

УДК 662.663

Ю. Ф. Патраков, Н. И. Федорова

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЖИРНЫХ УГЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СИБИРИ

Ископаемые угли весьма разнообразны по вещественному (петрографическому и химическому) составу и, вследствие этого, существенно различаются по своим свойствам, которые определяют эффективность их энергетического и техноло-

гического использования. В качестве объектов исследования использовались 3 образца углей марки Ж различных месторождений, характеристика которых приведена в табл. 1.

Технический и элементный анализы углей проводили стандартными методами

ИК-спектры образцов углей регистрировали на Фурье-спектрометре «Инфраком-ФТ-801» в области 400-4000 cm^{-1} . В качестве базовой линии принимали прямую, проведенную между максимумами пропускания в области 650 и 1800 cm^{-1} , нормировали по полосе 1460 cm^{-1} [2,3].

Термический анализ проводили на термоманометре фирмы *Netzsch STA 409* в следующих условиях: масса образца 40 мг; тигель платиново-иридевый; нагрев до 1000 $^{\circ}\text{C}$ со скоростью 10 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в среде гелия. В ходе анализа регистри-

ровали потерю массы (ТГ) и скорость потери массы (ДТГ). Для характеристики термического разложения использовали показатели: T_h и T_k – начальная и конечная температуры основного разложения органической массы (ОМУ), T_{max} – температура максимальной скорости разложения, V_{max} – скорость разложения в точке перегиба. Потерю массы (Δm) рассчитывали в интервалах темпера-

но, что уголь Чаданского месторождения (код образца №1) характеризуется максимальным значением выхода летучих веществ и минимальной зольностью (4,5%). Угли №2 и №3 имеют повышенную зольность от 11,4 до 13,6% и характеризуются меньшими значениями V^{daf} . Выход летучих веществ, изученных образцов углей, хорошо коррелирует с их атомным отношением H/C, с ростом которого увеличивается и выход летучих продуктов. Максимальное значение H/C (0,83) имеет жирный уголь Чаданского месторождения.

Максимальное значение индекса свободного вспучивания (SI) наблюдается у образца угля Чульмаканского месторождения (код образца №3).

Общая сера относится к числу важнейших показателей качества углей. Аналитические данные показывают (табл. 1), что содержание серы в углях составляет доли процента (0,3%). Следовательно, все исследованные угли являются низкосернистыми.

На основании элементного состава органической массы углей была рассчитана высшая теп-

Таблица 1. Характеристика исследованных проб углей

Показатели	Месторождение, место отбора проб		
	Чаданское м-е (Тыва)	Чертинское м-е (Кузбасс)	Чульмаканское м-е (Якутия)
	Код образца угля		
	1	2	3
Технический анализ, %			
W ^a	0,8	1,1	0,9
A ^d	4,5	13,6	12,3
V ^{daf}	41,0	37,9	34,0
S _t ^d общ	0,3	0,3	0,3
Элементный состав, % на daf			
углерод	84,9	85,5	90,1
водород	5,9	5,8	5,9
азот	1,3	1,9	1,7
кислород	7,9	6,8	2,3
Атомное отношение			
H/C	0,83	0,81	0,79
O/C	0,07	0,06	0,02
Индекс свободного вспучивания SI	4 ^{1/2}	4 ^{1/2}	5
Q _s ^{daf} , МДж/кг	35,4	35,6	37,7

ровали потерю массы (ТГ) и скорость потери массы (ДТГ). Для характеристики термического разложения использовали показатели: T_h и T_k – начальная и конечная температуры основного разложения органической массы (ОМУ), T_{max} – температура максимальной скорости разложения, V_{max} – скорость разложения в точке перегиба. Потерю массы (Δm) рассчитывали в интервалах темпера-

Из представленных результатов в табл. 1 вид-

ется, что уголь Чаданского месторождения (код образца №1) характеризуется максимальным значением выхода летучих веществ и минимальной зольностью (4,5%). Угли №2 и №3 имеют повышенную зольность от 11,4 до 13,6% и характеризуются меньшими значениями V^{daf} . Выход летучих веществ, изученных образцов углей, хорошо коррелирует с их атомным отношением H/C, с ростом которого увеличивается и выход летучих продуктов. Максимальное значение H/C (0,83) имеет жирный уголь Чаданского месторождения.

Максимальное значение индекса свободного вспучивания (SI) наблюдается у образца угля Чульмаканского месторождения (код образца №3).

Общая сера относится к числу важнейших показателей качества углей. Аналитические данные показывают (табл. 1), что содержание серы в углях составляет доли процента (0,3%). Следовательно, все исследованные угли являются низкосернистыми.

На основании элементного состава органической массы углей была рассчитана высшая теп-

Таблица 2. Химический состав золы исследованных проб углей марки Ж (масс. %)

Код угля	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	BaO	прочее	I_0
1	11,2	6,6	14,5	21,2	12,0	0,1	2,9	0,4	0,1	3,1	27,9	2,86
2	33,5	19,2	6,4	7,8	3,0	0,5	2,5	1,6	4,1	-	21,4	0,39
3	43,7	24,4	6,1	3,1	2,2	0,4	0,9	2,0	0,1	-	17,1	0,21

Таблица 3. Нормированная оптическая плотность полос в ИК-спектрах исследованных проб углей марки Ж

Код угля	Положение полосы, см ⁻¹											f_a
	3400	3040	2920	2880	1600	1380	1260	1030	870	810	750	
1	0,58	0,05	0,78	0,50	0,83	0,66	0,58	-	0,25	0,21	0,16	0,06
2	0,73	0,07	0,74	0,47	0,99	0,59	0,33	0,49	0,21	0,17	0,16	0,09
3	1,84	0,08	1,04	0,57	0,90	0,42	0,08	0,69	0,25	0,14	0,25	0,08
4	1,44	0,10	1,14	0,72	1,02	0,54	0,27	0,66	0,26	0,28	0,31	0,09

$$f_a = D_{3040}/D_{2920} - \text{степень ароматичности.}$$

ризуются невысокими концентрациями щелочных металлов. Однако, содержание основных оксидов, составляющих минеральную часть углей, изменяется в достаточно широких пределах. Например, в золе образца угля №1 (Чаданское месторождение) содержится самое большое количество оксида железа (14,5%), оксида кальция, магния и бария. Зольный остаток образцов углей №2 и №3 в основном состоит из оксидов кремния и алюминия (табл. 2). Индекс основности золы (I_0) рассчитан

по формуле [5]:

$$I_0 = (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3).$$

(В числителе и знаменателе содержание соответственно основных и кислых оксидов в золе)

Для образца №1 индекс $I_0 > 1$, что указывает на основный характер его золы.

ИК-спектральное исследование жирных углей различных месторождений показало сходство

Таблица 4. Результаты термогравиметрического анализа исследованных проб углей

Код угля	T_h , °C	T_{max} , °C	T_k , °C	V_{max} , % /min	Δm , % масс., при температурах, °C			
					$T_h - T_{max}$	$T_{max} - T_k$	160 – 700	20 – 1000
1	400	475	520	2,3	13,3	10,7	34,2	39,9
2	420	475	520	3,6	8,0	8,2	26,5	32,9
3	425	485	540	2,1	8,5	7,7	24,8	30,1

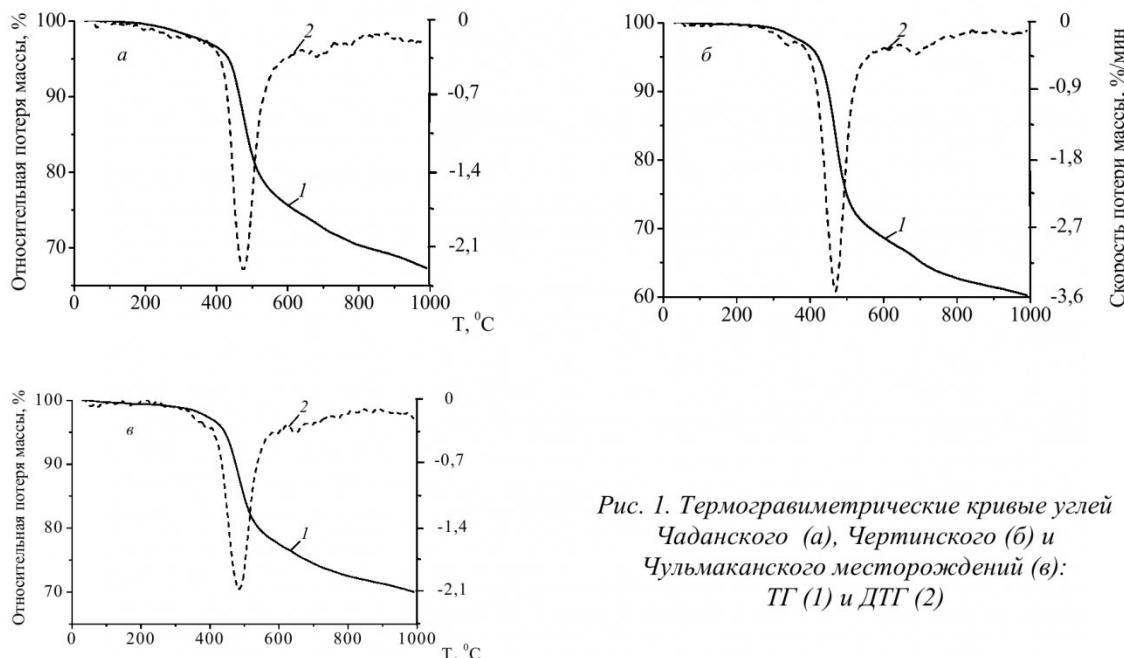


Рис. 1. Термогравиметрические кривые углей Чаданского (а), Чертинского (б) и Чульмаканского месторождений (в): ТГ (1) и ДТГ (2)

их химической структуры. Для всех углей характерными оказались следующие группы соединений: кислородные – OH (полоса 3400 cm^{-1}) и C-O (полосы в области 1260 и 1030 cm^{-1}); ароматические – C=C (полосы 3040, 1600, 900-700 cm^{-1}); алифатические – CH₂ и CH₃ (полосы 2920, 2860, 1460, 1380 cm^{-1}). Судя по спектрам, различия очень небольшие и проявляются в основном в неодинаковой относительной интенсивности отдельных полос поглощения (табл. 3). Однако, уголь Чаданского месторождения (код пробы №1) характеризуется минимальной степенью ароматичности, а наибольшая интенсивность полосы групп CH₃ (1380 cm^{-1}) свидетельствует о большем содержании конечных метильных групп в боковых радикалах его органического вещества.

Выявленная особенность химической структуры органической массы жирного угля Чаданского месторождения косвенно подтверждается данными термогравиметрического анализа (рис. 1 и табл. 4). Для данного угля характерна более низкая термостойкость его органического вещества – начальная температура (T_h) и максимум основно-

го разложения органической массы сдвинуты в область более низких температур. При этом также следует отметить и большую потерю массы образца в интервале температур как основного разложения ($T_h - T_k$, ^0C), так и в других исследованных интервалах температур.

Таким образом, химическими и физико-химическими методами анализа охарактеризованы угли технологической марки Ж различных месторождений: Чаданского (Тыва), Чертинского (Кузбасс) и Чульмаканского (Якутия). Установлено, что все угли являются низкосернистыми и имеют достаточно высокую теплотворную способность. Из всех исследованных образцов выделяется жирный уголь Чаданского месторождения. Он характеризуется самым высоким выходом летучих веществ и атомным отношение H/C. В минеральной части угля содержатся преимущественно соединения железа, кальция и магния, при небольшом участии соединений кремния, алюминия, бария и других металлов. Термогравиметрическим анализом установлена и наиболее низкая термостойкость его органического вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артемьев, В.Б. Петрография углей и их эффективное использование / В. Б. Артемьев, И. В. Еремин, С. Г. Гагарин. – М.: Недра коммюникейшнс ЛТД, 2000. – 334 с.
2. Шакс, И. А. Инфракрасные спектры ископаемого органического вещества / И. А. Шакс, Е. М. Файзуллина. - Л.: Недра, 1974. - 131 с.
3. Глебовская Е. А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. - Л.: Недра, 1971. – 140 с.
4. Тайц, Е. М. Методы анализа и испытания углей / Е. М. Тайц, И. А. Андреева. – М.: Недра, 1983. – 301 с.
5. Улановский, М. Л. Изменение минерального состава углей при обогащении и коксовании / М. Л. Улановский, А. Н. Лихенко // Кокс и химия, 2009. - №6. – С. 13-20.

Авторы статьи:

Патраков
Юрий Федорович,
докт. хим. наук, вед. научн. сотр.
Института угля СО РАН
e mail: yupat@icc.kemsc.ru

Федорова
Наталья Ивановна,
канд хим наук, ст.научн.сотр.
Института углехимии и химического
материаловедения СО РАН
Тел.8 (3842) 36-34-10