

УДК 662.74

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОМЕТАМОРФИЗОВАННЫХ ДЛИННОПЛАМЕННЫХ УГЛЕЙ КУЗБАССА

Федорова Наталья Ивановна¹,
канд. хим. наук, вед. науч. сотр., e-mail: fedorovani@iccms.sbras.ru

Заостровский Анатолий Николаевич¹,
канд. техн. наук, доцент, вед. науч. сотр., e-mail: catalys01@rambler.ru

Исмагилов Зинфер Ришатович^{1,2},
чл.-корр. РАН, профессор, e-mail: IsmagilovZR@iccmc.sbras.ru

¹Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, 650000, Россия, г.Кемерово,
Советский пр., 18

²Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия,
г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

Аннотация. С использованием комплекса химических и физико-химических методов анализа охарактеризованы три образца углей технологической марки ДВ, добываемых на различных предприятиях Кузбасса. В результате проведенного исследования установлено, что угли одной технологической марки могут различаться по своим физико-химическим свойствам. Показано, что угольный образец № 3 имеет больший показатель отражения витринита ($R_{o,r} = 0,63$), характеризуется меньшим атомным отношением H/C (0,86) и обладает большей ароматичностью его органической массы ($f_a = 0,69$).

Ключевые слова: каменные угли, петрографический анализ угля, элементный состав, ИК-спектроскопия, ^{13}C ЯМР-спектроскопия

Кузнецкий угольный бассейн является крупнейшей топливно-энергетической базой с запасами углей различных стадий метаморфизма и, следовательно, различного марочного состава. В Кузнецком бассейне залегают угли всех 17 технологических марок, которые предусматриваются по ГОСТ 25543-88 [1]. Ископаемые угли в зависимости от значения величины среднего показателя отражения витринита R_o , теплоты сгорания на влажное беззольное состояние и выхода летучих веществ подразделяются на виды: бурые, каменные и антрациты. В группе каменных углей к низкой стадии метаморфизма относятся длиннопламенные угли с показателем отражения витринита от 0,40 до 0,79% и выходом летучих веществ более 30%. Ввиду того, что они являются слабоспекающимися, их используют в основном для энергетических целей. Однако проведенные в последние годы исследования показали, что область применения углей марки Д может быть расширена. Например, малозольные разновидности углей этих марок при витринитовом составе и высокой степени восстановленности могут служить сырьем для получения синтетического жидкого топлива и химических продуктов методом деструктивной гидрогенизации [1]. Малозольные разновидности углей могут служить также сырьем для получения формованного кокса [2] и сферических адсорбентов [3]. При оценке углей как технологического сырья, а также при разработке рациональных методов их переработки необходимы исследования состава и физико-химических свойств данного вида топлива.

Цель проведенного исследования - охарактеризовать образцы длиннопламенных углей по результатам анализов различными химическими и физико-химическими методами.

В качестве объекта исследования были использованы товарные пробы углей, отобранные на угледобывающих предприятиях Кузбасса: ООО «Шахта Грамотеинская» (код образца - 1), ООО «Шахта Листвянская» (код образца – 2), ООО «УК СИБКОУЛ» (код образца 3).

Технический и элементный анализы углей проводили стандартными методами. Определение теплоты сгорания углей проводили по ГОСТ 147-95 (ИСО 1928:1976) на Калориметре C2000 IKA. Золу для анализа получали медленным озолением аналитических проб углей в муфельной печи при температуре 815°C согласно ГОСТ 11022-95. Микроанализ золообразующих элементов осуществляли с использованием растрового электронного микроскопа *JSM-6390 LA "JEOL"*, имеющего в качестве аналитической приставки рентгеноспектральный анализатор *JED-2300*.

Петрографический анализ выполняли на автоматизированном комплексе оценки марочного состава углей системы «SIAMS-620» (Россия). Подсчет микрокомпонентов производился автоматически при увеличении в отраженном свете в 300 раз.

ИК-спектры образцов углей регистрировали на Фурье-спектрометре «Инфракалом-ФТ-801» в области 400-4000 cm^{-1} . При определении оптической плотности полос в качестве базовой линии принимали прямую, проведенную между макси-

мумами пропускания в области 650 и 1800 см⁻¹. Затем оптическую плотность нормировали по оптической плотности полосы в области 1460 см⁻¹.

¹³C ЯМР-спектры высокого разрешения в твердом теле регистрировались на приборе *Bruker Avance III 300 WB* с использованием стандартной методики кросс-поляризации с вращением под магическим углом и развязкой от протонов (*CPMAS*) при частоте 75 мГц. Время контакта 1500 мкс, накопление 4096 сканов, задержка между сканами 2 с, частота вращения образца 5 кГц. Для получения количественных данных проводилось моделирование спектров при помощи программы *Dmfit*. На спектрах выделялись диапазоны, соответствующие резонансному поглощению следующих групп углеродных атомов, ppm: 187-171 – атомы углерода карбоксильных и сложноэфирных групп (COOH); 171-148 – атомы углерода ароматических систем, связанные с атомом кислорода (C_{ap}O); 148-93 – атомы углерода ароматических систем с замещенным и незамещенным атомом водорода (C_{ap} + CH_{ap}); 67-51 – атомы углерода метоксильных групп (OCH₃); 51-0 – атомы углерода алкильных фрагментов (C_{алк}). Степень ароматичности - $f_a = C_{ap} + CH_{ap} / C_{ap} + CH_{ap} + C_{алк}$.

Характеристика исследованных проб приведена в таблице 1. Анализ полученных данных показывает, что все три образца углей являются низкозольными, так как их зольность менее 5%. Содержание общей серы S_t^d составляет 0,1 – 0,3%, что позволяет отнести данные угли к низкосернистым. Угли характеризуются сравнительно высоким выходом летучих веществ. При этом величина V^{daf} хорошо коррелирует с атомным отношением Н/С и возрастает с его ростом. Наибольшим атомным отношением О/С обладает образец угля № 2.

Высшая теплота сгорания Q_s^{daf} изменяется незначительно от 31,7 до 32,6 МДж/кг и по данному показателю исследованные угли можно отнести к каменным углям низких стадий метаморфизма. Наименьший показатель теплоты сгорания определен в образце № 2, который характеризуется

наибольшим атомным отношением О/С.

Согласно данным петрографического анализа углей (таблице 2), показатель отражения витринита R_{o,r}, характеризующий степень карбонизации угольного вещества, увеличивается в ряду исследуемых углей от 0,60 до 0,63, что согласуется с уменьшением значений их выхода летучих веществ и атомного отношения Н/С (таблице 1).

Основные петрографические составляющие исследованных образцов углей – витринит *Vt* и семивитринит *Sv* (более 90%). Содержание отощающих компонентов (Σ ОК) величина порядка 8-12%. Совокупность проанализированных технологических параметров (показатель отражения витринита R_{o,r}, сумма отощающих компонентов Σ ОК, выход летучих веществ V^{daf}) позволяет определить марочную принадлежность исследуемых углей. Согласно ГОСТ 25543-88 все угли относятся к технологической марке Д (длиннопламенный), подгруппе ДВ (длиннопламенный витринитовый).

Как известно, исследование минеральных компонентов углей имеет важное значение при их промышленном использовании. Химический состав золы исследованных проб углей приведен в таблице 3.

Анализ полученных данных показывает, что зольные остатки всех исследованных угольных образцов содержат все основные соединения зо-лообразующих элементов. Однако, содержание их изменяется в достаточно широких пределах. Например, в золе образцов № 1 и № 2 содержится самое большое количество оксида железа (18,6 и 15,0% соответственно), а зольный остаток образца угля № 3 в основном состоит из оксидов кремния и алюминия. В образцах № 2 и № 3 величина отношения I₀ меньше единицы, что указывает на низкую основность их золы.

Известно, что состав золы может значительно влиять на технологические процессы использования угля в теплоэнергетике. От состава золы зависит, прежде всего, её шлакуемость и загрязняющая способность. Температура плавления золы

Таблица 1 – Характеристика исследованных образцов углей

Код образца угля	Технический анализ, %				Элементный состав, % на daf			Атомное отношение		Высшая теплота сгорания Q _s ^{daf} , МДж/кг
	W ^a	A ^d	V ^{daf}	S _t ^d	C	H	(O+S+N)	H/C	O/C	
1	1,3	2,1	41,2	0,1	78,8	6,0	15,2	0,91	0,14	32,6
2	1,2	3,9	39,8	0,1	77,7	5,7	16,6	0,88	0,16	31,7
3	1,1	4,4	38,7	0,3	79,5	5,7	14,8	0,86	0,14	32,5

Таблица 2 – Характеристика петрографического состава исследованных образцов углей

Код образца угля	Петрографические параметры, %				Показатель отражения витринита		Марка угля согласно ГОСТ 25543-88
	V _t	S _v	I	Σ ОК	R _{o,r} , %	σ_R	
1	91	2	7	8	0,60	0,030	ДВ
2	91	2	7	8	0,60	0,033	ДВ
3	88	2	10	12	0,63	0,039	ДВ

Таблица 6 – Оптические плотности полос поглощения углей (ν , см^{-1}), нормированные по полосе 1460 см^{-1}

Код образца Угля	3400	2920	2860	1620	1380	1260	1030	880	800
1	1,30	0,97	0,59	1,11	0,75	0,82	0,71	0,10	0,19
2	1,65	0,95	0,56	1,31	0,76	0,93	0,84	0,10	0,31
3	1,63	0,91	0,57	1,32	0,80	0,86	0,81	0,02	0,07

Таблица 7 – Параметры фрагментного состава образцов углей из спектров ЯМР ^{13}C

Код образца угля	Распределение атомов углерода по структурным группам, отн. %					f_a
	COOH	$C_{ap}O$	$C_{ap}+CH_{ap}$	OCH_3	$C_{алк}$	
	187-171 ppm	171-148 ppm	148-93 ppm	67-51 ppm	51-0 ppm	
24	0,67	2,12	63,34	2,25	31,62	0,67
22	0,98	3,93	63,82	2,02	29,25	0,68
23	0,45	2,88	65,82	1,50	29,35	0,69

Таблица 8 – Показатели спекаемости образцов углей

Наименование параметра	Значение параметра		
	Код образца угля		
	1	2	3
Индекс свободного вспучивания SI	1.0	0.5	1.5
Индекс Рога RI , единицы состояния нелетучего остатка	3.5 слипшийся	0 порошкообразный	8.8 слабоспекшийся

прямо пропорциональна содержанию основных окислов SiO_2 и Al_2O_3 [4]. С учетом результатов корреляционного анализа, выполненного авторами в работе [4, 5], и по данным химического состава золы углей, рассчитаны температурные границы её плавкости. Приведенные результаты в таблице 4 дают основание отнести золу образца угля № 1 к легкоплавкой, образца № 2 к среднеплавкой, образца № 3 к тугоплавкой группе.

Загрязняющая способность – это свойство золовых уносов оседать в теплообменниках и, следовательно, уменьшать КПД котлоагрегатов. Это свойство зависит, в основном, от содержания в золах солей калия и натрия. При содержании их оксидов в золе более 3% должны корректироваться условия сжигания углей. Повышенное содержание Na_2O и K_2O наблюдается в зольных остатках образцов углей № 1 и № 2.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа определен микроэлементный состав углей. Во всех углях наблюдаются заметные превышения над предельными значениями по таким токсичным элементам, как ванадий и стронций (таблица 5).

Методом ИК-спектрального анализа установлены особенности молекулярного состава углей, для которых характерны следующие частотные области поглощения: кислородные – OH (полосы 3400 см^{-1}) и C-O (полосы в области $1260 - 1030 \text{ см}^{-1}$); ароматические – C=C (полосы $1600, 900-700 \text{ см}^{-1}$); алифатические – CH_2 и CH_3 (полосы $2920, 2860, 1460, 1380 \text{ см}^{-1}$). Однако следует отметить, что при сохранении набора полос наблюдается небольшие изменения их интенсивностей (табл. 6). Так,

например, для угля № 1 характерно большее содержание алифатических групп CH и CH_2 (более высокая относительная интенсивность полос 2920 и 2860 см^{-1}). Наибольшее количество кислородсодержащих структур содержится в образце №2 (полосы $3400, 1260$ и 1030 см^{-1}).

Отмеченные особенности подтверждаются данными ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Количественный анализ спектров ЯМР ^{13}C (таблица 7) свидетельствует о том, что в составе органической массы всех угольных образцов преобладают ароматические фрагменты, доля которых, характеризуемая показателем ароматичности f_a , изменяется для исследуемых углей от 0,67 до 0,69. На основании анализа спектров установлено, что рост f_a пропорционален уменьшению алифатических фрагментов. Наибольшее содержание насыщенных фрагментов определено в образце угля № 1, а наибольшее количество кислородсодержащих структур отмечено в образце № 2, что согласуется с определенными ранее химико-технологическими параметрами – V^{daf} , H/C и O/C.

Для оценки технологического потенциала исследуемых углей определяли Индекс свободного вспучивания SI [7] и Индекс Рога RI [8], показатели которых приведены в таблице 8. Видно, что показатели обоих Индексов имеют не высокие значения для всех углей, что указывает на их достаточно низкую спекаемость. Наиболее значимые показатели SI и RI имеет образец угля № 3, который характеризуется более высоким значением $R_{o,r}$, меньшим выходом летучих веществ V^{daf} и большей ароматичностью органической массы.

Таким образом, с использованием комплекса

Таблица 3 – Химический состав золы исследованных образцов углей (мас. %)

Код образца 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	SO ₃	I_0
1	21,8	13,3	18,6	22,2	3,8	0,5	3,8	0,5	0,3	11,8	1,39
2	32,3	17,8	15,0	13,3	3,9	1,0	3,9	1,0	0,2	7,8	0,74
3	45,0	29,0	6,7	5,5	4,0	0,9	1,5	0,8	1,7	4,9	0,25

$$I_0 = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$$

Таблица 4 – Плавкость золы исследованных образцов углей

Код образца угля	Температура полусфера или размягчения, °C	Температура жидкотекущего состояния, °C
1	1070	1100
2	1165	1220
3	1345	1400

Таблица 5 – Содержание токсичных металлов в пробах угля (г/т)

Код образца Угля	Бериллий	Хром	Никель	Ванадий	Стронций
1	2	229	47	113	1270
2	7	31	139	380	1680
3	6	15	71	136	6820
	50*	100*	100*	100*	1000

Звездочкой отмечены предельные значения концентрации малых элементов в углях [6]

химических и физико-химических методов анализа охарактеризованы три образца углей технологической марки ДВ, добываемых на различных предприятиях Кузбасса. В результате проведенного исследования установлено, что угли одной технологической марки могут различаться по своим физико-химическим свойствам. Показано, что угольный образец № 3 имеет больший показатель отражения витринита ($R_{o,r} = 0,63$), характеризуется меньшим атомным отношением Н/С (0,86) и обладает большей ароматичностью его органической массы ($f_a = 0,69$). Однако, при этом имеет лучшие показатели спекаемости. Следовательно, данный

уголь кроме энергетического использования можно рекомендовать для получения углеродных сорбентов.

При выполнении физико-химических методов анализа использовалось оборудование Центра коллективного пользования КемНЦ СО РАН. Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦКП КемНЦ СО РАН и ИУХМ СО РАН за помощь в выполнении и интерпретации результатов анализов: Т.Г. Вычиковой (элементный состав), Малышевой В.Ю. (ИК-спектроскопия), Лыщицкову С.Ю. (ЯМР ^{13}C -спектроскопия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артемьев В.Б. Петрография углей и их эффективное использование / В.Б. Артемьев, И.В. Головин, С.Г. Гагарин. – М.: Недра коммюникеишен ЛТД, 2000. – 334 с.
2. Еремин И.В. Угли как сырье для производства облагороженных твердых, жидких и газообразных топлив / И.В. Еремин, М.Н. Жарова // Химия твердого топлива, 1985. - № 6. – С. 3-9.
3. Дударев В.И. Получение и исследование углеродных сорбентов из длиннопламенных углей / В.И. Дударев [и др.] // Химия твердого топлива, 1999. - №1. – С. 36-39.
4. Ерёмин И.В. Петрология и химико-технологические параметры углей Кузбасса / И.В. Ерёмин, А.С. Арцер, Т.М. Броновец. – Кемерово: Притомское, 2001. – 399 с.
5. Барышев В.И. Зависимость температурных характеристик от химического состава золы твердых топлив // Химия твердого топлива, 1979. - № 5. – С. 81-85.
6. Шпирт М.Я. Неорганические компоненты твердых топлив / М.Я. Шпирт, В.Р. Клер, И.З. Перциков. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
7. ГОСТ 20330-91 (ИСО 501:1981) «Уголь. Метод определения показателя вспучивания в тигле».
8. ГОСТ 9318-91 (ИСО 335:1974) «Уголь каменный. Метод определения спекающей способности по Рога».

Поступила в редакцию 11.08.2015

UDC 662.74

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF LONG-FLAMING LOW-METAMORPHOSED COALS OF KUZBASS

Fojdorova Natalya I.¹,

C.Sc. (Chemical), Leading researcher, e-mail: fedorovani@iccms.sbras.ru

Zaostrovsy Anatoliy N.¹,

C.Sc. (Engineering), Associate Professor, Leading researcher, e-mail: catalys01@rambler.ru

Ismagilov Zinfer R.^{1,2},

Corresponding member of RAS, Professor, e-mail: IsmagilovZR@iccmc.sbras.ru

¹Institute of coal chemistry and chemical physics and materials science SB RAS, 18 av. Soviet, Kemerovo, 650000, Russia

² T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Abstract. Three samples of coal technology brands LV mined at various enterprises of Kuzbass are described using complex chemical and physico-chemical methods of analysis. The study found that the coals of the same technological brands may differ in their physical and chemical properties. It is shown that coal sample number 3 has a larger index of vitrinite reflectance ($R_{o, r} = 0.63$), characterized by a lower atomic ratio H / C (0.86) and it has a higher aromaticity organic mass ($fa = 0.69$).

Keywords: coals, coal petrographic analysis, elemental composition, IR-spectroscopy, ^{13}C NMR spectroscopy

REFERENCES

1. Artem'ev, V.B. Petrografija uglej i ih jekaktivnoe ispol'zovanie / V.B. Artem'ev, I.V. Golo-vin, S.G. Gagarin. – M.: Nedra kommjuniikejshen LTD, 2000. – 334 s.
2. Eremin, I.V. Ugli kak syr'e dlja proizvodstva oblagorozhennyh tverdyh, zhidkih i gazoob-raznyh topliv / I.V. Eremin, M.N. Zharova // Himija tverdogo topliva, 1985. - № 6. – S. 3-9.
3. Dudarev, V.I. Poluchenie i issledovanie uglerodnyh sorbentov iz dlinnoplamennyh uglej / V.I. Dudarev [i dr.] // Himija tverdogo topliva, 1999. - №1. – S. 36-39.
4. Erjomin, I.V. Petrologija i himiko-tehnologicheskie parametry uglej Kuzbassa / I.V. Erjomin, A.S. Arcer, T.M. Bronovec. – Kemerovo: Pritomskoe, 2001. – 399 s.
5. Baryshev, V.I. Zavisimost' temperaturnyh harakteristik ot himicheskogo sostava zoly tverdyh topliv // Himija tverdogo topliva, 1979. - № 5. – S. 81-85.
6. Shpirt, M.Ja. Neorganicheskie komponenty tverdyh topliv / M.Ja. Shpirt, V.R. Kler, I.Z. Perci-kov. – M.: Himija, 1990. – 240 s.
7. GOST 20330-91 (ISO 501:1981) «Ugol'. Metod opredelenija pokazatelja vspuchivanija v tigle».
8. GOST 9318-91 (ISO 335:1974) «Ugol' kamennyj. Metod opredelenija spekajushhej sposobnosti po Ro-ga».

Received: 11.08.2015