

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«НАЦІОНАЛЬНИЙ ГІРНИЧИЙ УНІВЕРСИТЕТ»



Основи технічного аналізу вугілля

Навчальний посібник

Дніпро
НГУ
2017

УДК 54 (075.8)
046

Рекомендовано до друку вченою радою ДВНЗ «НГУ» як навчальний посібник з дисципліни «Аналітична хімія і технічний аналіз» (протокол № 13 від 18.10. 2016).

Рецензенти:

Р.О. Дичковський, д-р техн. наук, професор (ДВНЗ «Національний гірничий університет»);

В.Є. Колесник, д-р техн. наук, професор (ДВНЗ «Національний гірничий університет»).

Автори: О.Ю. Светкіна (передмова, розд. 1, 3, 4, 5), О.Б. Нетяга (розд. 2,6,7); Г.В. Тарасова (розд. 2,7,8), С.М. Лисицька (розд. 9).

Основи технічного аналізу вугілля: навч. посіб. / О.Ю. Светкіна,
046 О.Б. Нетяга, Г.В. Тарасова, С.М. Лисицька; М-во освіти і науки
України, Нац. гірн. ун-т. – Дніпро : НГУ, 2017. – 111 с.

ISBN 978-966-350-657-9

У навчальному посібнику систематизовано інформацію стосовно походження й класифікації вугілля, викладено сучасні методи технічного аналізу цього продукту, розглянуто екологічні аспекти видобутку, збагачення, переробки та використання вугілля.

Використано сучасну українську номенклатуру неорганічних сполук, наближену до міжнародної номенклатури ІЮПАК.

Для студентів різних форм навчання нехімічних спеціальностей вищих навчальних закладів.

УДК 54 (075.8)

ISBN 978-966-350-657-9

© О.Ю. Светкіна, О.Б. Нетяга,
Г.В. Тарасова, С.М. Лисицька, 2017
© Державний ВНЗ «НГУ», 2017

ЗМІСТ

Передмова.....	5
1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ТВЕРДИХ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН	7
1.1. Паливо.....	7
1.2. Загальні поняття про викопне вугілля.....	8
1.3. Петрографія вугілля.....	14
1.4. Складові частини вугільної речовини.....	16
<i>Питання для самоперевірки.....</i>	<i>17</i>
2. КЛАСИФІКАЦІЯ ВУГІЛЛЯ.....	18
2.1. Визначення марок вугілля та характеристика окремих марок.....	18
2.2. Міжнародна класифікація вугілля.....	25
<i>Приклади розв'язування типових задач</i>	<i>28</i>
<i>Питання для самоперевірки.....</i>	<i>29</i>
<i>Задачі для самостійного розв'язування.....</i>	<i>29</i>
3. ВОЛОГА.....	30
3.1. Класифікація вологи.....	30
3.2. Волога у вугіллі.....	31
3.2.1. Методи прямого визначення вмісту вологи.....	35
3.2.2. Методи непрямого визначення вмісту вологи.....	37
3.2.3. Прискорені методи визначення вологи.....	40
<i>Приклади розв'язування типових задач.....</i>	<i>42</i>
<i>Питання для самоперевірки.....</i>	<i>43</i>
<i>Задачі для самостійного розв'язування.....</i>	<i>44</i>
4. ЗОЛЬНІСТЬ.....	45
4.1. Мінеральні домішки вугілля та їх склад.....	45
4.2. Зольність вугілля.....	47
4.3. Методи визначення зольності вугілля.....	49
<i>Приклади розв'язування типових задач.....</i>	<i>53</i>
<i>Питання для самоперевірки.....</i>	<i>54</i>
<i>Задачі для самостійного розв'язування.....</i>	<i>55</i>
5. ЛЕТКІ РЕЧОВИНИ.....	56
5.1. Основні поняття.....	56
5.2. Визначення виходу летких речовин гравіметричним методом.....	58
5.3. Визначення виходу летких речовин об'ємним методом.....	60
<i>Приклади розв'язування типових задач.....</i>	<i>62</i>
<i>Питання для самоперевірки.....</i>	<i>63</i>
<i>Задачі для самостійного розв'язування.....</i>	<i>63</i>
6. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ СІРКИ У ВУГІЛЛІ.....	64
6.1. Основні поняття.....	64
6.2. Визначення вмісту сірки у твердому паливі.....	66
6.2.1. Визначення вмісту загальної сірки методом Ешка.....	66

6.2.2.	Визначення вмісту сульфатної сірки.....	68
6.2.3.	Визначення вмісту сірки піритної.....	68
6.2.4.	Визначення вмісту органічної сірки.....	69
6.2.5.	Прискорене визначення вмісту загальної сірки методом високотемпературного спалювання.....	69
6.2.5.1.	Визначення вмісту сірки методом титрування розчином лугу.....	69
6.2.5.2.	Визначення вмісту сірки в паливі методом титрування розчином йоду.....	72
6.2.6.	Перерахунок результатів випробувань з визначення вмісту сірки в паливі	73
	<i>Приклади розв'язування типових задач.....</i>	74
	<i>Питання для самоперевірки.....</i>	75
	<i>Задачі для самостійного розв'язування.....</i>	75
7.	СПІКЛИВІСТЬ І КОКСІВНІСТЬ ВУГІЛЛЯ	76
7.1.	Методи визначення спікливості вугілля.....	76
7.2.	Методи визначення коксівності вугілля.....	79
	<i>Питання для самоперевірки.....</i>	83
8.	ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ ЗГОРЯННЯ ПАЛИВА.....	84
8.1.	Поняття про теплоту згоряння вугілля.....	84
8.2.	Визначення теплоти згоряння.....	85
8.2.1.	Калориметри.....	85
8.2.2.	Визначення теплоти згоряння твердого палива.....	87
8.3.	Обчислення результатів визначення теплоти згоряння твердого палива.....	92
8.3.1.	Розрахунок ефективної теплоємності калориметра.....	92
8.3.2.	Розрахунок найвищої теплоти згоряння.....	92
8.3.3.	Розрахунок найнижчої теплоти згоряння палива.....	93
	<i>Питання для самоперевірки.....</i>	94
9.	ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ТЕХНІЧНОГО АНАЛІЗУ ВУГІЛЛЯ ЯК ІНСТРУМЕНТАРІЮ МОНІТОРІНГОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	95
	Список літератури.....	100
	Додаток.....	103
	Предметний покажчик.....	109

ПЕРЕДМОВА

Вугілля – це енергетичне паливо й технологічна сировина, що застосовується в багатьох галузях промисловості. Різні властивості вугілля визначають напрями його найбільш раціонального використання.

Для контролю якості вугілля та продуктів його збагачення необхідно знати теоретичні основи й методи проведення технічного аналізу.

Недостатньо мати уявлення тільки про елементарний склад вугілля, для більш повної його характеристики необхідно дослідити ще ряд властивостей цього продукту, наприклад, здатність виділяти леткі речовини при нагріванні, спікатися і т. д. Для цього існують спеціальні прийоми і методи, що являють собою предмет вивчення курсу технічного аналізу.

Для здійснення технічного контролю роботи вуглезбагачувальних і брикетних фабрик необхідно володіти методикою технічного аналізу вугілля, у тому числі продуктів його збагачення. У курсі «Технічний аналіз вугілля» розглядаються способи приготування аналітичних проб і методи подальшого дослідження їх з метою визначення властивостей породи, концентратів, проміжних продуктів вугілля, що дає можливість встановити якість продукту, його належність до певних марок, відповідність нормам стандартів та придатність для тих чи інших технічних потреб.

Технічний аналіз вугілля передбачає визначати вміст вологи, зольність, вміст сірки і фосфору, вихід летких речовин, теплоту згоряння та ін.

Основні завдання технічного контролю на вуглезбагачувальних і брикетних фабриках такі:

- 1) спостереження за кількісними та якісними показниками роботи;
- 2) перевірка правильності ведення технологічного процесу, якісної експлуатації окремих машин і апаратів.

Для здійснення першого завдання треба систематично досліджувати якість вугілля, що йде на переробку і випускається фабрикою у вигляді кінцевого продукту. Необхідно також перевіряти склад породи, яка спрямовується у відвал, аби переконатись у мінімізації втрат вугільної речовини з відходами. Отримані в процесі аналізу показники характеризують технічний та економічний ефект роботи фабрики. На їх основі складають звіт

про діяльність підприємства, формують ціни на вихідну сировину та на кінцеву продукцію.

Своєчасне виявлення за результатами технічного аналізу відхилень від встановленого виробничого режиму сприяє його швидкому налагодженню і тим самим виконанню виробничого плану підприємства.

Таким чином, курс технічного аналізу, поряд з курсом хімічної технології вугілля, являє собою логічне завершення загального циклу хімічних дисциплін (неорганічної, органічної та аналітичної хімії), озброює майбутнього фахівця знаннями, що потрібні йому в подальшій практичній діяльності на виробництві. Набуті знання слугують базою розуміння та засвоєння спеціальних навчальних дисциплін, зокрема збагачення і брикетування вугілля, а також курсу економіки, організації та планування виробництва.

Розгляду методів технічного контролю якості вугілля в цьому посібнику передує матеріал про основні види горючих копалин та їх загальна характеристика.

Зміст посібника «Основи технічного аналізу вугілля» висвітлює один з розділів курсу «Аналітична хімія та технічний аналіз», який відповідає програмам денної та заочно-дистанційної форм навчання і спрямований на самостійне вивчення матеріалу студентами галузі знань 18 Виробництво та технології спеціальності 184 Гірництво.

Автори посібника вдячні за конструктивні зауваження та пропозиції рецензентам: доктору технічних наук, професору кафедри екології ДВНЗ «Національний гірничий університет» Колеснику В.Є. та доктору технічних наук, професору, заступнику проректора з наукової роботи ДВНЗ «Національний гірничий університет» Дичковському Р.О.

1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ТВЕРДИХ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН

У розділі подано визначення понять палива, горючих речовин, викопного вугілля, їх загальну характеристику. Розглянуто метаморфізм горючих копалин різного ступеня полімеризації та відомості про петрографічний і елементний склад вугілля.

Засвоївши матеріал розділу, скориставшись довідковою та науково-технічною літературою, студент має продемонструвати такі результати навчання:

- знати ознаки речовин, котрі можуть бути використані як паливо;
- мати уявлення про властивості основних видів вугілля;
- оцінювати ступінь метаморфізму палива;
- розрізняти петрографічні різновиди вугілля; визначати, як змінюється їх зольність;
- знати елементні складові органічної частини вугілля.

1.1. Паливо

Паливом називають горючі речовини, теплова енергія від спалювання яких іде на різні технічні й побутові потреби. Проте не всяку речовину можна вважати паливом.

Паливом можуть слугувати речовини, котрі відповідають таким ознакам:

- 1) поширені в природі і їхній видобуток простий чи вони порівняно легко виділяються з інших речовин, наявних у довкіллі;
- 2) при згорянні вони виділяють багато тепла, що дозволяє досягати високої температури середовища;
- 3) порівняно легко займаються;
- 4) дешеві й легкодоступні;
- 5) при згорянні не утворюють газів, шкідливих для рослинного й тваринного світу;
- 6) мають незначну кількість негорючих домішок.

Горючі речовини – це сполуки органічного походження, що в основному складаються з вуглецю, водню, азоту, кисню й сірки. Серед традиційних видів палива – вугілля, дрова, торф, горючі гази, а також різні відходи промисловості й сільського господарства.

Деякі горючі речовини трапляються в природі, а деякі синтезують із природних речовин (їх називають штучними). Паливо може являти собою тверді, рідкі й газоподібні речовини (табл. 1).

Таблиця 1

Види палива

Стан речовини	Природне паливо	Штучне паливо
Твердий	Викопне вугілля, горючі сланці, деревина, торф	Кокс, деревне вугілля, брикети, пилоподібне паливо, вугільні суміші
Рідкий	Нафта	Бензин, лігроїн, мазут, дизельне паливо, спирт тощо
Газоподібний	Природний горючий газ	Світільний, генераторний, водяний, змішаний, карбюрований, та ін.

1.2. Загальні поняття про викопне вугілля

Викопне вугілля – тверда горюча осадова гірська порода рослинного походження, що містить деяку кількість мінеральних домішок.

Викопне вугілля залягає у вигляді пластоводібних покладів або прошарків серед інших осадових порід.

Усі відмінності між видами викопного вугілля визначаються його походженням, петрографічним складом і ступенем метаморфізму.

У курсі «Геологія» докладно розглядається процес утворення з рослинних залишків бурого вугілля та його подальшого перетворення в кам'яне.

Головною складовою частиною бурого вугілля є гумусові речовини. У меншій кількості воно включає бітумні речовини та карбоїди й не містить залишків лігніну і целюлози. У типовому бурому вугіллі всі складові частини мають ознаки кислот. При переході вугілля від пухких землистих різновидів до щільних та блискучих його кислотність зменшується. У процесі метаморфізму бурого вугілля з пластів виділялися газоподібні речовини – карбон (IV) оксид, метан, водяна пара та ін [1, 2]. Одночасно відбувалося утворення високомолекулярних сполук, коли окремі молекули з'єднувалися в ланцюги. (рис. 1). Вони можуть формувати окремі гілки, котрі, зближуючись, скріплюються одна з одною, утворюючи полімери й сітки (рис. 2), що свідчить про асоціацію або агрегацію речовини. Унаслідок цих перетворень змінюються властивості речовин: підвищується їхня щільність, зменшується розчинність, підвищується температура плавлення.

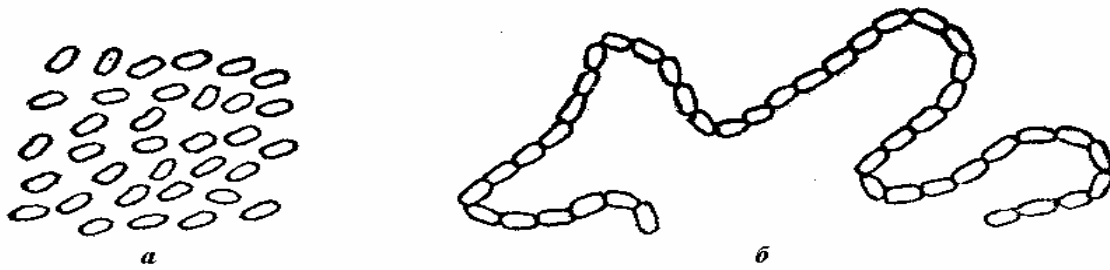


Рис.1. Утворення високомолекулярних сполук: а – окремі молекули; б – з'єднання молекул у ланцюг

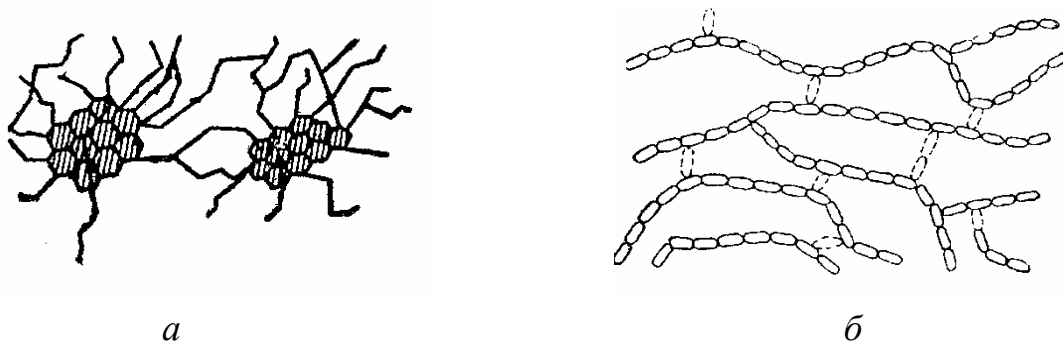


Рис. 2. Метаморфізм горючих копалин: а – утворення полімерів; б – утворення сіток

Згідно з сучасними уявленнями, структура кожного агрегату, який становить органічну частину вугільної речовини, зазвичай являє собою макромолекулу з атомами Карбону на її вершинах. Ядро молекули оточене пов'язаними з ним групами атомів, ступінь полімеризації яких поступово зменшується. Таким чином утворюється своєрідна «бахрома» бічних груп (рис. 3).

Бічні групи складаються з вуглеводнів різного ступеня полімеризації. Вони включають Карбон, Гідроген, Оксиген, Нітроген і Сульфур, а в деяких випадках інші елементи [3, 4]. При цьому структура вугільної речовини має вигляд шарів макромолекул, пов'язаних між собою через кисень. У сильно метаморфізованому вугіллі кисневий зв'язок замінюється на вуглецевий.

Така будова основних макромолекул органічної частини зумовлює порівняно високу стійкість вугільної речовини до зовнішніх впливів, тому що її внутрішні частини мають у своїй основі міцні зв'язки типу загальновідомих органічних сполук ароматичного ряду, бічні ж групи характеризуються порівняно невеликою міцністю, тому під час переробки відриваються в першу чергу.

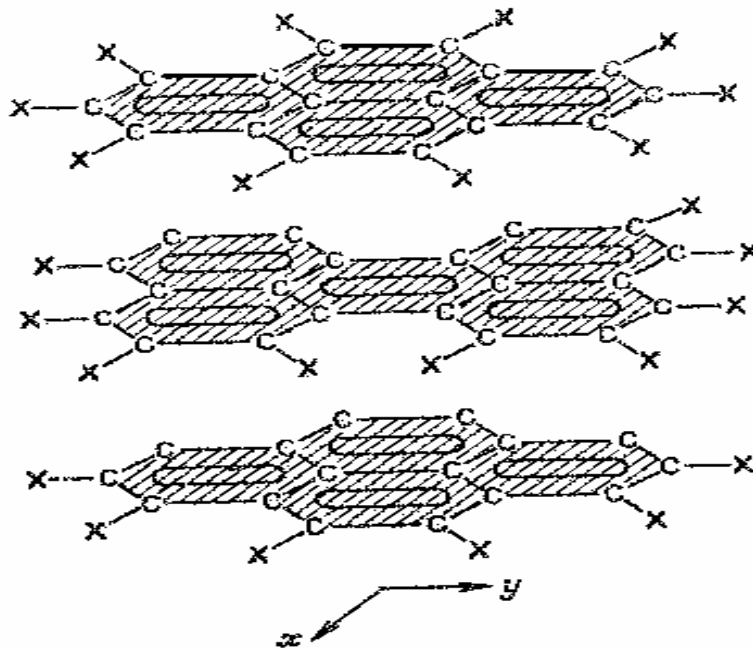


Рис. 3. Схема метаморфізму горючих копалин різного ступеня полімеризації

Відомо, що вугілля – це не чистий вуглець. Наприклад, найбільш тверде вугілля – антрацит – може містити від 85 до 95 % вуглецю. Застосування фізичних методів дослідження, особливо ядерно-магнітного резонансу (ЯМР) та рентгеноструктурного аналізу показало наявність у макроструктурі вугілля як аморфних, так і кристалічних утворень, зокрема мікрокристалів графіту з різним ступенем неупорядкованості.

Органічна речовина вугілля неоднорідна. До його складу входять бітуми, гумінові кислоти і залишкове вугілля. У макромолекулах так званих перехідних форм вугілля містяться атоми Карбону, що перебувають у різних станах гібридизації валентних електронів – sp^3 , sp^2 , sp [5].

При розгляді будови остова перехідних форм вугілля можна виділити дві основні складові:

- атомно-молекулярну – графітоподібну кристалічну частину, що містить атоми Карбону з sp^2 -гібридизацією;
- атомну – неупорядковану, аморфну, вона включає в себе атоми Карбону, якому властиві різні стани гібридизації валентних електронів (sp^3 , sp^2 , sp).

Остов атомно-молекулярної будови утворений з кристалічних і неупорядкованих фрагментів, з'єднаних вуглецевими зв'язками різного типу та хімічно пов'язаних між собою, вони формують просторово-полімерні структури.

Особливістю даної структури є те, що її складність реалізується не тільки всередині матеріалу, але і на його поверхні.

Таким чином, вугілля складається в основному з атомів Карбону, організованих у конденсовані ароматичні фрагменти, віднесені до тригонального типу гібридизації та об'єднані в просторово-полімерну структуру за допомогою вуглецевих фрагментів діагональної (ланцюгової), тригональної (плоскої) і тетраедричної (каркасної) будови. Таким чином, утворюється остов змішаного типу – атомний – атомно-молекулярний (див. рис. 4).

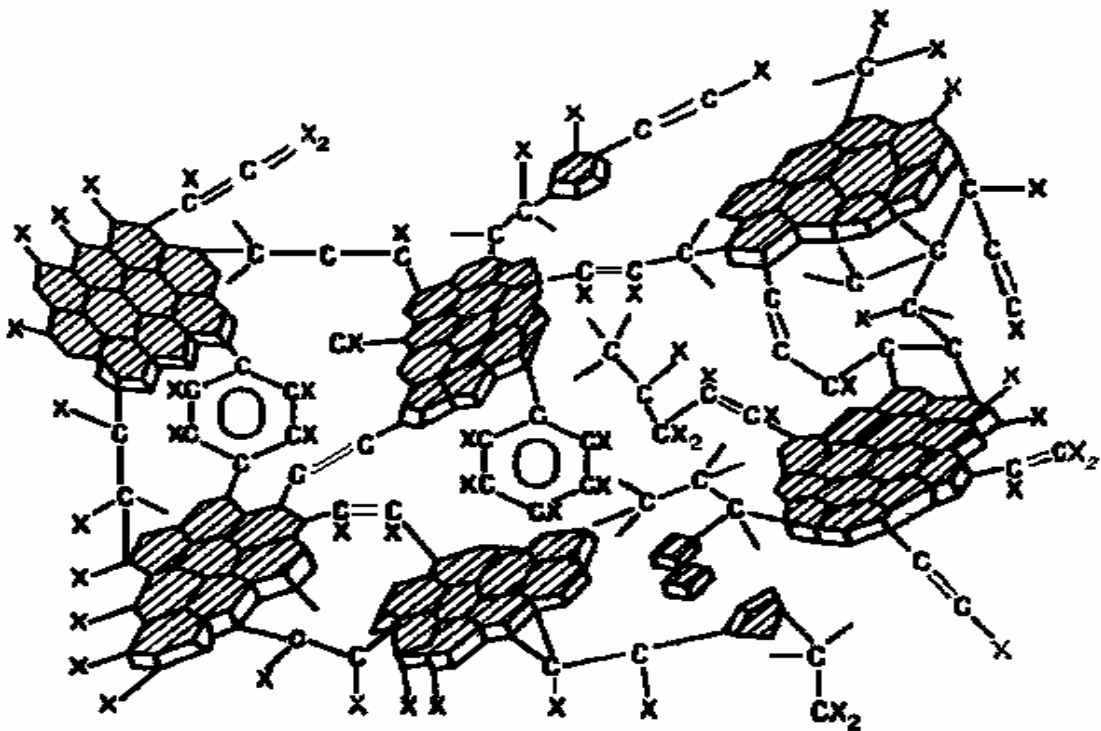


Рис. 4. Будова остова молекул вуглецю змішаного типу

Отже, фізичні та фізико-хімічні властивості викопного вугілля тісно пов'язані з їх молекулярною структурою, яка формувалася в процесі метаморфічних перетворень у вугільному тілі [6, 7].

Залежно від ступеня перетворення органічної маси, тобто від геологічного віку, вугілля характеризується різною плавкістю, розчинністю та іншими властивостями.

Кам'яне вугілля належить до метаморфізованих паливних копалин. Їх головна складова – важкомолекулярні речовини з щільною структурою. Вміст бітумних речовин іноді сягає 1–2 %, але, як правило, він значно менший, кислих речовин у кам'яному вугіллі немає.

У процесі метаморфізму кам'яного вугілля поступово виділяється карбон (IV) оксид, отже, втрачається кисень, оскільки атоми Оксигену переважно виконують функцію скріплювання частин молекули вугільної речовини, то через їхню втрату окремі молекули можуть набути більшої рухливості. У зв'язку з цим середнє за віком кам'яне вугілля, на відміну від молодого, зазвичай стає більш плавким. Таке вугілля характеризується як *коксівне* і *жирне*.

Подальший метаморфізм зумовлює укрупнення молекул речовини і з'єднання їх у сітки; при цьому виникають міцні зв'язки між атомами Карбону й утворюється *пісне вугілля*, не здатне плавитися.

Далі пісне вугілля переходить у жорсткі структури, перетворюючись на *антрацит*. Типовий антрацит має певні особливості, наприклад, його гігроскопічність найвища порівняно з кам'яним вугіллям деяких марок. Рентгенографічне дослідження антрацитів фіксує кристалічну структуру графіту. Перехідний між пісним кам'яним та антрацитом тип вугілля називають *напівантрацитом*. Найбільш метаморфізоване вугілля виділяють у групу *суперантрациту*, або *графітового антрациту*, який демонструє безперервний перехід до *графітового сланцю*. На рис. 5 зображено повну схему метаморфізму структури та збільшення ступеня ароматизованості фрагментів органічної маси вугілля [5, 8].

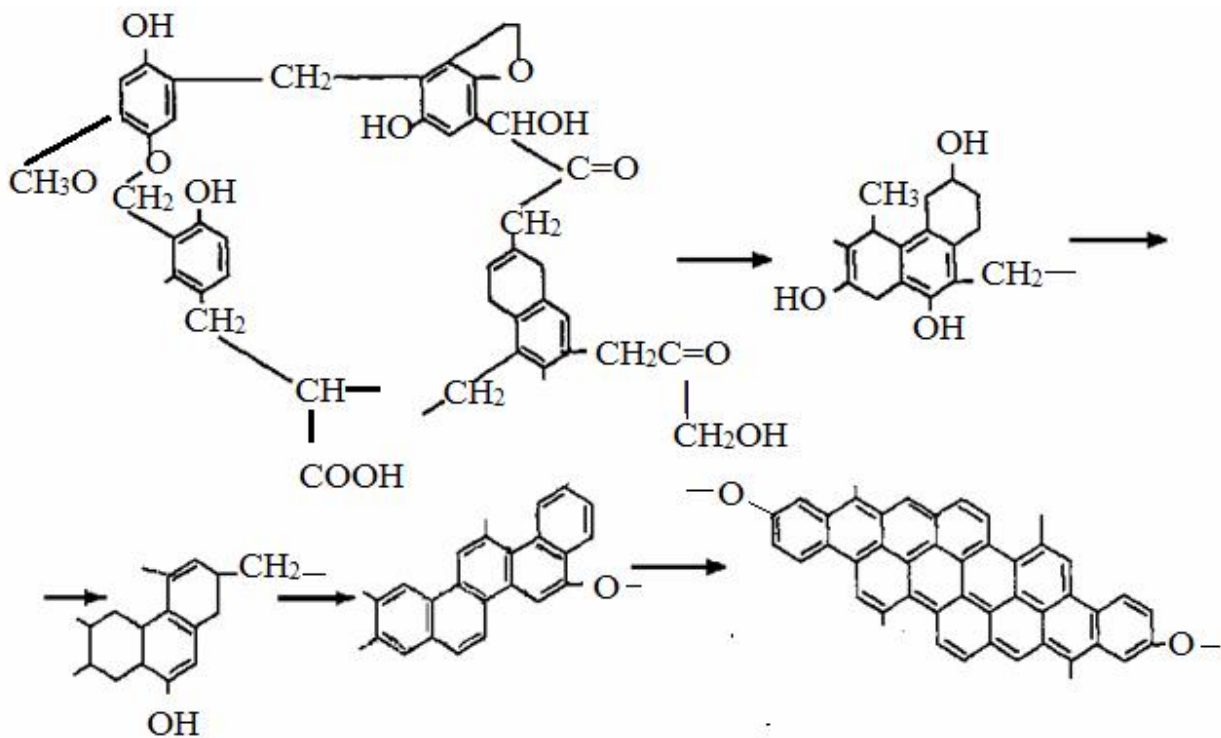


Рис. 5. Схема зміни структури та збільшення ступеня ароматизованості фрагментів органічної маси вугілля

Графітовий сланець утворюється при глибокому метаморфізмі вугілля та вуглистого сланцю. Цей матеріал здатен легко поліруватися при натиранні й залишати слід на папері.

Відмінності між ознаками основних видів вугілля подано в табл. 2.

Таблиця 2

Властивості основних видів вугілля

Показник	Назва виду вугілля		
	буре	кам'яне	антрацит
Структура	Слабка	Щільна	Щільна
Риска (залишання сліду на порцеляновій пластинці)	Бура	Чорна	Майже не залишає
Здатність до утворення гумінових кислот	Включають речовини, які дають різну кількість гумінових кислот при дії розчинників	Не містять речовин, які дають гумінові кислоти при дії розчинників	Не містять речовин, які дають гумінові кислоти
Середній елементарний склад органічної маси, %:			
Карбон	69,0	85,0	95,0
Гідроген	5,5	5,0	2,5
Оксиген, Нітроген	25,0	9,0	2,5
Сульфур та ін.	0,5	1,0	сліди

При неглибокому заляганні або під впливом будь-яких інших геологічних факторів (наприклад, появи води) вугілля піддається окисненню і набуває не характерних для нього властивостей.

Серед усіх горючих копалин за величиною запасів та обсягами споживання перше місце посідає кам'яне вугілля. Стосовно окремих вугільних басейнів встановлено певні норми якості вугілля з огляду на ті чи інші окремі види споживання, наприклад, для коксування, для спалювання в газогенераторах, випалювання цементного клінкеру, пилоподібного спалювання та ін.

1.3. Петрографія вугілля

Петрографічний склад вугілля має істотне значення для характеристики його основних властивостей і показників якості.

Петрографічні типи вугілля розрізняють за зовнішніми ознаками, тут існує його поділ на блискуче, напівблискуче, напівматове й матове. Зовні ознаки зазначених типів залежать від співвідношення вмісту в кожному з них основних петрографічних різновидів.

Розрізняють чотири петрографічних різновиди вугілля: вітрен, кларен, дюрєн і фюзєн.

У межах цього поділу виділено перехідні петрографічні різновиди вугілля, наприклад, дюрєно-вітрен або вітєрно-дюрєн і т. д. [9, 10, 21].

Вітєрен являє собою однорідну безструктурну блискучу масу з раковистим зламом. Трапляється переважно у вигляді легко викришуваних лінз, що мають поперечні до пластів вугілля тріщини. Порівняно з іншими петрографічними різновидами вітєрен має найнищу зольність.

Кларєн не дає такого блиску, як вітєрен. Цей петрографічний різновид утворює прошарки, іноді потужні пласти (кларєнове вугілля). Кларєн світліший за вітєрен, і в його масі міститься близько 50 % включень залишків формених рослинних елементів, які видно під мікроскопом. До них відносяться спори, пилок, кутикули та інші добре збережені фрагменти рослин.

Дюрєн являє собою матове дуже тверде вугілля. Основна масова складова дюрєну – це ущільнені формені елементи (подібно до кларєну). Дюрєн залягає у вигляді прошарків і потужних пластів. Ступінь метаморфізму цього вугілля звідносно невисоким.

Фюзєн трапляється серед вугільних пластів у вигляді окремих лінз або гнізд, що мають колір від сіруватого до оксамитно-чорного. У ньому зберігається клітинна структура деревини. Лінзи фюзєну переважно однорідні і не містять включень. Фюзєн в основній своїй масі складається з тонкодисперсних вуглистих частинок.

Врахування зовнішніх ознак вугілля дає можливість класифікувати його з огляду на властивості, походження та найбільш раціональне застосування (див. табл. 3).

Кожний петрографічний різновид вугілля має певний показник зольності. Як показує дослідження зразків, підвищення цього показника відбувається в такому порядку: вітєрен, кларєн, дюрєн, фюзєн. Зольність вітєрену й кларєну становить 1–2 %, дюрєну 2–12 %, фюзєну 15–23 %. Наприклад, фюзєн містить невелику кількість мінеральних речовин. Зольність його щільної маси

Таблиця 3

Характеристика вугілля за зовнішніми ознаками, твердістю і щільністю

Тип вугілля	Колір вугілля	Колір проведеної риски	Блиск	Твердість за уточненою шкалою Мооса*	Щільність** г/см ³
Буре	Жовто-бурий, бурий	Жовто-бурий	Немає	1,00 – 1,50	0,80 – 1,25
Кам'яно-буре	Темно-бурий	Світло-бурий	Матовий	1,25 – 1,75	1,00 – 1,25
Кам'яне: Довгополум'яне (Д)	Чорний з бурым відтінком	Коричнево-бурий	Тьмянний	2,00	1,25 – 1,27
Газове (Г)	Чорний	Темно-коричневий	Склоподібний	2,25 – 2,50	1,28 – 1,29
Жирне (Ж)	Чорний	Чорно-коричневий	Склоподібний	2,50 – 2,75	1,29 – 1,30
Коксівне (К)	Інтенсивно чорний	Чорний	Яскравий склоподібний	1,75 – 2,0	1,30 – 1,40
Піснувате спікливе (ПС)	Чорний (сіруватий)	Чорний зі сталевим відтінком	Дуже яскравий склоподібний	2,00 – 2,50	1,40 – 1,50
Пісне (П) і напівантрацит (ПА)	Чорно-сірий	Чорно-сталевий	Діамантовий	2,50 – 3,00	1,50
Антрацит (А)	Темно-сірий з золотистим відтінком	Чорно-сталевий блискучий	Яскравий металевий		

* 1,0 - вугілля легко ріжеться ножом, 1,6 - важко ріжеться ножом, 2,0 - на поверхні залишаються подряпини від нігтя; 2,5 – подряпин немає, залишає слід на поверхні червоної міді.
** При малій зольності.

в середньому коливається від 1 до 3 %. Підвищене значення цього показника фюзену порівняно з іншими петрографічними різновидами вугілля зумовлене ефектом заповнення наявних у ньому тріщин сторонніми мінеральними домішками.

Блискуче й напівблискуче вугілля характеризується великим вмістом вітренизованої маси, у ньому зовсім немає фіюзену.

Напівматове і матове вугілля, навпаки, включає велику кількість фіюзенізованого матеріалу при низькому вмісті вітренизованих речовин.

Від співвідношення в масі вугілля різних петрографічних типів залежить його спікливість. Так, вітренизована маса добре спікається, фіюзенізована – не спікається. Найбільшою здатністю до спікання характеризується блискуче і близьке до такого вугілля. У той же час напівматове і особливо матове вугілля спікається дуже погано або зовсім не спікається.

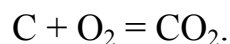
Петрографічні типи вугілля розрізняють також за механічною міцністю. Блискуче й напівблискуче вугілля має слабку механічну твердість.

1.4. Складові частини вугільної речовини

Як було зазначено вище, основна маса вугільної речовини складається з вуглецю, водню, кисню, азоту й сірки. До вугільної речовини завжди домішані в тій чи іншій кількості різні мінерали, вони разом з наявною вологою утворюють негорючу частину [3,17].

В органічній частині вугільної речовини здатні горіти тільки вуглець, водень і сірка. Від вмісту цих елементів залежить основна характеристика вугілля – його теплота згорання. Решта складових вугілля як енергоносія – це баласт. Унаслідок нагрівання цього матеріалу без доступу повітря відбувається розкладання органічних речовин і деяких мінеральних домішок. При цьому виділяються леткі речовини й утворюється твердий порошкоподібний або спечений залишок.

Карбон міститься в органічній та мінеральній складових вугілля (карбонати). Енергетична цінність вугілля переважно залежить від вмісту в ньому вуглецю як основного компонента реакції горіння, тобто



При згорянні 1 кг аморфного вуглецю виділяється 34068 кДж теплоти. Наприклад, середній вміст вуглецю в різних горючих копалинах такий: торф – 59 %, буре вугілля – 69 %, кам'яне вугілля – 85 %, антрацит – 95 %.

Підвищення вмісту вуглецю внаслідок природного перетворення бурого вугілля в кам'яне та антрацит називається вуглефікацією.

Гідроген входить до складу органічної маси вугільної речовини, а також вологи вугілля. Вміст водню у вугіллі значно менший, ніж вуглецю, однак теплота згорання першого набагато вища. Так, згорання 1 кг водню дає 143105 кДж теплоти.

Середній вміст водню в різних горючих копалинах такий: торф – 6 %, буре вугілля – 5,5 %, кам'яне вугілля – 5 %, антрацит – 2,5 %.

Вміст азоту в кам'яному вугіллі порівняно невеликий – близько 1 – 3 %. Азот – це баластна складова вугілля, коли воно слугує паливом. Проте азот, що виділяється при коксуванні вугілля, переходить в аміак, який вловлюють у вигляді аміачної води. З аміачної води виготовляють різні добрива, наприклад, амоній сульфат.

Кисень у вугіллі, так само, як і азот, теж вважається баластною домішкою. Вміст кисню й азоту в різних горючих копалинах такий: торф – 35 %, буре вугілля – 25 %, кам'яне вугілля – 10 %, антрацит – 2,5 %.

Для позначення вмісту вуглецю, водню, кисню й азоту у вугіллі зазвичай використовують відповідні хімічні символи з літерним показником степеня, що відображає назву проби вугілля, з якої визначали цю величину. Наприклад, O^r – вміст кисню в горючій масі вугілля, H^a – вміст водню в аналітичній пробі вугілля і т. д.

Сірка у вугіллі входить до складу різних мінеральних сполук (піриту, марказиту, сульфатів заліза і кальцію тощо). Деяка кількість сірки міститься в органічних сполуках вугілля. У процесі спалювання значна частина сірчистих речовин перетворюється на сульфур (IV) оксид, який негативно впливає на здоров'я людини, отруєє атмосферу, викликає корозію металу. Наявність сірки знижує технологічну цінність палива, погіршує якість кінцевих продуктів його переробки.

Вугілля містить також незначну кількість фосфору, близько 0,01 – 0,1 %. При коксуванні вугілля фосфор залишається в продукті переробки, а під час доменного процесу переходить у метал, надаючи йому крихкості, тобто знижує його якість. Вміст фосфору в донецькому вугіллі становить 0,01 – 0,02 %, у кузнецькому та карагандинському доходить до 0,1 %.

Питання для самоперевірки

1. Які природні та синтезовані речовини являють собою паливо?
2. Які ступені метаморфізму горючих копалин існують?
3. Яке вугілля належить до найбільш метаморфізованого?
4. Які петрографічні типи вугілля існують у природі?
5. Яким чином змінюється зольність вугілля, залежно від його петрографічного різновиду?
6. Із яких речовин складається органічна частина вугілля?

2. КЛАСИФІКАЦІЯ ВУГІЛЛЯ

У розділі розглянуто класифікацію вугілля на види, класи, категорії тощо. Описано генетичні й технологічні критерії класифікації вугілля. Подано промислову класифікацію торгових марок вугілля та міжнародну класифікацію в Європі та США.

Засвоївши матеріал розділу, опрацювавши довідкову та науково-технічну літературу, студент має домогтися таких навчальних результатів:

- розрізняти генетичні й технологічні параметри вугілля;
- класифікувати вугілля на марки, за розміром зерен тощо;
- визначати кодовий номер певного типу вугілля з урахуванням генетичних та технологічних параметрів;
- визначати за кодовим номером вугілля його клас, категорію, тип, підтип тощо.

Класифікація бурого, кам'яного вугілля та антрациту передбачає його поділ на види, класи, категорії, типи, підтипи і присвоєння їм кодових номерів, а також визначення технологічних марок вугілля, груп та підгруп на основі найбільш характерних загальних ознак, які відображають його генетичні особливості й основні технологічні характеристики.

2.1. Визначення марок вугілля та характеристика окремих марок

На основі петрографічних, хімічних та фізико-хімічних досліджень вугілля добутого з різних басейнів і родовищ розроблено єдину класифікацію вугілля на основі генетичних і технологічних параметрів, котра являє собою комплексну систему кодування бурого, кам'яного вугілля та антрациту і відображає усі його характеристики [18].

Генетичними параметрами для класифікації бурого, кам'яного вугілля та антрациту слугують середній показник відбиття вітриніту і суму фюзенізованих компонентів, що відображає молекулярну структуру, склад і природні особливості вугілля.

Серед **технологічних параметрів** беруть до уваги такі:

для бурого вугілля – максимальна вологоємність у перерахунку на беззольне паливо та вихід смоли напівкоксування у перерахунку на сухе беззольне паливо;

для кам'яного вугілля – вихід летких речовин у перерахунку на беззольну масу, товщина пластичного шару і показник Рога;

для антрацитів – об'ємний вихід летких речовин у перерахунку на беззолну масу та анізотропія відбиття вітриніту.

Викопне вугілля залежно від середнього показника відбиття вітриніту (R , %), теплоти згоряння у перерахунку на вологу беззолну масу (Q_s^{af} МДж/кг) та виходу летких речовин у перерахунку на суху беззолну масу (V^{daf} , %) поділяють на буре, кам'яне та антрацит (табл. 4).

У **промисловій класифікації** марки вугілля мають такі назви та позначення – буре (Б), довгополуменеве (Д), довгополуменеве газове (ДГ), газове (Г), газове жирне піснувате (ГЖП), газове жирне (ГЖ), жирне (Ж), коксівне жирне (КЖ), коксівне (К), коксівне піснувате (КП), коксівне слабкоспікливе низькометаморфізоване (КСН), коксівне слабкоспікливе (КС), піснувате спікливе (ПС), слабкоспікливе (СС), пісне (П), антрацит (А).

Таблиця 4

Визначення видів вугілля

Вид вугілля	Показник відбиття вітриніту R_0 , %	Теплота згоряння вугілля в перерахунку на вологу беззолну масу Q_s^{af} , МДж/кг	Вихід летких речовин у перерахунку на суху беззолну масу V^{daf} , %
Буре вугілля	Менше 0,6	Менше 24	–
Кам'яне вугілля	Від 0,4 до 2,59	24 і більше	8 і більше
Антрацит	Від 2,20 і більше	–	Менше 8

У державному стандарті України (ДСТУ 3472 – 96 Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація.) [19] подано **класифікацію з встановленням марок** вугілля бурого, кам'яного та антрациту на підставі характерних загальних ознак, які відображають генетичні особливості й основні технологічні характеристики цього матеріалу (див. табл. 5).

Залежно від розмірів шматків кам'яне вугілля поділяється на класи (табл. 6) [20].

Торгове маркування вугілля може бути доповнено позначеннями класифікації за крупністю, наприклад, антрацит класу «плита» – це АТ і т. д.

Змішані класи позначають буквами, поставленими поряд, наприклад, АШ – так промарковано вугілля класу антрацит зі штибом.

Вугілля буре, кам'яне та антрацит залежно від генетичних особливостей поділяють на класи за середнім показником відбиття вітриніту R_0 (див. табл. 7).

Таблиця 5

Класифікація вугілля з визначенням його марок

Назва марки вугілля	Позначення марки	Класифікаційні параметри				
		Середній показник відбиття вітриніту $R_0, \%$	Вихід летких речовин $V^{daf}, \%$	Товщина пластичного шару $y, \text{мм}$	Індекс Рога $RI, \text{од.}$	Теплота згоряння $Q_s^{daf}, \text{МДж/кг}$
Буре	Б	Менше 0,40	Від 50 до 70 включно	–	–	Менше 24,0*
Довгополумєневе	Д	Від 0,40 до 0,60 включно	35 – 50	Менше 6	–	–
Довгополумєневе газове	ДГ	0,50 – 0,80	35 – 48	Від 6 до 9 включно	–	–
Газове	Г	0,50 – 1,0	33 – 46	10 – 16**	–	–
Жирне	Ж	0,85 – 1,20	28 – 36	17 – 38	–	–
Коксівне	К	1,21 – 1,60	18 – 28	13 – 28	–	–
Піснувате спікливе	ПС	1,30 – 1,90	14 – 22	6 – 12	Від 13 до 50 включно	–
Пісне	П	0,60 – 2,59	8 – 18***	Менше 6	Менше 13	Від 35,2 до 36,5 включно
Антрацит	А	2,60 – 5,60	Менше 8	–	–	Менше 35,2

* Теплоту згоряння визначено у вологому беззольному стані, Q_s^{daf} .

** Якщо значення параметр R_0 менше 0,85 %, а товщина пластичного шару перевищує 16 мм, то вугілля відноситься до марки Г.

*** Коли вихід летких речовин нижчий 8 %, а теплота згоряння сягає 35,2 МДж/кг і більше, то вугілля відноситься до марки П.

Таблиця 6

Класифікація вугілля за розміром зерен

Клас крупності шматків	Позначення	Розміри шматків, мм
Плиткове	П	100 – 300
Крупне	К	50 – 100
Горіх	О*	25 – 50
Дрібне	М*	13 – 25
Насіння	С*	6 – 13
Штиб	Ш	0 – 6
Рядове	Р	0 – 300

* Аббревіатури утворено від назв класів крупності вугілля російською мовою згідно з чинним в Україні нормативним документом.

Таблиця 7

Розподіл вугілля на класи за показником R_0

Код класу	Середній показник відбиття вітриніту R_0 , %	Код класу	Середній показник відбиття вітриніту R_0 , %
1	2	3	4
02	Від 0,20 до 0,29 включно	27	Від 2,70 до 2,79 включно
03	0,30 – 0,39	28	2,80 – 2,89
04	0,40 – 0,49	29	2,90 – 2,99
05	0,50 – 0,59	30	3,00 – 3,09
06	0,60 – 0,69	31	3,10 – 3,19
07	0,70 – 0,79	32	3,20 – 3,29
08	0,80 – 0,89	33	3,30 – 3,39
09	0,90 – 0,99	34	3,40 – 3,49
10	1,00 – 1,09	35	3,50 – 3,59
11	1,10 – 1,19	36	3,60 – 3,69
12	1,20 – 1,29	37	3,70 – 3,79
13	1,30 – 1,39	38	3,80 – 3,89
14	1,40 – 1,49	39	3,90 – 3,99
15	1,50 – 1,59	40	4,00 – 4,09
16	1,60 – 1,69	41	4,10 – 4,19
17	1,70 – 1,79	42	4,20 – 4,29
18	1,80 – 1,89	43	4,30 – 4,39
19	1,90 – 1,99	44	4,40 – 4,49
20	2,00 – 2,09	45	4,50 – 4,59

Продовження табл. 7

1	2	3	4
21	2,10 – 2,19	46	4,60 – 4,69
22	2,20 – 2,29	47	4,70 – 4,79
23	2,30 – 2,39	48	4,80 – 4,89
24	2,40 – 2,49	49	4,90 – 4,99
25	2,50 – 2,59	50	5,00 і більше
26	2,60 – 2,69		

Вугілля буре, кам'яне та антрацити прийнято поділяти на категорії залежно від вмісту фюзенізованих компонентів ΣOK у перерахунку на чисте вугілля (див. табл. 8).

Таблиця 8

Розподіл вугілля на категорії за показником ΣOK

Категорія	Сума фюзенізованих компонентів ΣOK , %
0	Менше 10
1	Від 10 до 19 включно
2	20 – 29
3	30 – 39
4	40 – 49
5	50 – 59
6	60 – 69
7	Понад 69

Типи вугілля визначають таким чином:

– бурого за максимальною вологоємністю W_{\max}^{af} у перерахунку на беззольний стан (див. табл. 9);

Таблиця 9

Розподіл вугілля на типи за вологоємністю

Тип	Максимальна вологоємність W_{\max}^{af} , %
10	Менше 20
20	Від 20 до 30
30	30 – 40
40	40 – 50
50	50 – 60
60	60 – 70

– антрациту за показником об'ємного виходу летких речовин $V_{об}^{daf}$ у перерахунку на сухий беззольний стан (див. табл. 10).

– кам'яного вугілля за виходом летких речовин V^{daf} у перерахунку на сухий беззольний стан (див. табл.11).

Таблиця 10

Визначення типу антрациту

Код типу	Об'ємний вихід летких речовин $V_{об}^{daf}$, см ³ /Г
20	Понад 200
15	Від 150 до 200 включно
10	100 – 150
05	Менше 100

Таблиця 11

Розподіл вугілля на типи за показником виходу летких речовин

Код типу	Вихід летких речовин V^{daf} , % мас.	Тип	Вихід летких речовин V^{daf} , % мас.
48	48 і більше	26	Від 26 до 28
46	Від 46 до 48	24	24 – 26
44	44 – 46	22	22 – 24
42	42 – 44	20	20 – 22
40	40 – 42	18	18 – 20
38	38 – 40	16	16 – 18
36	36 – 38	14	14 – 16
34	34 – 36	12	12 – 14
32	32 – 34	10	10 – 12
30	30 – 32	08	8 – 10
28	28 – 30		

Підтипи вугілля визначають таким чином:

– бурого, беручи до уваги вихід смоли напівкоксування T_{sk}^{daf} в перерахунку на сухий беззольний стан (див. табл.12);

– кам'яного за товщиною пластичного шару у та за індексом Рога RI (див. табл.13);

– антрациту за показником анізотропії відбиття вітриніту A_R , (див. табл. 14).

Таблиця 12

Визначення підтипу бурого вугілля

Код підтипу	Вихід смоли напівкоксування T_{sk}^{daf} у перерахунку на суху беззолну масу, %
20	Більше 20
15	Від 15 до 20 включно
10	Від 10 до 15 включно
05	10 і менше

Таблиця 13

Визначення підтипу кам'яного вугілля

Код підтипу	Товщина пластичного шару у, мм	Індекс Рога RI , відн. од.	Код підтипу	Товщина пластичного шару у, мм	Індекс Рога RI , відн. од.
26	26	–	14	14	–
25	25	–	13	13	–
24	24	–	12	12	–
23	23	–	11	11	–
22	22	–	10	10	–
21	21	–	09	9	–
20	20	–	08	8	–
19	19	–	07	7	–
18	18	–	06	6	–
17	17	–	01	Менше 6	13 і більше
16	16	–	00	Менше 6	Менше 13
15	15	–			

Визначивши клас, тип, групу та підгрупу кожної з проб, властивості бурого, кам'яного вугілля та антрациту оцінюють комплексно за допомогою кодової системи, до якої входять **семизначні** числа, складені таким чином:

– **перші дві** цифри вказують на клас копалини, тобто, це властиве йому мінімальне значення величини показника відбиття вітриніту, помножене на 10, відповідно до даних табл. 7;

– **третя** цифра відображає категорію вугілля, що відповідає мінімальному значенню суми фюзенізованих компонентів у ньому, поділеному на 10, відповідно до табл. 8;

– **четверта і п'ята** цифри означають тип копалини, враховуючи такі параметри:

для бурого вугілля мінімальне значення величини максимальної вологоємності в перерахунку на беззольний стан (табл. 9);

для кам'яного вугілля мінімальне значення величини виходу летких речовин у перерахунку на сухий беззольний стан (табл. 11);

для антрациту властиве йому мінімальне значення об'ємного виходу летких речовин у перерахунку на сухий беззольний стан, поділене на 10, згідно з даними табл. 10;

– **шоста і сьома** цифри показують код підтипу копалини, відображаючи такі характеристики:

для бурого вугілля мінімальне значення величини виходу смоли напівкоксування в перерахунку на сухий беззольний стан (табл.12);

для кам'яного вугілля абсолютне значення товщини пластичного шару (табл.13);

для антрациту властиве підтипу мінімальне значення величини анізотропії відбиття вітриніту відповідно до даних табл. 14.

Таблиця 14

Визначення підтипу антрациту

Код підтипу	Анізотропія відбиття вітриніту A_R , %
20	Менше 30
30	Від 30 до 40 включно
40	Понад 40 – 50
50	50 – 60
60	60 – 70
70	Понад 70

Вугілля буре, кам'яне й антрацит з огляду на їхні технологічні властивості класифікують, визначаючи технологічні марки, групи та підгрупи (див. додаток).

2.2. Міжнародна класифікація вугілля

Найбільшого поширення у світі набула міжнародна класифікація вугілля, затверджена Вугільним комітетом Європейської економічної комісії ООН (1956).

Ця класифікація являє собою кодову систему, де кожному виду кам'яного вугілля відповідає тризначне число (кодовий номер), котре відображає прийняті для нього класифікаційні параметри.

Перша цифра коду вказує на клас вугілля, тобто характеризує ступінь його метаморфізму. Класи вугілля визначають за показником виходу летких речовин і теплотворної здатності вугілля.

Друга цифра відображає групу вугілля, визначену для характеристики його спікливості. За цією ознакою виділяють чотири групи: неспікливе, слабо спікливе, помірно спікливе і сильно спікливе вугілля. Належність до певної групи визначають шляхом порівняння висоти королька, утвореного методом вільного спучування вугілля в тиглі, з еталонним, чи скориставшись індексом Рога, що передбачає вимірювання механічної міцності коксівного королька, отриманого після коксування в тиглі суміші зразків вугілля й антрациту взятих у певному їх співвідношенні та подрібнених.

Третя цифра коду означає підгрупу вугілля, виділену за ознакою коксівності. Усього визначено за цим критерієм шість підгруп. Коксівність визначають методом Одібера – Арну (за відсотком дилатації), що полягає у визначенні ступеня спучування вугільного брикету в металевій трубці, або методом Грея – Кінга (характеристика зовнішнього вигляду коксівного королька, утвореного в кварцовій трубці, шляхом порівняння з еталонним).

Міжнародною класифікацією користуються в більшості європейських країн, попри її громіздкість і складність.

У той же час вона зосереджує в собі усю різноманітність вугілля Європи, Америки, а можливо, і всього світу. Ця класифікація може бути застосована паралельно з вітчизняною. Зокрема, вона незамінна в зовнішньоторговельних розрахунках при постачанні вугілля. З огляду на комерційні потреби, вугілля поділяють на групи, позначені римськими цифрами. Так група I включає антрацит, група II – пісне вугілля, група III охоплює слабо спікливе і слабо коксівне вугілля, у групу IV входить середньо спікливе, а в групу V – сильно спікливе вугілля. Група VI включає вугілля зі спікливістю від слабкої до середньої і такої самої коксівної здатності (в основному довгополумєневе і вивітрене газове вугілля). До групи VII відносять газове та довгополумєневе вугілля, яке або не спікається, або має слабку спікливість і коксівність.

Беручи до уваги недосконалість міжнародної класифікації, у 1983 – 1989 роках ВК ЄЕК ООН було розроблено й затверджено нову кодифікацію вугілля [22].

У гірничій галузі США прийнято дещо іншу класифікацію вугілля (див. табл. 15).

Класифікація вугілля, прийнята в США [17]

Назва класу	Назва групи	$C^{daf}, \%^*$		$V^{daf}, \%^{**}$		$Q^{af}, \text{Btu/lb} \times 10^{-3} \text{***}$		Співли- вість
		з	<	>	£	з	<	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Антра- цитове	Метаантрацит	98	-	-	2	-	-	Не спіка- ється
	Антрацит	92	98	2	8	-	-	
	Семіантрацит	86	92	8	14	-	-	
Біту- мінозне	Низьколетке бітумінозне	78	86	14	22	-	-	Частко- во спіка- ється
	Середньо летке бітумінозне	69	78	22	31	-	-	
	Високолетке бітумінозне А	-	69	31	-	14	-	
	Високолетке бітумінозне В	-	-	-	-	13	14	
	Високолетке бітумінозне С	-	-	-	-	11,5– 10,5	13,5– 11,5	Спіка- ється
Суб- біту- мінозне	Суббітумі- нозне А	-	-	-	-	10,5	11,5	Не спіка- ється
	Суббітумі- нозне В	-	-	-	-	9,5	10,5	
	Суббітумі- нозне С	-	-	-	-	8,3	9,5	
Лігніто- ве	Лігнітове А	-	-	-	-	6,3	8,3	
	Лігнітове В	-	-	-	-	-	6,3	

* Вміст вуглецю в перерахунку на сухий беззольний стан.

** Вихід летких речовин у перерахунку на сухий беззольний стан.

*** Теплотворна здатність у перерахунку на беззольний стан, британська одиниця теплоти на фунт (кДж/кг).

Приклади розв'язування типових задач

Приклад 1. Визначити клас, категорію, тип, підтип і групу вугілля з кодовим номером 1113218. Яка його технологічна марка?

Розв'язування. Скориставшись кодовим номером 1113218, робимо такі висновки

- клас 11 (показник відбиття вітриніту $R_0 = 1,10 - 1,19$ % згідно з даними табл. 6);
- категорія 1 (вміст фюзенізованих компонентів $\Sigma OK = 10 - 19$ % відповідно до даних з табл. 7);
- тип 32 (вихід летких речовин V^{daf} становить від 32 до 34 % згідно з даними табл. 11);
- підтип 18 (товщина пластичного шару $y = 18$ мм відповідно до даних табл. 12);
- технологічну марку і групу вугілля визначаємо згідно з даними таблиці (див. додаток), марка Ж (жирне), група 2Ж (друге жирне).

Приклад 2. Визначити кодовий класифікаційний номер вугілля, що характеризується такими параметрами: показник відбиття вітриніту $R_0 = 1,48$ %; вміст фюзенізованих компонентів $\Sigma OK = 43$ %; вихід летких речовин $V^{daf} = 18,3$ %; товщина пластичного шару $y = 10$ мм.

Розв'язування. Це вугілля згідно з даними табл. 7, 8, 11, 13 відноситься до класу 14, категорії 4, типу 18, підтипу 10. Вугілля з описаними ознаками відноситься до марки ОС (піснувате спікливе), групи 1ПС (перше піснувате спікливе фюзенізоване); його кодовий номер 1441810 (див. додаток стор.103).

Приклад 3. Вугілля характеризується такими параметрами: показник відбиття вітриніту $R_0 = 0,90$ %; вміст фюзенізованих компонентів $\Sigma OK = 45$ %; вихід летких речовин $V^{daf} = 28$ %; товщина пластичного шару $y = 13$ мм. Визначити кодовий номер цього вугілля.

Розв'язування. Вугілля згідно з даними табл. 7, 8, 11, 13 відноситься до класу 09, категорії 4, типу 28, підтипу 13.

Таблиця додатка не містить даних про вугілля з таким поєднанням класу, категорії, типу і підтипу. Тому визначати марку вугілля, його групу та підгрупу доводиться, враховуючи тільки клас і підтип. Таким чином, це вугілля відноситься до марки ГЖП (газове жирне піснувате), групи 2ГЖП (друге газове жирне піснувате), підгрупи 2ГЖПФ (друге газове жирне піснувате фюзенізоване); його кодовий класифікаційний номер 0942813.

Питання для самоперевірки

1. Які генетичні й технологічні параметри вугілля?
2. Яким чином визначають класифікаційні марки вугілля?
3. Яким чином класифікують вугілля за розміром зерен?
4. На основі якого показника вугілля розподіляється на категорії?
5. За яким показником визначаються типи й підтипи антрациту?
6. Які особливості міжнародної класифікації вугілля?
7. За якими показниками визначаються типи й підтипи бурого та кам'яного вугілля?

Задачі для самостійного розв'язування

1. Визначити клас, категорію, тип, підтип, групу вугілля з кодовим номером 0953227. Яка його технологічна марка?
2. Визначити клас, категорію, тип, підтип, групу вугілля з кодовим номером 2332027. Яка його технологічна марка?
3. Визначити марку вугілля за кодовим номером 1132616.
4. Визначити кодовий класифікаційний номер вугілля, що має такі параметри: показник відбиття вітриніту $R_0 = 0,85 \%$; вміст фюзенізованих компонентів $\Sigma OK = 57 \%$; вихід летких речовин $V^{daf} = 31 \%$; товщина пластичного шару $y = 11$ мм.

3. ВОЛОГА

У розділі подано класифікацію вологи. Визначено поняття *стехіометричної* і *нестехіометричної* води та різновиди кожної з них.

Подано визначення різновидів вологи твердого палива.

Розглянуто методи прямого і непрямого визначення вмісту вологи.

Наведено приклади обчислення вмісту вологи.

Засвоївши матеріал розділу, скориставшись довідковою та науково-технічною літературою, студент має досягти таких результатів навчання:

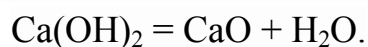
Ї розрізнати поняття *стехіометричної* та *нестехіометричної* води;

Ї оволодіти методикою визначення вмісту зовнішньої і гігроскопічної вологи, вологи в аналітичній пробі палива та загальної вологи в робочому паливі.

3.1. Класифікація вологи

Вологу, що міститься в твердих речовинах, поділяють на різновиди, беручи до уваги класифікацію Гіллебранда, яка спочатку була застосована до мінералів, пізніше її принципи було поширено і на інші тверді речовини [1, 23].

Стехіометрична вода – це вода, що являє собою невід'ємну частину молекулярної або кристалічної структури твердої речовини. Вона перебуває там у так званій стехіометричній кількості. До її різновидів належить **кристалізаційна вода**, котра міститься в стійких твердих гідратах (наприклад, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) та **конституційна вода**, яка виділяється при розкладанні речовини, зазвичай під час нагрівання. Наприклад:



Нестехіометрична вода – це не важлива для характеристики хімічного складу речовини частина вологи, котра там не перебуває в будь-якого роду стехіометричних співвідношеннях. Таку вологу тверда речовина утримує під дією сил тяжіння.

Адсорбована вода також являє собою один з типів нестехіометричної, вона утримується на поверхні твердої речовини, яка перебуває у вологому середовищі. Її кількість залежить від вологості, температури й питомої поверхні твердої речовини. Більшою чи меншою мірою адсорбована вода міститься у всіх речовинах.

Другий тип нестехіометричної води – так звана *сорбована вода*, котра перебуває в багатьох аморфних речовинах, серед яких крохмаль, білок, вугілля рослинного або тваринного походження, цеолітові мінерали й силікагель. На відміну від адсорбованої, сорбована вода може накопичуватися у великій кількості, становити, приміром, 20 % і більше від загальної маси речовини. Досить цікаво, що аморфні речовини, зосереджуючи в собі навіть таку велику кількість води, можуть мати вигляд абсолютно сухих порошків, тому що сорбована вода в них утримується за допомогою щілин або капілярів. Значною мірою кількість сорбованої води в речовинах залежить від температури і вологості навколишнього середовища.

Третій тип нестехіометричної води – *оклюдована вода*. Її утримують мікроскопічні порожнини, нерівномірно розподілені в твердому кристалі. Такі порожнини часто мають місце в мінералах і гірських породах (а також і в деяких осадах, які отримують у лабораторних умовах).

Нестехіометрична вода може бути також розподілена в масі твердої речовини у вигляді *твердого розчину*. У цьому випадку молекули води рівномірно розміщуються по всьому об'єму твердої речовини. Так, природне скло може містити до кількох відсотків вологи в такій формі.

Дослідні зразки палива можуть включати різні види вологи, зокрема пов'язану хімічно, оклюдовану або адсорбовану. Її вміст у різних зразках може коливатись у широких межах. Відомо, що вода є невід'ємною складовою всього живого; у деяких рослинах її частка становить понад 90 % маси. У той же час кількість води, адсорбованої на поверхні, наприклад, дослідних зразків металів, зазвичай налічує всього кілька частинок на мільйон. На жаль, вміст вологи в більшості зразків непостійний і залежить від вологості повітря. Кількість адсорбованої вологи залежить також від величини частинок зразка, вона зростає зі зменшенням їх розмірів.

Щоб результати аналізу були відтворюваними, зразки зазвичай попередньо висушують, а процентний вміст складових у кожному з них визначають, перераховуючи на абсолютно суху речовину

3.2. Волога у вугіллі

Наявність у вугіллі вологи суттєво впливає на його властивості. Так, умови транспортування та використання вугілля (спалювання, термічна переробка та ін.) залежать від вмісту в ньому вологи. Наприклад, спалювання вологого вугілля потребує його додаткової витрати на випаровування вологи, до того ж насичене вологою вугілля втрачає сипкість.

При транспортуванні зростають непродуктивні витрати на перевезення зайвого вантажу, бо вологий матеріал важчий від сухого; у зимовий час виникає небезпека його змерзання і т. д.

З підвищенням вологості вугілля ускладнюється його розподіл за крупністю (грохочення), що не тільки знижує продуктивність грохотів, але й погіршує чіткість такого розподілу шматків на класи. Це негативно впливає на якість збагачення вугілля певних класів крупності.

Зміна вмісту вологи у вугіллі впливає на його насипну масу, що дуже важливо для визначення кількості вугільної шихти, яка спрямовується на коксування. Вологість шихти істотно змінює швидкість процесу коксування і продуктивність коксових печей.

Наприклад, продуктивність багатозонних печей для напівкоксування залежить від вологості шихти. Така піч, переробляючи брикети вологістю 3 – 4 %, видає понад 400 т напівкоксу за добу; при вологості вугілля 15 % продуктивність знижується до 300 т / добу, а при вологості 25 – 30 % падає до 200 т / добу.

Лише в окремих випадках, наприклад, коли вугілля, що містить багато дріб'язку, напередодні спалювання зволожують, аби зменшити опір шару палива. Це дозволяє збільшити швидкість дуття і цим прискорити процес спалювання. При нагріванні зволоженого вугілля до високих температур можливе утворення водяного газу, що покращує роботу топок у печах.

Зрештою, коли навіть і виникає необхідність введення вологи, то це може бути здійснено безпосередньо перед спалюванням вугілля. Але в разі відвантаження вугілля споживачам, наявність у ньому вологи є баластом при перевезеннях і тому небажана.

У зв'язку з тим природно, що в стандартних вимогах до якості вугілля, залежно від видів споживання передбачено граничні норми допустимого вмісту в ньому вологи. Коли ці норми не дотримано, то вугілля бракують.

Що стосується практики вуглезбагачувальних фабрик, то за даними аналізу лабораторної проби на вміст робочої вологи в сировині розраховують також знижку з маси відвантаженої партії, визначивши різницю між фактичним і нормованим вмістом вологи. Наприклад, вологість донецького коксівного вугілля за нормою має становити 4,3 %, кузнецького вугілля – 5,3 %, карагандинського – 6,7 %.

Оскільки вміст вологи у вугіллі співвідносять з масою вологого матеріалу, то обчислення маси гігроскопічних матеріалів при відхиленні їх вологості від нормованої виконують за такою формулою [24]:

$$m_n = m_\phi \frac{100 - W_\phi}{100 - W_n}, \%$$

де m_n – маса вугілля з нормованим вмістом вологи, кг; m_ϕ – фактична маса відвантаженого вугілля, кг; W_n – нормований вміст вологи у вугіллі, %; W_ϕ – фактичний вміст вологи, %.

Для спрощення перерахунку фактичної маси відвантаженої партії вугілля на масу нормованої вологості зручно користуватися таблицями, де подано значення коефіцієнтів, на які слід помножити фактичну масу партії, аби отримати її величину, зведену до нормованої вологості.

Наявну в твердому паливі вологу поділяють на **гідратну, колоїдну, капілярну і поверхневу**. [25]

Гідратна, або кристалізаційна волога хімічно пов'язана з мінеральними домішками палива, вона утворює сполуки мінеральних речовин з водою (кристалогідрати), наприклад, сульфати ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$), силікати ($\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$), та ін.

Вміст гідратної вологи в паливі зазвичай невеликий. Тільки види багатозольного палива містять значну її кількість. Ця волога виділяється з палива при дегідратації в процесі його нагрівання до температури 600 °С і вище.

Колоїдна – це та частина вологи, яка у вигляді дрібних колоїдних частинок розміром (від 10^{-9} до 10^{-7} м) адсорбується органічною масою палива та утворює з останнього складний колоїд. Кількість такої вологи залежить від виду та хімічного віку палива. З підвищенням ступеня вуглефікації вміст колоїдної вологи зменшується, скажімо, у торфі і в бурому вугіллі вона становить 10 – 15 %, у молодому кам'яному вугіллі 3 – 6 %, у старому вугіллі та антрациті 0,5 – 1 %. Колоїдна волога видаляється з палива в процесі сушіння за температури 102 – 105 °С. Колоїдна і гідратна волога пов'язана з органічною та мінеральною частиною палива, тому її називають **зв'язаною вологою**.

Капілярна волога заповнює капіляри й пори частинок палива. Її вміст у паливі залежить від водоносності родовища й атмосферних умов під час транспортування та зберігання. З підвищенням ступеня вуглефікації палива вміст капілярної вологи зменшується.

До **поверхневої**, або до механічно утримуваної вологи, відносять ту її частину, котра осаджується зовні на частинках палива. Вона потрапляє туди з ґрунтових вод або разом із атмосферними опадами. Кількість поверхневої вологи залежить від питомої поверхні частинок палива та її властивостей, у

першу чергу здатності до змочування. Кількість поверхневої вологи зазвичай не перевищує 3 – 5 % маси палива. Капілярну і поверхневу вологу називають **вільною, або зовнішньою вологою**.

При тривалому перебуванні палива в різних умовах зберігання з нього виділяється основна кількість зовнішньої (капілярної і поверхневої) вологи. Паливо з усталеною в природних умовах вологістю називають **повітряно-сухим**. Воно містить гідратну та колоїдну вологу і деяку кількість зовнішньої вологи. Оскільки вміст останньої залежить від вологості атмосферного повітря, тобто збільшується з її підвищенням, то вологість повітряно-сухого палива залежить від атмосферних умов і не буде постійною величиною. Тому введено поняття гігроскопічної вологи.

Гігроскопічною вважають вологу, вміст якої здебільшого залежить від абсорбційних властивостей вугілля, подрібненого до частинок розміром не більше 0,2 мм і доведеного до повітряно-сухого стану при температурі 20 °С та відносній вологості повітря 60 %. Для твердого палива гігроскопічна волога – це стала величина, що достатньо точно відображає вміст у ньому колоїдної і гідратної вологи.

Характеризуючи вологість вугілля, важливо дотримуватися умов найбільш точного визначення того чи іншого виду вологи.

Залежно від призначення проб їх класифікують на кілька видів. Для аналізу вугілля використовують такі види проб: точкову, об'єднану, лабораторну, аналітичну.

Точкова проба – це кількість палива, взята з одного місця одним рухом пристрою для відбору проб.

Об'єднана проба складається з необхідної кількості точкових проб, узятих безпосередньо з партії палива для характеристики його середньої якості.

Лабораторна проба – це проба, отримана в результаті підготовки об'єднаної проби шляхом подрібнення частинок вугілля до крупності 0 – 3 (0 – 10) мм, її призначено для лабораторних випробувань та для підготовки аналітичних проб.

Аналітична проба являє собою належним чином підготовлену до проведення аналізів об'єднану або лабораторну пробу.

Відповідно до умов підготовки проби та її зберігання розрізняють не тільки вологу загальну й гігроскопічну, але й вологу робочу, аналітичну і под.

Вміст вологи у вугіллі прийнято позначати буквою **W** та виражати у відсотках. Ті чи інші позначки поряд з цим символом показують вміст вологи різних видів у різних пробах, а саме:

- *загальної вологи в робочому паливі* W^r (визначеної в лабораторній пробі вугілля, подрібненого на частинки крупністю 0 – 3 мм);
- *гігроскопічної вологи* W_{mm} ;
- *вологи аналітичної проби* W^a (визначають у пробі вугілля, що готують для аналізу подрібненням до крупності частинок 0 – 0,2 мм);
- *зовнішньої вологи в робочому паливі* W_{ex}^r .

Існує багато методів визначення вологи у вугіллі: шляхом безпосереднього вимірювання маси або об'єму води, яка виділяється при аналізі (прямі методи); вимірювання втрати маси при сушінні вугілля; за реакціями, у які вступає волога під час взаємодії з певними речовинами (наприклад, наявність екзотермічного ефекту при обробці вугілля сульфатною кислотою).

Запропоновано також способи визначення вмісту вологи у вугіллі за допомогою вимірювання електропровідності постійного об'єму подрібненого вугілля (діелектричний метод), сушіння вугілля в променях інфрачервоної або ртутно-кварцової ламп, під дією струмів високої частоти та ін. Але попри певні переваги, усі перелічені методи мають істотні недоліки (складність апаратури, необхідність підбору еталонних проб і под.), тому стандартним і найбільш поширеним є метод визначення вологи шляхом сушіння проб у повітряній сушильній шафі.

Існують методи прямого і непрямого визначення вмісту вологи. Метод прямого визначення передбачає уловлювання води, яка виділяється при нагріванні проби вугілля. Досить поширений також метод непрямого визначення вологи шляхом вимірювання втрати маси вугілля при його висушуванні. Метод прямого визначення більш точний, але він трудомісткий, тому в практиці технічного аналізу вугілля, призначеного для внутрішнього ринку, застосовується рідко.

3.2.1. Методи прямого визначення вмісту вологи

Для контролю якості вугілля застосовуються ваговий та об'ємний методи прямого визначення вмісту вологи у вугіллі.

Вагове (гравіметричне) визначення вологи [1] виконують за допомогою установки, схему якої наведено на рис. 6.

Під час випробування наважку аналітичної проби вугілля масою близько 1 г, відібрану з точністю до 0,0002 г, засипають рівним шаром у трубку місткістю 50 мл, попередньо висушену в струмені сухого азоту за температури 105 – 110 °С.

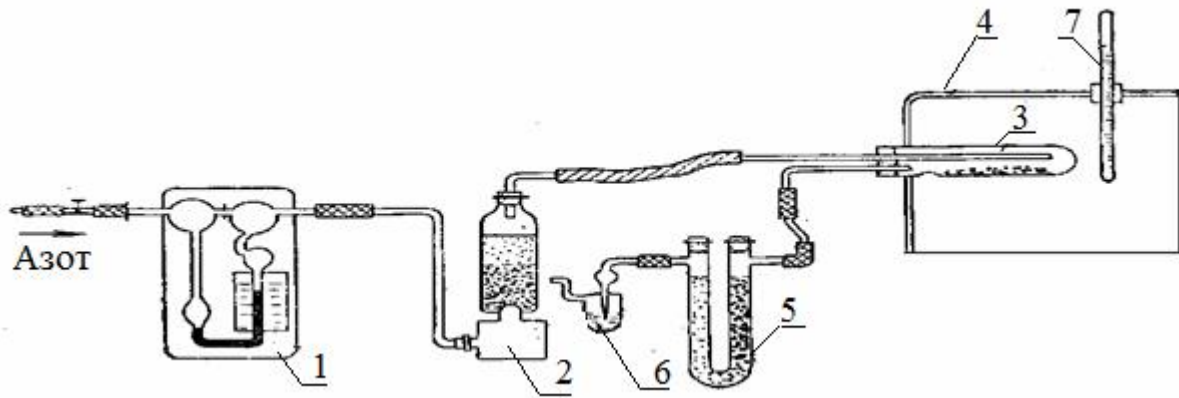


Рис. 6. Схема установки для визначення вмісту води у вугіллі ваговим методом: 1 - реометр; 2 - колонка для сушіння азоту; 3 - пробірка з вугіллям; 4 - піч для нагрівання пробірки з вугіллям; 5 - U-подібна трубка для поглинання води; 6 – запобіжна склянка; 7 – термометр

Трубку з наважкою під'єднують одним кінцем до поглинальної трубки, у яку поміщено будь-який осушувач (рекомендується магній перхлорат), а другим кінцем – до осушувальної системи потоку азоту. Перевіряють герметичність системи і, пропускаючи азот зі швидкістю 100 мл/ хв, нагрівають наважку при температурі 105 – 110 °С до моменту, коли маса поглинальної трубки перестане збільшуватись. Потім припиняють подачу азоту, від'єднують поглинальну трубку, закорковують її кінці, а також кінці трубки з наважкою, охолоджують. Після зважування вдруге приєднують поглинальну трубку, забезпечують подачу азоту і продовжують нагрівання протягом 30 хв, після чого знову зважують поглинальну трубку. Цю процедуру повторюють до тих пір, поки маса поглинальної трубки не буде постійною.

Вміст води в аналітичній пробі вугілля обчислюють за такою формулою:

$$W^a = \frac{(m_1 - m_2)}{m} \cdot 100, \%$$

де m_1 – збільшення маси трубки при нагріванні вугілля, г; m_2 – збільшення маси поглинальної трубки при контрольному випробуванні, г (коли при збереженні всіх умов аналізу визначають масу порожньої поглинальної трубки, яка в цьому випадку не повинна перевищувати 0,001 г); m – наважка вугілля, г.

Об'ємне визначення вмісту води виконують за допомогою приладу, схему якого зображено на рис. 7 (метод А) [26].

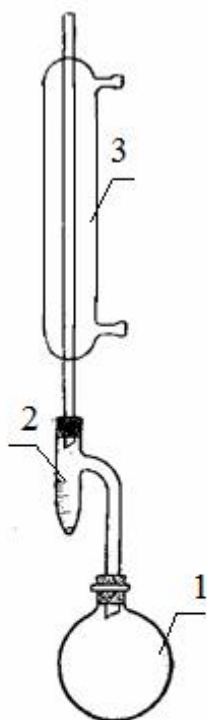


Рис.7. Прилад для визначення вмісту вологи об'ємним методом: 1 – перегінна колба; 2 – приймач; 3 – холодильник

Перед початком випробування проводять калібрування приладу з толуолом (або ксилолом), переганяючи через нього точно виміряні об'єми води – відповідні можливому вмісту вологи в призначеному для аналізу вугіллі, а далі складають графік залежності між кількістю води, взятої для перегонки, і кількістю води, що надійшла в приймач приладу під час процесу калібрування.

Лабораторну пробу масою не менше 300 г належить помістити в герметичний контейнер. Максимальний розмір частинок не повинен перевищувати 3 мм. Перед випробуванням пробу перемішують протягом 1 хв у контейнері механічним способом.

Під час випробування наважку вугілля масою 100 г поміщують у перегінну колбу, доливають 200 мл толуолу або ксилолу таким чином, аби частинки вугілля, які пристали до внутрішньої поверхні колби, були змиті.

Нагрівають колбу до кипіння і переганяють суміш до тих пір, поки рівень води в приймачі перестане підвищуватися, після чого припиняють нагрівання і змивають толуолом (або ксилолом) краплі води, які залишилися на внутрішній поверхні холодильника та у верхній частині приймача. Далі нагрівання колби відновлюють, оскільки деяка кількість води під час змивання могла потрапити в колбу.

Скориставшись даними графіка, вносять поправку в значення об'єму води, яка надійшла в приймач при випробуванні вугілля. Вміст вологи в пробі вугілля обчислюють за такою формулою:

$$W = \frac{V_0}{m} \cdot 100,$$

де V_0 – об'єм води в приймачі з урахуванням внесеної поправки, мл;
 m – наважка вугілля, г.

3.2.2. Методи непрямого визначення вмісту вологи

Зазначені методи можуть забезпечити різний ступінь точності вмісту вологи у вугіллі залежно від тривалості аналізу проби [26].

Тривалість процесу визначення вмісту вологи залежить, у свою чергу, від крупності частинок вугілля в пробі. Тому умови досліджень лабораторної та аналітичної проб, у яких вугілля має різну крупність шматків, будуть різними.

Визначення вмісту вологи виконують, користуючись паралельно двома наважками вугілля. Розбіжність при роботі в одній лабораторії між результатами паралельних досліджень вологи робочого палива або вологи лабораторної проби допускається до 0,4 %, а вологи аналітичної проби до 0,3 %; розбіжність між результатами вимірювань дублікатів однієї лабораторної проби в різних лабораторіях при визначенні вологи робочого палива не повинна перевищувати до 0,5 %.

Якщо розбіжності перевищують зазначені, то роблять третє випробування і за остаточний результат беруть середнє арифметичне двох близьких за величиною показників, або всіх трьох величин, коли результат третього вимірювання перебуває в межах допустимих розбіжностей з двома першими.

Визначення зовнішньої вологи. Сутність методу полягає у висушуванні проби в сушильній шафі, де температура не перевищує 40 °С при дослідженні бурого вугілля і 50 °С – кам'яного вугілля та горючих сланців. Обчислюють масову частку вологи аналізованої проби з огляду на втрату її маси.

Максимальний розмір частинок проби для визначення зовнішньої вологи не повинен перевищувати 20 мм. Маса проби в кілограмах має бути не меншою 0,1 від максимального розміру шматка вугілля в міліметрах, але при цьому становити не менше 0,5 кг.

Для виконання випробувань пробу розрівнюють на зваженому деку так, аби на 1 дм² поверхні розміщувалось не більше 100 г проби. Деко разом з пробєю зважують з точністю до 0,05 % від маси наважки й ставлять для вільного сушіння у вентильованому приміщенні або в сушильну шафу.

Максимальна тривалість сушіння у сушильній шафі становить 8 годин. Тривалість сушіння бурого вугілля і лігнітів, коли вміст загальної вологи в них перевищує 35 %, може бути збільшено. На завершення процесу дека з пробами виймають із сушильної шафи та залишають вільно сушитись при кімнатній температурі доти, поки різниця маси наважки протягом останньої години між двома зважуваннями не буде перевищувати 0,3 % від її первинної маси при дослідженні бурого вугілля і 0,1 % – кам'яного вугілля та горючих сланців. Під час сушіння, а також після кожного окремого зважування пробу ретельно перемішують, уникаючи її втрат.

Визначення вологи у повітряно-сухому паливі. Сутність методу полягає в дослідженні лабораторної проби (розмір частинок не повинен перевищувати 3 мм, маса має бути не меншою 500 г) вслід за визначенням зовнішньої вологи шляхом сушіння проби при температурі від 105 до 110 °С або методом дистиляції.

Щоб провести випробування, з лабораторної проби відбирають у бюкси наважки масою приблизно 10 г. Відкриті бюкси переносять у сушильну шафу, попередньо нагріту до температури від 105 до 110 °С, і залишають там за цієї температури для просушування з огляду на таку тривалість процесу: вугілля кам'яне й горючі сланці не менше 60 хв; вугілля буре й лігніти – 90 хв; антрацит – 120 хв.

Виймають бюкси із сушильної шафи, накривають кришками, охолоджують на металевій підставці 2 – 3 хвилини, а потім в ексікаторі до кімнатної температури і зважують. Проводять контрольне висушування протягом 30 хвилин до тих пір, поки розбіжність між двома останніми зважуваннями проб буде не більшою 0,1 %. За остаточний результат беруть найнижчий показник маси проби.

Визначення вологи в аналітичній пробі. Сутність методу полягає у висушуванні наважки аналітичної проби вугілля (максимальний розмір частинок не повинен перевищувати 2 мм) в сушильній шафі за температури від 105 до 110 °С та в обчисленні масової частки вологи з огляду на втрату маси проби.

Для проведення досліджень з аналітичної проби палива в попередньо зважений бюкс відбирають близько 1 г матеріалу. Бюкс з наважкою палива поміщають у сушильну шафу, попередньо нагріту до температури 105 – 110 °С, і за такої температури сушать кам'яне вугілля, антрацит, горючі сланці протягом 30 хв; буре вугілля й лігніти – 60 хв.

На завершення процесу бюкси виймають із сушильної шафи, закривають кришками та охолоджують на металевому деку 2 – 3 хв, потім в ексікаторі до кімнатної температури, після чого зважують. Проводять контрольне сушіння протягом 30 хв, поки різниця між двома зважуваннями буде не більшою 0,001 г. За остаточний результат беруть найнижчий показник маси проби.

Масову частку зовнішньої вологи W_{ex} , вологи повітряно-сухого палива W_h та вологи аналітичної проби W^a у відсотках обчислюють з точністю до 0,1 % за такою формулою:

$$W = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \%$$

де m_1 – втрата маси при сушінні наважки, г; m – маса наважки проби палива, г.

3.2.3. Прискорені методи визначення вологи

Названі методи дослідження вологи в паливі розроблені державним стандартом (ГОСТ 11014–2001) [27].

Прискорене визначення зовнішньої вологи. Сутність методу полягає у висушуванні проб вугілля до повітряно-сухого стану при кімнатній температурі або в сушильній шафі за температури не більше (40 ± 5) °С при дослідженні бурого вугілля і (50 ± 5) °С – кам'яного вугілля, антрацитів та горючих сланців, та в обчисленні масової частки вологи з огляду на втрату маси вугілля.

Максимальний розмір частинок вугілля в пробі для визначення зовнішньої вологи не повинен перевищувати 20 мм. Маса проби в кілограмах повинна бути не меншою 0,1 від максимального розміру шматка в міліметрах, але становити не менше 0,5 кг.

Матеріал проби розрівнюють на зваженому деку так, аби на 1 дм² поверхні його було не більше 100 г. Деко разом з пробкою зважують із точністю не більше 0,05 % від її маси й ставлять для вільного сушіння у вентилязоване приміщення або в сушильну шафу.

Тривалість сушіння в сушильній шафі не повинна перевищувати 8 годин. При дослідженні бурого вугілля, у якого масова частка загальної вологи перевищує 35 % тривалість сушіння може бути збільшена. На завершення процесу деко з пробкою виймають із сушильної шафи й залишають сушитися вільно при кімнатній температурі, зважуючи його щогодини доти, поки результати двох останніх зважувань будуть відрізнятися між собою не більше ніж на 0,3 % від початкової маси проби бурого вугілля і не більше 0,1 % – кам'яного вугілля, антрацитів та горючих сланців. Протягом сушіння, а також після кожного зважування пробу обережно перемішують, не допускаючи її втрат.

Прискорене визначення вологи у повітряно-сухому паливі. Сутність методу полягає у висушуванні наважок повітряно-сухого вугілля з частинками крупністю не більше 3 мм за температури (160 ± 5) °С та в обчисленні масової частки вологи залежно від втрати маси наважки.

Із лабораторної проби відбирають у бюкси наважки масою $(10 \pm 1,0)$ г, зважуючи їх з похибкою, не більшою 0,002 г. Відкриті бюкси поміщають у сушильну шафу, попередньо нагріту до температури (160 ± 5) °С, і, підтримуючи температуру, сушать наважки в розрахунку на таку тривалість процесу: буре вугілля не менше 30 хв; кам'яне вугілля, горючі сланці й продукти їх мокрого збагачення – 15 хв; антрацит – 20 хв.

На завершення процесу бюкси виймають із сушильної шафи, закривають кришками й охолоджують протягом 5 хв на металевій підставці, а потім в ексикаторі до кімнатної температури, після чого зважують. Контрольне просушування не проводять.

Прискорене визначення вологи в аналітичній пробі вугілля. Сутність методу полягає у висушуванні наважки аналітичної проби палива з максимальним розміром частинок 0,2 мм у сушильній шафі за температури (160 ± 5) °С та в обчисленні масової частки вологи залежно від втрати маси наважки.

З аналітичної проби палива в попередньо зважені бюкси відбирають наважки палива масою $(1 \pm 0,1)$ г з точністю до 0,0002 г. Відкриті бюкси з наважками поміщають у сушильну шафу, попередньо нагріту до температури (160 ± 5) °С, і за цієї температури сушать вугілля з огляду на таку тривалість процесу: кам'яне вугілля, антрацит і горючі сланці не менше 5 хв; буре вугілля – 10 хв.

Після завершення процесу бюкси виймають із сушильної шафи, закривають кришками й охолоджують протягом 5 хв на металевій підставці, потім в ексикаторі до кімнатної температури, після чого зважують на лабораторних вагах другого класу. Контрольне просушування не проводять.

Масову частку зовнішньої вологи W_{ex} , вологи повітряно-сухого палива W_{h} і вологи аналітичної проби W^a , %, обчислюють за такою формулою:

$$W = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \%$$

де W – волога зовнішня аналітичної проби або повітряно-сухого палива, %; m_1 – втрата маси при сушінні наважки палива, г; m – маса наважки проби палива, г.

Прискорене визначення загальної вологи у паливі. Цей показник розраховують одноступінчастим або двоступінчастим методом залежно від міри зволоженості палива, а також від того, чи можливо його подрібнити без попереднього підсушування.

Загальну вологу W_t одноступінчастим методом визначають так само, як вміст вологи в повітряно-сухому паливі, але без попереднього підсушування проби. Її масову частку в паливі обчислюють за такою формулою:

$$W_t = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \%$$

Загальну вологу двоступінчастим методом визначають як суму двох

показників: вмісту зовнішньої вологи й вологи у повітряно-сухому паливі, тобто

$$W_t = W_{ex} + W_h \frac{100 - W_{ex}}{100}, \%,$$

де W_{ex} – зовнішня волога у паливі, %; W_h – вміст вологи у повітряно-сухому паливі, %.

Результати обчислюють з точністю до 0,1 %.

Приклади розв'язування типових задач

Приклад 1. Визначити загальну вологу W_t зразка кам'яного вугілля, використавши його наважку масою 1,3124 г, постійна маса якого після висушування становить 1,2520 г.

Розв'язування. Загальну вологу зразка вугілля обчислюємо за такою формулою:

$$W_t = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \%,$$

де W_t – загальна волога, %; m – початкова маса наважки вугілля, яка дорівнює 1,3124 г; m_1 – втрата маси при сушінні наважки вугілля, г, яку визначають як різницю маси початкової наважки і наважки після висушування, тобто

$$m_1 = 1,3124 - 1,2520 = 0,0604 \text{ г.}$$

Отримані результати підставляємо у формулу для визначення вологості, а саме:

$$W_t = \frac{0,0604}{1,3124} \cdot 100 = 4,6 \, \%.$$

Приклад 2. При аналізі зразка кам'яного вугілля отримано такі дані: маса порожнього тигля 6,4390 г; маса тигля з наважкою 7,6220 г; маса тигля з наважкою після видалення вологи 7,4856 г. Чому дорівнює вологість зразка?

Розв'язування. Визначаємо початкову масу наважки вихідного вугілля (m) як різницю мас тигля з наважкою та порожнього, а саме:

$$m = 7,6220 - 6,4390 = 1,1830 \text{ г.}$$

Визначаємо втрату маси наважки при сушінні вугілля таким чином:

$$m_1 = 7,6220 - 7,4856 = 0,1364 \text{ г.}$$

Тепер обчислюємо вологість зразка, тобто

$$W = \frac{m_1}{m} \cdot 100 = \frac{0,1364}{1,1830} \cdot 100 = 11,5 \text{ \%}.$$

Приклад 3. Проба кам'яного вугілля містить 7,86 % загальної вологи й 2,70 % гігроскопічної. Визначити вміст зовнішньої вологи в цій пробі.

Розв'язування. Гігроскопічна волога зазвичай визначається в лабораторній пробі при температурі 20 °С і відносній вологості повітря 65 %. Практично близькою до цієї величини є вміст вологи в повітряно-сухому паливі W_h , тому, аби розрахувати зовнішню вологу W_{ex} , користуються формулою для обчислення загальної вологи (W_t), тобто

$$W_t = W_{ex} + W_h \frac{100 - W_{ex}}{100}, \text{ \%},$$

звідси

$$W_{ex} = \frac{100(W_t - W_h)}{100 - W_h} = \frac{100(7,86 - 2,70)}{100 - 2,70} = 5,3 \text{ \%}.$$

Питання для самоперевірки

1. Визначити поняття стехіометричної води, конституційної води, нестехіометричної води, адсорбованої води, сорбованої води, оклюдованої води.
2. Які види вологи наявні у вугіллі?
3. З'ясуйте особливості методів прямого і непрямого визначення вмісту вологи в паливі.
4. За якої температури визначають вологу в аналітичній пробі вугілля прискореним методом?
5. Який алгоритм визначення зовнішньої вологи вугілля?
6. За якої температури визначають вологу повітряно-сухого палива?
7. У чому полягає визначення загальної вологи в паливі одноступінчастим та двоступінчастим методами?

Задачі для самостійного розв'язування

1. Маса наважки зразка кам'яного вугілля становить 2,6248 г, а його постійна маса після висушування дорівнює 2,5420 г. Скільки відсотків вологи містить цей зразок?
2. Проба кам'яного вугілля містить 2,7 % гігроскопічної вологи і 5,30 % зовнішньої вологи. Який загальний вміст вологи в пробі? (Вміст гігроскопічної вологи розраховано з огляду на повітряно-сухе вугілля.)
3. Проба кам'яного вугілля містить 8,31 % загальної вологи і 2,47 % гігроскопічної. Який вміст зовнішньої вологи в цій пробі?
4. При аналізі зразка кам'яного вугілля отримано такі дані: маса тигля 5,3280 г; маса тигля з наважкою 6,5110 г; маса тигля з наважкою після видалення вологи 6,3745 г. Яка вологість зразка?
5. Скільки відсотків води міститься в зразку масою 2,0906 г, якщо після просушування в тиглі його маса дорівнює 1,9845 г?
6. Проба кам'яного вугілля містить 6,37 % загальної вологи і 5,71 % зовнішньої. Який вміст вологи повітряно-сухого палива у цій пробі?

4. ЗОЛЬНІСТЬ

У розділі охарактеризовано мінеральну складову вугілля. З'ясовано поняття про зольність вугілля та її різновиди.

Розглянуто методи визначення зольності вугілля.

Наведено приклади розрахунку зольності.

Засвоївши матеріал розділу та опрацювавши довідкову і науково-технічну літературу, студент має продемонструвати такі результати навчання:

• уміти розрізняти зовнішні та внутрішні домішки у вугіллі;

• розуміти відмінності між прямими і непрямими методами визначення зольності вугілля;

• знати сутність визначення зольності вугілля методом повільного обзолення та методом прискореного обзолення з природною вентиляцією;

• розраховувати зольність вугілля за вихідними даними.

4.1. Мінеральні домішки вугілля та їх склад

Поряд з органічною частиною, вугілля містить мінеральні домішки, що мають істотне значення в загальній оцінці його якості.

Мінеральна (зольна) частина вугілля, котра являє собою суму неорганічних включень, переважно механічних уламків гірських порід з покрівлі виробок, ґрунту або з прошарків вугільного пласта, носить назву **«зовнішніх» домішок**. А ту мінеральну частину вугілля, що утворилася переважно з рослинних рештків, які були материнською речовиною цієї копалини, називають **«внутрішніми» домішками**.

Генетичні відмінності видів мінеральних домішок зумовлюють різний вплив на них процесів збагачення. Так, зовнішні мінеральні домішки при цьому порівняно легко видаляються, тоді як позбутися внутрішніх дуже важко.

При прожарюванні вугілля мінеральні домішки частково розкладаються й окиснюються. Залишок від спалювання і прожарювання називається **золюю вугілля**.

Між мінеральними домішками вугілля і золюю існують якісні та кількісні відмінності. Умовно про мінеральні домішки у вугіллі судять за показником його зольності. Найважливіші мінеральні домішки у вугіллі та форми їх сполук наведено в табл.16.

Наявність мінеральних домішок знижує якість вугілля, зменшуючи теплоту згоряння вугільної маси, викликаючи зайві витрати на перевезення і под.

Таблиця 16

Основні мінеральні домішки у вугіллі

Назва елемента	Форма сполуки
Алюміній	Глинозем і алюмосилікати
Ферум	Сульфіди (пірит, марказит, колчедан), оксиди, карбонати, силікати, сульфати
Дорогоцінні метали	Вкраплення в елементарному вигляді
Кальцій	Карбонати, сульфати, силікати
Силіцій	Силікати, кремнезем
Магній	Карбонати, силікати
Натрій і калій	Силікати, хлориди
Розсіяні та рідкісні елементи	Різноманітні, маловивчені сполуки
Інші елементи	Оксиди, сульфіди, сульфати та ін.

Зменшення зольної складової – одне з основних завдань процесу збагачення, оскільки зольність вугілля, придатного для коксування, не повинна перевищувати 7 %. У той же час, мінеральні домішки вугілля не можна вважати простим баластом. Так, багатокомпонентні частини мінеральних включень можуть каталітично впливати на певні технологічні процеси, а можуть мати самостійне значення і цінність після виділення їх з викопного вугілля.

Спостерігається різноманітність походження мінеральних речовин та їх розподілу у вугільній речовині. Тут можна бачити тонкі поверхневі відкладення, серед яких часто переважає каолінит ($Al_2O_3 \times 2SiO_2 \times 2H_2O$), гіпс ($CaSO_4 \times 2H_2O$), кальцит ($CaCO_3$), включення глини, пісковиків та інших домішок, котрі потрапили у вугільну масу протягом її формування; мінеральні речовини вихідних рослинних решток, які найбільш тісно пов'язані з нею, у вигляді органічних сполук [9].

Мінеральні речовини, котрі походять із рослинних залишків, становлять лише незначну частину від загальної їх кількості у вугільній масі. Переважна більшість мінеральних домішок потрапляє туди в період відкладення вугільної речовини, а тому вони схожі на гірські породи, у товщі яких залягають вугільні пласти.

4.2. Зольність вугілля

Основна маса вугільної речовини складається з вуглецю, водню, кисню, азоту й сірки. Крім того, там міститься та чи інша кількість різних мінералів, які разом з вологою становлять негорючу частину копалини.

В органічній частині вугільної речовини здатні горіти тільки вуглець, водень і сірка, від вмісту яких залежить основний паливний показник вугілля – теплота його згоряння. Решта складових вугілля як палива – це баласт. Коли вугілля нагрівають без доступу повітря, то в ньому відбувається розкладання органічних речовин та деяких мінеральних домішок. При цьому виділяються леткі продукти і утворюється твердий порошкоподібний або спечений залишок.

Зольна частина палива, хімічно пов'язана з вугільною речовиною, називається **конституційною** (вміст її зазвичай становить менше 1 %, іноді доходить до 2 %).

З нанесеного в копалину впродовж її утворення дрібного пилу, який складається здебільшого з піску і глини, формується **наносна** зольність. Названі домішки механічно зв'язані з вугільною речовиною, причому так міцно, що видалити їх складно. Конституційну й наносну зольність об'єднують загальним терміном **внутрішня зола** (внутрішня зольна частина вугілля).

Розрізняють також зольну частину вугілля, котра в його пластах має вигляд прошарків породи, які утворилися при осадженні піску та глини під час формування копалини, зокрема протягом перерв у відкладенні материнських рослинних речовин. Трапляються також великі включення різних порід, які заповнюють тріщини у вугільних пластах.

Порода, яка потрапляє в копалину під час її видобутку разом з прошарками і включеннями, називається **зовнішньою золою**.

Цю прийнятну в практиці назву не можна вважати точною, оскільки хімічний склад породи відрізняється від хімічного складу золи, отриманої після прожарювання вугілля (табл. 17).

Зола вугілля здебільшого (на 96 %) складається з оксидів кремнію (SiO_2), алюмінію (Al_2O_3), феруму (Fe_2O_3), кальцію (CaO) та магнію (MgO). У невеликій кількості вона також містить сполуки натрію і калію. У золі деякого вугілля знаходять незначну кількість дорогоцінних металів (золота, срібла, платини), а також рідкісні та розсіяні елементи (Ge, Ga, Sc та ін.).

Мінеральна складова вугілля найчастіше містить каолінові мінерали ($\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$); кварц (SiO_2); пірит (FeS_2); гіпс ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$); лимоніт ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$); прохлорит ($2\text{FeO} \times 2\text{MgO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$); кальцит (CaCO_3);

мусковіт ($\text{KNaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); сидерит (FeCO_3); магнетит (Fe_3O_4).

Наявність мінеральних речовин знижує відносний вміст горючої частини, тобто вони становлять паливний баласт вугілля.

Підвищена зольність вугілля викликає збільшення транспортних витрат, ускладнення умов його спалювання та погіршення якості твердих продуктів хімічної переробки вугілля – напівкоксу й коксу, у які майже повністю переходять мінеральні домішки.

Таблиця 17

Примірні показники зміни складу мінеральної (зольної) частини вугілля внаслідок прожарювання

Мінеральні складові вугілля	Склад золи, отриманої після прожарювання вугілля	
Сидерит FeCO_3	Ферум оксид Fe_2O_3	Втрата маси за рахунок видалення CO_2
Кальцит CaCO_3	Палене вапно CaO	
Гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Втрати маси за рахунок видалення води і SO_3 .
Пірит FeS_2	Ферум оксид Fe_2O_3	
Кварц SiO_2	Кварц SiO_2	
Каолінові мінерали $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Каолінові мінерали $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Втрата маси за рахунок видаленої вологи (~8 %)
Прохлорит $2\text{FeO} \cdot 2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Прохлорит (безводний) $2\text{FeO} \cdot 2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	
Інші мінерали	Втрата маси за рахунок видаленої кристалізаційної води	

З підвищенням зольності вугілля збільшуються витрати його під час спалювання, оскільки зростають втрати вугілля із золою та внаслідок шлакування колосників у печі (особливо, якщо зола легкоплавка), при цьому зменшується ККД топки.

Підвищена зольність коксу негативно впливає на техніко-економічні показники доменного процесу. Суттєве значення має також температура плавлення вугільної золи, цей показник переходить на виготовлений з вугілля кокс або напівкокс. Зола, температура плавлення якої нижча 1200°C , вважають легкоплавкою; $1200 - 1350^\circ\text{C}$ – плавкою; $1350 - 1500^\circ\text{C}$ – тугоплавкою.

Тугоплавкість золи набуває особливого значення при використанні палива в газогенераторах, режим роботи яких передбачає утворення твердих

шлаків. За цих умов температура плавлення золи коксу має бути не нижчою 1350 °С.

Для визначення температури плавлення золи з неї виготовляють конус, який поступово нагрівають у напіввідновлювальному газовому середовищі, відзначаючи температуру, за якої відбуваються зміни форми конуса, а саме: 1) нахил або округлення верхівки; 2) сплавлення конуса в кулю або згинання конуса до основи, на якій він встановлений; 3) повне розплавлення.

Зольність вугілля визначають кількома методами, серед яких розрізняють прямі та непрямі.

Прямі методи базуються на прожарюванні наважки вугілля в порцеляновому човнику або на невеликому деку в муфельній печі. При цьому потрібно мати на увазі, що результати досліджень можуть бути різними залежно від кінцевої температури в печі, швидкості нагрівання та розташування проб, складу атмосфери в печі і под.

Зміна зазначених умов впливає на кінцеві результати визначення зольності вугілля. При цьому необхідно забезпечити необхідну точність результатів. Існують більш тривалі (точніші) та прискорені (менш точні) методи визначення цього показника.

Серед непрямих методів – визначення зольності за допомогою розшарування подрібненого вугілля у важких рідинах (наприклад, у чотирехлористому вуглеці), шляхом проникання у проби рентгенівських променів, випромінювання радіоактивних ізотопів і под. Застосування непрямих методів потребує дорогого обладнання і кваліфікованого обслуговування. До того ж, не всі непрямі методи дають точні результати. З огляду на це, у практиці вуглехімічних лабораторій найбільш поширені стандартні методи прожарювання вугілля.

Зольність вугілля прийнято позначати буквою A . Розрізняють зольність аналітичної проби A^a , у перерахунку на суху масу A^c , робочого палива A^r і т. д.

4.3. Методи визначення зольності вугілля

Зольність вугілля визначають шляхом прожарювання (озолення) його наважки з наступним зважуванням зольного залишку.

За своєю кількістю та якістю цей залишок відрізняється від мінеральних домішок, наявних у вугіллі, оскільки внаслідок прожарювання вони змінюють свій первісний склад і властивості. Наприклад, з алюмосилікатів видаляється гідратна волога, завдяки чому їх маса зменшується приблизно на 8 %; із

карбонатів виділяється карбон (IV) оксид, а їхня маса зменшується на 44 %; суміш сульфідів заліза окиснюється з утворенням оксидів заліза й сульфур (IV) оксиду, який може вивітритися або вступити у взаємодію з оксидами кальцію та магнію, утвореними при прожарюванні мінеральної частини вугілля; випаровуються деякі хлориди і т. д.

Вміст мінеральних домішок у вугіллі може бути встановлено з огляду на хімічний склад зольного залишку або шляхом безпосереднього їх виявлення у вугіллі.

Прийнято розрізняти два підходи до визначення зольності вугілля – шляхом повільного озолення наважки і прискорені методи визначення, у яких передбачено швидке озолення наважки. Як було підкреслено вище, прискорені методи дають менш точні результати.

Отже, зольність визначають за допомогою повільного або прискореного озолення вугілля [28].

Метод повільного озолення. Наважки вугілля по 1–2 г поміщають у тиглі або човники та озолюють у муфельній печі з електричним або газовим обігріванням.

При повільному озоленні бурого вугілля, лігнітів та горючих сланців тиглі або човники з наважками ставлять у муфельну піч при кімнатній температурі, після чого доводять температуру в муфелі до 250 °С протягом 30 хв. У наступні 30 хв підвищують температуру до 500 °С, після чого протягом 60 хв – до $(815 \pm 15)^\circ\text{C}$ і витримують за такої температури 60 хв.

З метою повільного озолення кам'яного вугілля й антрациту тиглі або човники з наважками ставлять у муфельну піч при кімнатній температурі. Протягом 30 хв підвищують температуру до 500 °С, у наступні 30 – 60 хв – до $(815 \pm 15)^\circ\text{C}$ і витримують за такої температури 60 хв.

Для повільного озолення коксу й термоантрациту тиглі або човники з наважками ставлять на азбестову пластину і поступово протягом 10 хв просувають їх у муфельну піч, розігріту до $(815 \pm 15)^\circ\text{C}$, витримуючи при цій температурі 75 хв.

Закінчивши прожарювання, тиглі або човники виймають з муфеля, охолоджують упродовж 10 хв на металевій плиті, а потім в ексікаторі без осушувача, і зважують.

Для контрольного дослідження зольні залишки прожарюють у тих самих тиглях або човниках протягом 15 хв і зважують. Якщо результати двох послідовних зважувань дадуть різницю маси меншу 1 мг, то випробування завершують.

Метод прискореного озолення в умовах природної вентиляції. Тут передбачено використання муфельної печі, обладнаної витяжною трубою зовнішнього діаметра 20 – 22 мм із товщиною стінок 1,5 – 2 мм. Досліджуючи кам'яне чи буре вугілля, лігніти й антрацит, муфельну піч нагрівають до 815 ± 15 °С; горючі сланці – до 865 ± 15 °С. Відчинивши дверцята печі, встановлюють там у зоні зниженої температури керамічну або азбестову пластинку, на яку поміщують човники з наважками вугілля масою 1 – 2 г. У такому положенні їх витримують близько 3 хв при озоленні вугілля і 5 хв при озоленні сланців. Потім човники починають поступово просувати в зону постійної температури зі швидкістю близько 2 см на хвилину, а дверці печі зачиняють.

Тривалість прожарювання (після досягнення в муфельній печі температури озолення) залежить від виду матеріалу і має бути такою:

кам'яного вугілля й антрациту 25 – 35 хв;

бурого вугілля і горючих сланців 20 – 25 хв.

Після того, як прожарювання закінчено, човники із зольним залишком охолоджують на повітрі до кімнатної температури і виконують зважування з точністю до 0,0002 г.

Контрольне прожарювання ведуть до тих пір, поки різниця маси наважок після двох послідовних зважувань не перевищуватиме 1 мг

Тривалість кожного контрольного прожарювання 15 хв.

Метод прискореного озолення з поданням у муфельну піч кисню. У муфельну піч, задіяну в цьому методі, передбачено примусову подачу кисню. Озолення проводять за схемою, показаною на рис. 8.

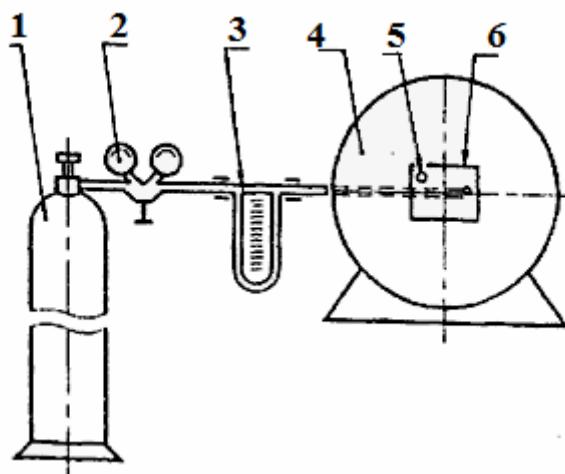


Рис. 8. Схема установки для прискореного озолення твердого палива з подачею в муфельну піч кисню: 1 – балон з киснем; 2 – манометр; 3 – реометр; 4 – муфельна піч; 5 – отвір для термометра; 6 – отвір для трубки

Нагрівають муфельну піч до 865 ± 15 °С. Відчинивши дверцята печі, встановлюють там у зоні зниженої температури керамічну або азбестову пластинку, на яку поміщують човники з наважками вугілля масою 1 – 2 г. У такому положенні їх витримують близько 3 хв при озоленні бурого, кам'яного вугілля й антрациту та 5 хв при озоленні сланців. Потім човники починають поступово просувати в зону постійної температури зі швидкістю близько 2 см на хвилину, дверцята печі зачиняють і подають у неї кисень із швидкістю 3 дм³/хв. Тривалість прожарювання (після досягнення в муфельній печі температури озолення) залежить від виду матеріалу і має бути такою:

- бурого вугілля 10 – 15 хв;
- кам'яного вугілля й антрациту 20 – 25 хв;
- горючих сланців 15 – 20 хв.

Закінчивши прожарювання, подачу кисню припиняють, пластину з пробами виймають із муфельної печі, охолоджують на повітрі до кімнатної температури, а човники, наповнені зольним залишком, зважують.

Зольність аналітичної проби вугілля стосовно всіх розглянутих вище методів обчислюють за такою формулою:

$$A = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100, \%$$

де m_1 – маса човника, г; m_2 – маса човника з пробою, г; m_3 – маса човника, наповненого золюю, г.

Звідси зольність абсолютно сухого вугілля

$$A^d = A^a \cdot \frac{100}{100 - W^a}, \%$$

Зольність робочого палива

$$A^r = A^a \frac{100 - W^r}{100 - W^a}, \%$$

Кінцеві результати округляють до десятих часток відсотка. Допустимі значення розбіжності в результатах визначення зольності подано в табл. 18

Таблиця 18

Розбіжності в результатах визначення зольності твердого палива

Вугілля із зольністю:	A^a , %	A^c , %
до 12 %	0,2	0,3
від 12 до 25 %	0,3	0,5
понад 25 %	0,5	0,7

Якщо розбіжність у результатах двох паралельних досліджень двох наважок однієї аналітичної проби перевищує допустиму, то прожарювання

виконують утретє і після розрахунку беруть середнє арифметичнє двох найбільш близьких між собою (в допустимих межах) результатів. Якщо після цього результат перебуває в допустимих межах по відношенню до обох попередніх, то значення зольності беруть як середнє арифметичнє з усіх трьох величин.

Визначення вмісту мінеральних домішок у вугіллі (метод запропоновано Міжнародною організацією зі стандартизації). Сутність методу полягає в частковому вилученні із проб вугілля мінеральних домішок шляхом їх обробки хлоридною та фторидною кислотами в умовах, за яких речовина вугілля не зазнає змін [29]. Після обробки обчислюють втрату маси вугілля, а потім його прожарюють і в зольному залишку визначають вміст заліза. З огляду на вміст заліза в золі, обчислюють частку колчедану (піриту) у вугіллі. Визначають також кількість поглинутої вугіллям хлоридної кислоти

Приклади розв'язування типових задач

Приклад 1. Визначити такі види зольності вугілля: зольність аналітичної проби A^a , зольність у перерахунку на суху масу, зольність робочого палива, якщо вологість аналітичної проби W^a дорівнює 4,35 %, а вміст вологи робочого палива W^r становить 14,57 %.

Розв'язування. Зольність вугілля обчислюють за результатами двох паралельних досліджень.

Дані для першого дослідження: маса тигля з вугіллям 20,0836 г, маса порожнього тигля 19,0008 г, маса тигля із зольним залишком 19,1212 г.

Зольність вугілля обчислюють таким чином:

$$A^a = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 = \frac{19,1212 - 19,0008}{20,0836 - 19,0008} = 11,12 \%$$

Дані для другого дослідження: маса тигля з вугіллям 20,1854 г, маса порожнього тигля 18,9677 г, маса тигля із зольним залишком 19,1053 г.

Зольність вугілля обчислюють так само, як і при першому дослідженні, вона становить 11,30 %.

Розбіжність між результатами двох досліджень визначаємо таким чином:

$$11,30 - 11,12 = 0,18 \%$$

як бачимо, вона перебуває в межах припустимих значень.

Таким чином, середнє значення зольності аналітичної проби вугілля

$$A^a = \frac{11,12 + 11,30}{2} = 11,21 \%$$

Для перерахунку зольності вугілля на суху масу припускаємо, що вологість аналітичної проби $W^a = 4,35\%$, та обчислюємо остаточний результат, а саме:

$$A^d = A^a \cdot \frac{100}{100 - W^a} = 11,21 \cdot \frac{100}{100 - 4,35} = \frac{11,21 \cdot 100}{95,65} = 11,59 \%$$

Округляємо результат до 11,6 %.

Зольність робочого палива, у якому вміст води $W^r = 14,57 \%$, обчислюємо таким чином:

$$A^r = A^a \frac{100 - W^r}{100 - W^a} = 11,21 \cdot \frac{85,43}{95,65} = 10,01 \%$$

Округляємо результат до 10,0 %.

Приклад 2. Аналізуючи дві проби кам'яного вугілля, виявили, що вміст води в одній з них становить 1,56 %, а золи – 24,02 %, а в другій води було 0,58 %, золи 24,26 %. Порівняйте ці проби за вмістом золи.

Розв'язування. Перш за все, необхідно перерахувати в обох пробах вміст золи в перерахунку на суху речовину за такою формулою:

$$A^d = A^a \cdot \frac{100}{100 - W^a}, \%$$

Тоді в першій пробі

$$A^d = 24,02 \cdot \frac{100}{100 - 1,56} = 24,40 \%$$

У другій пробі

$$A^d = 24,26 \cdot \frac{100}{100 - 0,58} = 24,40 \%$$

Отже, за вмістом золи обидві проби однакові (вони розрізняються лише за вмістом води).

Питання для самоперевірки

1. Яка природа зовнішніх та внутрішніх домішок у вугілля?
2. З чого складається внутрішня та зовнішня зола?
3. У чому полягають відмінності між прямими і непрямими методами визначення зольності вугілля?
4. Які види зольності прийнято позначати символами A^a , A^d , A^r ?

5. За яких умов визначають зольність вугілля методом повільного прожарювання?

6. Сутність методу прискореного озолення палива з природною вентиляцією.

7. За якою формулою можна розрахувати зольність робочого палива?

Задачі для самостійного розв'язування

1. Проба кам'яного вугілля містить 8,98 % золи і 7,12 % води. Яка зольність зразка в абсолютно сухій пробі?

2. У кам'яному вугіллі знайдено 6,32 % золи і 2,88 % води. Перерахувати процентний вміст золи у вугіллі, якщо вологість збільшиться до 4,38 %.

3. Якою має бути маса наважки кам'яного вугілля для визначення в ньому зольних речовин, коли зольність вугілля приблизно дорівнює 10 %?

4. Наважка зразка кам'яного вугілля масою 1,9985 г після видалення води і «летких» зменшила масу до 1,2465 г. Зольність отриманого коксу дорівнює 11,32 %. Якою була зольність вихідного зразка?

5. Який процентний вміст золи має зразок вугілля масою 2,0906 г після згоряння в закритому тиглі, коли його маса змінилась до 0,1845 г?

6. Розрахувати зольність аналітичної проби вугілля, якщо маса тигля з вугіллям 20,0836 г, маса порожнього тигля 10,0008 г, маса тигля із зольним залишком 12,1212 г.

7. При спалюванні 4,0 г вугілля залишилося 0,20 г золи. Обчислити масову частку золи у вугіллі (зольність палива).

5. ЛЕТКІ РЕЧОВИНИ

У розділі дається визначення понять «леткі речовини» та «коксівий нелеткий залишок».

Розглянуто гравіметричний та титриметричний методи виявлення летких речовин у паливі

Наведено приклади розрахунку вмісту летких речовин у вугіллі.

Засвоївши матеріал розділу та опанувавши довідкову й науково-технічну літературу, студент має показати такі результати навчання:

• розуміти поняття «леткі речовини», «корольок»;

• уміти характеризувати продукти, які виділяються внаслідок поступового нагрівання вугілля;

• визначати сутність гравіметричного та титриметричного методів виявлення летких речовин;

• уміти розраховувати вміст летких речовин у паливі, керуючись вихідними даними.

5.1. Основні поняття

Леткі речовини, що утворюються внаслідок нагрівання вугілля без доступу повітря, являють собою газоподібні й пароподібні продукти розкладання вугілля і частково мінеральних домішок [23,25].

Вміст летких речовин і нелеткого органічного залишку у вугіллі є одним з основних параметрів для його технологічної класифікації.

При нагріванні вугілля до температури 100 °С відбувається виділення зовнішньої та гігроскопічної вологи й оклюдованих газів. При подальшому підвищенні температури молоде вугілля починає розкладатися, виділяючи гумінові кислоти і карбон (IV) оксид. За температури близько 300 °С виділяється кристалізаційна вода із мінеральних домішок. Подальше нагрівання до 350 – 500 °С зумовлює виділення з усього вугілля первинної смоли і газів (H₂, CO, CH₄, CO₂ та ін), до 700 – 800 °С – смоли (коксівого дьогтю) і газу, а при 800 °С розкладаються карбонати з виділенням карбон (IV) оксиду.

Обчисливши різницю між загальною втратою маси при нагріванні вугілля до температури 850 °С і вмістом вологи у вугіллі, визначають вихід виділених ним летких речовин у відсотках. Значення цього показника залежить від виду вугілля, воно коливається в широких межах і може перевищувати 50 % від маси.

Вихід летких речовин позначають буквою V . Залежно від того, яку частину вугілля досліджують і яким типом проби користуються, розрізняють такі параметри: V_c – вихід летких речовин за горючої маси, V_c^a – вихід летких речовин за аналітичної проби, V_c^r – вихід летких речовин з робочого палива.

Вихід летких речовин визначають після виділення газоподібних і пароподібних продуктів розкладання вугілля та мінеральних домішок при нагріванні наважки вугілля в закритому тиглі.

Леткими речовинами вважаються тільки продукти розкладання; до них не відносять вологу у вугіллі (W).

Можуть спостерігатись зміни в характері виділення летких речовин та в їх складі, що залежить від середовища, у якому відбувається процес – відновлювального або окисного.

Чим вища температура і чим триваліше нагрівання проби, тим більше виділяється летких речовин, тому для досягнення порівнянних результатів застосовують методи визначення цього показника, у яких суттєвий вплив факторів часу й температури, до того ж вони потребують особливої ретельності й точності у проведенні випробувань.

Недоцільно визначати вихід летких речовин у багатозольному вугіллі ($A^d > 50\%$), оскільки результат буде неточним через неможливість врахувати в ньому впливу виділень гідратної води. Коли ж зольність вугілля невисока, то такий вплив несуттєвий і результати не перевищують допустимих меж розбіжності.

Після видалення з вугільної речовини летких речовин залишається тверда маса – **коковий нелеткий залишок (корольок)**, котрий містить органічну складову й мінеральні речовини. Він може бути також використаний для приблизної оцінки властивостей досліджуваного вугілля на спіклівість.

Сплавлений корольок, являючи собою цілий шматок, вказує на добру спіклівість вугілля. Можна судити про дещо гіршу спіклівість вугілля, коли корольок складається з окремих пов'язаних між собою зерен (**корольок злиплий**). Деякі види вугілля здатні утворювати корольки, які розсипаються при легкому натискуванні.

Корольок, з якого при нагріванні виникає плавка маса та виділяється значна кількість газів, має внутрішні порожнини і називається **спученим**.

Висота королька залежить від ступеня його спученості, це досить показова величина для характеристики того чи іншого виду вугілля.

Корольки, утворені різними видами вугілля, можуть відрізнитися також кольором і блиском.

Для дослідження королька залишок з тигля, легко струшуючи, переносять на порцелянову або скляну пластинку. Ознаки королька, поряд з іншими показниками, можуть слугувати для орієнтовної характеристики вугілля на коксівність.

Далі, залежно від зовнішнього вигляду виділяють такі типи королька:

- порошкоподібний;
- злиплий – при легкому натискуванні пальцем перетворюється на порошок;
- слабкоспікливий – при натискуванні перетворюється на шматочки;
- спікливий, неспавлений – для розколювання на окремі шматочки необхідно докласти зусиль;
- спавлений, неспучений – плоский коржик із сріблястим металевим блиском поверхні висотою менше 15 мм;
- спавлений, сильно спучений – залишок із сріблястим металевим блиском поверхні висотою понад 15 мм.

При прожарюванні нелеткого залишку утворюється зола. Вміст нелеткої органічної частини визначають, віднявши від маси цього залишку масу золи.

Характеристика зовнішнього вигляду королька – це додатковий параметр для віднесення вугілля до відповідної марки.

5.2. Визначення виходу летких речовин гравіметричним методом

Визначення виходу летких речовин виконують відповідно до вимог державного стандарту (ГОСТ 6382-91) [30]. Сутність методу полягає в тому, що пробу вугілля нагрівають при температурі 900 °С без доступу повітря протягом 7 хв. Вихід летких речовин у відсотках визначається з різниці між загальною втратою маси вугілля і втратою маси, що сталася за рахунок випаровування вологи.

Для аналізу беруть аналітичну пробу вугілля, подрібненого таким чином, щоб частинки проходили сито з отворами розміром 200 мкм. При необхідності пробу доводять до повітряно-сухого стану. У випробуванні застосовують виготовлені з кварцового скла циліндричні тиглі з притертими кришками.

Порожні, закриті кришками тиглі, встановлюють на підставці в зоні стійкої температури печі (900 ± 10) °С і витримують протягом 7 хв. Потім їх виймають із печі та охолоджують протягом 5 хв на металевій або азбестовій пластині спочатку на повітрі, а потім в ексікаторі до кімнатної температури. Після цього зважують порожні тиглі з кришками та беруть наважки проб масою 1,00 – 1,01 г (похибка зважування 0,1 мг). Деко, на якому тигель поміщають у

піч, повинно бути таким, аби було дотримано встановленої швидкості нагрівання (для однократного дослідження воно має бути обладнане кільцем із жароміцного сталевого дроту та двома азбестовими дисками, а за необхідності провести кілька випробувань – кошиком з жароміцного сталевого дроту й азбестовою пластиною, яка підтримує тиглі). Заповнені тиглі поміщують у муфельну піч, витримуючи рівно 7 хв. Потім їх виймають, охолоджують і зважують так само, як і порожні.

Температуру в печі, знижену внаслідок встановлення тиглів, належить довести до (900 ± 10) °С протягом 3 – 4 хв, інакше випробування доведеться повторити.

Вміст летких речовин у перерахунку на суху беззольну масу виконують за такими формулами:

$$V_c^a = \frac{100(m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} - W^a;$$

$$V_c^{daf} = V_c^a \frac{100}{100 - (W^a + A^a)},$$

де m_1 - маса порожнього тигля з кришкою, г; m_2 - маса тигля з кришкою і пробєю до нагрівання, г; m_3 - маса тигля з кришкою і залишком після нагрівання, г; W^a - масова частка води в аналітичній пробі, %, [26, 27]; A^a - зольність аналітичної проби, %, [28]; V_c^a – вихід летких речовин з аналітичної проби, %; V_c^{daf} – вихід летких речовин у перерахунку на суху беззольну масу, %.

Вміст нелеткого залишку в аналітичній пробі палива (NV) у відсотках обчислюють таким чином:

$$(NV)^a = \frac{(m_3 - m_1)}{m_2 - m_1} \cdot 100,$$

$$\text{або } (NV)^a = 100 - V_c^a - W^a.$$

Визначення виходу летких речовин у кожній пробі палива проводять паралельно, скориставшись двома наважками. Шукану величину (переважно середнє арифметичне результатів двох випробувань) обчислюють з точністю до 0,1 %.

Збіжність і відтворюваність результатів визначення вмісту летких речовин у кам'яному вугіллі, антрациті, сланці та в коксі показано в табл. 19.

Таблиця 19

Збіжність і відтворюваність результатів визначення вмісту летких речовин у твердому паливі

Матеріал проби	Допустимі розбіжності отриманих або розрахованих результатів на одну і ту саму масову частку вологи	
	в одній лабораторії (збіжність)	у різних лабораторіях (відтворюваність)
Кам'яне вугілля, антрацит і сланці з виходом летких речовин менше 10 %	0,3 % абс.	0,5 % абс.
Кам'яне вугілля, антрацит і сланці з виходом летких речовин більше 10 %	3,0 % від середнього результату	0,5 % абс. або 4,0 % від середнього результату
Кокс	0,2 % абс.	0,5 % абс.

5.3. Визначення виходу летких речовин об'ємним методом

Метод визначення об'ємного виходу летких речовин в антрациті та в продуктах термічної переробки палива підходить для дослідження тільки тих продуктів, де цей показник не перевищує 8 % [31]. Цей метод передбачає нагрівання наважки палива без доступу повітря при температурі (900 ± 10) °С протягом 15 хв і визначення об'єму виділених при цьому летких речовин за об'ємом рідини, витісненої з аспіратора. З цією метою застосовують установку, схему якої зображено на рис. 9.

Аспіратор через вирівнювальну посудину заповнюють розчином натрій хлориду. Спочатку перевіряють прилад на герметичність, а потім визначають поправку на об'єм повітря, що виділяється з пробірки при її нагріванні до (900 ± 10) °С. Для цього пробірку (без наважки) закривають пробкою з відвідною трубкою, приєднаною до приладу, і поміщують на 15 хв у нагріту піч. Об'єм повітря, визначений за кількістю рідини, витісненої з аспіратора, і зведений до нормальних умов, стосовно даної пробірки є постійною величиною і його враховують при обчисленні результатів.

Пробірку з наважкою антрациту масою $(1 \pm 0,01)$ г і при відкритих кранах на приладі поміщають на 15 хв у піч за температури (900 ± 10) °С, підтримуючи в системі постійний тиск.

Об'ємний вихід летких речовин визначають, обчисливши різницю між величиною отриманого об'єму рідини і поправкою на об'єм повітря.

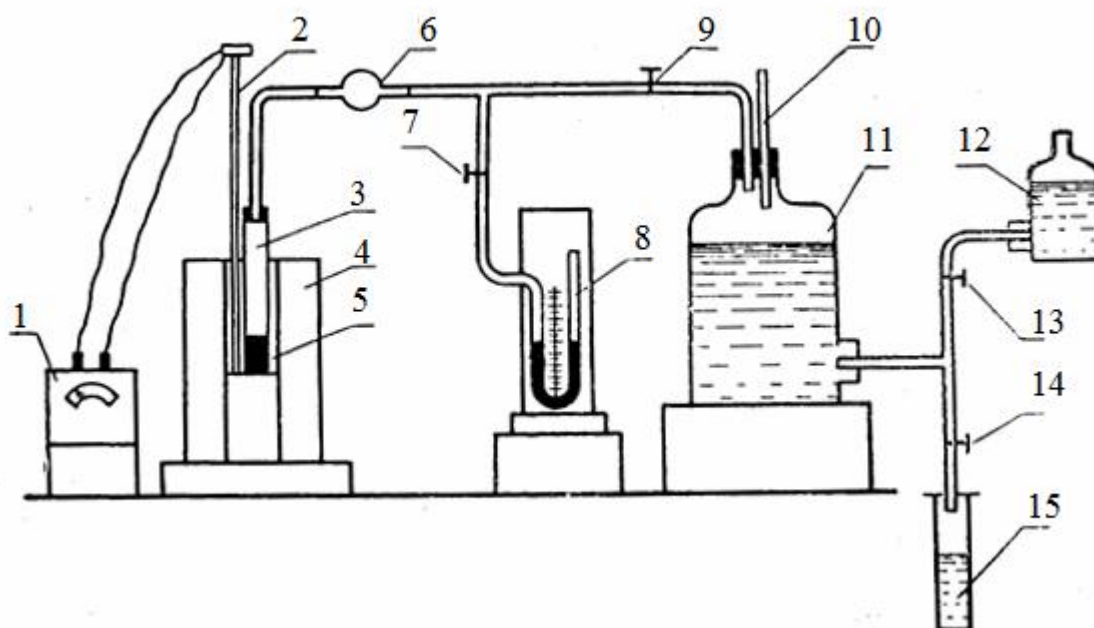


Рис. 9. Схема установки для визначення об'ємного виходу летких речовин у твердому паливі:

1 - мілівольтметр; 2 - термопара; 3 - кварцова пробірка; 4 - трубчаста піч; 5 - наважка антрациту; 6 - трубка скляна з сфероподібним розширенням для розміщення вати; 7, 9, 13, 14 - крани й затискачі; 8 - U-подібний манометр; 10 - термометр; 11 - аспіратор; 12- вирівнювальна посудина; 15 – мірний циліндр

Розбіжність між результатами двох паралельних досліджень не повинна перевищувати 7 % від найменшого з них.

Об'ємний вихід летких речовин з аналітичної проби V_v^a (см³/г) розраховують за такою формулою:

$$V_v^a = \frac{293}{P_H \cdot m} \cdot \left(\frac{V_1 P_1}{273 + t_1} - \frac{V_2 P_2}{273 + t_2} \right),$$

де V_1 – об'єм газу, що виділився при нагріванні наважки вугілля, см³; V_2 – об'єм повітря, виділеного під час нагрівання пробірки без наважки вугілля, см³; P_H – нормальний атмосферний тиск (101,3 кПа); P_1 – різниця між величиною барометричного тиску, при якому проводилося випробування з наважкою і значенням тиску в аспіраторі, кПа; P_2 – барометричний тиск, при якому

проводилося випробування без наважки з урахуванням тиску в аспіраторі, кПа; m – маса наважки палива, г; t_1 – середня температура газу в аспіраторі під час випробування з наважкою вугілля, °С; t_2 – середня температура газу в аспіраторі під час випробування без наважки вугілля, °С.

Розбіжність між результатами паралельних випробувань в одній лабораторії не повинна перевищувати 5 % і 7 %, коли це відбувалось у різних лабораторіях.

Приклади розв'язування типових задач

Приклад 1. Визначити вміст у вугіллі летких речовин у перерахунку на суху беззольну масу, якщо початкова маса наважки аналітичної проби становить 1,076 г, маса залишку після нагрівання – 0,6331 г, волога аналітична – 1,33 %, зольність – 22,25 %.

Вміст летких речовин у розрахунку на суху беззольну масу визначають за такою формулою:

$$V_c^{daf} = V_c^a \frac{100}{100 - (W^a + A^a)}$$

Попередньо потрібно обчислити вміст летких речовин в аналітичній пробі вугілля таким чином:

$$V_c^a = \frac{100(m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} - W^a;$$

$$V_c^a = \frac{100 \cdot (1,076 - 0,6331)}{1,076} - 1,33 = 39,83 \%;$$

тоді
$$V_c^{daf} = 39,83 \cdot \frac{100}{100 - (1,33 + 22,25)} = 52,12 \%.$$

Приклад 2. Визначити вміст летких речовин в аналітичній пробі, якщо вихід нелеткого залишку дорівнює 51,25 %, а волога – 2,33 %.

Розрахунок вмісту нелеткого залишку в аналітичній пробі палива здійснюють за такою формулою:

$$(NV)^a = 100 - V_c^a - W^a, \%$$

звідси вміст летких речовин в аналітичній пробі

$$V_c^a = 100 - (NV)^a - W^a = 100 - 51,25 - 2,33 = 46,42 \%.$$

Питання для самоперевірки

1. Дати визначення понять «леткі речовини», «корольок».
2. Які продукти виділяються при поступовому нагріванні вугілля в інтервалі температур від 100 до 800°C ?
3. Який вид вугілля недоцільно досліджувати з метою визначення виходу летких речовин?
4. Який процес лежить в основі визначення виходу летких речовин з вугілля гравіметричним методом?
5. У чому полягає об'ємний метод визначення виходу летких речовин з вугілля? Для вугілля якого типу його застосовують?
6. За якою формулою визначають вихід летких речовин у розрахунку на суху беззольну масу?

Задачі для самостійного розв'язування

1. Який процентний вміст летких речовин має зразок вугілля масою 2,0906 г, після прожарювання в закритому тиглі, коли його маса змінилась до 1,9845 г?
2. Унаслідок аналізу зразка кам'яного вугілля отримано такі показники: маса тигля 5,3280 г; маса тигля з наважкою 6,5110 г; маса тигля з наважкою після видалення летких речовин 6,2745 г. Скільки відсотків летких речовин містив зразок?
3. Вміст нелеткого залишку в аналітичній пробі палива становить 61 %, його волога дорівнює 1,97 %. Визначити вміст летких речовин у пробі.
4. Визначити вміст летких речовин у перерахунку на суху беззольну масу, якщо початкова маса наважки аналітичної проби вугілля дорівнює 1,0100 г, маса залишку після нагрівання – 0,7322 г, волога аналітична – 2,73 %, зольність – 19,37 %.
5. У процесі аналізу вугілля на вміст летких речовин отримано такі результати: маса порожнього тигля 28,9857 г; маса тигля з пробєю до нагрівання 30,0041 г; маса тигля із залишком після нагрівання 29,6067 г; зольність аналітичної проби 18,29 %; волога аналітичної проби 1,74 %. Визначити вміст летких речовин у перерахунку на суху беззольну масу.

6. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ СІРКИ У ВУГІЛЛІ

У розділі визначено, які різновиди сірки містяться у вугіллі.

Подано алгоритм визначення вмісту в паливі загальної сірки методом Ешка.

Розглянуто методи визначення вмісту сульфатної, піритної та органічної сірки у вугіллі. Наведено приклади розрахунку вмісту сірки.

Засвоївши матеріал розділу та опрацювавши довідкову й науково-технічну літературу, студент має продемонструвати такі результати навчання:

- розрізняти поняття сірки колчеданної, піритної, органічної та сульфатної;*
- уміти визначати вміст сірки сучасними методами;*
- обчислювати вміст різновидів сірки у вугіллі за певними вихідними даними.*

6.1. Основні поняття

Вугілля містить сірку у вигляді різних сполук. Утворена з рослинних залишків сірка, яка входить до складу органічних сполук, має назву **органічної**. Сірка, що відклалась у вигляді сульфїду залїза, називається **колчеданною** або **піритною**. Сірка, окиснена в період вивітрювання вугілля і яка перебуває в складі мінеральних сполук – сульфатів, має назву **сульфатної**.

Переважає кількість сірки у вугіллі – це пірит, який утворює в ньому прошарки, найтонші вкраплення та окремі зерна. Вміст сульфатної сірки (солей сульфатної кислоти) в твердому паливі незначний. Органічна речовина вугілля іноді містить невелику кількість тонкодисперсної елементарної сірки.

Загальний вміст сірки у вугіллі коливається в дуже широких межах – від 0,1 до 10 %. Наприклад, вугілля Кузнецького басейну має у своєму складі незначну кількість сірки, яка обчислюється десятими частками відсотка. Сірчистість донецького вугілля коливається від 0,5 до 4 % і вище. Велика кількість сірки міститься у підмосковному вугіллі – до 6 %, у кизелівському – до 9,5 % [1, 9].

Разом з вугіллям згоряє наявна там органічна й піритна сірка. При цьому виділяється сульфур (IV) оксид, що під впливом вологи утворює сульфатну й сульфїтну кислоти, які руйнують металеву арматуру газоходів. При коксуванні вугілля значна частка сірки, що міститься в сировині, переходить у кокс, а далі, в процесі доменної плавки – у чавун, погіршуючи його якість. Певна кількість сірки переходить з вугілля до складу газу та рідких продуктів коксування.

Наявність сірки має негативний вплив не тільки на хімічну переробку і спалювання вугілля, але й на його зберігання. Значний вміст піриту у вугіллі підвищує його схильність до самозаймання. Крім того, у зволоженій атмосфері пірит окиснюється до сульфатів заліза із збільшенням об'єму, що тягне за собою розтріскування і збільшення поверхні вугілля, а це призводить до його окиснення.

Вміст сірки у вугіллі позначають буквою S , доповнюючи символ індексом внизу, наприклад, S_t – загальної, S_p – піритної, S_{sul} – сульфатної, S_o – органічної. Залежно від того, у якій пробі вугілля було визначено вміст сірки, додатково використовується верхній індекс, наприклад, S_o^a – вміст органічної сірки в перерахунку на горючу масу вугілля, S_t^a – вміст загальної сірки в аналітичній пробі вугілля.

Сірка у вугіллі набуває вигляду різних сполук – сульфатних, піритних та органічних [23]. При нагріванні вугілля початкові сполуки сірки розкладаються з утворенням нових речовин (табл. 20).

Таблиця 20

Розкладання й утворення сірчистих сполук при нагріванні вугілля

Сірчисті сполуки	Вміст сірки, %					
	у вугіллі до нагрівання	після нагрівання до температури, °С				
		300	400	500	600	1000
Сульфатні	0,71	0,55	0,44	0,01	0,01	0,00
Піритні	1,75	1,75	1,42	0,31	0,00	0,00
Органічні	1,79	0,63	1,51	1,70	1,87	1,81
Сульфідні	0,00	0,13	0,44	0,93	0,82	0,84
Сірководень	0,00	0,19	0,39	1,20	1,39	1,44

Так, пірит у вугіллі за температури 500 °С легко перетворюється на сірчисте залізо й сірководень, а при нагріванні до 600 °С ця реакція добігає кінця.

Сульфати у вугіллі відновлюються до сульфідів, і це перетворення завершується за температури 500 °С.

Органічна сірка внаслідок нагрівання частково видаляється, а частково утворюється знову з мінеральної сірки. Видалення органічної сірки шляхом утворення сірководню й легколетких органічних сірчистих сполук починається за 300 °С і триває до кінця процесу нагрівання. Утворення нових органічних сірчистих сполук починається з 500 °С і йде за рахунок реакції органічної маси вугілля з сіркою, що виділяється при розпаді колчедану.

Вміст загальної, сульфатної та піритної сірки визначають прямими методами, а вміст органічної сірки обчислюють, віднявши від 100 % величину сумарного вмісту сульфатної та піритної сірки. Найбільш важливе для практичного застосування визначення вмісту загальної сірки.

6.2. Визначення вмісту сірки у твердому паливі

6.2.1. Визначення вмісту загальної сірки методом Ешка

Названий метод визнано еталонним для визначення масової частки загальної сірки в антрациті, кам'яному та бурому вугіллі, коксі та ін [32].

Метод передбачає спалювання аналітичної проби палива з сумішшю Ешка в окисному середовищі для видалення з нього горючої маси і перетворення сірки на сульфати, які потім екстрагують розчином хлоридної кислоти або водою, а після осадження їх барій хлоридом визначають вміст загальної сірки гравіметричним способом.

Суміш Ешка складається з двох масових частин магній оксиду та однієї частини безводного натрій карбонату. Вона повинна повністю проходити крізь сито з номінальним розміром отворів 212 мкм.

Наважку аналітичної проби вугілля масою $(1 \pm 0,1)$ г ретельно перемішують з $(2,5 \pm 0,1)$ г суміші Ешка та поміщають у фарфоровий тигель, дно якого завчасно вкрито рівним шаром суміші Ешка масою $(0,5 \pm 0,1)$ г. Зверху на кожен тигель додають ще по 1 г суміші Ешка, покриваючи нею вміст тигля.

Тиглі поміщають у холодну муфельну піч і поступово, протягом не менше 1 години, підвищують там температуру до 800 ± 25 °С. При цій температурі наважку прожарюють як мінімум 1,5 год. Поступове нагрівання вугілля забезпечує рівномірне видалення з нього летких речовин. Прожарювання припиняють, коли вміст тигля набуває світло-жовтого або червонувато-жовтого забарвлення, що свідчить про повне вигорання вугілля. Далі розпочинають вилуговування залишку. Для цього тигель поміщають в ексикатор і після його охолодження вміст переносять у склянку місткістю 400 см³. Частилки, що залишились на стінках тигля, змивають у склянку сильним струменем води, поступово додаючи в неї концентровану хлоридну кислоту до появи слабкокислої реакції. Для більш ефективного розчинення залишку вміст склянки нагрівають і кип'ятять на піщаній або на водяній бані протягом 5 хв для видалення СО₂, далі розчин фільтрують, збираючи фільтрат у хімічну склянку місткістю 400 см³, і осаджують сульфати 10 %-ним розчином

барій хлориду, який доливають поступово, у центр склянки, помішуючи рідину склянкою паличкою. Склянку з осадом барій сульфату поміщають на піщану або на водяну баню, підтримуючи температуру, близьку до кипіння рідини, і залишають там не менше 30 хв до повного осадження. Відстояну в склянці рідину фільтрують через щільний беззольний фільтр. Осад переносять на той самий фільтр і промивають гарячою дистильованою водою на фільтрі до повного видалення іонів хлору.

Щоб перевірити повноту видалення іонів хлору, беруть 3 - 5 мл фільтрату і додають до нього 3 - 4 краплі розчину аргентум нітрату. Якщо при цьому осад аргентум хлориду не випадає або має місце тільки легка опалесценція, то промивання вважають закінченим, в іншому випадку його продовжують.

Вологий фільтр з осадом переносять у зважений тигель, попередньо прожарений до моменту набуття ним постійної маси. Фільтр злегка ущільнюють і, обережно нагріваючи тигель (на плитці, пальнику або при відкритих дверцятах у муфельній печі), висушують, потім озолюють, не допускаючи займання фільтра.

Прожарювання тигля з осадом проводять у муфельній печі при температурі $(800 \pm 25) ^\circ\text{C}$ протягом 15 – 20 хв, після чого його виймають з печі, охолоджують на повітрі до кімнатної температури і зважують.

У результат зважування вносять поправку на вміст сірки в застосованих реактивах, яку визначають щоразу при використанні нової партії реактивів.

Контрольне визначення вмісту сірки в реактивах виконують паралельно, скориставшись двома наважками за методикою визначення без використання досліджуваної проби, з додаванням 25 см^3 розчину калій сульфату (2 г калій сульфату розчиняють у 1 дм^3 води).

Масову частку загальної сірки у пробі обчислюють за такою формулою:

$$S_t = \frac{13,74[m_2 - m_3 + 0,03348\rho(K_2SO_4)]}{m_1}, \%$$

де m_1 – маса наважки, г; m_2 – маса барій сульфату, утвореного під час випробування, г; m_3 – маса барій сульфату, одержаного під час контрольного визначення, г; $\rho(K_2SO_4)$ – масова концентрація розчину калій сульфату, г/дм³.

6.2.2. Визначення вмісту сульфатної сірки

Цей метод базується на процесах розчинення наявних у вугіллі сульфатів дистильованою водою, кип'ятіння та подальшого осадження сульфат-іона у вигляді барій сульфату та визначення його маси.

З цією метою наважку аналітичної проби вугілля масою $(1 \pm 0,1)$ г поміщають у склянку, додають 200 мл дистильованої води (вміст сірки в дистильованій воді не повинен перевищувати 0,005 г на 1 л) і кип'ятять протягом 10 хв.

Водний розчин декантують, залишок у склянці тричі промивають водою, переносять його на фільтр і знову ретельно промивають струменем води. Утворений фільтрат (близько 400 мл) випарюють, поки його об'єм не зменшиться приблизно до 200 мл, додають 2 - 3 краплі розчину метилового оранжевого і хлоридної кислоти до появи слабкокислої реакції, після чого проводять осадження барій сульфату і визначають його масу, аналогічно до визначення вмісту загальної сірки.

Вміст сульфатної сірки в аналітичній пробі вугілля обчислюють за такою формулою:

$$S_{so_4}^a = \frac{m_1 \cdot 0,1373 \cdot 100}{m}, \%$$

де m - наважка вугілля, г; m_1 – маса барій сульфату, г; 0,1373 – коефіцієнт для перерахунку маси барій сульфату на масу сірки.

6.2.3. Визначення вмісту сірки піритної

Вміст сірки піритної у вугіллі обчислюють, віднявши від величини вмісту сірки, вилученої з вугілля нітратною кислотою, значення вмісту сульфатної сірки.

Сутність методу полягає в обробці проби вугілля розведеною нітратною кислотою. При цьому пірит окиснюється з утворенням сульфатів, які переходять у розчин у вигляді сульфат-іонів та осаджуються барій хлоридом, набуваючи вигляду барій сульфату.

Для цього наважку аналітичної проби вугілля масою $(1 \pm 0,1)$ г поміщають у склянку місткістю 300 мл, додають 80 мл розведеної нітратної кислоти густиною $1,12 \text{ г/см}^3$ і витримують цей розчин при кімнатній температурі не менше 24 год, перемішуючи склянкою паличкою через кожні 2 години протягом перших 8 год. Зауважимо, що коли наважку вугілля з нітратною кислотою покласти в посудину місткістю 200 - 300 мл з притертою

пробкою і збовтати на лабораторному змішувачі, то обробку кислотою можна скоротити до 2 год. Далі розчин декантують, залишок у склянці тричі промивають дистильованою водою, потім його переносять на фільтр і знов ретельно промивають струменем води. Промивання ведуть до появи негативної реакції на кислотність (застосувавши метиловий оранжевий). Якщо частинки вугілля проходять через фільтр, то фільтрування повторюють через складені один в один 2 - 3 фільтри. Фільтрат переносять у фарфорову чашку, випарюють на водяній бані до сухого стану, додають 20 мл концентрованої хлоридної кислоти і знову випарюють насухо.

Після охолодження сухого залишку в чашці до нього додають 5 мл концентрованої хлоридної кислоти, потім 50 мл гарячої дистильованої води і фільтрують силікатну кислоту, ретельно промиваючи її на фільтрі гарячою водою (приблизно 250 мл) до повного видалення іонів хлору, як описано вище. В утвореному фільтраті осаджують барій сульфат і визначають його масу.

Вміст сірки піритної в аналітичній пробі вугілля обчислюють за такою формулою:

$$S_p^a = \frac{m_1 \cdot 0,1373 \cdot 100}{m} - S_{so_4}^a, \%$$

де $S_{so_4}^a$ - вміст сульфатної сірки в аналітичній пробі вугілля, %; m - маса наважки вугілля, г; m_1 - маса барій сульфату, г; 0,1373 - коефіцієнт для перерахунку маси барій сульфату на масу сірки.

6.2.4. *Визначення вмісту органічної сірки*

Для обчислення вмісту органічної сірки в аналітичній пробі вугілля користуються такою формулою:

$$S_o^a = S_t^a - (S_{so_4}^a + S_p^a), \%$$

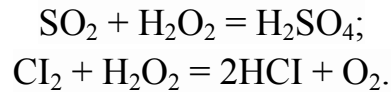
де S_t^a - вміст загальної сірки в аналітичній пробі вугілля, %; $S_{so_4}^a$ - вміст сульфатної сірки в аналітичній пробі вугілля, %; S_p^a - вміст сірки піритної в аналітичній пробі вугілля, %.

6.2.5. *Прискорене визначення вмісту загальної сірки методом високотемпературного спалювання*

6.2.5.1. *Визначення вмісту загальної сірки методом титрування розчином лугу*

Метод передбачає спалювання наважки вугілля в струмені кисню або повітря [33]. Виділені при цьому оксиди сірки та хлору поглинаються розчином

водень пероксиду з утворенням сульфатної та хлоридної кислоти внаслідок таких реакцій:



Вміст утворених кислот визначають титриметричним методом.

Для застосування методу спалюють наважку аналітичної проби вугілля, крупність частинок якого не перевищує 0,2 мм, у кварцовій трубці при температурі 1350 °С. Для цього наважку масою 0,4 - 0,5 г поміщають у човник і зверху засипають порошкоподібним алюміній оксидом масою близько 0,5 г. Для аналізу застосовують установку, схему якої подано на рис. 10.

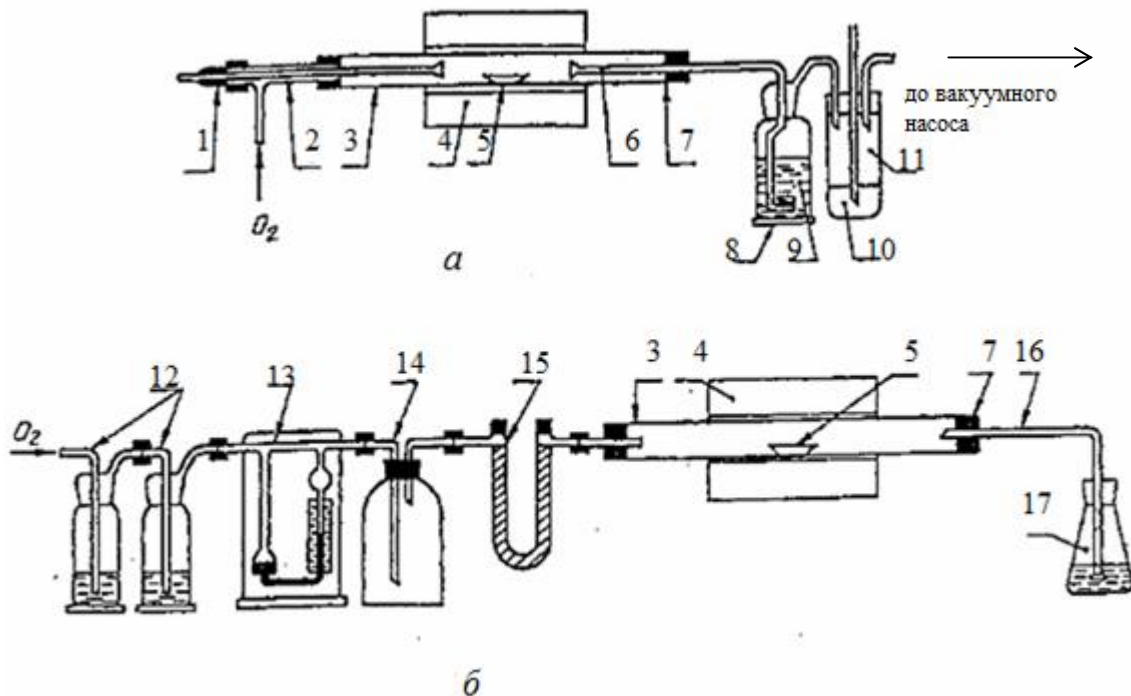


Рис.10. Схеми альтернативних установок для визначення вмісту в паливі загальної сірки методом високотемпературного спалювання: *а* – будова трубки-приймача з конусоподібним кінцем; *б* – загальна схема установки;

1 – гумова втулка; 2 – кварцовий товкач; 3 – трубка для спалювання; 4 – електропіч; 5 – човник; 6 – трубка-приймач з конусоподібним кінцем; 7 – жаростійка пробка; 8 – поглинальна склянка; 9 – пористий диск; 10 – ртуть; 11 – регулятор тиску; 12 – склянка з розчином KMnO_4 ; 13 – реометр; 14 – буферна склянка; 15 – трубка з осушувачем; 16 – трубка-приймач; 17 – поглинальна склянка

В одну поглинальну склянку (рис. 10, *б*) або дві поглинальні склянки (рис. 10, *а*), залежно від типу системи поглинання, додають 100 мл

нейтралізованого розчину водень пероксиду. Човник з наважкою поміщують у кварцову трубку перед входом у піч; трубку закривають пробкою і подають у неї струмінь кисню зі швидкістю 300 мл/хв. Замість кисню можна пропускати повітря зі швидкістю 500 - 600 мл/хв.

Оксиди сірки (SO_2 і SO_3), що утворюються при згорянні наважки вугілля, виносяться струменем кисню і збираються в склянці 17, взаємодіючи з розчином водень пероксиду, вони утворюють сульфатну кислоту.

Для визначення кількості сульфатної кислоти розчин з поглинальної склянки переливають у конічну колбу для титрування. Склянку, пробку й фільтр ополіскують дистильованою водою і збирають промивні води в ту саму колбу.

До колби для титрування додають 2 - 3 краплі індикатора і титрують її вміст розчином натрій гідроксиду або натрій борату до появи фіолетового, синювато-сірого, а потім зеленого забарвлення.

На початку роботи проводять контрольне випробування за тих самих умов, але без наважки палива.

Об'єм розчину натрій гідроксиду або натрій борату відповідає загальній кислотності розчину через появу в процесі випробування оксидів сірки та хлору.

Визначивши його загальну кислотність шляхом титрування розчином натрій борату, а наявність хлорид-іону за допомогою розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ [34], вміст загальної сірки в аналітичній пробі вугілля обчислюють, скориставшись такими формулами:

$$S_t^a = \frac{0,032[M_1(V_1 - V_2) - M_2(V_3 - V_4)]}{m} \cdot 100, \%;$$

$$S_t^a = \frac{0,032[M_1(V_1 - V_2)]}{m} \cdot 100 - \text{Cl}^a \cdot \frac{32,06}{70,92}, \%,$$

де m – маса наважки вугілля, г; M_1 – концентрація розчину натрій борату, моль/дм³; V_1 – об'єм витраченого для аналізу розчину натрій борату, см³; V_2 – об'єм витраченого на контрольне визначення розчину натрій борату, см³; M_2 – концентрація розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, моль/дм³; V_3 – об'єм витраченого для аналізу розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, см³; V_4 – об'єм використаного для контрольного аналізу розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, см³; Cl^a – вміст хлору за ГОСТ 9326 – 90, мас. %;

$\frac{32,06}{70,92}$ – співвідношення молекулярних мас сірки й хлору.

При визначенні загальної кислотності проби шляхом титрування розчином натрій гідроксиду, а хлорид-іона – за допомогою $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, вміст загальної сірки в аналітичній пробі вугілля обчислюють за такими формулами:

$$S_{\text{т}}^{\text{а}} = \frac{0,016[M_1(V_5 - V_6) - M_2(V_3 - V_4)]}{m} \cdot 100, \%;$$

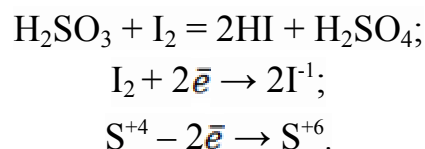
$$S_{\text{т}}^{\text{а}} = \frac{0,016[M_1(V_5 - V_6)]}{m} \cdot 100 - \text{Cl}^{\text{а}} \cdot \frac{32,06}{70,92}, \%,$$

де m – маса наважки, г; M_1 – концентрація розчину натрій гідроксиду або натрій борату, моль/дм³; V_1 – об'єм розчину натрій гідроксиду, який пішов на титрування, см³; V_2 – об'єм розчину натрій гідроксиду, витраченого на контрольне титрування, см³; M_2 – концентрація розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, моль/дм³; V_3 – об'єм розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, який пішов на титрування, см³; V_4 – об'єм розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ витраченого на контрольне титрування, см³; $\text{Cl}^{\text{а}}$ – вміст хлору в пробі, мас. %; $\frac{32,06}{70,92}$ – співвідношення між молекулярними масами сірки й хлору.

6.2.5.2. Визначення вмісту сірки в паливі методом титрування розчином йоду

Для реалізації цього методу спалюють наважку вугілля в струмені кисню або повітря, а далі виконують уловлювання сульфїтних сполук дистильованою водою і титрують утворену сульфїтну кислоту розчином йоду [35].

У процесі випробування спалюванню підлягає наважка аналітичної проби вугілля крупністю частинок менше 0,2 мм у кварцовій трубці при температурі 1200 ± 50 °С, при цьому витрата повітря або кисню становить 600 – 700 см³/хв (якщо температура 1300 ± 50 °С, то витрата повітря або кисню має становити 300–400 см³/хв). Отже, наважку палива масою 0,5 г поміщають у човник і зверху засипають порошкоподібним алюміній оксидом масою близько 0,5 г. Сірчистий ангїдрид, що виділяється при згорянні наважки вловлюють дистильованою водою в поглинальній склянці (у процесі вловлювання додають індикатор – 1%-ний розчин крохмалю). При цьому утворюється сульфїтна кислота, яка відновлює йод, і розчин знебарвлюється відповідно до таких реакцій:



У міру знебарвлення поглинального розчину, його повільно титрують розчином йоду до появи синьо-блакитного забарвлення, яке зберігається протягом 2 – 3 хв.

Для внесення поправок у результат дослідження попередньо проводять контрольне випробування без використання наважки вугілля. З цією метою в контрольну поглинальну склянку додають 50 мл дистильованої води, 2 – 3 мл розчину крохмалю і титрують вміст розчином йоду до появи слабко-синюватого забарвлення, об'єм якого беруть до уваги при обчисленні результатів.

Вміст загальної сірки в аналітичній пробі шляхом титрування розчином йоду обчислюють за такою формулою:

$$S_t^a = \frac{0,00016 \cdot K(V_1 - V_2) \cdot 100}{m}, \%,$$

де 0,00016 – маса сірки, відповідна 1 мл точно 0,01н. розчину йоду, г; K – коефіцієнт для зведення нормальності розчину йоду точно до 0,01н.; V_1 – об'єм розчину йоду, витраченого на титрування, мл; V_2 – об'єм розчину йоду, використаного на контрольне титрування, мл; m – маса наважки досліджуваного палива, г.

6.2.6. Перерахунок результатів випробувань з визначення вмісту сірки в паливі

На базі отриманих експериментальним шляхом даних про вміст загальної, сульфатної, колчеданної та органічної сірки в аналітичній пробі вугілля можна визначити такі його характеристики:

1) вміст сірки в твердому паливі у перерахунку на сухий стан (S_t^d , $S_{so_4}^d$, S_p^d , S_o^d) за такою формулою:

$$S^d = S^a \cdot \frac{100}{100 - W^a}, \%,$$

де W^a - вміст вологи в аналітичній пробі, %;

2) вміст загальної сірки в твердому паливі у перерахунку на робочий стан, тобто

$$S_t^r = S_t^a \cdot \frac{100 - W_t^r}{100 - W^a}, \%,$$

де W_t^r – вміст вологи в робочому паливі, %;

3) вміст органічної сірки в твердому паливі у перерахунку на сухий знезолений стан, а саме:

$$S_o^{daf} = S^a \cdot \frac{100}{100 - (W^a + A^a)}, \%$$

де A^a – зольність аналітичної проби вугілля, %.

Усі обчислення виконують з точністю до 0,01 %. Коли розбіжність результатів двох паралельних випробувань перевищує 0,1 %, то проводять третє випробування, а за результат беруть середнє з двох найбільш близьких значень, а коли результати всіх трьох випробувань перебувають у межах похибки, то середнє арифметичне визначають, беручи до уваги всі три величини.

Приклади розв'язування типових задач

Приклад 1. Визначити вміст органічної сірки в аналітичній пробі вугілля S_o^a , якщо в ній вміст загальної сірки S_t^a дорівнює 2,34 %, сульфатної сірки $S_{so_4}^a$ – 1,02 %, сірки піритної S_p^a – 0,33 %.

Розв'язування. Вміст органічної сірки в аналітичній пробі вугілля обчислюємо за такою формулою:

$$S_o^a = S_t^a - (S_{so_4}^a + S_p^a),$$

тобто $S_o^a = 2,34 - (1,02 + 0,33) = 0,99$ %.

Приклад 2. Маса наважки палива дорівнює 1,0265 г; $K = 1,1$; об'єм розчину йоду, витрачений на титрування проби V_1 , становить 11,5 мл; об'єм розчину йоду, який пішов на контрольне титрування V_2 , – 0,24 мл.

Визначити вміст загальної сірки в аналітичній пробі палива S_t^a і перерахувати його на робочий стан S_t^r , якщо волога аналітична W^a дорівнює 0,89 %, а вміст вологи у перерахунку на робочий стан W_t^r становить 6,96 %.

Розв'язування. Вміст загальної сірки в аналітичній пробі методом титрування розчином йоду обчислюють за такою формулою:

$$S_t^a = \frac{0,00016 \cdot K \cdot (V_1 - V_2) \cdot 100}{m}, \%$$

тобто

$$S_t^a = \frac{0,00016 \cdot 1,1 \cdot (11,5 - 0,24) \cdot 100}{1,0265} = 0,19 \%$$

Вміст загальної сірки у перерахунку на робочий стан виконують таким чином:

$$S_{\text{т}}^{\text{r}} = S_{\text{т}}^{\text{a}} \cdot \frac{100 - W_{\text{т}}^{\text{r}}}{100 - W^{\text{a}}}, \%$$
$$S_{\text{т}}^{\text{r}} = 0,19 \cdot \frac{100 - 6,96}{100 - 0,89} = 0,18 \%$$

Питання для самоперевірки

1. Зробити визначення таких понять: «сірка колчеданна», «сірка піритна», «сірка органічна», «сірка сульфатна».
2. У чому полягає алгоритм визначення вмісту загальної сірки методом Ешка?
3. Опишіть метод визначення вмісту сульфатної сірки.
4. За якою формулою розраховують вміст органічної сірки у вугіллі?
5. Проведення яких операцій передбачає метод прискореного визначення вмісту загальної сірки за допомогою високотемпературного спалювання?
6. Які хімічні процеси відбуваються при визначенні вмісту сірки методом титрування розчином йоду? Скласти рівняння реакцій, які при цьому мають місце.
7. За якою формулою перераховують вміст сірки в паливі на сухий стан?

Задачі для самостійного розв'язування

1. Наважку проби кам'яного вугілля масою 1,0150 г аналізують на вміст сірки. Після відповідної обробки наважки утворився прожарений осад сульфату барію масою 0,2895 г. Скільки відсотків сірки містила проба?
2. Наважку якої маси проби кам'яного вугілля, що містить 3,12 % сірки, слід взяти для визначення вмісту сірки сульфатним методом?
3. Обчислити вміст органічної сірки в сухому паливі, якщо аналітична проба містить 0,85 % органічної сірки та 1,53 % води.
4. Визначити масу сірки, яка міститься в сухій солі BaSO_4 масою 0,2854 г
5. Маса наважки проби піриту становить 1,7890 г, а після висушування за температури 105 °C стала дорівнювати 1,7180 г. З наважки цієї вихідної проби масою 0,3980 г після відповідної обробки було отримано 1,0780 г прожареного осаду BaSO_4 . Обчислити вміст сірки (%) у вихідному зразку і перерахувати його на суху речовину.
6. Обчислити масу наважки проби кам'яного вугілля, що містить близько 7,5 % сірки, для визначення її вмісту у вигляді BaSO_4 ?

7. СПІКЛИВІСТЬ І КОКСІВНІСТЬ ВУГІЛЛЯ

У розділі визначено поняття спікливості та коксівності вугілля.

Розглянуто процес визначення спікливості вугілля методами Рога та Грей-Кінга.

Подано відомості про типи коксівного залишку за класифікацією Грей-Кінга.

Описано метод визначення коксівності вугілля за його дилатометричними показниками.

Засвоївши матеріал розділу, опрацювавши довідкову та науково-технічну літературу, студент має продемонструвати такі результати навчання:

ü знати показники, що характеризують процеси термічного перетворення вугілля без доступу повітря;

ü визначати поняття спікливості й коксівності вугілля, розуміти відмінності між ними;

ü розуміти особливості випробування вугілля методами Рога та Грей-Кінга;

ü робити висновки про придатність вугілля до коксування.

Оскільки значну частину вугілля використовують для виробництва напівкоксу та коксу, необхідно визначати показники, що характеризують процеси термічного перетворення вугілля без доступу повітря, тобто спікливість і коксівність.

7.1. Методи визначення спікливості вугілля

Під **спікливістю** розуміють здатність окремих зерен вугілля при нагріванні без доступу повітря до певної температури перетворюватись на суцільну тверду масу.

У 1895 р. англійський учений Кампредон запропонував кількісне оцінювання спікливості вугілля. Для цього 1 г подрібненого вугілля змішували з наважками піску різної маси і суміш нагрівали так само, як при визначенні вмісту летких речовин. Максимальну масову кількість піску, зцементованого з наважкою вугілля, брали за число спікливості вугілля. У наш час властивість вугілля зв'язувати під час нагрівання деяку кількість інертного матеріалу називається спікливістю. Цей показник визначають за методами Рога [11], Грей-Кінга [12] і прискореним методом [13].

Застосування методiв Рога i Грей-Кiнга дає можливiсть оцiнити здатнiсть вугiлля до спiкання, але передбачають визначення рiзних параметрiв палива, тому їх не розглядають як альтернативнi.

Метою **випробування вугiлля методом Рога**, за яким визначають один з параметрiв у Мiжнароднiй класифiкацiї кам'яного вугiлля за типами, прийнятiй Європейською економiчною комiсiєю, є визначення спiкливостi вугiлля в стандартних умовах.

Спiкливiсть вугiлля визначають, враховуючи механiчну мiцнiсть коксу, утвореного в тиглi внаслiдок карбонiзацiї за стандартних умов.

З цiєю метою зважують чистий сухий тигель, помiщають у нього 1,0 г вугiлля i 5,0 г еталонного антрациту. Усе ретельно перемiшують протягом 2 хв, розрiвнюють поверхню проби i помiщають на неї сталевий вантаж масою 6 кг. Пресують сумiш не менше 30 с. Виймають тигель з-пiд преса i накривають його кришкою, залишивши сталевий вантаж у тиглi.

Доводять температуру в печi до (850 ± 10) °C i помiщають у неї тигель. Пiсля нагрiвання загальною тривалiстю 15 хв виймають тигель з печi i залишають його охолоджуватися на азбестовiй пiдставцi протягом 45 хв.

Пiсля охолодження вiмст тигля зважують, переносять кокс на сито з одномiлiметровими отворами i просiвають його. Кокс, що залишився на ситi, обробляють стиранням у спецiальному сталевому барабанi тричi по 5 хв з частотою обертання (50 ± 2) хв⁻¹. Пiсля кожної обробки в барабанi кокс просiвають i визначають масу залишку на ситi.

Скориставшись отриманими результатами, визначають iндекс Рога таким чином:

$$RI = \frac{100}{3m_1} \left(\frac{m_2 + m_5}{2} + m_3 + m_4 \right), \%$$

де m_1 – загальна маса коксу в тиглi пiсля карбонiзацiї, г; m_2 – маса коксу, що залишився на ситi перед першим випробуванням на стирання, г; m_3 – маса коксу, що залишився на ситi пiсля першого випробування на стирання, г; m_4 – маса коксу, що залишився на ситi пiсля другого випробування на стирання, г; m_5 – маса коксу, що залишився на ситi пiсля третього випробування на стирання, г.

Про спiкливiсть вугiлля можна також судити за характером спучування вугiльної маси при нагрiваннi.

Випробування вугiлля методом Грей-Кiнга, який забезпечує визначення одного з параметрiв у Мiжнароднiй класифiкацiї кам'яного вугiлля, прийнятiй

Європейською економічною комісією при ООН, передбачає дослідження спікливості певного типу вугілля або суміші його типів з додаванням інертної речовини шляхом карбонізації в стандартних умовах. У Міжнародній класифікації кам'яного вугілля параметр, визначений методом Грей-Кінга, кваліфіковано як коксівність. Коксівність вугілля цим методом визначають за зовнішнім виглядом коксу, що утворився в процесі випробування.

Для реалізації методу наважку аналітичної проби вугілля масою 20 г поміщають у кварцову трубку (реторту) діаметром 20 мм, довжиною 300 мм. Один кінець реторти запаятий, другий – закритий гумовою пробкою з відвідною трубкою, під'єднаною до приймача для смоли. До трубки наближають трубчасту електричну піч, нагріту до температури 325 °С. Далі температура печі поступово підвищується до 600 °С зі швидкістю 5 градусів на хвилину.

За такої температури реторту витримують у печі протягом 15 хв. Утворені при цьому газоподібні продукти коксування спалюють на виході їх з приймача. Після закінчення випробування та охолодження реторти з неї виймають твердий залишок – кокс.

Зовнішній вигляд залишку порівнюють із зображенням стандартних зразків (рис. 11), і присвоюють йому назву за подібністю до одного з них.

Якщо отриманий коксовий залишок настільки спучений, що заповнює поперечний переріз реторти, то випробування повторюють, взявши вугілля, змішане з відповідною кількістю електродного вуглецю або еквівалентного йому матеріалу.

Тип коксу за маркуванням Грей-Кінга у випробуваннях сильно спученого вугілля визначають, виходячи з кількості електродного вуглецю, необхідного для утворення міцного кам'яновугільного коксового залишку того самого об'єму, що був результатом дослідження суміші вугілля та електродного вуглецю.

Сутність *прискореного методу* визначення спікливості вугілля полягає в нагріванні його суміші з піском при температурі 500 °С та в оцінюванні за ступенем розм'якшення утвореного продукту.

Спікливість не повною мірою відображає здатність даного вугілля утворювати кокс. Відомо, що цей параметр показує схильність вугілля до спікання внаслідок нагрівання. У той же час не існує гарантії, що утворений при цьому спечений корольок може стати твердим металургійним коксом.

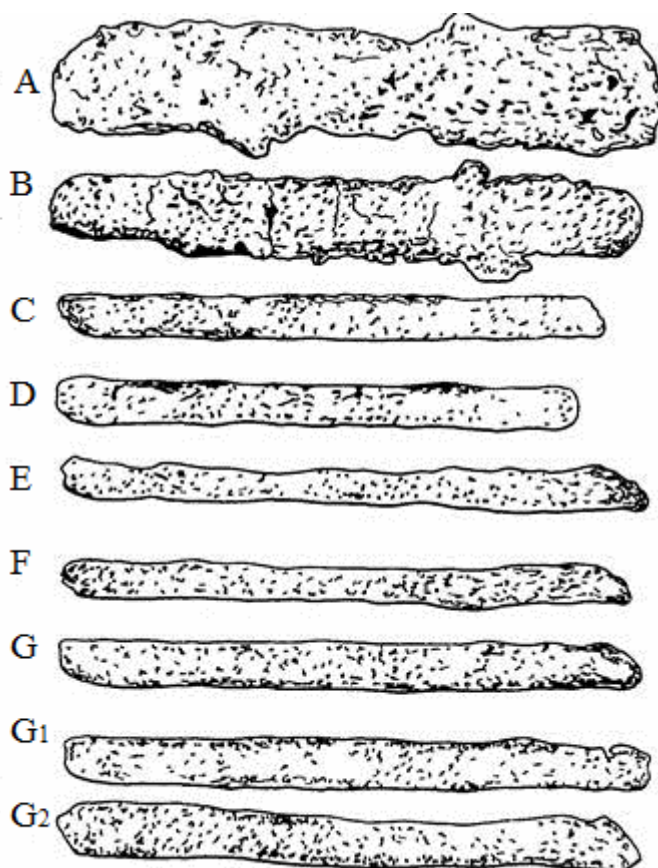


Рис. 11. Зовнішній вигляд коксівних залишків за типологією Грей-Кінга: А – неспечений; В – слабо спечений; С – спечений; D – помірно твердий і зморщений; Е – твердий і дуже сухий зморщений; F – твердий, міцний і зморщений; G – твердий і міцний; G₁ – злегка спучений; G₂ – помірно спучений

7.2. Методи визначення коксівності вугілля

Під **коксівністю** (коксоутворенням) розуміють здатність вугілля при нагріванні без доступу повітря утворювати досить великі шматки твердого металургійного коксу. З підвищенням температури маса вугілля зазнає зміни. Спочатку при його нагріванні до 200 °С спостерігається енергійне виділення водяної пари, унаслідок підвищення температури до 360 – 380 °С вугілля розм'якшується, частково розплавляється, переходить у пластичний стан і починає виділяти леткі речовини. Вугільна маса, котра перейшла в пластичний стан, може мати різні ознаки залежно від марки вугілля. Подальше нагрівання до 500 °С веде до спікання вугільної маси та утворення напівкоксу з виділенням первинної смоли і первинного газу.

Коксівність вугілля визначають за пластометричними показниками [14]. Випробування проводять, повільно нагріваючи пробу кам'яного вугілля в умовах сталого тиску до температури 730 °С (метод Л.М. Сапожникова).

В основу цього методу покладено вимірювання відстаней між поверхнями розділення шарів: «вугілля – пластична маса – напівкокс» у спеціальному апараті за допомогою голки. Для цього на нагріту пробу опускають голку; коли вона торкнеться пластичного шару (зміниться опір), записують покази верхнього рівня цього шару. Коли голка зануриться в пластичний шар й опуститься до шару твердого напівкоксу (опір проходження голки знову зміниться), то відзначають покази нижнього рівня шару. Водночас роблять виміри загального рівня шару завантаженого вугілля. За результатами аналізу будують графік пластометричних кривих (рис. 12), з якого визначають товщину пластичного шару y , мм та зміну висоти шару завантаженого вугілля (пластометричне просідання) x , мм.

Для дослідження опісненого вугілля, що утворює при нагріванні пластичний шар з високою в'язкістю, цей метод малопридатний.

Крім розглянутих вище досліджень коксівності вугілля, набули поширення методи визначення **дилатометричних показників**, які характеризують спучення вугілля під час нагрівання без доступу повітря.

Сутність цього методу визначення дилатометричних показників із застосуванням приладу Одібєра – Арну [15] полягає в нагріванні при постійному тиску виготовленого шляхом пресування вугільного стрижня та в подальшому вимірюванні зміни його довжини залежно від температури.

Для реалізації методу з проби вугілля, подрібненого в порошок, виготовляють шляхом пресування вугільні стрижні діаметром 6 мм і довжиною 60 мм. Стрижень поміщають у вузьку калібровану трубку – дилатометр, закривають її сталевим поршнем, переносять в електричну піч і нагрівають, підвищуючи температуру в інтервалі 300 – 550 °С на 3 градуси кожної хвилини. При цьому періодично відзначають переміщення поршня, яке відбувається внаслідок зміни довжини вугільного стрижня під впливом температури і обчислюють цю зміну у відсотках від початкової довжини поршня. Нагрівання припиняють через 5 хв після досягнення вугільним стрижнем максимальної довжини.

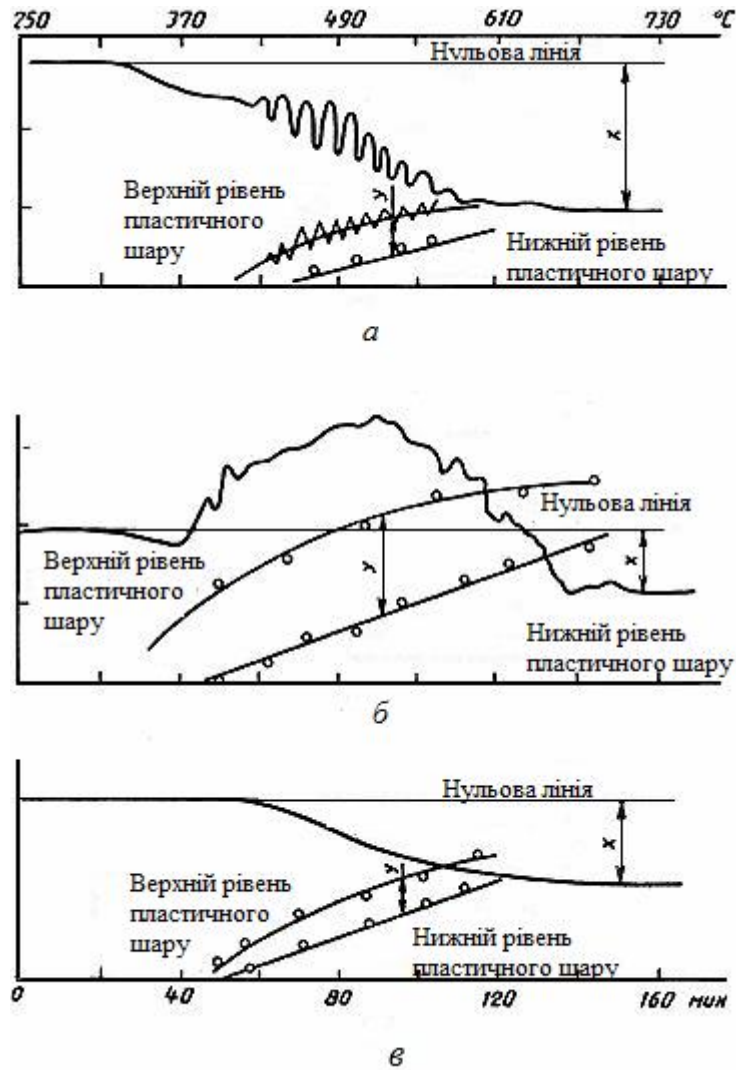


Рис. 12. Пластометричнi кривi результатiв випробувань вугiлля методом Л.М. Сапожникова: *a* – зигзагоподiбна; *б* – горбоподiбна; *в* – пологоспадна

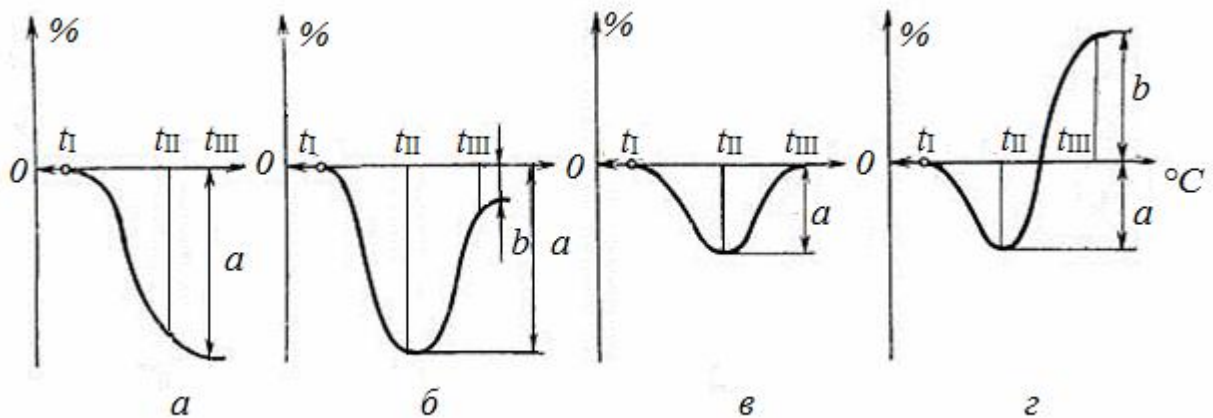


Рис. 13. Дилатометричнi кривi: *a* – дилатацiї не має; *б* – вiд'ємна дилатацiя; *в* – нульова дилатацiя; *г* – додатна дилатацiя

Систематично фіксуючи переміщення поршня під впливом температури й обчислюючи результат у відсотках від початкової довжини вугільного стрижня, можна побудувати криві дилатації (рис. 13).

Криві дилатації відображають такі характеристики процесу:

t_I – температура розм'якшення (початку пластичного стану) стрижня, при якій поршень опускається на 0,5 мм (або на одну поділку, якщо шкала калібрована у вигляді відсотків стандартної довжини стрижня від початкового положення);

t_{II} – температура максимального стиснення (конtrakції), коли поршень досягає найнижчого положення;

t_{III} – температура максимального розширення (дилатації), за якої поршень досягає свого найвищого положення;

a – стиснення (конtrakція) – максимальне зменшення довжини вугільного стрижня при нагріванні, виражене у відсотках від його початкової довжини;

b – розширення (дилатація) – максимальне збільшення довжини вугільного стрижня при нагріванні, виражене у відсотках від його початкової довжини.

Дилатація може бути додатною, тоді довжина вугільного стрижня після випробування перевищує його початкову довжину; від'ємною, коли максимальна довжина стрижня після випробування буде меншою його початкової довжини; нульовою, якщо довжина вугільного стрижня після випробування дорівнює його початковій довжині.

Зміни довжини (стиснення та розширення) вугільного стрижня у відсотках від його початкової обчислюють за поданими нижче формулами

$$a = \frac{L_1 - L_2}{L} \times 100, \%$$

де a – стиснення (конtrakція), %; L_1 – початкове положення поршня відносно шкали, мм; L_2 – положення поршня відносно шкали після стиснення, мм; L – початкова довжина вугільного стрижня, мм.

Результат розрахунку стиснення округлюють до цілого числа.

$$b = \frac{L_1 - L_2}{L} \times 100, \%$$

де b – розширення (дилатація); L_1 – початкове положення поршня відносно шкали, мм; L_2 – положення поршня відносно шкали після розширення, мм; L – початкова довжина вугільного стрижня, мм.

Результат розрахунку розширення округлюють до цілого числа.

Дилатометричні показники вугілля також можна визначити прискореним методом, скориставшись приладом ІГІ-ДМетІ [16]. Цей метод дозволяє визначити індекс спучування вугілля I_v , період його нагрівання до початку спучування P_n і період спучування P_v .

Питання для самоперевірки

1. Які показники характеризують процеси термічного перетворення вугілля без доступу повітря?
2. Визначити поняття співливості й охарактеризувати методи її оцінювання.
3. З'ясувати поняття коксівності й охарактеризувати методи її визначення.
4. Які петрографічні типи вугілля здатні до спікання?
5. У чому полягає сутність методів визначення дилатометричних показників вугілля?

8. ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ ЗГОРЯННЯ ПАЛИВА

У розділі висвітлено поняття найнижчої та найвищої теплоти згоряння вугілля, подано формули для обчислення цих величин.

Охарактеризовано типи калориметрів, що використовуються в сучасних лабораторіях для визначення теплоти згоряння вугілля.

Розглянуто конструкцію та принцип дії класичного бомбового калориметра згоряння з термостатом.

Засвоївши матеріал розділу та опрацювавши довідкову й науково-технічну літературу, студент має показати такі результати навчання:

• мати чіткі уявлення про теплоту згоряння вугілля;

• опанувати калориметричний метод визначення теплоти згоряння твердого палива;

• володіти методикою обчислення ефективної теплоємності калориметра та найвищої і найнижчої теплоти згоряння палива.

8.1. Поняття про теплоту згоряння вугілля

Теплота згоряння – це одна з найважливіших характеристик вугілля як палива. Вона являє собою кількість теплоти, виділеної внаслідок повного згоряння одиниці маси палива в кисні, який заповнює калориметричну бомбу і залежить від хімічного складу горючої речовини [1, 35].

Теплота згоряння, віднесена до одиниці маси або об'єму палива, називається питомою теплою згоряння (вимірюється в джоулях чи калоріях на 1 кг, м³ або на моль). У США та Великобританії прийнято питому одиницю теплоти Btu/lb (British thermal unit – кількість тепла в калоріях, необхідного для нагрівання 1 фунта води на 1 °F). 1 Btu/lb = 1054 – 1060 Дж = 252 – 253 кал.

Теплота згоряння може бути співвіднесена з робочою масою горючої речовини Q^f , тобто горючої речовини в тому вигляді, у якому вона надходить до споживача; з сухою масою речовини Q^d ; горючою масою речовини Q^{daf} , тобто горючої речовини, що не містить вологи й золи.

Для визначення теплоти згоряння Д. І. Менделєєв запропонував спрощену формулу, а саме:

$$Q = 81C + 300H - 26(O - S),$$

де C, H, O, S – процентний вміст у вугіллі відповідно вуглецю, водню, кисню й сірки.

Для визначення найвищої теплоти згоряння зважену аналітичну пробу твердого палива спалюють за наявності кисню під високим тиском у калориметричній бомбі, забезпечивши необхідні умови. Ефективну теплоємність калориметра визначають експериментально відповідно до градування, спалюючи метрологічно атестовану високочисту бензойну кислоту за умов, передбачених свідоцтвом про атестацію. Скориговану величину підвищення температури встановлюють на базі вимірювань її на початковому, основному та завершальному періодах досліджень. Тривалість і частота цих вимірювань залежить від типу використаного в аналізі калориметра. Перед початком дослідження в бомбу додають воду, аби спершу відбулось насичення середовища паровою фазою, внаслідок чого вся утворена під час згоряння та зумовлена вологістю проби вода має перебувати в рідкому стані.

Найвищу теплоту згоряння обчислюють, скориставшись результатом скоригованого підвищення температури і величиною ефективною теплоємності калориметра, та з урахуванням енергії займання, згоряння бавовняної нитки, а також теплових ефектів побічних реакцій, зокрема утворення нітратної та сульфатної кислот, газоподібного діоксиду сірки, тобто наявних у пробі палива продуктів згоряння сірки.

Найнижчу теплоту згоряння за сталого об'єму та найнижчу теплоту згоряння в умовах сталого тиску розраховують, використавши значення найвищої теплоти згоряння аналітичної проби палива за сталого об'єму. Для обчислення найнижчої теплоти згоряння за сталого об'єму потрібні відомості про вміст вологи й водню в аналітичній пробі, тоді як розрахунок найнижчої теплоти згоряння за сталого тиску потребує даних про вміст у пробі кисню та азоту.

8.2. Визначення теплоти згоряння палива

8.2.1. Калориметри

Калориметр – це прилад для вимірювання кількості теплоти, що виділяється або поглинається в будь-якому фізичному, хімічному або біологічному процесі. Термін «калориметр» був запропонований А. Лавуазьє і П. Лапласом (1780).

Сучасні калориметри працюють у діапазоні температур від 0,1 до 3500 К, що дозволяє вимірювати кількість теплоти з точністю до 0,01 – 10 %. Існують калориметри різних типів, особливості їхнього використання залежать від характеру й тривалості процесу досліджень, температур, за яких вони мають

відбуватись, від кількості вимірюваної теплоти та необхідної точності вимірювань.

Калориметр, призначений для вимірювання сумарної кількості теплоти, що виділяється з початку процесу до його завершення, називають **калориметром-інтегратором**.

Калориметр для вимірювання теплової потужності (швидкості тепловиділення) та її зміни на різних стадіях процесу називають **вимірювачем потужності** або **калориметром-осцилографом**.

Залежно від конструкції калориметричної системи та від методу вимірювання розрізняють рідинні й масивні калориметри, одинарні та подвійні (диференціальні).

Рідинний калориметр-інтегратор змінної температури, обладнаний ізотермічною оболонкою, застосовують для вимірювань теплоти розчинення речовини і теплоти хімічних реакцій. Він має у своєму складі посудину з рідиною (зазвичай водою), у якій розміщено камеру, де відбувається дослідження («калориметричну бомбу»), змішувач, нагрівач і термометр. Теплота, що виділилася в камері, розподіляється між рідиною та всіма частинами калориметра, сукупність яких називають калориметричною системою приладу.

У **калориметрі-інтеграторі іншого типу – ізотермічному** (постійної температури) введена теплота не виявляє впливу на температуру калориметричної системи, а викликає зміну агрегатного стану тіла, яке в неї входить (наприклад, танення льоду в крижаному калориметрі Бунзена). Кількість введеної теплоти розраховується в цьому випадку відповідно до маси речовини, яка змінила агрегатний стан (наприклад, маси розталого льоду, виміряної за зміною об'єму суміші льоду і води), і теплоти фазового переходу.

Масивний калориметр-інтегратор найчастіше застосовують для визначення ентальпії речовин в умовах високих температур (до 2500 °С). Калориметрична система у приладі цього типу являє собою металевий блок (зазвичай мідний або алюмінієвий), котрий має виїмки для встановлення термометра, нагрівача й посудини, у якій відбувається реакція. Ентальпію речовини розраховують як добуток теплового значення калориметра та різниці між рівнем підвищення температури в блоці за результатами вимірів після поміщення в його гніздо ампули з речовиною, а потім порожньої ампули, нагрітої до тієї самої температури.

Теплоємність газів, а іноді й рідин, визначають у **проточних лабіринтових калориметрах**, беручи до уваги різницю між температурою на

вході й виході стаціонарного потоку рідини або газу, потужність цього потоку і теплоту, яку виділяє електричний нагрівач калориметра.

Калориметр, працюючи як **вимірювач потужності**, на протипагу калориметру-інтегратору, повинен мати значний теплообмін, аби введена в нього теплота видалялась якомога швидше, отже, робота такого калориметра залежить від миттєвих значень потужності теплового процесу. Цю теплову потужність обчислюють з урахуванням теплообміну між калориметром та оболонкою.

8.2.2. Визначення теплоти згоряння твердого палива

У лабораторіях теплоту згоряння твердих тіл і рідин визначають за допомогою спеціальних калориметричних установок (рис. 14). Кожна з них включає бомбу, калориметричну посудину із змішувачем, оболонку для теплової ізоляції, контрольно-вимірювальні прилади та допоміжну апаратуру.

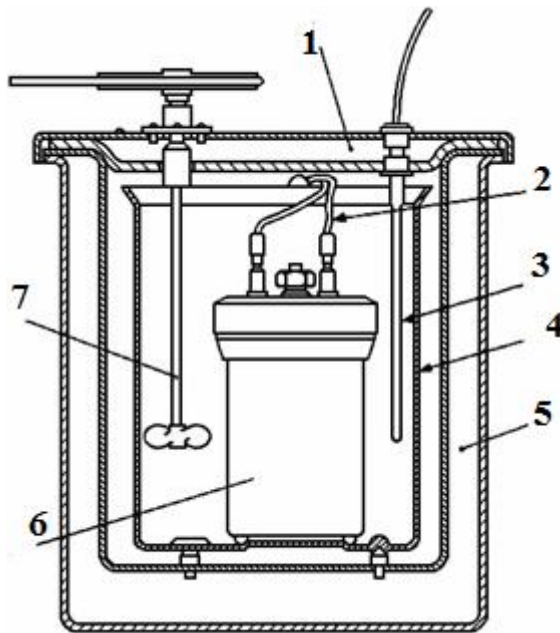


Рис. 14. Схема класичного бомбового калориметра згоряння з термостатом:
1 – кришка термостата; 2 – контактні дроти кола підпальника; 3 – термометр;
4 – калориметрична посудина; 5 – термостат; 6 – калориметрична бомба;
7 – змішувач

Для проведення аналізу наважку палива, поміщену всередину калориметричної бомби, котра заповнена киснем під тиском, підпалюють за допомогою підпальника – тонкого дроту, через який пропускають електричний струм. Під впливом тепла, яке виділяється при згорянні наважки, нагрівається вода, що заповнює калориметричну посудину, де перебуває бомба (рис. 15).

Знаючи масу наважки, кількість води в калориметричній посудині та спостерігаючи підвищення її температури, обчислюють теплоту згоряння палива.

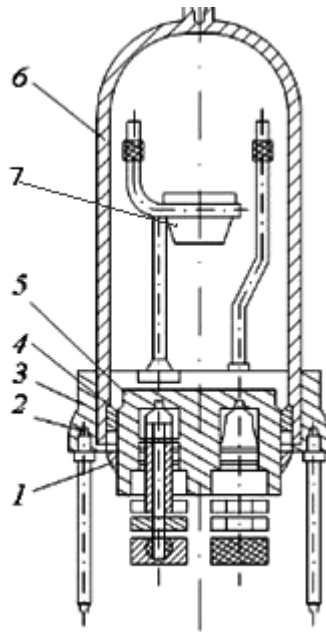


Рис. 15. Бомба калориметрична в розрізі:

1 – контргайка; 2 – кільце металеве; 3 – гайка накидна; 4 – прокладка гумова;
5 – кришка; 6 – корпус; 7 – тигель

Сьогодні описаний параметр визначають, користуючись вимогами державного стандарту (ДСТУ ISO 1928:2006 «Палива тверді мінеральні. Визначення найвищої теплоти згоряння методом спалювання в калориметричній бомбі та обчислення найнижчої теплоти згоряння») [36].

Калориметрична бомба (рис. 15) являє собою виготовлений з неіржавкої сталі циліндричний стакан об'ємом близько 300 мл, у нижній частині якого є ніжки для розміщення в спеціальній підставці. Бомба має витримувати дію високого тиску, що виникає під час згоряння проби.

Калориметричну бомбу занурюють у калориметричну посудину (рис. 14). Це латунний циліндр, заповнений дистильованою водою. Його встановлюють у термостат, де підтримують сталу температуру з похибкою $\pm 0,1$ К або менше протягом усього експерименту. У калориметричну посудину опускають змішувач, котрий працює зі сталюю швидкістю.

Задіяний у дослідженні калориметричний термометр повинен мати роздільну здатність не більше ніж 0,001 К, аби існувала можливість фіксувати зміну температури з похибкою 0,002 К. Крім традиційних ртутних скляних

термометрів, для цього методу застосовують платинові термоперетворювачі опору, термістори, кварцові резонатори, котрі забезпечать необхідну точність вимірювань.

Для аналізу палива використовуються тиглі із кремнію, нікель-хрому, платини або аналогічних інертних матеріалів. Наприклад, дослідження кам'яного вугілля виконують у тиглі діаметром 25 мм з плоским дном та глибиною не більше 20 мм.

Для запалювання проби в калориметричній бомбі існують такі засоби:

- дріт, виготовлений із хромонікелевого сплаву або іншого матеріалу необхідної електропровідності, котрий має відповідні теплофізичні властивості;
- нитку з білої бавовняної целюлози.

Крім описаного вище спеціального обладнання, потрібні терези з роздільною здатністю не більше 0,1 мг для зважування зразків палива, а також для зважування калориметричної посудини з водою, їхня роздільна здатність має бути не більшою 0,5 г; регулятор тиску, яким контролюють заповнення бомби киснем; манометр для вимірювання тиску в бомбі з похибкою 0,05 МПа; хімічний посуд.

Визначення теплоти згоряння твердого палива передбачає проведення двох окремих експериментів: по-перше, градуювання приладу із застосуванням бензойної кислоти, а по-друге, спалювання проби. Обидва експерименти здійснюють за однакових умов.

Градуювання має на меті визначити ефективну теплоємність калориметра.

Ефективна теплоємність калориметра ε (Дж/К) – це кількість теплоти, що необхідна для підвищення температури калориметра на 1 К при стандартній температурі 298 К. Цей параметр визначають, враховуючи зміну приросту температури внаслідок спалювання атестованого зразка речовини (бензойної кислоти) із створенням однакових умов та з використанням аналогічного обладнання, реактивів і матеріалів, що й при визначенні теплоти згоряння досліджуваного палива.

Експеримент передбачає реакцію згоряння палива в кисневому середовищі бомби під високим тиском, проведення аналізу продуктів згоряння та вимірювання зміни температури, що мають місце в бомбі під впливом перетворень.

Для визначення теплоти згоряння використовують аналітичну пробу вугілля з відомою вологістю. Матеріал проби попередньо просівають через лабораторне сито з отворами 212 мкм.

У процесі самого дослідження можна відзначити три періоди (рис. 16):

– початковий – попередній спалюванню наважки, коли проводиться облік теплообміну даної калориметричної системи з навколишнім середовищем в умовах початкової температури випробування;



Рис. 16. Крива залежності температури випробування від часу

– основний, під час якого згорає наважка речовини і при передачі тепла калориметричній системі відбувається вирівнювання температури всіх її частин;

– завершальний, протягом якого ведуть облік теплообміну калориметричній системі з навколишнім середовищем в умовах кінцевої температури випробування.

Згідно з побудованим графіком залежності температури середовища від часу визначають *скориговану величину підвищення температури θ , яка й показує зміну температури в калориметрі, зумовлену тільки процесами, що відбуваються в калориметричній бомбі*, тобто в цьому параметрі враховано теплообмін, потужність перемішування тощо. Параметр θ розраховується за такою формулою:

$$\theta = t_f - t_i,$$

де t_i – температура в калориметрі на початку основного періоду, °С; t_f – температура наприкінці основного періоду, °С.

Випробування починають через 5 – 10 хв після початку перемішування води в калориметричній посудині, коли настає вирівнювання температури всіх

частин калориметричної установки. Відлік температури в калориметричній установці (за шкалою термометра) виконують протягом **початкового періоду** похвилинно, зокрема, 5 разів за 5 хв.

В **основному періоді** дослідження відлік виконують кожні півхвилини, вважаючи його завершеним, коли помічають рівномірну зміну температури води у півхвилинні проміжки часу.

У **завершальному періоді** відлік температури здійснюють 10 разів, фіксуючи рівномірну зміну температури через кожні півхвилини.

Закінчивши випробування, усі внутрішні частини бомби промивають дистильованою гарячою водою, збираючи промивні води для визначення вмісту побічних продуктів, зокрема нітратної та сульфатної кислоти, діоксиду сірки, тобто продуктів згоряння сірки, яка містилась у досліджуваних зразках.

Кількість теплоти, що виділяється під час спалювання проби палива в бомбі, визначають, помноживши величину ефективної теплоємності ϵ на скоригований параметр підвищення температури θ . Аби обчислити теплоту згоряння проби палива, необхідно враховувати всі поправки, зумовлені впливом додаткових джерел теплоти. Знайдена таким чином величина теплоти згоряння називається найвищою теплотою згоряння палива за сталого об'єму.

Найвища теплота згоряння палива за сталого об'єму $Q_{v,gr}$ (gross calorific value at constant volume) – це кількість тепла, що виділяється під час повного згоряння одиниці маси твердого палива в кисневому середовищі у калориметричній бомбі за визначених умов. При цьому залишковими продуктами згоряння виступають кисень, азот, діоксид вуглецю, діоксид сірки в газоподібному стані та вода у рідкому стані (у рівновазі з її парою), насичена діоксидом вуглецю, а також тверда зола за умови доведення температури всіх продуктів згоряння до стандартної.

Для практичних потреб найчастіше використовують параметр найнижчої теплоти згоряння палива з точно визначеним вмістом вологи в умовах сталого тиску.

Найнижча теплота згоряння палива за сталого тиску $Q_{p,net,m}$ (net calorific value at constant pressure) – це кількість тепла, що виділяється під час повного згоряння одиниці маси твердого палива в кисневому середовищі, коли вся вода, яка є продуктом реакції, залишається у вигляді водяної пари (за тиску 0,1 МПа), а решта залишкових продуктів згоряння така сама, як при найвищій теплоті згоряння.

Як бачимо, основна різниця між величинами найвищої та найнижчої теплоти згоряння пов'язана з фізичним станом води в продуктах реакції. Таким

чином, найнижчу теплоту згоряння палива обчислюють, скориставшись величиною найвищої теплоти згоряння проби, яка не містить вологи, за умови, що повний вміст водню без вологи можна визначити експериментально або точно розрахувати.

8.3. Обчислення результатів визначення теплоти згоряння твердого палива

Розраховуючи теплоту згоряння твердого палива, потрібно користуватись позначеннями одиниць фізичних величин відповідно до вимог чинних в Україні міждержавних стандартів [37] і викладеною там методикою.

8.3.1. Розрахунок ефективної теплоємності калориметра

Ефективну теплоємність калориметра, за умови, що калориметрична посудина заповнена однаковою кількістю води протягом усіх експериментів, обчислюють відповідно до такої формули:

$$\varepsilon = \frac{m_{ba} \cdot q_{v,ba} + Q_{fuse} + Q_{ign} + Q_N}{\theta}, \text{ Дж/К},$$

де m_{ba} – маса бензойної кислоти, г; $q_{v,ba}$ – наведена в свідоцтві про атестацію теплота згоряння бензойної кислоти за сталого об'єму, Дж/г; Q_{fuse} – поправка теплоти на згоряння підпальника з дроту, Дж; Q_{ign} – поправка теплоти на окиснення дротяного нагрівача, Дж; Q_N – поправка теплоти на утворення нітратної кислоти, Дж; θ – скориговане підвищення температури, К або інша одиниця.

8.3.2. Розрахунок найвищої теплоти згоряння палива ε

Обчислення найвищої теплоти згоряння за умови сталого об'єму виконують, скориставшись такою формулою:

$$q_{v,gr} = \frac{\varepsilon_{(n)} \cdot \theta - Q_{fuse} - Q_{ign} - Q_N - m_2 \cdot q_{v,2}}{m_1} - \frac{Q_S}{m_1}, \text{ Дж/г},$$

де ε_n – середня ефективна теплоємність калориметра за результатом п випробувань, Дж/К; Q_5 – поправка теплоти на утворення в бомбі водного розчину сульфатної кислоти з газоподібного діоксиду сірки, Дж; m_1 – маса проби палива, г; m_2 – маса допоміжного матеріалу, г; $q_{v,2}$ – найвища теплота згоряння допоміжних матеріалів за сталого об'єму, Дж/г.

Найвищу теплоту згоряння сухого палива за сталого об'єму визначають таким чином:

$$q_{v,gr,d} = q_{v,gr} \cdot \frac{100}{100 - M}, \text{ Дж/г,}$$

де M – вологість аналітичної проби палива у відсотках від її маси; $q_{v,gr}$ – найвища теплота згоряння палива за сталого об'єму, Дж/г.

8.3.3. Розрахунок найнижчої теплоти згоряння палива

Для обчислення найнижчої теплоти згоряння палива за сталого тиску використовують таку формулу:

$$q_{p,net,m} = \{q_{v,gr,d} - 212,2 \cdot \omega(H)_d - 0,8[\omega(O)_d + \omega(N)_d]\} \times \\ \times (1 - 0,01M_T) - 24,4 \cdot M_T, \text{ Дж/г,}$$

де $q_{v,gr,d}$ – найвища теплота згоряння сухого палива за сталого об'єму; $\omega(H)_d$ – вміст водню у вільному від вологи паливі (складається з вмісту водню у воді, утвореній від гідратації мінеральної речовини, а також вмісту водню у вугіллі); $\omega(O)_d$ – вміст кисню у вільному від вологи паливі; $\omega(N)_d$ – вміст азоту у вільному від вологи паливі; значення параметрів $\omega(H)_d$, $\omega(O)_d$, $\omega(N)_d$ визначаються та обчислюються за методикою згідно з ISO 1170 [38]; M_T – загальна вологість досліджуваного палива, %

Найнижча теплота згоряння палива за сталого об'єму розраховується таким чином:

$$q_{v,net,m} = (q_{v,gr,d} - 206 \omega(H)_d \cdot (1 - 0,01 \cdot M_T)) - 23,0 \cdot M_T, \text{ Дж/г,}$$

де $q_{v,gr,d}$ – найвища теплота згоряння сухого палива за сталого об'єму; $\omega(H)_d$ – вміст водню у вільному від вологи паливі (складається з вмісту водню у воді, утвореній від гідратації мінеральної речовини, а також вмісту водню у вугіллі); M_T – загальна вологість досліджуваного палива, %.

Питання для самоперевірки

1. У яких одиницях вимірюється теплота згоряння твердого палива?
2. Які хімічні елементи в складі вугільної речовини впливають на величину теплоти її згоряння?
3. Що являють собою поняття найнижчої і найвищої теплоти згоряння вугілля?
4. Сформулюйте визначення ефективної теплоємності калориметра.
5. За якою формулою обчислюють ефективну теплоємність калориметра?
6. Які прилади входять у загальне обладнання калориметричної установки?
7. На які періоди поділяється калориметричне визначення?
Охарактеризуйте кожен період.
8. За якими формулами обчислюють найнижчу та найвищу теплоту згоряння палива?

9. ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ТЕХНІЧНОГО АНАЛІЗУ ВУГІЛЛЯ ЯК ІНСТРУМЕНТАРІЮ МОНІТОРІНГОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

У розділі розглянуто екологічні проблеми захисту довкілля, що зумовлені необхідністю використання раціональних методів добування й технологічної переробки вугілля, утилізації виробничих відходів та проведення моніторингу якості вугільної сировини на основі технічного аналізу.

Засвоївши матеріал розділу та опрацювавши довідкову й науково-технічну літературу, студент має продемонструвати такі результати навчання:

Ї мати уявлення про екологічну спрямованість методів технічного аналізу твердого палива;

Ї опанувати методи дослідження палива в умовах реальних виробничих ситуацій, які можуть гарантувати мінімізацію негативного впливу на довкілля.

Для України вугілля, запаси якого зосереджують до 90 % енергетичного потенціалу твердих корисних копалин, а також величезну кількість різних хімічних сполук, – це чи не найважливіший природний ресурс [10].

Масштаби вугільних запасів порівняно з рідкими й газоподібними копалинами, а також велика потреба в енергоносіях зумовлює цінність цього продукту і доцільність його промислової переробки. Отже, вугілля визнано основною стратегічною сировиною в провідних галузях промисловості, а саме, енергетиці, металургії, хімії тощо.

У контексті розвитку суспільства все більшого значення набуває екологічна безпека будь-якої технології, у тому числі вугільного виробництва, а також якість виготовлених при цьому продуктів, що тісно пов'язано з показниками й характеристикою вихідної сировини. Вугілля як сировинний матеріал, що утворюється внаслідок тривалого еволюційного процесу та складних метаморфічних перебігів, є комплексною речовиною. Його складові компоненти являють собою як органічні речовини, так і мінеральні (зокрема вода, цілий ряд рідких та розсіяних елементів) [6].

При цьому раціональна спрямованість застосування вугілля як палива чи для інших потреб, скажімо, для створення вуглеграфітових композитів, активованих модифікацій тощо, неможлива без моніторингових досліджень технічного аналізу цього продукту. Отже, щоб ефективно керувати якістю будь-якого сировинного ресурсу, необхідно сформулювати ефективну систему технічних вимог і методологічних заходів.

Завдяки особливостям походження органічна складова вугілля містить такі елементи: вуглець, гідроген, кисень, нітроген і сірка, кількість яких залежить від виду копалин. Це дає можливість синтезувати з різних видів вугілля багато хімічних речовин.

Однаковий якісний і різний кількісний склад вугілля свідчить про його утворення з одного і того самого природного матеріалу, зокрема з рослинних і тваринних залишків, за участю різних чинників та параметрів навколишнього середовища.

Одночасно доводиться визначити, що вугілля так само, як нафта і газ, – це невідновлюваний природний енергетичний ресурс. Тому з огляду на потреби споживання, процеси розробки вугілля та його технологічне перетворення в різні продукти, належить контролювати, враховуючи вимоги екологічної безпеки довкілля, раціональності та сучасних досягнень науки і техніки.

Сьогодні у світі спостерігається тенденція до зростання обсягів видобутку кам'яного, бурого та інших різновидів вугілля. За експертними оцінками, у найближчі десятиріччя річний рівень добування вугільної сировини підвищиться з 5 до 7,5 млрд тонн. При цьому інтенсивна розробка і широке використання вугілля й торфу призводить до підвищення рівня концентрації шкідливих речовин у довкіллі.

Процеси добування, збагачення, переробки та використання вугілля зумовлюють появу цілого ряду екологічних проблем, до яких відносять такі:

- порушення цілісності земної поверхні, стану ландшафтів;
- складування на поверхні твердих і рідких відходів гірничого виробництва;
- забруднення, а іноді й незворотні зміни гідрологічного та гідрохімічного режимів ґрунтових і річкових вод;
- акумуляція групи побічних сполук, до яких відносять тверді речовини: сажу, важкі метали, кам'яновугільну смолу (пек); токсичні гази: CO; CH₄; CO₂; стічні підсмолені води, які вміщують ароматичні сполуки – феноли, пірокатехіни тощо;
- утворення зворотних вод після вуглезбагачення;
- негативний вплив на життєдіяльність організмів в екосистемах біосфери та збіднення біологічного різноманіття.

Слід також відзначити, що небезпека виникнення перелічених екологічних наслідків носить тривалий кумулятивний характер, пролонгуючись у довкіллі на десятки років та негативно впливаючи на здоров'я людини. При цьому інтегральним показником, що характеризує нестабільність демографічної ситуації у вугледобувних районах, є природне зниження кількості населення, підвищення рівня спадкових аномалій, високий фон професійних захворювань, у тому числі онкологічних, патології кров'яної та нервової систем тощо.

З огляду на зацікавленість споживачів, підвищення темпів та поширення організації вугледобувних і вуглепереробних виробництв вважається доцільним. При цьому впровадження природоохоронних новітніх технологій передбачає необхідність орієнтувати вугільну галузь на регулярне ведення моніторингових досліджень, які базуються на даних технічного аналізу [39], що дозволить мінімізувати дію шкідливих факторів на довкілля (рис.17).

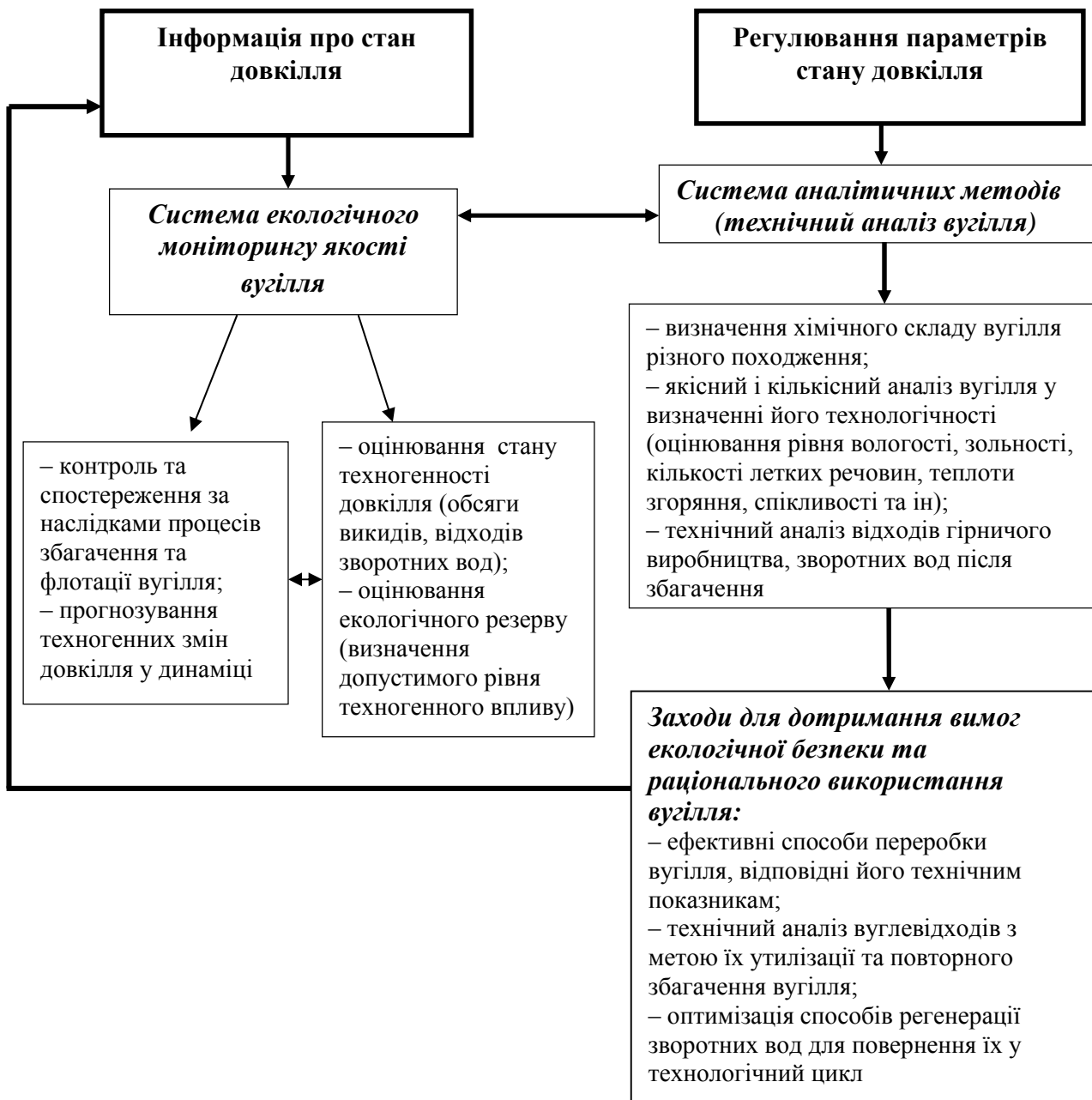


Рис. 17. Схема взаємозв'язку елементів моніторингу якості вугілля на основі технічного аналізу

Особливої уваги варті проблеми збагачувальних фабрик, де з різних причин (недосконалість технології та обладнання, нестабільність процесів тощо) утворюється багато відходів флотації в шламагромаджувачах, а також у шламо- й муловідстійниках, баластних продуктів відсіву і відмивання вугільних фракцій. Так, останнім часом на збагачувальних фабриках України

з'явилась велика кількість нагромаджувачів шламу та відстійників, котрі містять понад 177 млн т обводнених вуглевідходів із середньою зольністю 45–75 %.

Враховуючи те, що з відходами флотації щорічно втрачається до 960 тис. т вугілля, причому в цій масі технологічно доступним можна вважати близько 570 тис. т кондиційного матеріалу, особливої актуальності набуває спрямована утилізація таких відходів і залучення їх до товарного споживання.

Крім того, після виділення твердої фази у вигляді осаду, відбувається його нагромадження в зворотних системах стічних вод, які після обробки спеціальними методами очищення можуть бути повернуті в повторне промислове використання.

Таким чином, підвищення рівня екологічної безпеки можна здійснювати, з одного боку, застосовуючи набір інструментів контролю якісних показників вихідної сировини і продуктів переробки на вугільних виробництвах, а з іншого – шляхом спрямованої утилізації вторинних матеріалів, зокрема відходів збагачення вугілля та застосування кондиційованих зворотних вод, аби сприяти зменшенню обсягу шкідливих викидів у довкілля.

До розряду основних раціональних напрямів моніторингу якості й ефективного застосування вугілля можна віднести такі:

- технічний аналіз відповідно до нормативних вимог якості вугілля як палива або як хімічної сировини;
- розробка способів утилізації відходів гірничого виробництва (шламів, хвостів) з метою повторного збагачення вугілля;
- регенерація зворотних вод вуглезбагачення шляхом видалення частинок тонкодисперсних вугільно-глинистих суспензій та дрібних фракцій шламів (< 1 мм) для їх використання у технологічному циклі як вторинного ресурсу;
- застосування в технологіях збагачення біохімічних методів селективного очищення стічних вод від важких металів та інших токсичних домішок;
- інтенсифікація фільтрування флококонцентратів за допомогою ефективних композицій флокулянтів при збагаченні тонкодисперсних вугільно-глинистих суспензій, а також ультрадрібних фракцій шламів (частинок крупністю < 20 мкм) для поліпшення технологічних показників процесу;
- знесірчення вугілля перед спалюванням з використанням фізико-хімічних (збагачення), хімічних (десульфуризації) та мікробіологічних методів;
- вилучення сірчистих сполук (діоксиду сірки) з димових газів, які утворюються внаслідок спалювання вугілля, шляхом їх сорбції та зв'язування вапняком, оксидом кальцію;
- прогнозування й контроль у процесі добування вугілля можливих викидів метану за допомогою автоматизованої системи датчиків і вентиляційного обладнання;
- поліпшення умов екологічної безпеки та підвищення надійності шахтового обладнання;

- очищення високомінералізованих шахтових стічних вод, які забруднюють природні водні джерела та засолюють ґрунти;
- вчасна переробка вугільних шламів і відходів вуглезбагачення, складування яких призводить до забруднення значних площ земельних ділянок;
- повноцінна утилізація побічних продуктів вуглехімічної та вугільної промисловості;
- упровадження інноваційних проектів та проведення профілактичних заходів, спрямованих на зниження рівня шкідливого впливу фізико-хімічних процесів, що відбуваються у відвалах вугільного й вуглехімічного виробництв, на об'єкти природно-заповідного фонду, повітряне, водне й ґрунтове середовище (профілактика їх самозаймання, відмова від куріння тощо);
- нормативний контроль викидів в атмосферу токсичних і парникових газів (NO_2 , SO_2 , CO_2), утворених під час добування та спалювання вугілля, а також викидів високодисперсних зольних частинок, важких металів та їх сполук як побічних продуктів термообробки вугілля.

Отже, головною метою екологічних підходів до діяльності тієї чи іншої промислової галузі, у тому числі й вуглехімічної, має бути формування відповідального ставлення до природного середовища, коли беруть до уваги результати технічного аналізу матеріалів як джерело інформації та можливість прогнозувати наслідки впливу технологічного процесу на довкілля. При цьому практичні знання й професійні навички допоможуть приймати рішення в умовах реальних виробничих ситуацій.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Менковский М.А. Аналитическая химия и технический анализ углей / М.А. Менковский, А.А. Флодин. – Л. : Углетехиздат, 1959. – 336 с.
2. Обобщенная модель структуры органической массы углей / А.М. Гульмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун, С.М. Скопенко // Химия твердого топлива. – 1994. – № 4–5. – С. 14–27.
3. Скляр М.Г. Химия твердых горючих ископаемых: учеб. пос. для студ. вузов, обуч. по спец. "Химическая технология твердого топлива" / М.Г. Скляр, Ю.Б. Тютюнников. – 2-е изд., перераб. и доп. – К. : Вища шк., 1985. – 248 с.
4. Скляр М.Г. Химия твердых горючих ископаемых : лабораторный практикум / М.Г. Скляр, Ю.Б. Тютюнников. – Изд. 2-е, доп. – К. : Высш. шк., 1985. – 247 с.
5. Гагарин С.Г. Роль невалентных взаимодействий между ароматическими фрагментами углей / С.Г. Гагарин // Химия твердого топлива. – 1990. – № 5. – С. 49–56.
6. Камнева А.И. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых / А.И. Камнева, В.В. Платонов. – М. : Химия, 1990. – 288 с.
7. Скрипченко Г.В. Экспериментальный и теоретический анализ преобразования структуры углей в процессе метаморфизма / Г.В. Скрипченко, И.В. Козлов // Химия твердого топлива. – 1994. – № 3. – С. 19–26.
8. Исследование энергетических характеристик и прогнозирование физико-химических и технических свойств материалов / В.Г. Корсаков, И.В. Шеломенцева, И.М. Юрьевская, Л.И. Петрова // Направленный синтез твердых веществ : межвуз. сб. науч. тр. / под ред. В.Б. Алексовского. – Л., 1983. – Вып.1. – С. 158–174.
9. Справочник по обогащению углей / под ред. И.С. Благова, А.М. Коткина, Л.С. Зарубина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Недра, 1984. – 614 с.
10. Химия и переработка угля / В.Г. Липович, Т.А. Калабин, И.В. Калечиц. – М. : Химия, 1988. – 336 с.
11. ДСТУ 7723:2015/ Вугілля кам'яне. Визначення індексу спікання методом Рога. Замість ГОСТ 9318–91 (ISO–335–74) ; чинний від 2016–08–01. – К. : Держстандарт України, 2016. – 19 с.
12. ДСТУ 7600:2014 (ISO 502:1982, МОД) / Вугілля кам'яне. Визначення коксівності методом Грей-Кінга. Замість ГОСТ 16126–91 (ISO 502–82) ; чинний від 2015–07–01. – К. : Держстандарт України, 2015. – 10 с.
13. ГОСТ 2013–75 / Угли каменные. Ускоренный метод определения спекаемости. Взамен ГОСТ 2013–49 ; введен в действие 1975–27–01. – М. : Госкомстандарт СМ СССР, 1976. – 9 с.
14. ДСТУ 7722: 2015 / Вугілля кам'яне. Метод визначення пластометричних показників. Замість ГОСТ 1186–87 (СТ СЕВ 5775–86) ; чинний від 2016–08–01. – К. : Держстандарт України, 2015. – 21 с.

15. ГОСТ 13324–94 (ISO 349–75) / Угли каменные. Метод определения дилатометрических показателей в приборе Одибера-Арну. Взамен ГОСТ 13324–78 ; введен в действие 1996–20–09. – К. : Госстандарт Украины, 1997. – 22 с.
16. ГОСТ 14056–77 / Угли каменные. Ускоренный метод определения дилатометрических показателей в приборе ИГИ-ДМетИ. Взамен ГОСТ 14056–68 ; введен в действие 1977–20–08. – М. : Госкомстандарт СМ СССР, 1979. – 7 с.
17. Братичак М.М. Хімія та технологія переробки вугілля: підручник / М.М. Братичак, С.В. Пиш'єв, М.І. Рудкевич. – Львів : Бескид Біт, 2006. – 272 с.
18. ГОСТ 25543–88 / Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам. Взамен ГОСТ 19122–87 ; введен в действие 1990–28–08. – М. : Госкомитет СССР по стандартам, 1991. – 13 с.
19. ДСТУ 3472:2015 / Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація. Офіц. видання 21122015–00013. Замість ДСТУ 3472–96 ; чинний від 2015–05–28 за наказом № 45. – К. : ДП УкрНДНЦ, 2015. – 8 с.
20. ГОСТ 19242–73 / Угли бурые, каменные и антрацит. Классификация по размеру кусков. Взамен ГОСТ 5287–50, ГОСТ 5634–51 ; введен в действие 1975–01–01. – М. : Госкомитет СССР по стандартам, 1975. – 3 с.
21. Еремін І.В. Петрографія і фізическіє свойства углей / І.В. Еремін, В.В. Лебедев, Д.А. Цикарев. – М. : Недра, 1980. – 266 с.
22. Document ECE. Coal Committee, COAL/AC/5/CRP/7, Seventh Ad hoc Meeting on the Elaboration of an International Scientific Classification of Medium - rank ad High-rank Coals. – 1989. – Report.
23. Саранчук В.І. Фізико-хімічні основи переробки горючих копалин / В.І. Саранчук, В.В. Ошовський, Г.О. Власов; М-во освіти і науки України, Донбас. техн. ун-т. – Донецьк : Схід. вид. дім, 2001. – 304 с.
24. ГОСТ 4680–49 / Методы пересчета массы гигроскопических материалов и продуктов при отклонении их влажности от нормированной ; введен в действие 1949–31–01, переизд. 01.06.1987. – М. : Изд-во стандартов, 1988. – 10 с.
25. Частухин В.И. Топливо и теория горения : учеб. пос. / В.И. Частухин, В.В. Частухин. – К. : Вища шк., 1989. – 223 с.
26. ГОСТ 27314 – 91(ISO 589-81) / Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги. Взамен ГОСТ 27314–87 ; введен в действие 1993–01–01. – М. : Комитет стандартизации и метрологии СССР, 1993. – 15 с.
27. ГОСТ 11014–2001 / Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренный метод определения влаги. Взамен ГОСТ 11014–81 ; введен в действие 2003–01–01. – М. : Госкомстандарт, 2003. – 3 с.
28. ГОСТ 11022–95 (ISO 1171–97) / Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. Взамен ГОСТ 11022–90 ; введен в действие

1997–01–01. – Минск : Межгосуд. Совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1997. – 5 с.

29. Ильяхин М.С. Основы теплотехники / М.С. Ильяхин, Ф.Т. Сидоренков. – М. : Агропромиздат, 1987. – 144 с.

30. ГОСТ 6382–2001 (ISO 562–98, ISO 5071–1–97) / Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ. Взамен ГОСТ 6382–91 (ISO 562–81) ; введен в действие 2003–27–01. – Минск : Межгосуд. Совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2003. – 7 с.

31. ГОСТ 7303–90 (СТ СЕВ 6768–89) / Антрацит. Метод определения объемного выхода летучих веществ. Взамен ГОСТ 7303–77; введен в действие 07.01.91–07–01. – М. : Изд-во стандартов, 1991. – 5 с.

32. ДСТУ 3528–97 (ГОСТ 8606–93) (ISO 334–92) / Паливо тверде мінеральне. Визначення загальної сірки. Метод Ешка. Замість ГОСТ 8606–93; чинний від 1998–07–01. Офіц. вид. – К. : Держстандарт України, 1998. – 30 с.

33. ГОСТ 2059–95 (ISO 351–96) / Метод определения общей серы сжиганием при высокой температуре. Взамен ГОСТ 2059–75 ; введен в действие 97–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 2002. – 15 с.

34. ГОСТ 9326–2002. / Топливо твердое минеральное. Методы определения хлора (ISO 587–97). Взамен ГОСТ 9326–90; введен в действие 2004–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 2002. – 11 с.

35. Веселовский В.С. Испытание горючих ископаемых / В.С. Веселовский. – М. : Госнаучтехиздат, 1963. – 411 с.

36. ДСТУ ISO 1928:2006. Палива тверді мінеральні. Визначення найвищої теплоти згоряння методом спалювання в калориметричній бомбі та обчислення найнижчої теплоти згоряння. Замість ГОСТ 147–95 (ISO 1928–76) ; чинний від 2008–07–01. – К. : Держстандарт України, 2008. – 3 с.

37. ДСТУ 3651.0–9. Метрологія. Одиниці фізичних величин. Основні одиниці фізичних величин міжнародної системи одиниць. Замість ДСТУ 2681–94 ; чинний від 1999–01–01. – К. : Держстандарт України, 1999. – 14 с.

38. ГОСТ 27313–95 (ISO 1170–77). Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа для различных состояний топлива. Взамен ГОСТ 27313–89 ; введен в действие 1998–07–01. – Минск : Межгосуд. Совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1998. – 11 с.

39. Акинин Н.И. Промышленная экология : принципы, подходы, технические решения : учеб. пос. / Н.И. Акинин; М-во образ. и науки РФ, Рос. хим.-тех. ун-т. – М. : РХТУ, 2010. – 292 с.

Додаток

Класифікація вугілля за генетичними і технологічними параметрами [18]

Марка		Група		Підгрупа		Клас	Категорія	Тип	Підтип	Примітка			
Найменування	Позначення	Найменування	Позначення	Найменування	Позначення								
Буре	Б	Перше буре	1Б	–	–	02, 03	Усі категорії	50 і вищий	05, 10, 15, 20				
		Друге буре	2Б	Друге буре вітринітове	2БВ	02, 03, 04	0, 1, 2, 3	30, 40	05, 10, 15, 20				
				Друге буре фіюзенітове	2БФ	02, 03, 04	4 і вища	30, 40	05, 10, 15				
		Третє буре	3Б	Третє буре вітринітове	3БВ	03, 04, 05	0, 1, 2, 3	10, 20	05, 10, 15, 20				
				Третє буре фіюзенітове	3БФ	04, 05	4 і вища	10, 20	05, 10				
		Довгополумєневе	Д	–	–	Довгополумєневе вітринітове	ДВ	04	0, 1, 2, 3	40 і вищий	00, 01		
05	36 і вищий												
06	34 і вищий												
07	30 і вищий												
Довгополумєневе фіюзенітове	ДФ			05	4 і вища	30 і вищий	00, 01						
				06		28 і вищий							
07	30 і вищий												
	Довгополумєневе газове вітринітове	ДГВ	05, 06, 07	0, 1, 2, 3	32 і вищий	06, 07, 08, 09							
Довгополумєневе газове фіюзенітове							ДФ	05, 06, 07	4 і вища	30 і вищий	06, 07, 08, 09		
	Газове	Г	Перше газове	1Г	Перше газове вітринітове	1ГВ						05, 06, 07, 08, 08, 09	0, 1, 2, 3
Перше газове фіюзенітове							1ГФ	05	4 і вища	30 і вищий			
								06, 07, 08, 09		38 і вищий	06, 07, 08, 09		

Додаток

Продовження додатка

Марка		Група		Підгрупа		Клас	Категорія	Тип	Підтип	Примітка
Найменування	Позначення	Найменування	Позначення	Найменування	Позначення					
		Друге газове	2Г	-	-	06, 07	Усі категорії	38 і вищий	13, 14, 15, 16	
Газове жирне піснувате	ГЖП	Перше газове жирне піснувате	1ГЖП	Перше газове жирне піснувате вітринітове	1ГЖПВ	06, 07	0, 1, 2, 3	30, 32, 34, 36	10, 11, 12, 13, 14, 15, 16	
Газове жирне піснувате	ГЖП	Перше газове жирне піснувате	1ГЖП	Перше газове жирне піснувате фюзенітове	1ГЖПФ	06, 07	4 і вища	30, 32, 34, 36	10, 11, 12, 13, 14, 15, 16	
				Друге газове жирне піснувате	2ГЖП					
		Друге газове жирне піснувате фюзенітове	2ГЖПФ	08, 09	4 і вища	30 і вищий	10, 11, 12, 13, 14, 15, 16			
Газове жирне	ГЖ	Перше газове жирне	1ГЖ	-	-	05, 06, 07	Усі категорії	30 і вищий	17 і вищий	
		Друге газове жирне	2ГЖ	-	-	08, 09	Усі категорії	36 і вищий	17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25	
Жирне	Ж	Перше жирне	1Ж	-	-	08,	Усі категорії	28, 30, 32, 34	14, 15, 16, 17	
						09, 10, 11		30, 32, 34		
		Друге жирне	2Ж	-	-	08, 09	Усі категорії	36 і вищий	26 і вищий	
	10, 11					30, 32, 34		18 і вищий		
								30 і вищий	18 і вищий	

Марка		Група		Підгрупа		Клас	Категорія	Тип	Підтип	Примітка
Найменування	Позначення	Найменування	Позначення	Найменування	Позначення					
Коксівне жирне	КЖ	–	–	–	–	09, 10, 11, 12	Усі категорії	24, 26, 28	18 і вищий	Тип 24 при V^{daf} 25 % і більше
Коксівне	К	Перше коксівне	1К	Перше коксівне вітринітове	1КВ	10, 11, 12	0, 1, 2, 3	24, 26, 28 24 і нижчий	13, 14, 15, 16, 17 13 і вищий	Тип 24 при V^{daf} менше 25 %
				Перше коксівне фіузенітове	1КФ	10, 11, 12	4 і вища	24, 26, 28 24 і нижчий	13, 14, 15, 16, 17 13 і вищий	Тип 24 при V^{daf} менше 25 %
		Друге коксівне	2К	Друге коксівне вітринітове	2КВ	13, 14, 15, 16 14, 15, 16 і вищий	0, 1, 2, 3	28 і нижчий	13 і вищий нижчий 13*	* При $SI 7$ і вище
				Друге коксівне фіузенітове	2КФ	13, 14, 15, 16	4 і вища	28 і нижчий	13 і вищий	
Коксівне піснுவате	КП	Перше коксівне піснувате	1КП	Перше коксівне піснувате вітринітове	1КПВ	08, 09, 10, 11	0, 1, 2, 3	22, 24, 26, 28	10, 11, 12	
				Перше коксівне піснувате фіузенітове	1КПФ	08, 09, 10, 11	4 і вища	22, 24, 26, 28 20 і вищий	10, 11, 12	
		Друге коксівне піснувате	2КП	Друге коксівне піснувате вітринітове	2КПВ	11, 12, 13	0, 1, 2, 3	16, 18, 20 28 і нижчий	10, 11, 12	
				Друге коксівне піснувате фіузенітове	2КПФ	11, 12, 13	4 і вища	16, 18 28 і нижчий	10, 11, 12	

Марка		Група		Підгрупа		Клас	Категорія	Тип	Підтип	Примітка	
Найменування	Позначення	Найменування	Позначення	Найменування	Позначення						
Коксівне слабкоспікливе низькомета-морфізоване	КСН	–	–	Коксівне слабкоспікливе низькомета-морфізоване вітринітове	КСНВ	08, 09, 10	0, 1, 2, 3	28 і нижчий	06, 07, 08, 09		
				Коксівне слабкоспікливе низькомета-морфізоване фіузенітове	КСНФ	08, 09, 10	4 і вища	28 і нижчий	06, 07, 08, 09		
Коксівне слабкоспікливе	КС	Перше коксівне слабкоспікливе	1КС	Перше коксівне слабкоспікливе вітринітове	1КСВ	11, 12, 13	0, 1, 2, 3	28 і нижчий	06, 07, 08, 09		
				Перше коксівне слабкоспікливе фіузенітове	1КСФ	11, 12, 13	4 і вища	28 і нижчий	06, 07, 08, 09		
		Друге коксівне слабкоспікливе	2КС	Друге коксівне слабкоспікливе вітринітове	2КСВ	14, 15, 16	0, 1, 2, 3	24 і нижчий	06, 07, 08, 09	06, 07, 08	
				Друге коксівне слабкоспікливе фіузенітове	2КСФ	14, 15, 16	4 і вища	24 і нижчий	06, 07, 08, 09		
Піснувате спікливе	ПС	Перше піснувате спікливе	1ПС	Перше піснувате спікливе вітринітове	1ПСВ	13, 14, 15, 16, 17	0, 1, 2, 3	20 і нижчий	10, 11, 12, 09, 10, 11, 12, 10, 11, 12	Класи 14 і вищі при SI менше 7	
				Перше піснувате спікливе фіузенітове	1ПСФ	13, 14, 15, 16, 17	4 і вища	20 і нижчий	10, 11, 12		
Піснувате спікливе	ПС	Друге піснувате спікливе	2ПС	Друге піснувате спікливе вітринітове	2ПСВ	17 і вищий	0, 1, 2, 3	20 і нижчий	06, 07, 08, 09		

Марка		Група		Підгрупа		Клас	Категорія	Тип	Підтип	Примітка
Найменування	Позначення	Найменування	Позначення	Найменування	Позначення					
				Друге піснувате спікливе фюзенітове	2ПСФ	17 і вищий	4 і вища	20 і нижчий	06, 07, 08, 09	
Пісне спікливе	ПС	–	–	Пісне спікливе вітринітове	ПСВ	14, 15, 16, 17, 18, 19	0, 1, 2, 3	20 і нижчий	01	
				Пісне спікливе фюзенітове	ПСФ	14, 15, 16, 17, 18, 19	4 і вища	16, 18, 16 і нижчий	01	Підтип 01, коли RI 2:4
Слабо-спікливе	СС	Перше слабо-спікливе	1СС	–	–	07, 08, 09	Усі категорії	20, 22, 24, 26, 28, 34 і вищий	00, 01	
		Друге слабко-спікливе	2СС	–	–	08, 09, 10, 11, 12, 13	Усі категорії	26, 28, 30, 32	00, 01	
		Третє слабко-спікливе	3СС	–	–	08, 09, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17	Усі категорії	20, 22, 24, 16, 18, 20, 22, 24, 16, 18, 20, 18, 20	00, 01, 00, 01, 00, 00	
Пісне	П	Перше пісне	1П	Перше пісне вітринітове	1ПВ	15, 16, 17, 18, 19, 20	0, 1, 2, 3	12, 14, 16	00	Підтип 00, коли RI 2:4
				Перше пісне фюзенітове	1ПФ	13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20	4 і вища	12, 14	00	
		Друге пісне	2П	Друге пісне вітринітове	2ПВ	15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25	0, 1, 2, 3	08, 10	00	Підтип 00, коли RI 2:4
					2ПФ	15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25	4 і вища	08, 10	00	

Марка		Група		Підгрупа		Клас	Категорія	Тип	Підтип	Примітка	
Найменування	Позначення	Найменування	Позначення	Найменування	Позначення						
Антрацит	А	Перший антрацит	1А	Перший антрацит вітринітовий	1АВ	22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35	0, 1, 2, 3	20	60 і нижчий	Класи 22 – 25 при V^{daf} менше 8 %	
				Перший антрацит фюзенітовий	1АФ	22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35	4 і вища	10 і вищий	60 і нижчий	Класи 22 – 25 при V^{daf} менше 8 %	
			Другий антрацит	2А	Другий антрацит вітринітовий	2АВ	36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44	0, 1, 2, 3	10 і вищий	40 і вищий	Підтип вугілля контактового метаморфізму 20 і вищий
					Другий антрацит фюзенітовий	2АФ	36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44	4 і вища	10 і вищий	40 і вищий	Підтип вугілля контактового метаморфізму 20 і вищий
		Третій антрацит	3А	Третій антрацит вітринітовий	3АВ	45 і вищий	0, 1, 2, 3	15 і нижчий	50 і вищий		
				Третій антрацит фюзенітовий	3АФ	45 і вищий	4 і вища	15 і нижчий	50 і вищий		

Предметний покажчик

А

Агрегація речовини 8
Азот 9, 17
Анізотропія 19, 23, 25
Антрацит 10, 12, 13, 15, 16, 17, 20, 52, 60

Б

Баласт вугілля 17, 45
Беззольний стан 19, 20, 22
Бензин 8
Бітуми 10
Бітумні речовини 8, 11
Бомба калориметрична 88, 90

В

Вуглевідходи 95
Вітрен 14, 15, 21, 24
Вітриніт 19, 20
Внутрішня зольна частина 47
Вода 30

- адсорбована 30
- конституційна 30
- кристалізаційна 30, 32
- оклюдована 30, 31
- нестехіометрична 30
- стехіометрична 30, 41

Водень 16, 17
Волога у вугіллі 30, 31, 32, 41

- вільна 33, 36
- гігроскопічна 34, 35, 42
- гідратна 33
- загальна 34, 41
- зовнішня 38, 40
- капілярна 33
- колоїдна 33
- поверхнева 33

Вологоємність вугілля 22
Вугільні суміші 8, 44
Вугільний стрижень 80
Вуглець 10, 11, 95
Вугілля 7, 11, 33, 37, 40, 63

– буре 8, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 22, 24
– викопне 8, 19
– газове 15, 20
– коксівне 12, 20
– жирне 12, 15, 19, 20
– кам'яне 8, 11, 13, 15, 16, 17, 18
– метаморфізоване 12
– пісне 12, 15, 20
– деревне 8

Г

Генетичні параметри 18, 28
Гібридизація валентних електронів 10, 11
Гігроскопічні матеріали 31
Гідроген 9, 95
Горючі гази 8

- речовини 7
- сланці 8

Графіт 10
Графітові антрацити 12
Графітовий сланець 12, 13
Гумінові кислоти 11, 13
Гумінові речовини 8

Д

Деревина 8
Дизельне паливо 8
Дилатація 81, 82

- додатна 81
- від'ємна 81

Дилатометричні криві 81
Дрова 7
Дюрен 14, 15, 16

Е

Екологічна безпека вугільного виробництва 95, 97, 98
Екологічний резерв 97

З

Згоряння водню 16
Зворотні води 97
Зовнішня зола 47
Зольність вугілля 15, 45, 47, 48, 49, 52, 57
 -- внутрішня 47
 -- зовнішня 47
 -- конституційна 47
 -- наносна 47

К

Калориметр 85, 86
 -- рідинний 86
Калориметр-інтегратор 86
Калориметр-осцилограф 86
Карбон 9, 10, 14, 16
Категорія вугілля 22
Кларен 14, 15
Класифікація вугілля 18, 25, 27, 28
Кисень 9, 16, 17
Клас крупності вугілля 21, 26
Кокс 8, 46, 77, 78
Коксівність вугілля 26, 79, 80
Коксівний залишок 76
Коксування 13
Корольок 26, 57

Л

Леткі речовини 19, 20, 23, 25, 26, 27, 56, 58, 60
Лігнін 8
Лігніти 27, 38

М

Матові типи вугілля 16
Марки вугілля 19, 20
Метан 8
Метаморфізм горючих копалин 9, 10
Метод визначення вологи 35, 41, 55
 -- гравіметричний 35, 55
 -- об'ємний 36
 -- непрямий 37
Мінеральні домішки 17, 45, 53

Мінеральні речовини 15, 46
Моніторинг якості вугілля 95, 97

Н

Наважка вугілля для аналізу 40, 61, 68
Напівантрацит 12, 15
Нафта 8, 96
Нітроген 9, 13, 95

О

Озолення вугілля 50
 -- повільне 50
 -- прискорене 51
Оксиген 9, 13, 14, 95
Органічна речовина вугілля 10, 12, 45
Остов вугілля 10, 11

П

Паливо 7, 33, 37
Петрографія вугілля 14
Пластометричні криві 81
Повітряно-сухе паливо 39, 40
Проба аналітична 34, 35, 39
 -- лабораторна 34
 -- об'єднана 34
 -- точкова 34
Просторово-полімерні структури 10, 11
Промислова класифікація вугілля 19

Р

Розміри зерен вугілля 21
Регенерація зворотних вод 97

С

Сірка 17, 62, 64, 66, 95
 -- загальна 65, 66, 73
 -- органічна 64, 65, 67
 -- піритна 64, 66, 68
 -- сульфатна 62, 65
Співкислота вугілля 26, 76, 78
Сульфур 9, 13
Суперантрацит 12

Т

Твердість вугілля 15, 16
Твердий розчин 31
Теплоємність калориметра 89
Теплота згоряння вугілля 16, 19, 20,
84, 85, 87, 91, 92
Техногенність довкілля 97
Тигель 34, 41
Торгова марка вугілля 19
Торф 7, 17

Ф

Флотація вугілля 97
Фосфор 17
Фюзен 14, 16, 22

Ц

Целюлоза 8

Я

Якість вугілля 95, 97

Навчальне видання

Светкіна Олена Юріївна
Нетяга Ольга Борисівна
Тарасова Ганна Володимирівна
Лисицька Світлана Майорівна

Основи технічного аналізу вугілля

Навчальний посібник

Редактор О.Н. Ільченко

Підп. до друку 28.09.2017. Формат 30 x 42/4.
Папір офсетний. Ризографія. Ум. друк. арк. 6,5.
Обл.-вид. арк. 8,2. Тираж 35 пр. Зам. №

Підготовлено до друку та видруковано
в Державному ВНЗ «Національний гірничий університет».
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру ДК № 1842 від 11.06.2004.
49005, м. Дніпро, просп. Д. Яворницького, 19.