

УДК 662.7:552.57

В.Н. Шевкопляс /к.х.н./

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (ИНФОУ)» (Донецк)

Л.Ф. Бутузова /д.х.н./

ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет», ГУ «ИНФОУ» (Донецк)

Г.Н. Бутузов /к.х.н./

ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет» (Донецк)

ОЦЕНКА ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТИ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ ПО ДАННЫМ ДЕРИВАТОГРАФИИ И ПИРОЛИЗА

Методом дериватографии получена количественная информация о ходе термодеструкции полного ряда твердых горючих ископаемых ($C^{daf}=44,3...93,7\%$) в температурном интервале основного эндотермического эффекта. Установлена взаимосвязь между динамикой потери массы Δt образцами твердых топлив в интервале температур основного термического разложения, содержанием углерода C^{daf} , температурой T_{max} и выходом смол пиролиза SM^{daf} , полученных при температуре T_{max} . Установлено, что при термодеструкции углеобразователей и углей ряда метаморфизма реализуются два различных механизма конверсии их органической массы в смолу SM^{daf} . Представлена статистическая связь между C^{daf} или T_{max} и отношением $E_{эф}/\Delta t$, характеризующим количество энергии, необходимое для деструкции единицы массы.

Ключевые слова: твердые топлива, дериватография, пиролиз, потеря массы, эффективная энергия активации, температура T_{max} , смола пиролиза, уравнения регрессии.

Постановка проблемы

Важную информацию о процессах термического разложения твердых топлив дает дериватографический метод анализа, позволяющий определить температуру, скорость потери массы и выход летучих веществ в разных температурных интервалах и в точках экстремумов, а также регистрировать соответствующие тепловые эффекты. Процесс разложения угля может быть представлен в виде совокупности ряда независимых стадий, каждая из которых характеризуется относительным постоянством скорости разложения [1...4].

Анализ последних исследований и публикаций

Несмотря на то, что ход термодеструкции в интервале температур основного разложения твердых топлив изучался многими исследователями [5,6], системных данных для широкого ряда твердых горючих ископаемых (ТГИ) в идентичных условиях получено не было. Недостаточно информации для установления взаимосвязи между основными кинетическими параметрами процесса термодеструкции и физико-химическими и технологическими характеристиками твердых топлив. Комплексное изучение термолиза твердых топлив в широком интервале температур необходимо для выявления характерных особенностей термодеструкции и последующего обоснованного выбора направления их

рационального использования уже на стадии лабораторных исследований. Следовательно, актуальны исследования, направленные на расширение сферы использования термических методов с выявлением количественных взаимосвязей между структурными особенностями ТГИ, их составом, данными дериватографии и пиролиза.

Цель (задачи) исследования

Цель данной работы – выявление новых общих закономерностей термодеструкции полного ряда твердых топлив (прекурсоры и угли) на основе полученного экспериментального материала и построение различных математических моделей прогнозного характера.

В задачу работы входила оценка динамики потери массы Δt образцами ТГИ по данным дериватографии (нисходящая ветвь кривой потери массы (ДТГ) до температуры максимума основного термического разложения); нахождение взаимосвязи между величиной потери массы Δt , содержанием углерода C^{daf} , температурой T_{max} и выходом SM^{daf} , полученных при температуре T_{max} .

Основной материал исследования

В качестве объектов исследования были использованы углеобразователи ($C^{daf}=44,3...59,0\%$) и угли ряда метаморфизма ($C^{daf}=62,4...93,7\%$).

Термодеструкцию исследуемых образцов (фракция $\leq 0,2$ мм) проводили в дериватографе Q-

1500 системы Паулик–Паулик–Эрдеи в платиновом тигле с крышкой при одинаковом объемном наполнении его образцом. Нагрев осуществляли до температуры 950 °С при скорости нагрева 10 °С/мин. По анализу кривых ДТГ и ТГ определяли величину потери массы в различных температурных интервалах и температуру T_{max} для каждого конкретного топлива [7]. Пиролиз твердых топлив при температуре T_{max} с определением выхода смол пиролиза $С^{daf}$ и подсчетом материального баланса процесса проводили согласно ранее апробированной методике [8,9].

Согласно данным [4,9], кривая потери массы может иметь несколько линейных участков, а расположение температурной области основного эндотермического эффекта отличается для каждого образца и отражает особенности его структуры. Следовательно, дериватограмма характеризует как общность структурной организации всех твердых топлив, так и ее характерные различия на конкретной стадии углефикации. Температурный максимум T_{max} , соответствующий наибольшей скорости потери массы, является той температурной точкой, которая отделяет область преимущественной деструкции (нисходящая ветвь ДТГ) от области, где преобладают реакции конденсации (восходящая ветвь ДТГ). Дальнейший анализ полученных дериватограмм дает основание утверждать, что местоположение и ширина области эндоэффекта и значение T_{max} несут информацию о составе и структурных особенностях конкретного твердого топлива.

Для получения количественной информации о ходе термодеструкции исследуемых образцов топлив в интервале температур основного разложения нисходящая ветвь кривой ДТГ для всех образцов была разбита на пять температурных отрезков с шагом в 20 °С, начиная от температуры T_n до температуры T_{max} , для которых рассчитывалась потеря массы Δm по кривой ТГ, как показано на рис. 1 (на примере бурого угля). Общая протяженность исследуемой температурной области, которая соответствует линейному участку на кривой ДТГ, составила 100 °С.

С целью выявления возможных корреляционных связей между величинами Δm и $С^{daf}$, T_{max} и $С^{daf}$ в интервале $T_{max} \dots T_{max-100} \text{°C}$, а также для количественной оценки таких зависимостей проводился регрессионный анализ экспериментальных данных.

Тесноту статистической связи указанных характеристик оценивали по величине коэффициента R и стандартной ошибки S_o . Проверку значимости коэффициентов уравнений регрессии проводили по критерию Стьюдента, а адекватность уравнений регрессии – по критерию Фишера [10,11]. Были проанализированы уравнения линейной и нелинейной (квадратичной) регрессии для функций $y=f(\Delta m_i)$, $y=f(\Delta m_i, \Delta m_i^2)$, где $y=C^{daf}$, T_{max} и $С^{daf}$, а Δm_i – величины Δm на участках кривой ТГ, показанных на рис. 1, и соответственно рассчитаны величины R . Полученные результаты для всего ряда твердых топлив представлены в табл. 1.

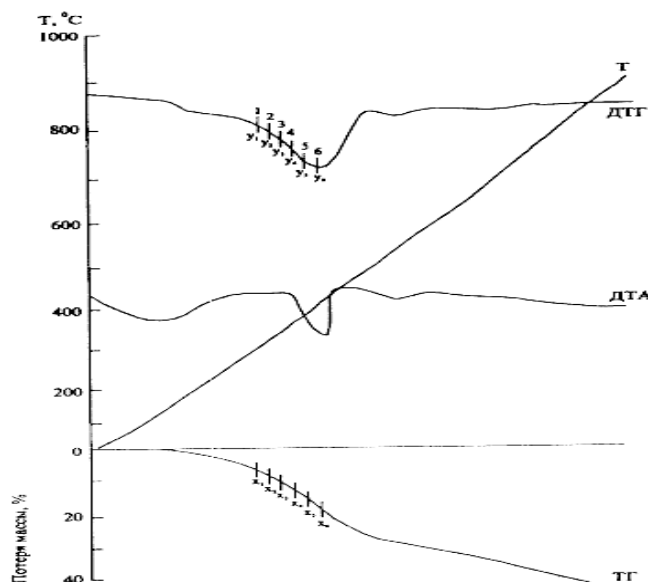


Рис. 1. Дериватограмма бурого угля, $С^{daf}=62,4 \%$, с указанием участков, которые использовали для вычисления относительной потери массы Δm на кривой ТГ в температурном интервале протяженностью $T_{max} \dots T_{max-100} \text{°C}$.
 Участки на кривой ТГ: $x_1 - T_{max} \dots T_{max-100} \text{°C}$; $x_2 - T_{max} \dots T_{max-80} \text{°C}$;
 $x_3 - T_{max} \dots T_{max-60} \text{°C}$; $x_4 - T_{max} \dots T_{max-40} \text{°C}$; $x_5 - T_{max} \dots T_{max-20} \text{°C}$; $x_6 - T_{max}$

Табл. 1. Изменение величины коэффициента корреляции R для исследованных функций: $y=f(\Delta m_i)$ и $y=f(\Delta m_i, \Delta m_i^2)$ в температурном интервале основного разложения твердых топлив

Температурный интервал	Δm_i	Величина $R^{1)}$		
		$y=C^{daf}$	$y=T_{max}$	$y=CM^{daf}$
$T_{max-100}^{\circ}C$	Δm_1	0,820	0,660	0,820
		0,910	0,830	0,830
$T_{max-80}^{\circ}C$	Δm_2	0,800	0,640	0,820
		0,900	0,830	0,840
$T_{max-60}^{\circ}C$	Δm_3	0,800	0,640	0,840
		0,890	0,840	0,860
$T_{max-40}^{\circ}C$	Δm_4	0,800	0,630	0,870
		0,860	0,840	0,870
$T_{max-20}^{\circ}C$	Δm_5	0,730	0,550	0,820
		0,780	0,720	0,830
T_{max}	Δm_6	0,680	0,550	0,500
		0,730	0,620	0,540

¹⁾В числителе – значения коэффициентов корреляции для линейной, в знаменателе – для квадратичной функции.

Из данных табл. 1 и рис. 2 видно, что экспериментальные результаты для зависимости $CM^{daf}=f(\Delta m_i)$ в интервале $(T_{max}...T_{max-100}^{\circ}C)...$ $(T_{max}...T_{max-20}^{\circ}C)$ можно описать с помощью зависимости $CM^{daf}=f(\Delta m_i)$ и $CM^{daf}=f(\Delta m_i, \Delta m_i^2)$. При этом достигаются удовлетворительные и близкие по величине значения $R=0,870...0,820$. Вкладом квадратичного члена в этих уравнениях можно пренебречь практически без существенного уменьшения коэффициента R , как видно из сравнения рис. 2а и 2б. Полученные результаты доказывают существование взаимосвязи между динамикой потери массы ($\Delta m, \% daf$) в интервале температур основного разложения и выходом CM^{daf} , полученных из твердых топлив при T_{max} . Исключением является последний интервал на кривой ТГ (участок x_6), для которого величины коэффициента корреляции уравнения $CM^{daf}=f(\Delta m_6)$ резко падают.

Таким образом, величина Δm в интервале температур $T_{max}...T_{max-100}^{\circ}C$, найденная по данным

дериwатографии, – это та часть органической массы, которая в основном отвечает за образование смолистых продуктов CM^{daf} из твердых топлив. Зависимости, где в качестве аргумента y выступают C^{daf} и T_{max} , хуже описываются линейными уравнениями, показанными на рис. 3а, а вычисленные для них значения R составляют 0,820 и 0,660 соответственно (если $x_i=x_1$). Более точное описание связей для этих функций наблюдается, если для их построения используются квадратичные уравнения: $C^{daf}, T_{max}=f(\Delta m_i, \Delta m_i^2)$, как иллюстрируют кривые на рис. 3б.

Из табл. 1 видно, что при уменьшении значений величин линейного коэффициента корреляции R для параметров C^{daf} и T_{max} закономерно изменяются и сближаются оба параметра в интервале температур $(T_{max}...T_{max-100}^{\circ}C)...$ $(T_{max}...T_{max-40}^{\circ}C)$ для C^{daf} ($R=0,910...0,860$) и для T_{max} ($R=0,840...0,830$) в зависимости от доли влияния квадратичного члена уравнения.

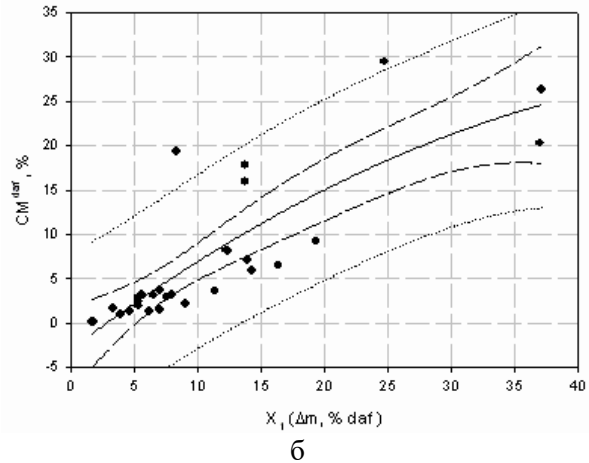
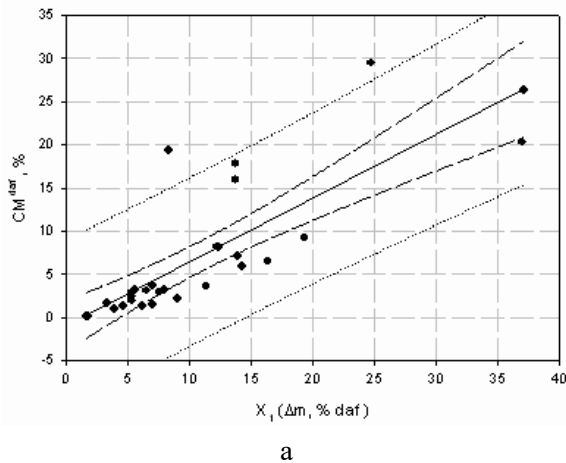


Рис. 2. Зависимость между выходом CM^{daf} при T_{max} и относительной потерей массы Δm образцами в интервале температур $T_{max}...T_{max-100}^{\circ}C$: а – линейная; б – квадратичная

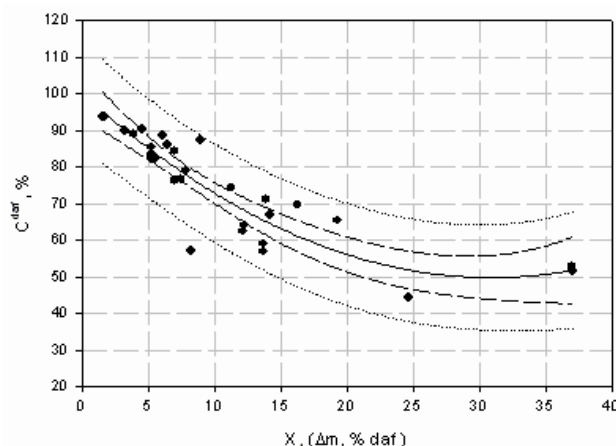
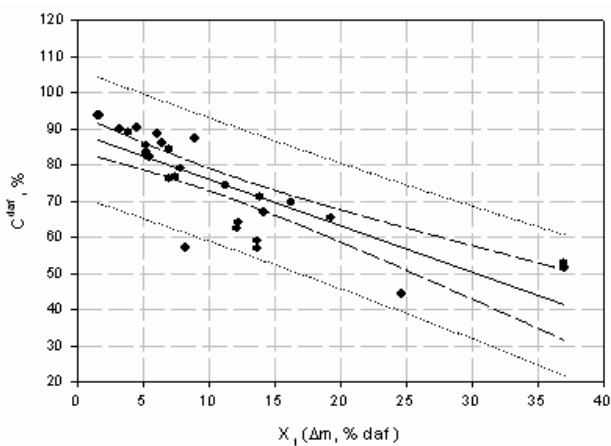


Рис. 3. Зависимость между содержанием C^{daf} и относительной потерей массы Δm при T_{max} исследуемыми образцами в интервале температур $T_{max} \dots T_{max-100} \text{ } ^\circ\text{C}$:
 а – линейная; б – квадратичная

Следовательно, оба показателя являются важными параметрами твердых топлив, определяющими кинетику процесса термодеструкции в интервале температур основного разложения.

Таким образом, полученные результаты расширяют возможности совместного использования термических методов исследования (дериватография и пиролиз) и позволяют связать динамику потери массы Δm в температурном интервале основного разложения по дериватограмме с выходом CM^{daf} пиролиза, полученных из образцов топлив при температуре T_{max} . Рассмотренные линейные и квадратичные зависимости можно использовать на практике для прогноза технологических характеристик твердых топлив.

Исходя из ранее полученных результатов [9], установлено, что параметр $E_{эф}$ – эффективная энергия активации, рассчитанная на стадии основного разложения, несет важную информацию о структуре и реакционной способности топлив. Однако в настоящее время в литературе недостаточно освещена взаимосвязь между величиной $E_{эф}$ и характером структурно-химических превращений, которые протекают в твердом топливе при нагревании в интервале основного разложения.

Показанная выше взаимосвязь между динамикой потери массы образцами топлив ($C^{daf}=44,3 \dots 93,7 \text{ } \%$) в интервале температур основного термического разложения, содержанием C^{daf} , температурой T_{max} и выходом CM^{daf} , полученных при температуре T_{max} , наводит на мысль о необходимости более подробного исследования закономерностей изменения величины $E_{эф}$ процесса термической деструкции для всего ряда ТГИ.

Данные потери массы топливами в интервале температур $T_{max} \dots T_{max-100} \text{ } ^\circ\text{C}$ были использованы

для расчета относительных значений энергии активации как отношения $E_{эф}/\Delta m$, где $E_{эф}$ определялась по методике [7], а значения Δm_i (мг/г) соответствовали потере массы образцом топлива на каждом из участков от x_1 до x_5 . Отношение $E_{эф}/\Delta m$ является отображением величины избыточного количества энергии, которое необходимо для термодеструкции единицы органической массы твердого топлива.

На рис. 4 показано графическое выражение зависимости $E_{эф}=f(CM^{daf})$, которая имеет две ветви (кривые 1 и 2).

Для углеобразователей статистическая связь между параметрами CM^{daf} и $E_{эф}$ может быть удовлетворительно описана линейной функцией ($R=0,870$; $S_0=16,5$):

$$E_{эф} = -(37,2 \pm 31,1) + (5 \pm 1,4) CM^{daf}. \quad (1)$$

Для углей ряда метаморфизма статистическая связь между параметрами CM^{daf} и $E_{эф}$ была описана как линейной, так и квадратичной функциями ($R=0,618$ и $0,620$; $S_0=29,6$ и $30,3$ соответственно):

$$E_{эф} = (102 \pm 10) - (9 \pm 2) CM^{daf}; \quad (2)$$

$$E_{эф} = (106 \pm 17) - (11 \pm 9,5) CM^{daf} + (0,28 \pm 1,01) (CM^{daf})^2. \quad (3)$$

Проверку статистической значимости полученных зависимостей между выходом CM^{daf} и $E_{эф}$ (отличие найденного значения коэффициента корреляции от нуля) проводили путем сопоставления рассчитанного и табличного значений $R_{табл} = 0,420$ (при числе степеней свободы $f=21$ и $P=0,95$) [12]. Поскольку $R_{расч} > R_{табл}$, то предполагаемая функциональная связь имеет место.

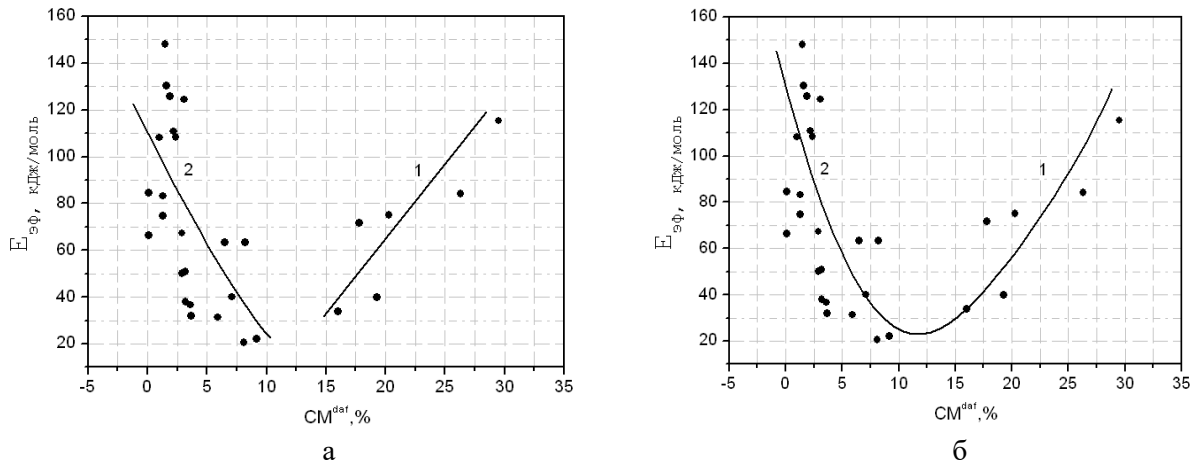


Рис. 4. Изменение выхода смолы пиролиза $СМ^{daf}$ при T_{max} с изменением величины энергии активации $E_{эф}$ для:
 1 – углеобразователей; 2 – углей ряда метаморфизма;
 а – линейная зависимость; б – квадратичная зависимость

Как видно из рис. 4б, для всего исследованного ряда твердых топлив в координатах $E_{эф}=f(СМ^{daf})$ можно провести общую U-образную параболическую кривую с минимумом в области 10...15 % ($СМ^{daf}$), где рассчитанные величины $E_{эф}$ составляют ~ 20 кДж/моль.

Данная область является переходной от углеобразователей к углям и указывает на изменение механизма термодеструкции их органической массы, который обусловлен структурой твердого топлива и разрывом определенного типа химических связей при нагревании. Для углеобразователей это может быть разрыв 1–4-β-гликозидной связи в структуре целлюлозы и древесины с образованием мономеров Д-глюкозы или разрыв β-эфирной связи в структуре древесины и лигнина с образованием о-метоксифенола. Для углей величина $E_{эф}$ связана с разрывом широкого спектра связей разной степени прочности.

Можно предположить, что начиная с бурых углей выход $СМ^{daf}$ связан с разрывом Саp–Сал- и Сал–Сал-, –О-, –S-связей и других мостиков, а также отрывом кислород- и серосодержащих функциональных групп от основной макромолекулы твердого топлива. Для углей высокой стадии метаморфизма и антрацитов выход $СМ^{daf}$ в основном определяется разрывом межмолекулярных и эфирных связей, соединяющих структурные блоки ароматических фрагментов.

Следовательно, отношение $E_{эф}/\Delta m$ характеризует минимальное количество энергии, необходимой для разрыва определенного типа связи в топливе в интервале температур $T_{max} \dots T_{max-100}^{\circ}C$.

В табл. 2 приведены результаты анализа зависимостей между параметрами $С^{daf}$, T_{max} , $СМ^{daf}$ и относительными значениями эффективной энергии активации ($E_{эф}/\Delta m$) в интервале температур $T_{max} \dots T_{max-100}^{\circ}C$ (x_1), а на рис. 5 представлены соответствующие им графики.

Табл. 2. Изменение величины коэффициента корреляции R в температурном интервале основного разложения твердых топлив для функций: $y=f(E_{эф}/\Delta m_i)$ и $y=f(E_{эф}/\Delta m_i, (E_{эф}/\Delta m_i)^2)$

Температурный интервал	Участок	Величина R^1		
		$y=C^{daf}$	$y=T_{max}$	$y=СМ^{daf}$
$T_{max-100}^{\circ}C$	x_1	<u>0,739</u>	<u>0,859</u>	<u>0,530</u>
		0,817	0,862	0,604
$T_{max-80}^{\circ}C$	x_2	<u>0,732</u>	<u>0,862</u>	<u>0,528</u>
		0,822	0,868	0,615
$T_{max-60}^{\circ}C$	x_3	<u>0,730</u>	<u>0,876</u>	<u>0,527</u>
		0,829	0,886	0,625
$T_{max-40}^{\circ}C$	x_4	<u>0,739</u>	<u>0,892</u>	<u>0,535</u>
		0,836	0,900	0,636
$T_{max-20}^{\circ}C$	x_5	<u>0,680</u>	<u>0,846</u>	<u>0,498</u>
		0,818	0,886	0,634

¹⁾В числителе – значения коэффициентов корреляции для линейной, в знаменателе – для квадратичной функции.

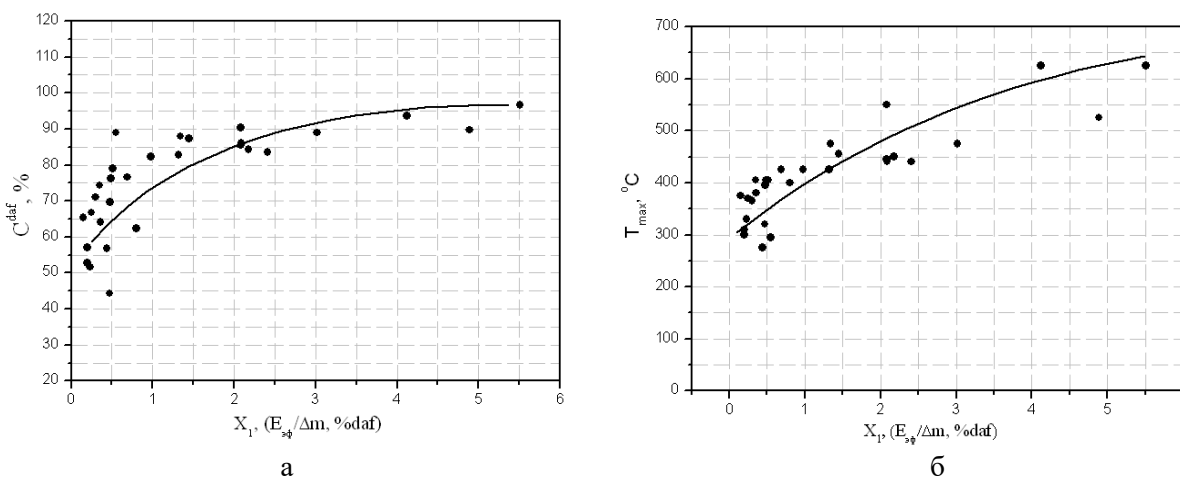


Рис. 5. Зависимость между:

а – содержанием C^{daf} в твердом топливе; б – температурой T_{max} , определенной по дериватограмме; и отношением $E_{3φ}/Δm$ в интервале температур $T_{max}...T_{max-100}^{\circ}C$

Как видно из табл. 2, вблизи T_{max} теснота статистической связи между C^{daf} или T_{max} и отношением $E_{3φ}/Δm$ существенно снижается. Зависимости $C^{daf}=f(E_{3φ}/Δm_i)$ и $C^{daf}=f(E_{3φ}/Δm_i, (E_{3φ}/Δm_i)^2)$, $T_{max}=f(E_{3φ}/Δm_i)$ и $T_{max}=f(E_{3φ}/Δm_i, (E_{3φ}/Δm_i)^2)$ позволяют описать экспериментальные результаты в интервале $T_{max}...T_{max-20}^{\circ}C$ с удовлетворительной степенью вероятности.

Если сравнить зависимости с $y=T_{max}$, то в этом случае значения R для линейной и квадратичной функций практически совпадают, то есть вкладом квадратичного члена в двухпараметровых уравнениях можно пренебречь практически без существенного уменьшения значения коэффициента корреляции. В случае если $y=C^{daf}$, учет квадратичного члена необходим, что видно из сопоставления массивов экспериментальных точек для C^{daf} и T_{max} на рис. 5а и 5б соответственно.

На рис. 6 приведены кривые, характеризующие зависимость $SM^{daf}=f(E_{3φ}/Δm)$ для всего исследуемого ряда твердых топлив. Как видно из рисунка, указанную зависимость нельзя описать едиными уравнениями линейной либо квадратичной регрессии. Точки, которые характеризуют выход SM^{daf} из углеобразователей (32,0...16,1 %), образуют прямую 1, параллельную оси ординат, так как для них значения энергии, необходимой для образования единицы массы смолистых продуктов, находятся в пределах 0...1 (кДж/моль)/(мг/г).

Для углей ряда метаморфизма все точки по выходу SM^{daf} лежат вблизи прямой 2, а количество энергии, необходимое для термодеструкции единицы органической массы ($E_{3φ}/Δm$) образцом ТГИ, находится в широком интервале – от 0,5 до 5,2 (кДж/моль)/(мг/г) и линейно снижается с уменьшением выхода смолы.

На основании анализа данных табл. 2 и

рис. 4...6 можно предположить, что при термодеструкции твердых топлив действуют два механизма, характеризующие конверсию их органической массы в SM^{daf} для углеобразователей и углей ряда метаморфизма. А именно: для всех углеобразователей количество энергии, необходимое для деструкции единицы массы, не связано с выходом SM^{daf} и является практически постоянным. Для углей зависимость на рис. 6 свидетельствует о том, что с увеличением стадии метаморфизма топлива величина $E_{3φ}/Δm$ растет в области температур $T_{max}...T_{max-100}^{\circ}C$, а выход SM^{daf} снижается и лежит в пределах 5...10 % для бурых углей и 0,1...3,5 % для всех остальных углей.

Таким образом, использование термических методов исследования твердых топлив позволило получить следующие результаты: установить, что взаимосвязь между $E_{3φ}$ и выходом смол SM^{daf} , полученных при T_{max} из твердых топлив,

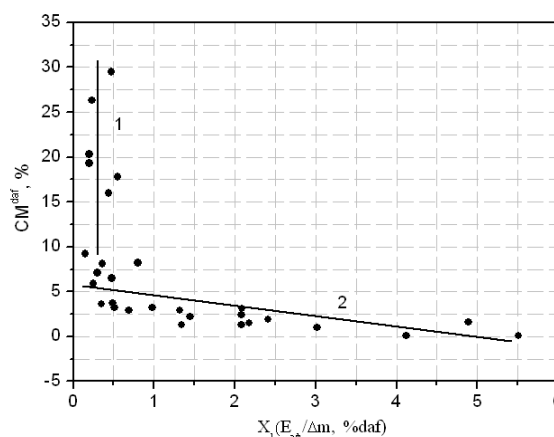


Рис. 6. Зависимость между выходом смол пиролиза SM^{daf} при T_{max} из:

1 – углеобразователей; 2 – углей ряда метаморфизма; и отношением $E_{3φ}/Δm$ в интервале температур $T_{max}...T_{max-100}^{\circ}C$

описывается параболической функцией, как показано на рис. 4б, а наличие двух ветвей на рис. 6 для зависимости $СМ^{daf}$ от $E_{эф}/\Delta m$ предполагает существование двух механизмов деструкции их органической массы.

Анализ взаимосвязи между параметрами $С^{daf}$, T_{max} , $СМ^{daf}$ и $E_{эф}$ и отношением $E_{эф}/\Delta m$ в интервале температур $T_{max} \dots T_{max-100}^{\circ}C$ указывают на то, что величина $E_{эф}/\Delta m$ также, как и T_{max} , определяется, прежде всего, степенью метаморфизма угля, то есть обусловлена особенностями их строения.

Выводы

Предложена методика, которая позволила получить новую информацию о ходе термодеструкции твердых топлив ($С^{daf}=44,3 \dots 93,7 \%$) в интервале температур основного разложения (эндотермического эффекта). Установлена взаимосвязь между динамикой потери массы Δm образцами твердых топлив в интервале температур основного термического разложения, содержанием углерода $С^{daf}$, температурой T_{max} и выходом смол пиролиза $СМ^{daf}$, полученных при температуре T_{max} .

Впервые выявлена закономерность изменения $E_{эф}=f(СМ^{daf})$ для всего исследованного ряда твердых топлив, которая описывается параболической кривой с минимумом в области 10...15 % ($СМ^{daf}$), а рассчитанные величины $E_{эф}$ составляют ~ 20 кДж/моль. Данная область является переходной от углеобразователей к углям и указывает на изменение механизма термодеструкции органической массы твердых топлив. Для изученных углеобразователей количество энергии, необходимое для деструкции единицы массы ($E_{эф}/\Delta m$), не связано с выходом $СМ^{daf}$ и является практически постоянным. Для углей величина $E_{эф}/\Delta m$ растет с увеличением стадии метаморфизма. Выход $СМ^{daf}$ снижается от 10...5 % для бурых и до 3,5...0,1 % для каменных углей.

Полученные результаты исследований расширяют возможности совместного использования термических методов исследования (дериватография и пиролиз) и позволяют уже на стадии подготовки прогнозировать поведение топлив при переработке.

Список литературы

1. Оценка кинетических параметров термодеструкции каменных углей по данным термогравиметрического анализа / Е.А. Барановская [и др.] // Химия тверд. топлива. – 1997. – №5. – С. 41-50.

2. Белькевич, П.И. Исследование кинетики термолитиза малоразложившегося фускум-торфа / П.И. Белькевич, А.И. Киселева, К.А. Гайдук // Вестник АН БССР. – 1971. – №3. – С.42-46.
3. Саранчук, В.И. Термохимическая деструкция бурых углей / В.В. Саранчук, Л.Ф. Бутузова, В.Н. Минкова. – Киев: Наукова думка, 1993. – 224 с.
4. Бутузова, Л.Ф. Дериватографические исследования бурого угля / Л.Ф. Бутузова, Л.Н. Исаева // В. кн. Структура и свойства ископаемых углей. – Киев: Наукова думка, 1986. – С.34-44.
5. 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.
6. 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.
7. Скляр, М.Г. Химия твердых горючих ископаемых / М.Г. Скляр, Ю.Б. Тютюнников. – Киев: Вища школа, 1985. – 247 с.
8. Твердое топливо. Методы определения выхода продуктов полукоксования. Взамен ГОСТ 3168-75 СЭВ ГОСТ 3168-93 (ИСО 647-74). Введен 01.01.87. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 12 с.
9. Дериватографические исследования углеобразователей и углей ряда метаморфизма / В.Н. Шевкопляс [и др.] // Вестник ДонНТУ. – 2019. – №3(17). – С.82-91.
10. Батунер, Л.М. Математические методы в химической технике / Л.М. Батунер, М.Е. Позин. – Л.: Химия, 1971. – 824 с.
11. Дрейпер, Н. Прикладной регрессионный анализ / Н.Дрейпер, Г.Смит. – М.: Статистика, 1973. – 561 с.
12. Дёрффель, К. Статистика в аналитической химии. – М.: Мир, 1994. – 162 с.

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

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Carbon Chemistry (Donetsk)

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

Donetsk National Technical University,

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Carbon Chemistry (Donetsk)

G.N. Butuzov /Cand. Sci. (Chem.)/

Donetsk National Technical University (Donetsk)

**EVALUATION OF THERMAL STABILITY OF SOLID FUELS
ACCORDING TO DERIVATOGRAPHY AND PYROLYSIS**

Background. Derivatography and pyrolysis are two widely used thermal research methods that allow qualitatively and quantitatively assessing the course of thermal degradation of any solid fossil fuel in the temperature range from 20 to 950 °C.

Materials and/or methods. In order to obtain new quantitative information about the course of thermal degradation of the studied fuel samples ($C^{daf}=44.3...93.7\%$) in the temperature range of the principal decomposition (end effect), a calculation method was used, according to which the descending branch of the DTG curve was divided into five equal temperature segments with a step of 20 °C, starting from the point $T_{max}...T_{max-100} \text{ } ^\circ\text{C}$ to the temperature T_{max} . Next, the mass losses (Δm) of samples along the TG curve in the endothermic effect interval. Analyzed: the relationship between the dynamics of mass loss (Δm) of solid fuel samples ($C^{daf}=44.3...93.7\%$) in the temperature range of the principal thermal decomposition, the carbon content (C^{daf}), the temperature T_{max} and the yield of pyrolysis resins (CM^{daf}) obtained at the temperature T_{max} using a previously tested method.

Results. Based on the data of derivatographic studies, the absolute and relative values of the adequate activation energy (E_{eff} , $E_{eff}/\Delta m$) of the thermal degradation process of the studied samples in the temperature range of the principal decomposition, which characterize the thermal stability of the solid fuels, are calculated. Analysis of the obtained data showed that there is a static relationship between the parameters of CM^{daf} and E_{eff} , which is satisfactorily described by both linear and quadratic functions ($R=0.870...0.620$).

Conclusion. Dependencies $C^{daf}=f(E_{eff}/\Delta m_i)$ and $C^{daf}=f(E_{eff}/\Delta m_i, (E_{eff}/\Delta m_i)^2)$, $T_{max}=f(E_{eff}/\Delta m_i)$ and $T_{max}=f(E_{eff}/\Delta m_i, (E_{eff}/\Delta m_i)^2)$ allow describing experimental results in the range $T_{max}...T_{max-100} \text{ } ^\circ\text{C}$ with satisfactory reliability. The results of the research expand the possibilities of the common use of thermal research methods (derivatography and pyrolysis) and allow predicting the behaviour of fuels during processing at the preparation stage.

Keywords: solid fossil fuels, derivatography, pyrolysis, mass loss, adequate activation energy, temperature T_{max} , pyrolysis tar, regression equations.

Сведения об авторах

В.Н. Шевкопляс

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

Л.Ф. Бутузова

SPIN-код: 7391-2663
Author ID: 7004736806
ORCID iD: 0000-0002-4232-3057
Телефон: +380 (50) 304-11-97
Эл. почта: ludmila.lfb@yandex.ua

Г.Н. Бутузов

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

Статья поступила 06.09.2020 г.

© В.Н. Шевкопляс, Л.Ф. Бутузова, Г.Н. Бутузов, 2020
Рецензент д.х.н., проф. В.В. Шаповалов