{max} достигает 625 °С. Следовательно, температурные границы данной области существенно различаются для каждого исследуемого образца. Расширение или сужение интервала температур $T_n...T_k$ может указывать на

меньшую или большую однородность связей, разрывающихся при данной температуре.

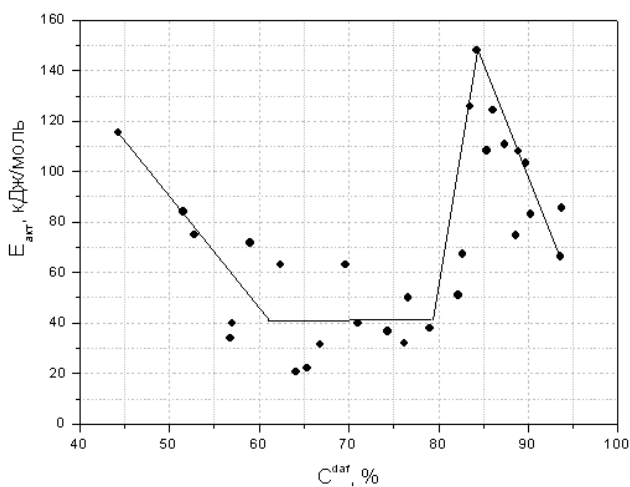
Положение T_{max} на кривой ДТГ определяется как содержанием C^{daf} в образцах, так и их структурными особенностями.

Анализ полученных дериватограмм показывает, что температура T_{max} является важнейшей характеристикой, которая несет объективную информацию о составе и структурных особенностях ТТ.

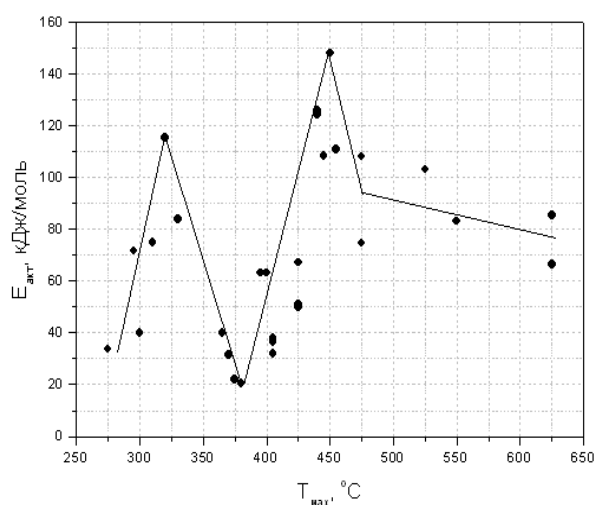
Как видно из табл. 3, потеря массы образцом хорошо коррелирует с положением топлива в ряду углефикации и наличием в его макромолекуле связей с различной прочностью. Подсчитано, что наибольшая потеря массы (Δm , мг/г daf) в области $T_n...T_k$ и при T_{max} характерна для углеобразователей – 736 и 363 мг/г (целлюлоза). Этот показатель снижается в процессе углефикации до 60...42 и 10...5 мг/г для антрацита.

Одновременно прослеживается снижение скорости потери массы ($V_{\Delta m}$, мг/г·мин daf) для всех исследуемых образцов. Приведенные данные по Δm и $V_{\Delta m}$ хорошо коррелируют с общей потерей массы при 950 °С и константами скорости процесса термодеструкции для всех изученных образцов твердых топлив. Рассчитанный порядок реакции процесса термодеструкции (n) близок к единице и изменяется в интервале 0,8...1,6.

На рис. 2 представлены кривые, описывающие взаимосвязь между содержанием углерода (C^{daf}), температурой T_{max} и эффективной энергией активации ($E_{акт}$), вычисленной по данным дериватографии. Из рис. 2а следует, что величина $E_{акт}$ изменяется по кривой, имеющей два хорошо выраженных максимума для образцов с содержанием $C^{daf}=40...50\%$ и $C^{daf}=83...87\%$.



а



б

Рис. 2. Изменение величины $E_{акт}$: а – от содержания C^{daf} в твердом топливе; б – от температуры T_{max} основного термического разложения твердого топлива

На кривой рис. 2б также имеется два максимума в области температур 300...330 и 440...460 °С. Максимальные и минимальные значения $E_{акт}$, показанные на рис. 2а и 2б, хорошо согласуются между собой. Первый из них относится к углеобразователям (целлюлоза и древесина), а второй – к углям средней стадии метаморфизма, которые проявляют спекающиеся свойства.

Полученные данные объясняют отличия в термоустойчивости и технологических характеристиках исследуемых углей тем, что на разных стадиях углефикации преобладают реакции, отличающиеся по величине энергии активации ввиду особенностей их состава и структуры [12,13].

Согласно литературным данным [14,15], углеобразователи и бурые угли обогащены различными кислородсодержащими группами, а угли средней стадии метаморфизма – алифатическими группами. Соответственно, молодые угли, содержащие максимальное количество кислорода, являются наименее термостабильными и показывают минимальное значение $E_{акт}$ процесса термодеструкции.

Энергия разрыва C–C связи нафтеновых, алкилароматических структур выше, чем энергия разрыва C–O– и C–S– связей, что обеспечивает максимальное значение $E_{акт}$ для спекающихся углей. Закономерности изменения $E_{акт}$ в зависимости от T_{max} , согласуются с зависимостью $E_{акт}=f(C^{daf})$.

Таким образом, полученные результаты дериватографического анализа дают сравнительную оценку кинетики процесса термической деструкции полного ряда твердых топлив (углеобразователи и угли) в широком диапазоне температур и в строго идентичных условиях нагрева.

Полученные результаты позволяют заключить, что существующие различия в величине кинетических характеристик углеобразователей и углей разной стадии метаморфизма связаны, прежде всего, с соотношением кислородсодержащих и алифатических групп в их среднестатистической структурной единице.

Выводы

Проведено систематическое исследование широкого ряда твердых топлив (углей и углеобразователей) методом дериватографии; описана динамика процесса термодеструкции образцов в интервале температур 20...950 °С по данным ТГ и ДТГ; детально изучен интервал основного термического разложения твердых топлив, соответствующий температурному интервалу полу-

коксования, рассчитаны его основные параметры. Предложен новый показатель качества углей – температура максимума основного разложения (T_{max}), который должен использоваться в качестве конечной температуры в условиях стандартного полукоксования.

Показано, что величины $E_{акт}=f(C^{daf})$ и $E_{акт}=f(T_{max})$ изменяются по кривым, имеющим два хорошо выраженных максимума для образцов с содержанием $C^{daf}=40,0...50,0$ % (прекурсоры) и $C^{daf}=83,0...87,0$ % (угли средней стадии метаморфизма). Это указывает на резкое изменение макромолекулярного строения топлив в точках экстремумов и, как следствие, – на изменение структурно-группового состава первичных продуктов пиролиза при переходе от углеобразователей к углям разной стадии метаморфизма.

Список литературы

1. Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода продуктов полукоксования (ИСО 647-74): ГОСТ 3168-96; введ. 1997-01-01. – К.: Госстандарт Украины, 1996. – 17 с.
2. Камнева, А.И. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых / А.И. Камнева, В.В. Платонов. – М.: Химия, 1990. – 288 с.
3. Аналитическая химия и технический анализ угля / И.В. Авгушевич и др. – М.: Недра, 1987. – 336 с.
4. Тайц, Е.М. Методы анализа и испытание углей / Е.М. Тайц, И.А. Андреева. – М.: Недра, 1983. – 301 с.
5. Гюльмалиев, А.М. Классификация горючих ископаемых по структурно-химическим показателям и основные пути использования ископаемых углей / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, С.Г. Гагарин. – М.: НТК «Трек», 2007. – 152 с.
6. Единая промышленно-генетическая классификация каменных углей СССР / И.В. Еремин и др. // Кокс и Химия. – 1983. – №5. – С. 4-10.
7. Оценка кинетических параметров термодеструкции каменных углей по данным термогравиметрического анализа / Е.А. Барановская и др. // Химия твердого топлива. – 1997. – №5. – С. 41-50.
8. Горюшкин, В.Ф. Определение тепловых эффектов сложных многостадийных процессов термической деструкции угля по данным ДТА / В.Ф. Горюшкин, В.В. Ошовский, В.И. Саранчук // Химия твердого топлива. – 1997. – №5. – С. 80-85.

9. Скляр, М.Г. Химия твердых горючих ископаемых / М.Г. Скляр, Ю.Б. Тютюнников. – Киев: Высшая школа, 1985. – 247 с.
10. Беляев, Э.К. Вычисление кинетических параметров по данным дериватографических измерений / Э.К. Беляев, В.Ф. Аннопольский // Журнал физической химии. – 1975. – №3. – С. 790-793.
11. Скляр, М.Г. Исследование кинетики термического разложения углей / М.Г. Скляр, В.И. Шустиков, И.В. Вирозуб // Химия твердого топлива. – 1968. – №3. – С. 22-32.
12. Формы кислородсодержащих структурных фрагментов в бурых углях и их роль в процессе термодеструкции / Л.Ф. Бутузова и др. // Химия твердого топлива. – 1991. – №2. – С. 11-18.
13. Саранчук, В.И. Термохимическая деструкция бурого угля / В.И. Саранчук, Л.Ф. Бутузова, В.Н. Минкова. – Киев: Наук. думка, 1993. – 224 с.
14. Саранчук, В.И. Термохимические превращения на отдельных стадиях процесса термоокислительной деструкции бурого угля / В.И. Саранчук, Л.Ф. Бутузова, Л.Н. Исаева // Химия твердого топлива. – 1989. – №6. – С. 34-40.
15. Лазаров, Л. Структура и реакции углей / Л. Лазаров, Г. Ангелова. – София: Изд-во БАН, 1990. – 232 с.

V.N. Shevkoplyas /Cand. Sci. (Chem.)/

Institute of Physical -Organic Chemistry and Carbon Chemistry (Donetsk)

L.F. Butuzova /Dr. Sci. (Chem.)/

Donetsk National Technical University, (Donetsk)

V.A. Kolbasa, G.N. Butuzov /Cand. Sci. (Chem.)/

Donetsk National Technical University (Donetsk)

DERIVATOGRAPHICAL STUDIES OF COAL PRECURSORS AND COALS OF METAMORPHISM RANGE

Background. Derivatography is one of the main methods of identifying the relationship between thermal stability, technological characteristics and the composition of solid fuels (TP), as well as predicting their further most rational processing. The objective of this paper is to determine the characteristic parameters of the thermal destruction process of a full range of natural SF (coal precursors and coals) under strictly identical conditions of the derivatographic method in a wide temperature range – 20...950 °C and revealing of interrelationships between the position of the fuel in the coalification range, its composition and properties.

Materials and/or methods. As objects of study coals of metamorphism range (brown, stone and anthracite) of various deposits used. The study conducted in Q1500D derivatograph of Paulik Paulik-Erdei system in an inert gas (argon) atmosphere using platinum crucible with lid. The heating rate was 10 °C/min, the weight of coal – 500 mg.

Results. Based on the analysis of the obtained derivatograms calculated such parameters of thermal stability of the samples as dynamics of the mass loss when heated to 950 °C, the length of the temperature interval of the primary destruction, the temperature of the basic destruction maximum (T_{max}), the energy value of the valid activation (E_{act}) of the process of gassing, the rate of mass loss and the reaction order. The processes occurring at each specific temperature for each sample are characterized, taking into account its elemental composition and position in the range of coalification. The interval of the basic thermal destruction of solid fuels corresponding to the temperature interval of semi-coking studied in detail. It is found that the temperature T_{max} is a characteristic value that carries objective information about the composition and structural features of each specific fuel and used as the final temperature under standard semi-coking.

Conclusion. $E_{act}=f(C^{daf})$ and $E_{act}=f(T_{max})$ change curves clearly show that at different stages in the process of coalification, the process characteristics change not uniformly, but spasmodically. Therefore, at the extremum points there is a sharp change in the macromolecular structure of fuels and, as a consequence, a change in the structural and group composition of primary pyrolysis products during the transition from carbon formers to coals of different metamorphism stages.

Keywords: coal precursors, coals of metamorphism range, derivatography, mass loss, activation energy, T_{max} temperature.

Сведения об авторах

В.Н. Шевкопляс

Author ID: 6603169954
 Телефон: +380 (95) 633-03-15
 Эл. почта: v-shevkoplyas@ukr.net

В.А. Колбаса

SPIN-код: 4466-7867
 Телефон: +380 (95) 059-55-32
 Эл. почта: vikula.ka@mail.ru

Л.Ф. Бутузова

SPIN-код: 7391-2663
 Author ID: 7004736806
 ORCID iD: 0000-0002-4232-3057
 Телефон: +380 (50) 921-38-51
 Эл. почта: ludmila.lfb@yandex.ru

Г.Н. Бутузов

SPIN-код: 4448-4394
 Author ID: 8701390000
 Телефон: +380 (50) 589-74-89
 Эл. почта: ludmila.lfb@yandex.ru

Статья поступила 06.07.2019 г.

*© В.Н. Шевкопляс, Л.Ф. Бутузова, В.А. Колбаса, Г.Н. Бутузов, 2019
 Рецензент д.х.н., проф. Ю.Б. Высоцкий*

