

**МЕТОД ДИФЕРЕНЦІЙНОГО ТЕРМІЧНОГО АНАЛІЗУ В ДОСЛІДЖЕННЯХ
ДЕСТРУКЦІЇ ТВЕРДОГО ПИЛОПОДІБНОГО ПАЛИВА
ЗА ВИСОКОЇ ШВИДКОСТІ НАГРІВАННЯ**

Ступак Ю.О.

Український державний університет науки і технологій, Україна

Анотація. *Проведено аналіз публікацій, що містять інформацію про історію розвитку методу диференціального термічного аналізу (ДТА), його сутність та деякі аспекти практичного використання для аналізу процесів термічної деструкції та горіння твердого палива. Запропоновано методика лабораторних досліджень, засновану на принципах ДТА, що характеризується високою швидкістю нагрівання (до 2000 град/хв). Показано можливість використання запропонованої методики для порівняльного аналізу кінетики термічної деструкції пиловугільних паливних сумішей (ПВП), що вдуваються в доменні печі для заміни коксу.*

Ключові слова: *пиловугільне паливо, фурменій осередок доменної печі, швидкість нагріву до займання, термічна деструкція часток палива, горіння твердого палива, диференційний термічний аналіз (ДТА)*

Світовий тренд сьогодення, пов'язаний зі зменшенням використання всіх видів викопного палива та переходом до відновлюваних джерел енергії [1-4], потребуватиме певного часу. В деяких галузях економіки, що базуються на вугіллі та інших видах твердого палива – досить тривалого часу. За деякими оцінками – до середини-кінця поточного століття. Такою галуззю є виробництво електроенергії, де від 30 до 40% припадає на теплові електростанції, що використовують вугілля та/або тверді відходи. Крупним споживачем викопного палива також залишатиметься і металургія, особливо – доменне виробництво чавуну, що потребує значної кількості коксу, який виробляють з вугілля.

З метою економії коксу при виробництві чавуну використовують т.зв. пиловугільне паливо (ПВП) з вугілля, що непридатне до коксування. Витрата ПВП на сучасних доменних печах складає до 180...250 кг на 1 т чавуну із коефіцієнтом заміни коксу 0,8...0,9. Збільшення витрати ПВП стримують декілька чинників, одним з яких є забезпечення повноти згорання часток вугілля у фурмених осередках доменної печі та їх повної газифікації в печі без

негативних наслідків (утворення сажі, погіршення газодинамічних аспектів руху матеріалів та газів в печі тощо). Для вирішення вказаної проблеми металургами були залучені методи досліджень, які розроблені й використовуються енергетиками, оскільки спільними є і об'єкт дослідження – горіння поодиноких часток палива (або факелу), і кінцева його мета – забезпечення повного згорання.

Підвищенню ефективності використання твердого пилоподібного палива в енергетиці та металургії присвячено безліч досліджень - теоретичних, лабораторних та в умовах виробництва. Аналіз існуючих методик лабораторних досліджень горіння як поодиноких часток ПВП, так і пилувугільного факелу, починаючи з робіт В.М. Третьякова, Б.Д. Канцельсона, В.І. Бабія та ін. (1947-1987 рр.) і закінчуючи чисельними сучасними (2010-2024 рр.), дозволяють виділити найбільш вживані методи, серед яких варто зазначити наступні: термогравіметрія в поєднанні з мас-спектрометриєю (*TG-MS*), інфрачервона Фур'є-спектроскопія (*FT-IR*) та рамановська спектроскопія (*Raman spectroscopy*), скануюча електронна (*SEM*) і просвічуюча електронна мікроскопія високої роздільної здатності (*HRTEM*), рентгеноскопія (*X-ray Diffraction* або *XRD*) та деякі інші. В залежності від типу палива, умов експерименту і поставлених цілей перелічені методи часто комбінують для отримання більш достовірних результатів.

На думку автора, для вирішення багатьох практичних завдань, таких як порівняльна оцінка різних видів ПВП, розробка методів оптимізації та інтенсифікації спалювання будь якого твердого пилоподібного палива тощо цілком достатньо більш-менш надійної (щодо відтворюваності результатів) методики, яка б включала газову хроматографію, термогравіметрію і технічний аналіз зразків палива до та після його згорання. Свого часу автором проводилися дослідження горіння потоку пилоподібного палива на установці типу «вертикальна трубчаста піч» (англ. - *drop tube furnace*), результати яких неодноразово оприлюднювалися в науковій періодиці, в т.ч. на цій конференції [5]. Метою цієї доповіді є розгляд можливостей диференційного

термічного аналізу (ДТА), який вже близько століття використовується у дослідженнях, в т.ч. процесів термічної деструкції твердого палива.

Ідея методу ДТА належить В. Робертс-Остену, який у 1891 році створив пристрій для безперервного запису вихідного сигналу термопар, назвавши його «термоелектричним пірометром», а вже у 1899 вперше представив світові ідею диференціального термічного аналізу (ДТА) у статті, адресованій Комітету з досліджень сплавів у Лондоні [6, 7]. На рис. 1 показана запропонована ним система вимірювання, яка включала контрольний зразок (2) на додаток до зразка (3), дві термопар (4), одна з яких розташована всередині еталонного зразка або поруч із ним та два гальванометри (5, 6), де другий (6) вимірює різницю температур між зразком і еталонним зразком $\Delta T = T_s - T_r$. Еталонний зразок, обраний для дослідження сплавів, складався з металу, який не зазнає змін у діапазоні температур, що цікавить (у цьому прикладі – платина).

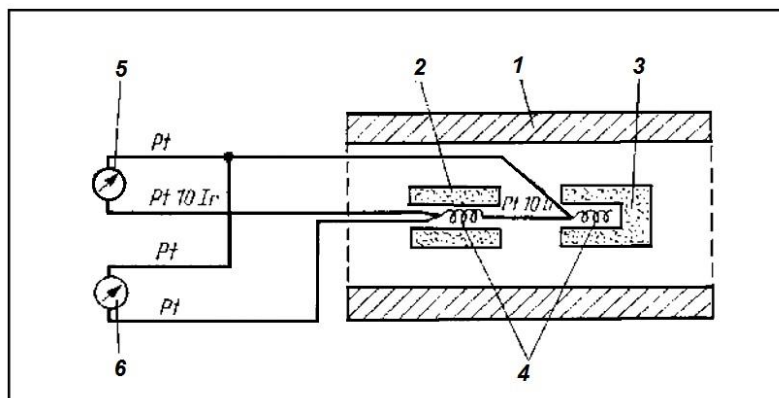


Рисунок 1 – ДТА В. Робертса-Остена [6]:

- 1 – керамічна трубка; 2 – еталонний зразок; 3 – зразок; 4 – термопар;
- 5 – гальванометр, що показує температуру зразка;
- 6 – гальванометр, що показує різницю температур

У першій половині XX ст. метод ДТА був більше емпіричною технікою, хоча експериментатори загалом усвідомлювали її кількісні можливості. У 1942 році Л.Г. Бергом були запропоновані перші основи теорії ДТА [8]. До кінця 1950-х років, після удосконалення теорії та набуття певного практичного досвіду стало можливим комерційне виробництво інструментів для ДТА. Найбільш відомим та вживаним дослідниками колишнього радянського блоку був (і можливо залишається подекуди до цих пір) т.з. «дериватограф» (рис. 2), принципи побудови якого були закладені братами

Паулік з Інституту загальної та аналітичної хімії Технічного університету Будапешта [9, 10]. У цьому контексті слід зазначити, що сучасні моделі подібних приладів від всесвітньо відомих виробників, наприклад, таких як Linseis, Netzsch - Gerätebau GmbH та ін. [12, 13] принципово не відрізняються від моделей 50-60-х років, але мають менші габарити, більшу точність, сучасний дизайн та кращі можливості щодо реєстрації та обробки отриманих даних.

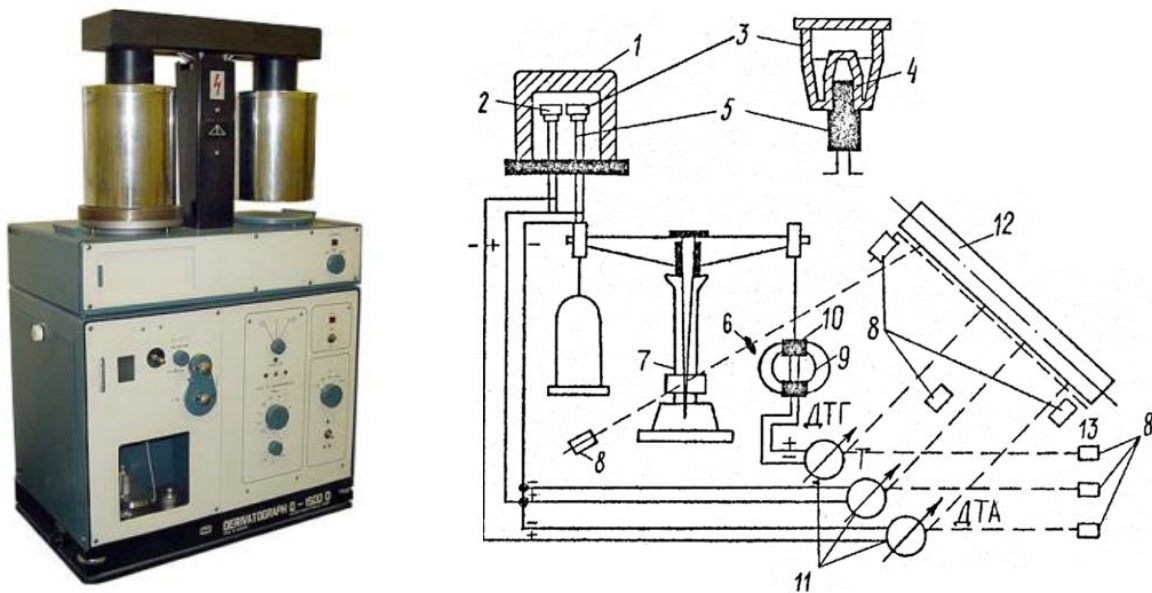


Рисунок 2 – Фото (зліва) та схема дериватографа Q1500D (Угорщина) [11]:

- 1 – піч; 2 – тигель з інертною речовиною; 3 – тигель з речовиною, яку досліджують;
- 4 – термопара; 5 – фарфорова трубка; 6 – лінзи, що збільшують; 7 – ваги;
- 8 – освітлювач; 9 – підковоподібний магніт; 10 – індукційна котушка;
- 11 – дзеркальні гальванометри; 12 – барабан; 13 – фотопапір

Обладнання для ДТА, подібне до показаного на рис. 2, надає можливість досліджувати ендотермічні та екзотермічні переходи в речовинах як функції температури та характеризувати такі властивості як зшивання, розкладання, випаровування, коефіцієнт теплового розширення, окислення та деякі інші. Відомі чимало досліджень, в яких вказаний метод використовувався для дослідження поведінки різних марок вугілля та інших видів твердого палива під час нагрівання, наприклад [14-17]. Найбільш цікавим з наведених є дослідження [15], в якому автори використали результати ДТА пиловугільного палива для доменних печей з метою уточнення оптимального ступеню помелу

вугілля. Слід зазначити, що всі названі дослідження були проведені зі швидкістю нагрівання зразків від 10 до 20 градусів на хвилину, яка є співставною з кінетикою термічної деструкції вугілля в процесах коксування [16] або термічних перетворень твердої маси торфу при виготовленні твердого палива на його основі [17]. Але ж у випадку пиловугільного палива така швидкість нагріву зразків є занадто низькою. Так, за розрахунками авторів роботи [15] час згорання часток вугілля розмірами від 20 до 800 мкм в потоці нагрітого дуття складає 0,006...0,24 с (в залежності від розміру), що відповідає зовсім іншій, більш високій швидкості нагріву.

Наведена на рис. 3 схема установки, розробленої автором, є спробою здійснення ДТА-дослідження в лабораторних умовах термічної деструкції твердого пилоподібного палива за швидкості нагрівання ± 2000 град/хв, тобто на два порядки вищою, ніж та, що використовувалася в згаданих вище дослідженнях [15-17] та інших авторів.

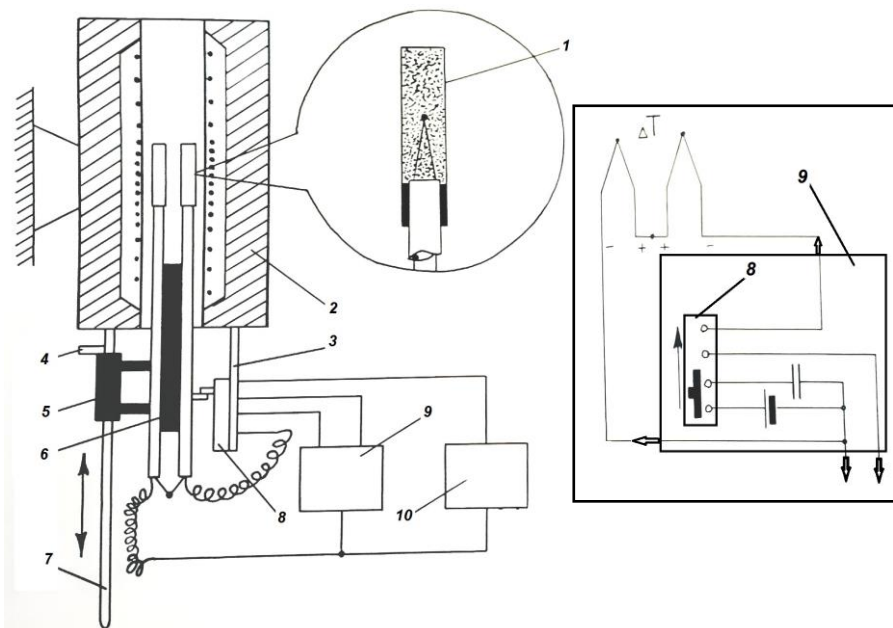


Рисунок 3 – Схема експериментальної установки для високошвидкісного ДТА:

- 1 – зразок пилоподібного палива у гільзі з термопарою; 2 – нагрівальна піч; 3 – стійка;
- 4 – упор-обмежувач руху; 5 – гільза; 6 – стрижень-тримач блоку термопар;
- 7 – напрямна (стрижень) для гільзи 5; 8 – перемикач;
- 9 – джерело живлення з конденсатором (на схемі праворуч з малюнком);
- 10 – прилад реєстрації (потенціометр з самописцем)

Методика досліджень з використанням запропонованої установки (рис. 3) була наступною. При введенні блоку термопар в ізотермічну зону печі

(тривалість процедури – не більш ніж 0,5 с) контакт перемикача 8 на мить вмикав паралельно приладу реєстрації 10 конденсатор великої ємності, попередньо заряджений від джерела живлення. Одразу ж після цього вмикався ланцюг, яким різниця термо-е.р.с. від термопар діставалася приладу реєстрації. Але імпульс напруги від конденсатора реєструвався першим (у вигляді стрибка самописця) і слугував нульовою відміткою, від якої починався відлік часу в експерименті.

Дослідним шляхом було встановлено, що вже за 35-40 с після введення термопар до печі, процес термічної деструкції та горіння ПВП завершувався (різниця е.р.с. від термопар наближалася до нуля), а вміст гільзи з термопарою нагрівався до температури ізотермічної зони печі. Середня швидкість нагрівання ПВП до цієї температури сягала у різних експериментах від 1800 до 2100 град/хв, тобто була приблизно у 100 разів вищою, ніж у згаданих раніше дослідах на дериватографі Q1500D [15-17].

За допомогою розробленої методики були отримані дані, що підтвердили гіпотези щодо зв'язку часу до займання палива з температурою його займання. Отримані дані дозволили також пояснити окремі аспекти впливу додатків бурого вугілля та торфу до ПВП з пісного вугілля та антрациту.

Перевагами запропонованої установка є наступні:

- простота конструкції, що забезпечує надійну роботу та високу відтворюваність (повторюваність) результатів;
- висока швидкість нагріву зразків – від 1800 до 2100 град/хв;
- можливість здійснення якісної оцінки кінетики термічної деструкції різних видів дрібнодисперсного твердого палива на кшталт ПВП тощо.

ЛІТЕРАТУРА

1. The European Green Deal // European Commission official portal. URL: https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en (дата звернення 27.02.2024).
2. Fit for 55 // European Council official portal. URL: <https://www.consilium.europa.eu/en/policies/green-deal/fit-for-55-the-eu-plan-for-a-green-transition/> (дата звернення 27.02.2024).
3. Топалов М. Нова енергетична мапа світу із «зеленими» наддержавами: куди рухається людство. Дата публікації: 22.12.2023 // Економічна правда. URL:

<https://www.epravda.com.ua/publications/2023/12/22/708030/>

(дата звернення 28.02.2024).

4. Уряд схвалив цілі кліматичної політики України до 2030 року // Урядовий портал: Єдиний веб-портал органів виконавчої влади України. URL: <https://www.kmu.gov.ua/news/uryad-shvaliv-cili-klimatichnoyi-politiki-ukrayini-do-2030-roku> (дата звернення 27.02.2024).
5. Ступак Ю.О. Про деякі особливості лабораторних досліджень процесу горіння пилоподібного палива / В мат-лах міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні - ITMM'2021» (16 – 18 березня 2021 р., Дніпро, Україна). – Дніпро: НМетАУ, 2021. – С. 47-52. DOI: <https://doi.org/10.34185/1991-7848.itmm.2021.01.006>
6. Utschick H., Schultze D. and Bohme K., Chem. Labor Biotech. (CLB) 45 (1994)
7. Šesták Jaroslav Some historical aspects of thermal analysis: Origins of Termanal and ICTA / Інститут фізики Академії наук Чеської Республіки. URL: <https://www.fzu.cz/~sestak/uux/ta-ictacHistory.pdf> (дата звернення 28.02.2024).
8. Берг Л.Г. Введення в термографію. Наука, 1969. - 395 с.
9. Paulik F., Paulik J. and Erdey L., Journal of Analytical Chemistry. 160 (1958) 241
10. Paulik, F., Paulik, J. (1972). Quasi Isothermal Thermogravimetry. In: Wiedemann, H.G. (eds) Advances in Instrumentation. Birkhäuser, Basel. https://doi.org/10.1007/978-3-0348-7413-7_14
11. Дериватограф Q-1500 D. Інструкція з експлуатації. MOM, Завод оптичних приладів. – Будапешт, 1990. – 102 с.
12. Linseis Messgeraete GmbH. Офіційний сайт. URL: <https://www.linseis.com/> (дата звернення 28.02.2024).
13. Netzsch - Gerätebau GmbH. Офіційний сайт. URL: <https://analyzing-testing.netzsch.com/en> (дата звернення 28.02.2024).
14. Govindlal V. Khemchandani and Samir Sarkar Studies on artificial coal. 2. Thermogravimetry, plastometry and differential thermal analysis // Fuel. – 1976. – Vol. 55. – P. 303-308.
15. Андронов В.М., Бабич А.І., Ярошевський С.Л. Фракційний склад пиловугільного палива для доменних печей // Изв. Вузов. Чорн. мет. - 1988. - №5. - С. 20-25.
16. Саранчук В.І., Чернова О.А., Власов Г.А. та ін. Зміна властивостей твердого залишку при піролізі у промисловій камері // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: "Хімія і хімічна технологія". Випуск 119. - Донецьк: ТОВ "Лебідь", 2007. - С. 147 – 152.
17. Михайлик В.А., Снежкін Ю.Ф., Оранська О.І. та ін. Вивчення термічних властивостей твердого залишку торфу після екстрагування гумусових речовин // Промислова теплотехніка. – 2015. – Т. 37. – №3. – С. 54-62.

THE METHOD OF DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS IN STUDIES OF THE SOLID PULVERIZED FUEL DESTRUCTION AT A HIGH HEATING RATE

Stupak Yurii

Abstract. *An analysis of publications containing information on the differential thermal analysis (DTA) method history, its essence and some aspects of practical use for the analysis of solid fuel thermal destruction and combustion was carried out. A method of laboratory research based on the principles of DTA, characterized by a high heating rate (up to 2000 degr/min), is proposed. The possibility of using the proposed technique for comparative analysis of thermal destruction the kinetics for pulverized coal fuel (PVP) mixtures blown into blast furnaces to replace coke is shown.*

Keywords: *pulverized coal fuel, blast furnace's raceway, solid fuel particles combustion, rate of heating to ignition, fuel particles thermal destruction, differential thermal analysis (dta)*

REFERENCES

1. The European Green Deal // European Commission official portal. URL: https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en (application date 27.02.2024).
2. Fit for 55 // European Council official portal. URL: <https://www.consilium.europa.eu/en/policies/green-deal/fit-for-55-the-eu-plan-for-a-green-transition/> (application date 27.02.2024).
3. Topalov M. New energy map of the world with "green" superpowers: where is humanity moving. Publication date: 12/22/2023 // Economic truth. URL: <https://www.epravda.com.ua/publications/2023/12/22/708030/> (application date 28.02.2024).
4. The government approved the goals of Ukraine's climate policy until 2030 // Government portal: The single web portal of the executive authorities of Ukraine. URL: <https://www.kmu.gov.ua/news/uryad-shvaliv-cili-klimatichnoyi-politiki-ukrayini-do-2030-roku> (application date 27.02.2024).
5. Stupak Yurii. About some peculiarities of pulverized fuel combustion process laboratory studies / Int. Scientific and Practical Conf. "Information technologies in metallurgy and mechanical engineering - ITMM'2021" (March 16 - 18, 2021, Dnipro, Ukraine). – Dnipro: NMetAU, 2021. –P. 47-52. (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.34185/1991-7848.itmm.2021.01.006>
6. Utschick H., Schultze D. and Bohme K., Chem. Labor Biotech. (CLB) **45** (1994)
7. Šesták Jaroslav Some historical aspects of thermal analysis: Origins of Termanal and ICTA / Institute of Physics of the Academy of Sciences of the Czech Republic. URL: <https://www.fzu.cz/~sestak/yyx/ta-ictacHistory.pdf> (дата звернення 28.02.2024).
8. Berg L. G. "Introduction to Thermography" Nauka, 1969 (in Russian).
9. Paulik F., Paulik J. and Erdey L., Journal of Analytical Chemistry. 160 (1958) 241

10. Paulik, F., Paulik, J. (1972). Quasi Isothermal Thermogravimetry. In: Wiedemann, H.G. (eds) Advances in Instrumentation. Birkhäuser, Basel. https://doi.org/10.1007/978-3-0348-7413-7_14.
11. Derivatograph Q-1500 D. Instructions for use. MOM, Factory of optical devices. - Budapest, 1990. - 102 p.
12. Linseis Messgeraete GmbH. Офіційний сайт. URL: <https://www.linseis.com/> (дата звернення 28.02.2024).
13. Netzsch - Gerätebau GmbH. Офіційний сайт. URL: <https://analyzing-testing.netzsch.com/en> (дата звернення 28.02.2024).
14. Govindlal V. Khemchandani and Samir Sarkar Studies on artificial coal. 2. Thermogravimetry, plastometry and differential thermal analysis // Fuel. – 1976. – Vol. 55. – P. 303-308.
15. Andronov V.N., Babich A.I., Yaroshevsky S.L. Fractional composition of pulverized coal fuel for blast furnaces // Izv. of University. Ferrous metallurgy. – 1988. – №5. – P. 20-25. (in Russian).
16. Saranchuk V.I., Chernova O.A., Vlasov G.A. etc. Changes in the properties of the solid residue during pyrolysis in an industrial chamber // Scientific works of the Donetsk National Technical University. Series: "Chemistry and chemical technology". Issue 119. - Donetsk: LLC "Lebid", 2007. - P. 147 – 152. (in Russian).
17. Mykhailik V.A., Snezhkin Y.F., Oranska O.I. etc. Study of the thermal properties of the solid residue of peat after the extraction of humic substances // Promyslova teplotekhnika. – 2015. – Vol. 37. – №3. – P. 54-62. (in Ukrainian).