

УДК 662.6:536.63

СВЯЗЬ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ УГЛЕЙ СО СТАДИЕЙ ИХ МЕТАМОРФИЗМА

LINK OF CALORIFIC VALUE OF COALS WITH THE STAGE OF THEIR METAMORPHISM

Федорова Наталья Ивановна¹,

к.х.н., вед. науч. сотр., e-mail: FedorovaNI@iccms.sbras.ru

Fedorova Natalia I.¹

C.Sc. (Chemical), Leading researcher

Михайлова Екатерина Сергеевна^{1,2}

ассистент, e-mail: e_s_mihaylova@mail.ru

Mikhaylova Ekaterina S.^{1,2}

assistant

Исмагилов Зинфер Ришатович^{1,2},

чл.-корр. РАН, профессор, e-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

Ismagilov Zinfer R.^{1,2}

Corresponding member of RAS, Professor

¹ Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН (Институт углехимии и химического материаловедения), 650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр., 18

¹ Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS (Institute of coal chemistry and materials science), 18 av. Soviet, Kemerovo, 650000, Russian Federation

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

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

Аннотация. Актуальность работы: для установления рационального направления промышленного использования углей в той или иной отрасли необходимо проводить оценку их энергетического потенциала.

Цель работы: установление зависимости высшей теплоты сгорания углей от их стадии метаморфизма.

Методы исследования: технический, элементный, петрографический анализы, определение теплоты сгорания в калориметрической бомбе.

Результаты: в калориметрической установке измерены значения высшей теплоты сгорания каменных углей различных стадий метаморфизма. Анализ полученных данных показал, что величина высшей теплоты сгорания зависит от стадии метаморфизма углей и их элементного состава.

Abstract. Relevance of the work: to establish a rational direction of industrial use of coal in a particular industry it is necessary to assess their energy potential.

Objective: To establish a higher calorific value of coals depending on their stage of metamorphism.

Methods: technical, element, petrographic analyzes, determination of heat of combustion in a calorimeter bomb.

Results: In a calorimeter installation were measured the values of the highest calorific value of combustion of coals of different metamorphic stages. The analysis of the data showed that the amount of the highest combustion heat is dependent on stages of metamorphism of coals and their elemental composition.

Ключевые слова: каменные угли, стадии метаморфизма, элементный состав, теплота сгорания углей, калориметрия

Keywords: coals, stages of metamorphism, elemental composition, calorific value of coals, calorimetry

В современном мировом топливно-энергетическом комплексе уголь используется в основном в качестве универсального энергоносителя и сырья для производства металлургического кокса. Применение каменных углей в качестве топлива для производства тепла и электроэнергии

занимает ведущее место по объёмам потребления. Различия в вещественном составе и степени метаморфизма обусловили дифференциацию технологических свойств углей. Для установления направления промышленного использования угли подразделяют на марки и технологические группы

[1,2]. Поскольку наблюдается существенное различие в технологических свойствах углей, то для установления рационального направления промышленного использования углей в той или иной отрасли необходимо проводить оценку их энергетического потенциала посредством определения их теплоты сгорания. При этом следует отметить, что по величине теплоты реакции полного горения рассчитывается также энтальпия образования органической массы углей [3,4].

Цель проведенного исследования – установить зависимость высшей теплоты сгорания углей от их стадий метаморфизма и элементного состава органического вещества.

В качестве объектов исследования использовались 10 образцов углей различных технологических марок, отобранные на угледобывающих предприятиях Кузбасса. Анализам подвергались аналитические пробы углей (воздушно-сухое состояние, крупность частиц 0.2 мм).

Технический анализ углей проводили стандартными методами. Состав органической массы углей определяли методами элементного анализа.

Глубокие изменения молекулярного состава и свойств ископаемых углей в недрах земной коры принято называть метаморфизмом. Превращения молекулярной структуры ископаемых углей в процессе метаморфизма сказываются не только на

их химических и технологических свойствах, но и на ряде физических параметров, в частности на изменении их оптических свойств [2,5]. Следовательно, достаточно объективные данные о степени метаморфизма углей могут быть получены методом определения показателя отражения витринита, определяемого в иммерсионном масле $R_{o,r}$ по ГОСТ 12113-83.

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

Определение теплоты сгорания аналитических проб угля (крупностью менее 0.2 мм) проводили согласно ГОСТ 147-95 (ИСО 1928-76) на Калориметре С2000 ИКА. Расчет высшей теплоты сгорания углей на сухое беззольное состояние (Q_s^{daf}) проводили по формуле: $Q_s^{daf} = Q_s^a / (1 - W^a)(1 - A^d)$, где Q_s^a – высшая теплота сгорания аналитической пробы, W^a – влага аналитическая, A^d – зольность на сухое состояние топлива [6].

Характеристика образцов углей приведены в табл/ 1 и 2. Видно, что угли различаются по зольности, выходу летучих веществ. Сернистость углей минимальна.

Исследовались угли различных стадий мета-

Таблица 1. Характеристика исследованных образцов углей
Table 1. Characteristics of the studied coal samples

№ образца	Марка угля	Технический анализ, %			
		W^a	A^d	V^{daf}	S_r^d
1	Д	4,5	3,8	42,2	0,3
2	ДГ	3,9	6,2	41,2	0,4
3	Г	3,0	10,1	38,7	0,6
4	ГЖ	1,6	8,3	32,1	0,4
5	Ж	0,9	7,4	32,4	0,4
6	КЖ	1,1	7,8	28,2	0,5
7	К	1,2	8,7	25,6	0,3
8	КС	1,2	9,7	22,1	0,5
9	ОС	0,9	6,8	19,4	0,3
10	А	0,8	10,5	5,9	0,2

Таблица 2. Элементный состав и показатели теплотворной способности исследованных углей
Table 2. The elemental composition and indicators of calorific value of the studied coals

Марка угля	Стадия метаморфизма		Элементный состав, % на daf			Атомное отношение		Q_s^{daf} , МДж/кг
	Обозначение	$R_{o,r}$, %	С	Н	(O + N + S)	Н/С	О/С	
Д	I	0,59	77,6	5,6	16,8	0,86	0,16	31,516
ДГ	I	0,63	79,2	5,7	15,1	0,86	0,14	32,370
Г	I-II	0,70	81,4	5,6	13,1	0,83	0,12	33,208
ГЖ	II	0,82	84,3	5,6	10,1	0,80	0,10	34,518
Ж	II-III	0,96	86,1	5,5	8,4	0,75	0,07	35,205
КЖ	III	1,10	87,5	5,4	7,1	0,74	0,07	35,677
К	III-IV	1,20	89,8	5,0	5,2	0,64	0,04	36,071
КС	IV	1,39	89,7	4,7	5,6	0,63	0,05	35,707
ОС	IV	1,42	89,9	4,6	5,5	0,61	0,05	35,661
А	VII-VIII	2,72	95,3	2,0	2,7	0,25	0,02	34,530

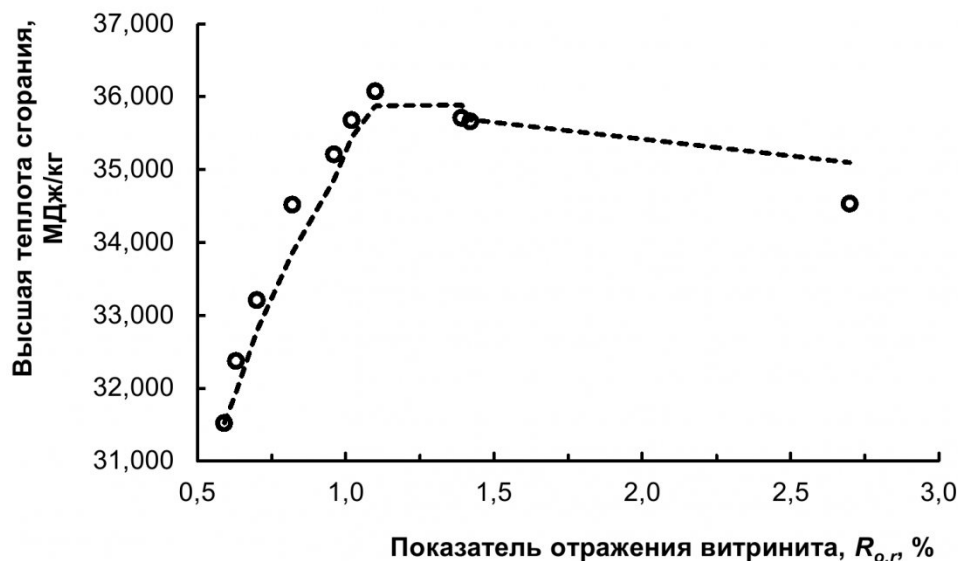


Рис.1. Характер взаимосвязи высшей теплоты сгорания с показателем отражения витринита каменных углей

Fig.1. The nature of the correlation between the highest heat of combustion with the index of reflection of vitrinite of coals

морфизма, показатель отражения витринита ($R_{o,r}$) изменяется от 0,59% для угля технологической марки Д до $R_{o,r} = 2,72\%$ в образце угля антрацитовый стадии зрелости. Элементный состав органической массы углей изменяется согласно их марочной принадлежности и генетической зрелости. С ростом стадии зрелости увеличивается содержание углерода на фоне уменьшения содержания водорода и различных гетероатомов (кислорода, азота и серы) (табл. 2).

Анализ полученных данных теплотворной способности углей показывает, что их теплота сгорания в ряду метаморфизма изменяется экстремально (рис. 1).

Установлено, что на начальных стадиях метаморфизма с изменением показателя отражения витринита $R_{o,r}$ от 0,52 до 1,10% наблюдается увеличение теплоты сгорания углей от 31,516 до 36,071 МДж/кг. В диапазоне $R_{o,r} = 1,10 - 1,42\%$ теплота сгорания каменных углей сохраняется примерно на уровне 35-36 МДж/кг. В сторону антрацита с показателем отражения витринита $R_{o,r} = 2,72\%$ происходит некоторое снижение данного показателя до величины 34,530 МДж/кг (табл.2). Снижение теплоты сгорания, вероятно, можно объяснить определенным соотношением водорода и углерода в органической массе угольного образца. Известно, что из элементов, входящих в состав

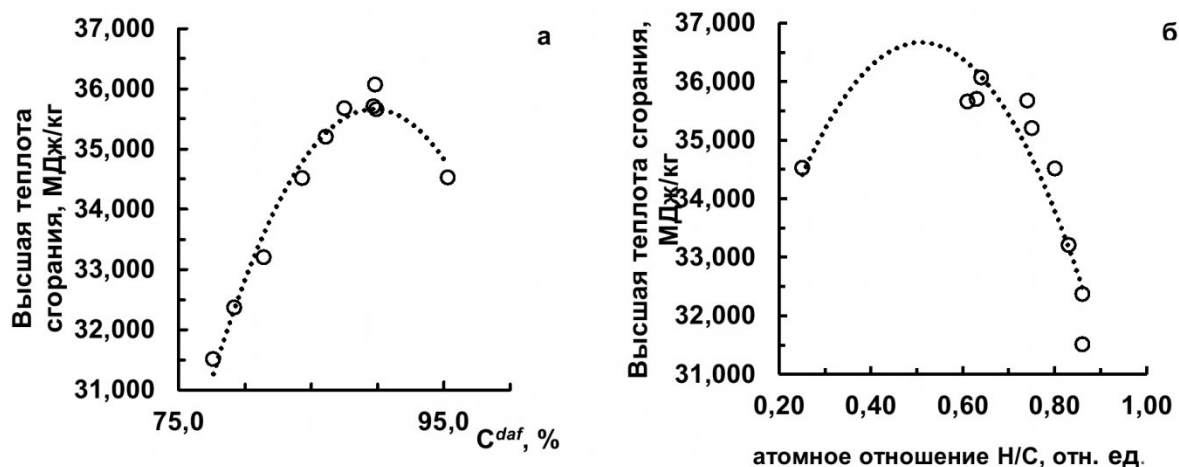


Рис.2. Графическая зависимость высшей теплоты сгорания углей от C^{daf} (а) и атомного отношения H/C (б) их органической массы

Fig.2. Graphic dependence of the highest combustion heat of the coals C^{daf} (a) and atomic ratio H / C (b) of the organic mass

органической массы угля, горючими являются углерод, водород и часть серы [7,8]. В образце антрацита определено максимальное значение содержания углерода при минимальном содержании водорода, образец характеризуется минимальным значением атомного отношения Н/С (табл. 2).

На рисунке 2 приведена графическая зависимость высшей теплоты сгорания углей от содержания углерода в их органической массе. Видно, что для углей низких и средних стадий метаморфизма в диапазоне $R_{o,r} = 0,52 - 1,10\%$ величина их теплотворной способности прямо пропорциональна содержанию углерода. С повышением стадии зрелости углей уменьшается в органической массе содержание водорода и как следствие атомное

отношение Н/С, что и приводит к снижению теплотворной способности углей с показателем $R_{o,r} > 2,5\%$.

Таким образом, проведено исследование теплотворной способности ископаемых углей Кузбасса. Показано, что величина высшей теплоты сгорания зависит от стадии метаморфизма углей и их элементного состава. Установлено, что для углей с показателем отражения витринита от 0,52 до 1,10% наблюдается весьма интенсивный рост теплоты сгорания от 31 до 36 МДж/кг. В сторону антрацитов при $R_{o,r} > 2,5\%$ происходит некоторое снижение данного показателя до величины 34-35 МДж/кг за счет пониженного содержания водорода в их органической массе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еремин, И.В. Марочный состав углей и их рациональное использование / И.В. Еремин, Т.М. Броновец. – М.: Недра, 1994. – 255 с.
2. Артемьев, В.Б. Петрография углей и их эффективное использование / В.Б. Артемьев, И.В. Еремин, С.Г. Гагарин. – М.: Недра коммюникейшенс ЛТД, 2000. – 334 с.
3. Гюльмалиев, А.М. Расчет энтальпии образования органической массы углей / А.М. Гюльмалиев, М.Я. Шпирт // Химия твердого топлива, 2008. – №5. – С. 3-7.
4. Бычев, М.И. Термодинамические вопросы процесса углеобразования / М.И. Бычев, Г.И. Петров // Химия твердого топлива, 2011. – №4. – С. 42-48.
5. Современное состояние проблемы взаимосвязи структуры и свойств органической массы углей / А.М. Гюльмалиев [и др.] // Химия твердого топлива, 2000. – №6. – С. 3-50.
6. Стандартные методы испытания углей. Классификация углей. / И.В. Августевич, Т.М. Броновец, Г.С. Головин, Е.И. Сидорук, Л.В. Шуляковская. – М.: НТК «Трек», 2008. – 368 с.
7. Федорова, Н.И. Зависимость теплоты сгорания углей от их химического состава / Н.И. Федорова, Е.С. Михайлова, З.Р. Исмагилов // Химия в интересах устойчивого развития, 2015. – Т.23. – №2. – С. 135-138.
8. Зависимость теплот сгорания горючих сланцев от их химического состава / Ю.А. Стрижакова [и др.] // Химия твердого топлива, 2011. – №5. – с. 11-15.

REFERENCES

1. Eremin, I.V. Marochnyj sostav uglej i ikh ratsional'noe ispol'zovanie / I.V. Eremin, T.M. Bronovets. – M.: Nedra, 1994. – 255 s.
2. Artem'ev, V.B. Petrografiya uglej i ikh ehffektivnoe ispol'zovanie / V.B. Ar-tem'ev, I.V. Eremin, S.G. Gagarin. – M.: Nedra kommyunikejshens LTD, 2000. – 334 s.
3. Gyul'maliev, A.M. Raschet ehntal'pii obrazovaniya organicheskoj massy uglej / A.M. Gyul'maliev, M.YA. SHpirt // KHimiya tverdogo topliva, 2008. – №5. – S. 3-7.
4. Bychev, M.I. Termodinamicheskie voprosy protsessa ugleobrazovaniya / M.I. By-chev, G.I. Petrov // KHimiya tverdogo topliva, 2011. – №4. – S. 42-48.
5. Sovremennoe sostoyanie problemy vzaimosvyazi struktury i svojstv organiche-skoj massy uglej / A.M. Gyul'maliev [i dr.] // KHimiya tverdogo topliva, 2000. – №6. – S. 3-50.
6. Standartnye metody ispytaniya uglej. Klassifikatsiya uglej. / I.V. Avgushe-vich, T.M. Bronovets, G.S. Golovin, E.I. Sidoruk, L.V. SHulyakovskaya. – M.: NTK «Trek», 2008. – 368 s.
7. Fedorova, N.I. Zavisimost' teploty sgoraniya uglej ot ikh khimicheskogo sostava / N.I. Fedorova, E.S. Mikhajlova, Z.R. Ismagilov // KHimiya v interesakh ustoj-chivogo razvitiya, 2015. – Т.23. – №2. – S. 135-138.
8. Zavisimost' teplot sgoraniya goryuchikh slantsev ot ikh khimicheskogo sostava / YU.A. Strizhakova [i dr.] // KHimiya tverdogo topliva, 2011. – №5. – s. 11-15.

Поступило в редакцию 16.03.2016
Received 16 March 2016