

Загальні питання технології збагачення

отталкивания адсорбционных слоев высокомолекулярных веществ // Коллоид. журн. – 1987. – Т.49. – №2. – С.249–252.

9. **Запольский А.К., Баран А.А.** Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.

10. **Зоннтаг Г., Штрэнге К.** Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. – Л.: Химия, 1973. – 152 с.

11. **Урьев Н.Б.** Высококонцентрированные дисперсные системы. – М: Химия, 1980 – 360 с.

12. **Урьев Н.Б.** Закономерности структурообразования высококонцентрированных водоугольных суспензий // В сб. Исследование гидромеханики суспензий в трубопроводном транспорте – М.: ВНИИПИ гидротрубопровод – 1985. – С.8-27.

13. **Макаров А.С., Олофінський Е.П., Дегтяренко Т.Д.** Физико-химические основы получения высококонцентрированных водовугільных суспензий // Вестник АН УССР – 1989. – №2. – С.65-75.

14. **Гамера А.В., Воронова Э.М., Макаров А.С.** Влияние содержания угля и гидроксида натрия на седиментационную устойчивость водоугольных суспензий // Химия твердого топлива. – 1990. – №2. – С.111-113.

15. **Дегтяренко Т.Д., Завгородний В.А., Макаров А.С., Борук С.Д.** Адсорбция лигносульфонатов на поверхности частиц твердой фазы высококонцентрированных водоугольных суспензий // Химия твердого топлива. – 1990. – №1. – С.92-97.

© Егурнов А.И., Борук С.Д., Макаров А.С., 2010

Надійшла до редколегії 03.02.2010 р.

Рекомендовано до публікації д.т.н. О.Д. Полуляхом

УДК 662.66

Ю.Н. ФИЛИППЕНКО, Е.В. РУДАВИНА,

П.Т. СКЛЯР, канд. техн. наук

(Украина, Луганск, ГП "Укрнииуглеобогашение"),

Н.В. ЧЕРНЯВСКИЙ, канд. техн. наук

(Украина, Киев, Институт угольных энерготехнологий (ИУЭ) НАН Украины)

ВКЛАД МИНЕРАЛЬНОЙ МАССЫ В НАБЛЮДАЕМЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ВЫХОДА ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА УГЛЯ

Основными технологическими и качественными показателями энергетических углей являются общая влага, выход летучих веществ, зольность, содержание общей серы и теплота сгорания. Эти показатели определяют по аналитическим пробам и пересчитывают на различные состояния топлива по ГОСТ 27313-95. Для целей классификации выход летучих веществ и теплоту сгорания определяют по обогащенным пробам с зольностью менее 10%. Пересчет на зольность 20...30%, характерную для поставок углей на ТЭС, приводит к заметным расхождениям расчетных значений выхода летучих и теплоты сгорания по сравнению с результатами их лабораторного определения при факти-

ческой зольности [1]. Поскольку теплота сгорания для ТЭС является важнейшим показателем, определяющим эффективность топливоиспользования, а требуемый диапазон выхода летучих веществ определяется, с одной стороны, условиями воспламенения пылеугольного факела, с другой – условиями взрывобезопасности пылесистем, эти расхождения являются источником спорных вопросов между ТЭС и угольными предприятиями. Для их разрешения необходимо, на наш взгляд, выяснить вопрос о влиянии минерального вещества угля на показатели качества. В [2] исследовано влияние минерального вещества на теплоту сгорания. Данная работа посвящена исследованию влияния минерального вещества на выход летучих веществ, содержание серы и элементный состав угля.

Известно [3, 4], что определение зольности методом прокаливания в атмосфере воздуха или кислорода (по ГОСТ 11022-95) дает результаты, которые не соответствуют в точности количеству минеральных примесей, в частности, из-за следующих превращений компонентов минеральной массы:

- разложения карбонатов с выделением диоксида углерода
 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$;
- потери кристаллизационной воды сульфатами
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- окисления сульфидов железа $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$.

Эти превращения изменяют содержание минеральной массы по сравнению с зольностью и вносят вклад в наблюдаемый выход летучих. С учетом этого, в действующих нормативных документах при пересчете показателей на другую зольность и при определении выхода летучих рекомендуется учитывать содержание в угле карбонатов и гидратной влаги, однако стандартизовано определение только первого из этих показателей (ГОСТ 13455-91). Наиболее достоверным было бы определение минерального вещества в угле химическим путем (ГОСТ 29086-91). Однако эти методы сложны, в химлабораториях ТЭС и угольных предприятий они, как правило, не используются. По той же причине не проводится анализ на органическую и минеральную серу, по данным которого можно было бы оценить изменение ее общего содержания при изменении зольности, и рентгеноструктурный петрографический анализ, позволяющих оценить долю карбонатов, сульфатов и сульфидов минеральной части угля.

Для проведения настоящего исследования были отобраны пробы рядовых углей на угольных предприятиях – поставщиках энергетических углей Донбасса и Львовско-Волынского бассейна. Объединенные пробы дробились до лабораторной крупности 0-3 мм, сокращались и доставлялись в лабораторию ГП "Укрниииуглеобогащение". Часть лабораторных проб была разделена в тяжелых жидкостях по плотностям 1500 и 1800 кг/м³ (ДСТУ 3550-97) с выделением образцов с зольностью на сухую массу: $A^d = 8$ (10); 20; 30; 40%. В исходных пробах и выделенных образцах стандартными методами определялись влажность, зольность, выход летучих веществ, элементный состав, теплота сгорания. В табл. 1 приведены показатели исходных и выделенных проб с различной зольностью для основных марок энергетических углей. Можно видеть, что с ростом

Загальні питання технології збагачення

зольности значения Q_s^{daf} и C^{daf} снижаются, а V^{daf} , H^{daf} , $(O+N)^{daf}$, S^{daf} – возрастают, причем их зависимости от зольности нелинейны.

Таблица 1

Шахта	Марка	A^d , %	V^{daf} , %	Элементный состав daf, %				Теплота сгорания, ккал/кг	
				C	H	O+N	S	Q_s^{daf}	Q_i^r
Добропольская	Г	8	36,0	82,76	5,25	10,37	1,52	8205	6600
		20	36,8	81,14	5,35	11,36	2,25	8000	5583
		30	38,0	79,52	5,48	12,43	2,57	7850	4783
		41,6	40,8	77,32	5,76	14,02	2,90	7571	3818
Степная	ГЖ	10	36,0	84,0	5,11	8,56	2,33	8320	6738
		20	36,5	82,49	5,16	9,48	2,87	8244	5928
		30	37,1	80,82	5,28	9,90	4,00	8089	5081
		40	38,3	78,53	5,72	10,42	5,33	7720	4143
Ждановская	Т	10	7,8	91,03	3,70	3,16	2,11	8550	7012
		20	8,1	90,51	3,75	3,24	2,50	8480	6176
		30	10,5	89,89	3,83	3,28	3,00	8300	5281
		40	13,2	87,59	3,92	4,66	3,83	8050	4380
Красный Партизан	А	10	1,9	95,5	1,49	1,90	1,11	8062	6605
		20	3,2	94,32	1,49	2,86	1,33	7948	5780
		30	4,4	93,85	1,62	3,22	1,31	7854	4990
		40	6,3	92,4	1,75	4,26	1,59	7700	4190

В работе [2] было показано, что зависимости этих показателей от зольности хорошо линеаризуются в координатах "показатель в пересчете на сухую массу – зольность на сухую массу" с коэффициентом корреляции выше 0,99 по теплоте сгорания и выходу летучих веществ, выше 0,9 – по содержанию общей серы (рис. 1, 2). По крутизне наклона прямых и точкам их пересечения с осью ординат легко найти зависимости вида:

$$Q_s^d = Q_s^{daf} (100 - K_{mm} \cdot A^d) / 100, \quad (1)$$

$$V^d = V^{daf} \cdot (100 - A^d) / 100 + V^A \cdot A^d / 100, \quad (2)$$

$$S_t^d = S^{daf} \cdot (100 - A^d) / 100 + S^A \cdot A^d / 100, \quad (3)$$

где K_{mm} имеет смысл коэффициента минеральной массы (отношения минеральной массы к зольности угля) согласно ГОСТ 29086, а величины V^A и S^A – выхода летучих веществ и содержания серы в минеральном веществе угля в пересчете на зольную часть. Результаты, приведенные в табл. 2, уточняют значения теплоты сгорания, выхода летучих и содержания серы в сухой беззольной части угля по сравнению с результатами, полученными на обогащенных пробах, позволяют оценить вклад минеральной части в наблюдаемые выход летучих и содержание серы без анализа разновидностей серы в угле и показывают существенно отличные от 1 значения K_{mm} , требующие учета при расчете теплоты сгорания углей с фактической зольностью.

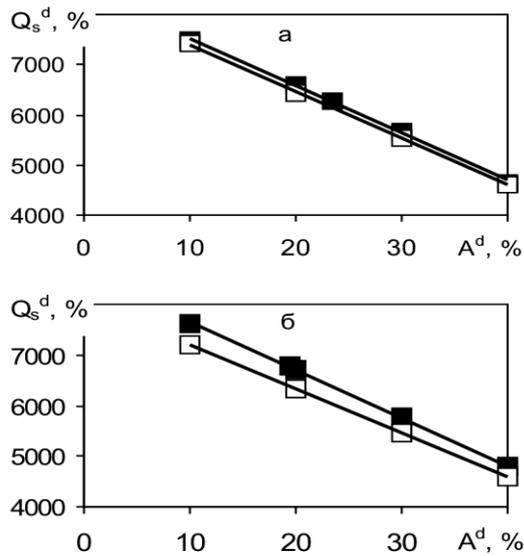


Рис. 1. Зависимости $Q_s^d = f(A^d)$ для углей Львовско-Волынского (а; сплошные точки – ГЖ, прозрачные – Г) и Донецкого бассейнов (б; сплошные точки – Т, прозрачные – А)

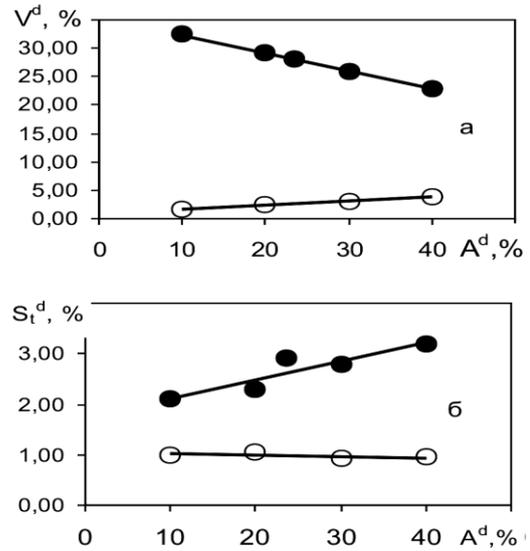


Рис. 2. Зависимости $V^d = f(A^d)$ (а) и $S_t^d = f(A^d)$ (б) для донецкого антрацита (прозрачные точки) и львовско-волынского угля ГЖ (сплошные точки)

Таблица 2

Шахта	Марка	Q_s^{daf} , ккал/кг	K_{MM}	V^{daf} , %	V^A , %	S^{daf} , %	S^A , %
"Добропольская"	Г	8287	1,13	35,2	7,4	1,47	2,28
"Степная"	ГЖ	8468	1,12	35,5	4,0	1,74	5,46
"Ждановская"	Т	8604	1,10	6,4	9,8	1,76	3,04
"Красный Партизан"	А	8075	1,08	1,1	7,8	1,05	0,77

Несмотря на удобство практического применения выражений вида (1)-(3) для прогноза теплоты сгорания, выхода летучих веществ и содержания серы в углях с различной зольностью, они непригодны для оценки состава разлагающейся части минеральной массы. В частности, линейризация зависимости $C^d = f(A^d)$ приводит к отрицательным значениям величины S^A . Для определения выхода летучих веществ и элементного состава органической и разлагающейся части минеральной массы нужно использовать линейризацию в координатах "показатель на сухую массу – минеральная масса", где минеральная масса $MM^d = K_{MM} \cdot A^d$. В качестве первого приближения пригодны значения K_{MM} из табл. 2.

На рис. 3, 4 представлены построенные линейные зависимости, в табл. 3 – полученные из них выходы элементов и летучих веществ при разложении минерального вещества угля. На рис. 5 видно, что суммарный выход продуктов разложения минерального вещества хорошо коррелирует с коэффициентом минеральной массы угля.

Загальні питання технології збагачення

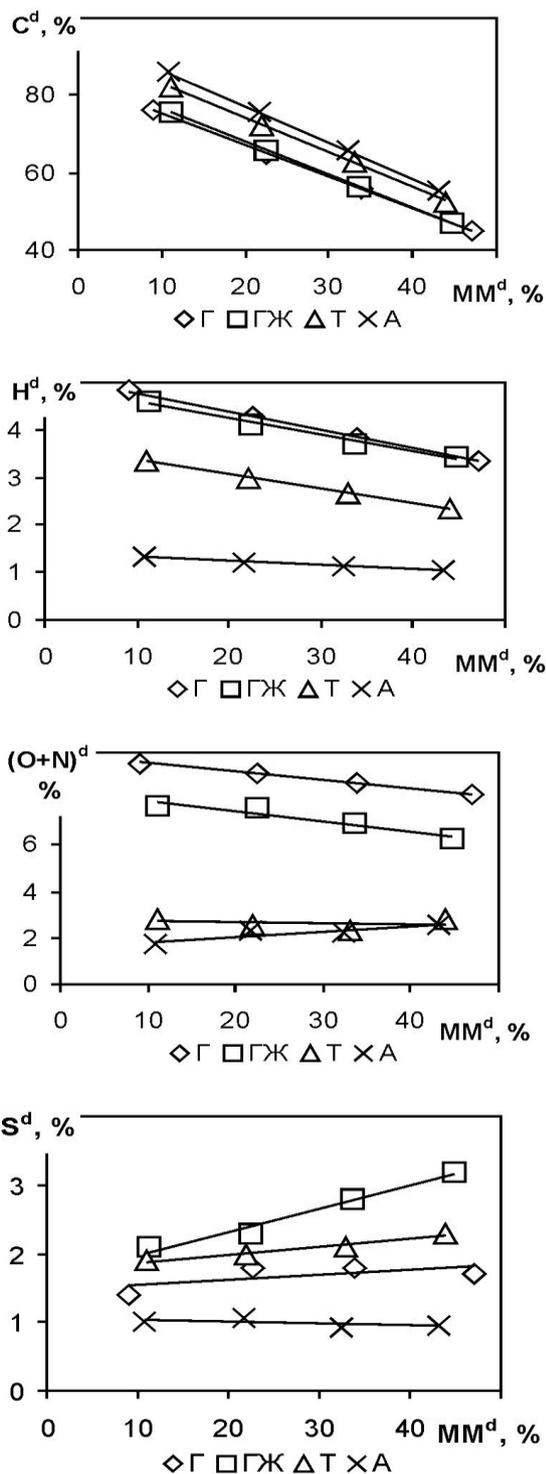


Рис. 3. Зависимости содержания углерода, водорода, кислорода и серы в разлагающейся части минеральной массы

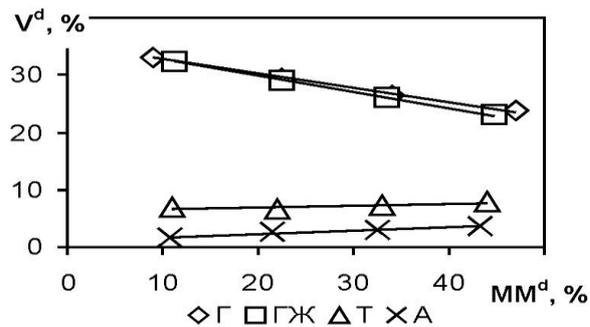


Рис. 4. Зависимость выхода летучих веществ при разложении минеральной массы угля от минеральной массы

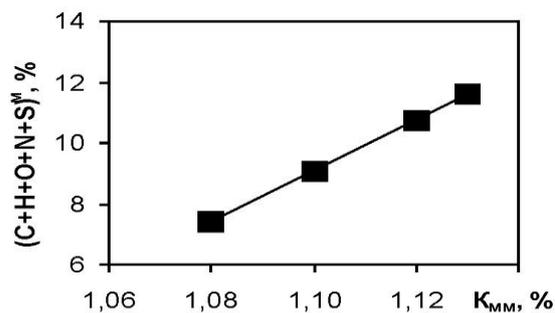


Рис. 5. Зависимость выхода продуктов разложения минеральной массы угля от коэффициента минеральной массы

Таблица 3

Шахта	Марка	K_{MM}	C^M , %	H^M , %	$(O+N)^M$, %	S^M , %	Σ , %	V^M , %
"Добропольская"	Г	1,13	1,81	1,30	6,33	2,19	11,63	10,61
"Степная"	ГЖ	1,12	0,34	1,44	3,90	5,05	10,73	7,39
"Ждановская"	Т	1,10	3,12	0,69	2,34	2,93	9,08	9,55
"Красный Партизан"	А	1,08	2,17	0,55	3,90	0,79	7,41	7,33

Надо отметить, что выход летучих из минерального вещества угля во всех случаях, кроме львовско-волынського угля ГЖ, близок к суммарному выходу продуктов его разложения. Отклонение для угля ГЖ объясняется в первую очередь высоким содержанием минеральной серы, которая, как известно [3], при стандартных условиях определения летучих веществ выходит не полностью.

Соотношение углерода и водорода в продуктах разложения минерального вещества свидетельствует о том, что потеря кристаллизационной воды дает сопоставимый, а для углей ГЖ и Г – большой вклад в потерю массы минерального вещества, чем разложение карбонатов. С другой стороны, поскольку кислорода в продуктах разложения недостаточно для обеспечения стехиометрии CO_2 и H_2O , остается предполагать наличие вторичных реакций, в которых участвует кристаллизационная вода, например, $\text{Me} + \text{H}_2\text{O} = \text{MeO} + \text{H}_2$. Уточнение этого требует дополнительных исследований. Однако даже представленные результаты доказывают, что учет одного лишь разложения карбонатов является недостаточным для пересчета зольности в минеральную массу.

Таким образом, в настоящей работе разработан метод определения вклада продуктов разложения минерального вещества в наблюдаемые значения выхода летучих веществ и элементного состава угля с фактической зольностью. Подтверждено совпадение суммы выхода элементов при разложении минеральной массы с величиной $100(K_{\text{мм}} - 1)$, где коэффициент минеральной массы $K_{\text{мм}}$ получен из анализа зависимости теплоты сгорания на сухую массу угля от зольности. Практическим результатом исследования является возможность различения органической и минеральной части летучих веществ и серы угля простым методом, основанным на анализе проб, разделенных в тяжелой жидкости.

Список литературы

1. **Чернявський М., Філіппенко Ю., Мойсеєнко О.** Нормативні та цінові важелі забезпечення якості вугільної продукції для ТЕС України // В зб.: Теплова енергетика – нові виклики часу / За ред. **П. Омеляновського, Й. Мисака.** – Львів: НВФ "Українські технології", 2009. – С.122-132.
2. **Филиппенко Ю.Н., Рудавина Е.В., Скляр П.Т., Чернявский Н.В.** Достоверность определения теплоты сгорания и выхода летучих веществ каменных углей в широком диапазоне зольности // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – №2. – С. 11-17.
3. Аналитическая химия и технический анализ угля / **И.В.Авгушевич, Т.М.Броновец, И.В.Еремин и др.** – М.: Недра, 1987. – 336 с.
4. **Камнева А.И., Платонов В.В.** Теоретические основы химической технологии твердых горючих ископаемых: Учеб. для вузов. – М.: Химия, 1990. – 288 с.

© Филиппенко Ю.Н. Рудавина Е.В. Скляр П.Т. Чернявский Н.В., 2010

*Надійшла до редколегії 10.04.2010 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. О.Д. Полуляхом*