

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Кафедра «Обогащение полезных ископаемых»**



**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ  
И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Донецк

2017

**УДК 622.7.016**  
**ББК 33.4**  
**С 17**

Физико-химические свойства горючих ископаемых и методы их исследования: учеб. пособие для вузов / В. Г. Самойлик. – Донецк: ДОННТУ, 2017. – 193 с.

*Рекомендовано Учёным советом ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет» (г. Донецк) в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, протокол № 2 от 23.03.2017 г.*

*Рецензенты:*

***Корчевский А.Н.** – кандидат технических наук, заведующий кафедрой «Обогащение полезных ископаемых» ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет» (г. Донецк).*

***Хилько С.Л.** – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко*

Учебное пособие предназначено для студентов специальности 21.05.04 "Горное дело" специализации "Обогащение полезных ископаемых" стационарной и заочной формы обучения. В кратком виде представлен учебный материал, предусмотренный программой дисциплины "Физико-химические свойства горючих ископаемых и методы их исследования".

Изложены сведения о происхождении твёрдых горючих ископаемых. Приведена характеристика исходного растительного материала, описаны условия его накопления и превращения в процессе углеобразования. Дана общая характеристика торфа, бурого и каменного углей, антрацитов, их состава. Подробно изложена информация о физико-химических и физических свойствах твёрдых горючих ископаемых и методах их исследований.

**УДК 622.7.016**  
**ББК 33.4**  
**С 17**

© В. Г. Самойлик, 2017

©ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет», 2017

## Содержание

Введение.....	4
Глава 1. Условия образования твёрдых горючих ископаемых.....	8
Глава 2. Основные фазы процесса образования ТГИ.....	14
Глава 3. Общая характеристика гумитов.....	25
Глава 4. Условия образования и общая характеристика липтобиолитов, сапропелитов и горючих сланцев.....	32
Глава 5. Отбор и подготовка проб для анализа физико-химических свойств и состава ТГИ.....	41
Глава 6. Технический анализ ТГИ. Влага ТГИ.....	48
Глава 7. Технический анализ ТГИ. Зольность твёрдого топлива.....	61
Глава 8. Технический анализ ТГИ. Выход летучих веществ. Расчёт нелетучего углерода.....	69
Глава 9. Элементный состав органической массы ТГИ.....	77
Глава 10. Сера в ТГИ.....	88
Глава 11. Теплота сгорания ТГИ.....	99
Глава 12. Методы определения спекаемости и коксуемости углей.....	106
Глава 13. Методы петрографического анализа углей.....	120
Глава 14. Физические свойства ТГИ. Плотность и пористость.....	139
Глава 15. Физико-механические свойства ТГИ.....	152
Глава 16. Теплофизические свойства ТГИ.....	167
Глава 17. Электрофизические свойства ТГИ.....	180
Заключение.....	190
Список литературы.....	192

## ВВЕДЕНИЕ

Полезными ископаемыми называются добываемые из недр земли природные вещества органического и неорганического происхождения, которые при современном состоянии техники и технологии могут быть эффективно использованы в народном хозяйстве в естественном виде или после предварительной переработки.

К полезным ископаемым органического происхождения относятся вещества трёх агрегатных состояний: *газообразные* (природный газ), *жидкие* (нефть) и *твёрдые* (торф, бурые и каменные угли, антрациты, горючие сланцы, сапропелиты, а также переходные и смешанные разновидности твёрдых углеродных веществ).

Из всех горючих ископаемых наиболее значимыми по геологическим запасам являются угли (табл. 1).

Таблица 1 – Структура мировых запасов горючих ископаемых

Вид горючих ископаемых	Геологические запасы		Условно доступные для извлечения запасы	
	млрд. т.у.т.	%	млрд. т.у.т.	%
Уголь	10126	89,53	2880	82,66
Нефть	743	6,57	372	10,68
Природный газ	229	2,02	178	5,11
Торф	98	0,88	26	0,75
Горючие сланцы	114	1,0	28	0,8
Итого	11310	100,00	3484	100,00

Как следует из данных табл. 1, более 84% от общего количества пригодных для добычи горючих ископаемых составляют твёрдые горючие ископаемые (ТГИ), среди которых преобладает уголь (82,66%). Потребление горючих ископаемых вследствие экономических и технических причин не соответствует имеющимся ресурсам: в настоящее время около 62% энергии вырабатывается из нефти и природного газа, запасы которых составляют около 16% от общих ресурсов горючих ископаемых [1].

Общие геологические запасы углей земного шара до глубины 1800 м оцениваются в пределах в 14000-16000 млрд. т. [2]. Известно около 3000 угольных месторождений и бассейнов. Из общих геологических запасов 57% углей сосредоточены в Азии, 30% – в Северной Америке, на остальные континенты приходится всего 13%. Основная доля углей в ведущих странах залегает на глубинах до 600 м. Однако в отдельных крупных бассейнах, например Донецком (Украина) и Рурском (Германия и Бельгия), запасы углей

до глубины 600 м практически выработаны, а оставшиеся сосредоточены на больших глубинах.

Прогнозными исследованиями предполагается неуклонный рост потребления угля до 2020 г. со средним приростом 1,5% в год, но со значительными отклонениями по регионам. В частности, мировое потребление угля по сравнению с 2000 г. увеличится на 1,7 млрд. т, т.е. с 4,7 млрд. т в 2000 г. до 6,4 млрд. т в 2020 г. При неблагоприятном варианте развития мировой экономики мировое потребление угля в 2020 г. может составить 5,5 млрд. т, а при благоприятном – 7,6 млрд. т. Основным потребителем угля останется энергогенерирующая отрасль (более 55%), в которой будет наблюдаться значительный рост потребления, а также металлургическая промышленность. В других сферах использования угля (промышленное, коммерческое, бытовое) будет наблюдаться рост других источников энергии. Исключение составляет Китай, где потребление угля сохранится во всех возможных сферах его применения.

Мировые запасы торфа оцениваются в 285,4 млрд. т. На Азию приходится около 50%, Европу – 31%, Северную Америку – 11%. Остальные торфяные месторождения расположены в Африке, Южной Америке и Австралии. По запасам торфа бывший СССР занимает первое место в мире. Здесь выявлено более 63 тысяч крупных торфяных месторождений общей площадью 71,5 млн. га с запасами торфа 163,6 млрд. т, что составляет более 57% мировых торфяных ресурсов. Крупные торфяные месторождения площадью свыше 10 000 га сосредоточены в основном на территории Российской Федерации, запасы составляют более 150 млн. т. На долю Республики Беларусь приходится 5,4 млн. т, Украины – 2,27 млн. т, Эстонии – 2,27 млн. т, Латвии – 1,6 млн. т. [1].

В 16-17 веках из торфа выжигали кокс, получали смолу, его использовали в сельском хозяйстве, медицине. В конце 19 – начале 20 веков началось промышленное производство торфяного полукокса и смолы. В 30-50-е годы торф стали использовать для производства газа и как коммунально-бытовое топливо. Среди современных направлений применения торфа топливное составляет меньшую долю. Лишь некоторые страны продолжают использовать торф как топливо для электростанций (фрезерный торф) и для коммунально-бытовых целей (торфяные брикеты и куски). Многие страны в больших объемах применяют торф в сельском хозяйстве – для приготовления компостов, торфоаммиачных, торфоминеральных удобрений; в овощеводстве и цветоводстве – в качестве парникового грунта, микропарников, формованных субстратов, брикетов и торфяных горшочков для выращивания рассады, сеянцев и саженцев древесных пород; в виде торфодерновых ковров – для озеленения, закрепления откосов. Из торфа получают кокс для

металлургических заводов, активированный уголь. Торф используется для получения ряда химических продуктов (этилового спирта, щавелевой кислоты, фурфурола и др.), кормовых дрожжей, физиологически активных веществ, торфяного воска; в медицине – при торфогрязелечении, а также для получения лечебных препаратов.

Запасы горючих сланцев, содержащих от 10 до 65% органического вещества, превышают 1500 млрд. т. [1]. Мировые ресурсы горючих сланцев распределены крайне неравномерно, большая часть – около 70% находится в Северной Америке, в Европе – около 12%. В мире известно более 550 месторождений горючих сланцев, которые встречаются во всех основных геолого-структурных типах – складчатых областях, древних и молодых платформах. Крупнейшее в мире месторождение горючих сланцев Green River с запасами около 60% мировых расположено в США. Крупные месторождения горючих сланцев находятся на территории Бразилии, России, Эстонии, Беларуси, Узбекистана, Украины.

Месторождения горючих сланцев различаются по условиям залегания, количеству продуктивных пластов, их мощности и строению, качеству сланцев, а также по степени изученности. Качественные характеристики горючих сланцев, в частности, содержание органического вещества, являются важнейшими показателями при оценке целесообразности разработки того или иного месторождения. Горючие сланцы отдельных месторождений имеют высокое содержание Cu, Mo, U, Pb, Zn, V и оцениваются как рудное сырьё.

Мировая сланцеперерабатывающая промышленность является старейшей отраслью топливной промышленности: осветительные масла, парафин, и некоторые другие продукты, прежде чем их стали вырабатывать из нефти, производились из сланцев.

Горючие сланцы являются комплексным полезным ископаемым – и топливом, и химическим сырьем. В качестве топлива они могут использоваться при непосредственном сжигании, а также после переработки – в виде сланцевого масла. При термической переработке горючих сланцев помимо сланцевого масла можно получить различные химические вещества [3].

Промышленную ценность представляет как органическая, так и минеральная часть горючих сланцев, включая редкие и рассеянные элементы.

Из горючих сланцев можно получать различные виды продукции:

- топливно-энергетическую (газ, масло топочное, дизельное, мазут топочный, бензин, керосин);
- химическую (бензол, толуол, тиофен, сера, фенолы, ихтиол, пр.);
- концентраты редких и рассеянных элементов.

Зола, образующаяся при сжигании горючих сланцев, является дешёвым

сырьём для производства строительных материалов (цементы, стеновые блоки, наполнители бетонов).

По степени использования горючие сланцы занимают одно из последних мест среди горючих ископаемых. Причина этого – высокая зольность горючих сланцев и сложность комплексной переработки этого вида сырья с высокой экологической и экономической эффективностью.

Вместе с тем в разных регионах мира отмечается растущий интерес к возможности получения сланцевой смолы как альтернативного источника энергии. Это обусловлено наличием значительных ресурсов горючих сланцев при увеличивающихся энергетических потребностях и ограниченности либо истощении запасов традиционных источников углеводородов в ряде стран.

Получили широкое распространение технологии получения сланцевого газа. Внедряются технологии добычи сланцевой нефти. Наиболее удачным примером успешного применения технологий добычи сланцевой нефти считается месторождение Баккен (Bakken) в Северной и Южной Дакоте. Добыча сланцевой нефти на этом месторождении составляет 500 тыс. баррелей в сутки. По мере проведения разведочных работ запасы нефти этого месторождения увеличились со 150 млн. баррелей до 11 млрд. баррелей нефти.

Наряду с месторождением Баккен добыча сланцевой нефти ведется также на месторождениях Eagle Ford в Техасе, Bone Springs в Нью-Мексико и Three Forks в Северной Дакоте.

С помощью технологий горизонтального бурения и гидроразрыва пласта США планируют к 2035 году увеличить добычу нефти из плотных сланцевых пород вдвое.

По Сценарию новых стратегий [4] мировой спрос на первичную энергию увеличивается на 36% в 2008-2035 годах, с примерно 12 300 миллионов тонн нефтяного эквивалента (млн. т н.э.) до 16 700 млн. т н.э., или в среднем на 1,2% в год. При этом на ископаемое топливо приходится более половины роста общего спроса на первичную энергию. Нефть по-прежнему лидирует в балансе первичных энергоносителей в течение прогнозируемого периода, хотя ее доля в структуре первичных энергоносителей, которая в 2008 году составляла 33%, снижается до 28%, так как высокие цены и правительственные меры по стимулированию эффективности использования топлива приводят к отказу от применения нефтепродуктов в промышленности и электроэнергетике, а также появляются новые возможности замены нефтепродуктов другими видами топлива. Спрос на твёрдые горючие ископаемые будет увеличиваться.

## Глава 1

### УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЁРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Твёрдые горючие ископаемые (ТГИ) образовались из остатков растительного или животного происхождения и называются *каустобиолитами* (от греческих *каустос* - горючий, *биос* - жизнь, *литос* - камень).

Согласно современным воззрениям, образование тех или иных видов горючих ископаемых определяется типом исходного органического вещества и условиями его образования. Многие виды твёрдых горючих ископаемых произошли из наземной растительности. Её остатки накапливались в лесных и тростниковых болотах и озерах, затем подвергались биохимическим превращениям, сначала образуя торф. При погружении в водоёмы с течением времени под воздействием температуры и давления торф превращался последовательно в бурые, каменные угли и антрациты. Из высших растений образовались ТГИ, именуемые *гумитами* (от латинского слова гумус - земля).

Из наиболее стойких частей высших растений (восков, смол, спор, пыльцы и т.п.) образовались ТГИ, именуемые *липтобиолитами* (от греческого лейптос – остаточный). Эти фрагменты весьма устойчивы и могут накапливаться при формировании осадка. К типичным липтобиолитам относятся пирописит, янтарь, кутикулит, ткибульский смоляной уголь.

В застойных водоёмах могли образовываться отложения биохимического превращения микроводорослей и животных организмов - планктона. Из них образовались ТГИ, именуемые *сапропелитами* (от греческих слов сапрос – гнилой, пелос – ил). Типичными их представителями являются сапропели и богхеды. К высокозольным разновидностям сапропелитов относятся горючие сланцы.

Образование ТГИ происходило на протяжении многих геологических периодов, в течение которых неоднократно изменялись климат и рельеф земной поверхности, а, следовательно, и растительный мир. Соответственно создавались благоприятные или неблагоприятные условия для образования твёрдых горючих ископаемых.

В результате детального изучения остатков древесины, коры, ветвей, листьев или их отпечатков, сохранившихся в пластах каменных углей, представилось возможным восстановить первоначальные формы, размеры, строение растений прежних геологических периодов, способы их размножения и даже условия их произрастания. В табл. 1.1 представлены сведения об условиях образования органического вещества в различных геологических



периодах [5]. Данная таблица охватывает период времени от зарождения жизни на земле более 2 млрд. лет назад до современной эпохи.

Таблица 1.1 – Палеографические условия образования органических веществ

Период	Продолжительность, млн. лет	Условия	Органический мир
1	2	3	4
Кембрийский	70	Платформенная суша имела низменно-равнинный характер, в атмосфере повышенное содержание CO <sub>2</sub> . Климат влажный	Морские водоросли и бактерии, земноводные споровые растения (псилофиты)
Ордовикский и силурийский	90	Интенсивные тектонические проявления. Чередуются тёплый и холодный климат	Господство водорослей и бактерий. В прибрежных районах появляются растения
Девонский	50-70	Суша занимает до 70% от современных материков, происходит горообразование. Резкие колебания климата, высокое содержание CO <sub>2</sub>	Водная форма – водоросли и бактерии. Наземные формы в ранний период – псилофиты, в среднем и позднем девоне – плауновые и папоротниковые
Каменно-угольный	55-75	Изменение структуры и рельефа земной поверхности. Климат тёплый	Гигантские хвощи и папоротники

Окончание таблицы 1.1

1	2	3	4
Пермский	45	Сокращение морских бассейнов, равнинные осушенные платформы. Многократное изменение климата, материковые обледенения	Эволюция растительного и животного мира
Триасовый	45	Опускание и поднятие обширных территорий. В основном мягкий климат. Образование озёр, обмеление морей	Неблагоприятные условия для органического мира
Юрский	45	Интенсивная тектоническая деятельность, вулканизм. Климат умеренный, тёплый	Господство голосеменных, есть папоротники и хвощи, водорослевая флора
Меловой	70	Мелководные тёплые моря. Климат тёплый	Появились леса, первые пальмы
Третичный	65	Развитие озёр и болот. Выравнивание рельефа континентов. Активная тектоническая деятельность. Похолодание в северных широтах	Развиваются высшие представители флоры и фауны
Четвертичный	1	Возросла площадь морей, активная тектоническая и магматическая деятельность. Похолодание.	Развитие лесов. Появление ледников, человека

На протяжении всех периодов существования Земли происходили сдвиги и перемещения земной коры. Причём размах и характер их был неодинаков, как по длительности, так и по территории. На территориях материковых платформ на протяжении геологических эпох происходили лишь плавные перемещения в вертикальном направлении. Причём при опускании эти области, как правило,

затапливались водой, а при поднятии вновь выступали из воды. Размещённые между платформами области тектонических разломов перемещались в вертикальных и горизонтальных плоскостях и образовывали геосинклинали, для которых характерно наличие больших толщ осадочных пород.

Твёрдые горючие ископаемые встречаются в осадочных породах всех геологических периодов, начиная с силурийского возраста, а остатки вообще углистых веществ, по-видимому, органического происхождения известны в значительно более древних породах докембрия.

В самые ранние геологические периоды накопление органического материала происходило за счёт наиболее примитивных представителей растительно-животного мира. Именно так образовались огромные массы карбонатных пород – известняков, мергелей, доломитов, однако считается, что в отдельных случаях они давали начало и углистым образованиям, сохранившимся до наших дней. Примером могут служить так называемые «шунгиты», встречающиеся среди докембрийских кристаллических сланцев Карелии.

В последующие геологические периоды происходило развитие более сложных организмов – многоклеточных сине-зеленых водорослей, которые явились исходным материалом для некоторых месторождений горючих сланцев. Например, из таких водорослей в нижнесилурийский период образовались горючие сланцы – «кукерситы» – в Эстонии.

К началу девонского периода водоросли в своем эволюционном развитии сделали значительный шаг вперед, приспособившись к существованию в прибрежной части суши. Эта первая полуназемная растительность – псилофиты (без настоящих листьев и корней) – местами давала значительные заросли, из которых впоследствии образовались уже настоящие угли (месторождения по р. Барзас в Кузнецком бассейне, угли Медвежьего острова в Баренцевом море). Примерно на 80-85% стебли их состояли из клеток с нежными стенками, напоминающими паренхимные ткани. Покровные ткани и жесткие клетки едва составляли 15-20% общей массы.

Наиболее пышного расцвета наземная растительность достигает в каменноугольный период, когда на смену псилофитам приходят тайнобрачные (древовидные папоротники, огромных размеров хвощи) и плауновые (каламиты, лепидодендроны, сигиллярии), которые размножались спорами. Заселяя низменные берега прибрежно-морских и континентальных водоемов, эта растительность явилась исходным материалом, из которого формировались такие крупнейшие угольные бассейны, как Донецкий, Кузнецкий, Карагандинский, Подмосковский и многие другие в различных районах земного шара. Гигантские деревья папоротникообразной флоры были близки к травам

по строению стволов и ветвей, структура которых была подобна стеблям сахарного тростника или кукурузы. Преобладали паренхимные ткани, древесины у них было мало [6]. Судя по окаменелым стволам флоры Донецкого, Кузнецкого и Печорского бассейнов, кора, древесина, покровные и другие ткани, представленные жесткими клетками, составляли всего лишь 30-35%, а паренхимные – 65-70%.

Растительный комплекс пермского периода характеризуется повышенным содержанием переходных видов голосеменных и уменьшением споровых растений. Основу этого комплекса составляли кордаиты, хвойная и папоротникообразная флора.

Для растительного комплекса триасового периода характерно резкое сокращение споровых растений. Из всего разнообразия папоротникообразной флоры сохраняются только папоротники. Основную роль играли голосеменные, представленные беннетитами, саговниковыми, хвойными и гинкговыми. В строении голосеменных растений паренхимные ткани, по-видимому, имели подчиненное значение, подобно современным хвойным.

В юрский период и раннюю эпоху мелового наступает расцвет голосеменных растений, в которых установлены хорошо развитые смоляные ходы. Основным исходным растительным материалом этих эпох были баннетиты, саговниковые, хвойные, гинкговые и папоротники, а в конце ранней эпохи мелового периода появились и покрытосеменные растения. В результате имело место образование многих угольных месторождений Сибири и Дальнего Востока (Канско-Ачинский, Иркутский, Буреинский бассейны).

В позднюю эпоху мелового периода появляется еще более совершенная растительность из числа покрытосеменных, уже близкая к современной. Гигантские деревья достигают 100 м высоты при диаметре стволов до 15 м. Новый пышный расцвет растительного мира наблюдался в третичном периоде. В растительном комплексе преобладали покрытосеменные, хвойные и папоротники, подчиненное значение имели беннетитовые, саговниковые и гинкговые. Этот период характерен образованием из скоплений высших растений огромных количеств бурых углей.

Таким образом, за время, прошедшее с момента появления органической жизни, на Земле неоднократно возникали особо благоприятные условия для развития растительного мира. В каменноугольный, пермский, юрский, меловой и третичный периоды они обеспечили образование основной массы угольных месторождений. Четвертичный период дал нам обширные запасы торфа.

### ***Контрольные вопросы***

1. Структура мировых запасов горючих ископаемых.
2. Укажите основные направления использования торфа.
3. Охарактеризуйте промышленную ценность горючих сланцев.
4. Приведите классификацию ТГИ в зависимости от типа исходного органического вещества и условий их образования.
5. Опишите особенности образования ТГИ в различные геологические периоды.
6. Охарактеризуйте условия образования ТГИ в каменноугольный период.

Литература к теме: [1-6]

## Глава 2

### ОСНОВНЫЕ ФАЗЫ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ТГИ

Превращение отмерших растений в ТГИ происходит в результате непрерывного процесса, в котором принято выделять две основные фазы. Для гумитов, произошедших из высших растений, это:

- 1) гумификация – превращение отмерших растений в торф;
- 2) углефикация – превращение торфа последовательно в бурый, каменный угли и антрацит.

Углефикация подразделяется, в свою очередь, на две части:

1) диагенез угля, в ходе которого под влиянием преимущественно биохимических превращений за счёт жизнедеятельности микроорганизмов торф превращается в бурый уголь;

2) метаморфизм, в течение которого происходит превращение бурого угля последовательно в каменный уголь и антрацит в результате изменения химического состава, структуры и физических свойств угля в недрах преимущественно под влиянием повышенной температуры и давления.

Характер и глубина диагенеза и метаморфизма угля характеризуются степенью углефикации (низшей, средней или высшей). Общая схема углеобразования для гумитов может быть представлена в табл. 2.1.

Таблица 2.1 – Схема углеобразовательного процесса

Углеобразование	Фазы	Части	Степени
Отмершие растения → Торф	Гумификация		
→ Бурый уголь	Углефикация	Диагенез	Низшая
→ Каменный уголь		Метаморфизм	Средняя
→ Антрацит			Высшая

Этот ряд отражает фактически наблюдаемый рост зрелости углей и связывается с определенными этапами и стадиями изменения исходного органического вещества. Конечным этапом преобразования органической массы в этой цепочке является графитизация: образование графита.

По аналогичной схеме происходит формирование и других видов ТГИ: сапропелитов, липтобиолитов, горючих сланцев.

## 2.1. Первая фаза углеобразования

В процессе разложения растительных остатков большое значение имеют следующие факторы: состав исходных растений, доступ кислорода воздуха, присутствие воды и её химический состав, деятельность грибов и микроорганизмов.

Именно поэтому болота, заболоченные местности и озёра являются основными местами накопления отмершего растительного материала, который превращается в дальнейшем в торф и сапрпель в условиях, когда доступ кислорода воздуха может быть больше (аэробные условия) или меньше (анаэробные условия). Изменение количества кислорода, поступающего к растительным остаткам, может регулироваться различным уровнем и количеством воды, покрывающей эти накопления. Не менее важна роль воды как растворителя ряда органических и минеральных веществ растений, как среды для питания и деятельности микроорганизмов и как средство для переноса, рассеивания или концентрации продуктов превращения.

Различают следующие основные виды биохимических превращений отмерших растительных остатков: тление, перегнивание, торфообразование, гнилостное брожение [7, 11].

Тление – превращение остатков высших растений при достаточном доступе воздуха в присутствии воды. При этом все входящие в их состав органические вещества превращаются в конечные продукты окисления, т. е. в углекислый газ и воду. Этот процесс аналогичен медленному горению, и твёрдые органические остатки в результате его протекания, как правило, если и образуются, то лишь из наиболее стойких химических составных частей растений. Так предполагается, что тлению подвержена целлюлоза, лигнин и белки, но не растительные смолы, воски и кутин.

Перегнивание. Этот процесс отличается от тления недостаточным доступом воздуха и малой влажностью. Оно идентично неполному сгоранию. В результате превращений в таких условиях органические вещества растительных остатков лишь частично превращаются в  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , но при этом образуется небольшой твёрдый остаток, содержащий больше углерода, чем исходный материал, и называемый перегноем или гумусом. Под гумусом принято понимать бурые или чёрные горючие вещества, образующиеся в результате неполного разложения высших растений. Гумус встречается во влажной почве лесов и полей, которой он придаёт бурую или чёрную окраску.

Торфообразование – процесс превращения остатков растений в условиях обильной влажности и сначала незначительного, а затем полного прекращения доступа воздуха. Исходным материалом при образовании торфа являются мхи,

кустарники, травянистые и древесные растения, развитие которых определяется преимущественно условиями питания атмосферного или грунтового. Сущность биохимических превращений состоит в разрушении неустойчивых фрагментов растений и синтезе новых, более устойчивых в данных условиях.

Процесс торфообразования, как и перегнивания, сводится в основном к повышению относительного содержания углерода в образующихся твёрдых, большей частью кислых, гумусовых продуктах, которые могут накапливаться в больших количествах.

Гнилостное брожение (гниение) – это превращение отмерших органических остатков, при котором процесс осуществляется в стоячей воде под большим её слоем без доступа кислорода воздуха. Для этого процесса, в отличие от рассмотренных выше, характерно преобладание не окислительных, а восстановительных реакций. Несмотря на то, что при этом образуются преимущественно водородсодержащие газы ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), получающиеся твёрдые продукты (гнилостный ил или сапрпель) обогащены не столько углеродом, сколько водородом. Гниению подвержены в основном низшие растения (водоросли) и остатки живых организмов, населяющих водоёмы.

Все рассмотренные виды первичных процессов превращений накапливающихся в природе растительных остатков протекали в зависимости от условий среды параллельно или, переходя один в другой, и могли вызывать неодинаковые изменения химических составных частей растений, что приводило к образованию различных по составу ТГИ.

Так, если основным процессом на первой стадии биохимических превращений отмерших растительных остатков являлось тление, то целлюлоза, лигнин, белки подвергались полному распаду. Твёрдый остаток формировался в основном из более стойких частей растений: восков, смол, спор, кутина, пыльцы и т.п. и являлся исходным материалом для образования *липтобиолитов*.

При гнилостном брожении образуется сапрпель, который является основой образования *сапрпелитов*.

Если основным процессом являлось торфообразование, то изменения химических составных частей растений протекало по двум параллельным направлениям: гумификация и битуминизация. При гумификации биохимически менее устойчивые целлюлоза и лигнин превращались в гуминовые кислоты, а затем в нейтральные гуминовые вещества, т. е. в одну из химических составных частей гумитов. При битуминизации биохимически весьма стойкие жирные кислоты, воски, смолы без существенных химических преобразований, лишь полимеризуясь, образовывали вторую составную часть гумитов – битумы.



Так как основную массу ископаемых углей образуют гумиты, более подробно остановимся на процессе торфообразования.

Происхождение торфа связано с ежегодным приростом растений на болотах, их отмиранием, накоплением и неполным распадом фитомассы в условиях избыточного увлажнения и недостаточного доступа кислорода [12]. Отмершая часть растений подвергается в основном биохимическому разложению. Значительная потеря их в весе на первых этапах деструкции происходит вследствие интенсивной деятельности микроорганизмов и выщелачивания. Процесс разложения растений заканчивается в верхнем (глубиной 0,2-0,9 м) торфогенном слое залежи под воздействием гетеротрофных почвенных организмов-деструкторов, среди которых выделяются беспозвоночные животные и микроорганизмы (бактерии, грибы). Разложение растительных остатков на поверхности и в торфогенном слое происходит преимущественно в тёплый период года, при пониженных уровнях грунтовых вод. От 8 до 33% биомассы превращается в торф. Остальная часть разлагается до полной минерализации, усваивается живыми растениями, улетучивается в атмосферу или вымывается фильтрационными потоком, в т. ч. часть органического веществ в виде гуминовых, фульвокислот и др. соединений. Образовавшийся торф захороняется накапливающейся фитомассой, выводится из торфогенного слоя и изолируется от воздушной среды. Разложение растительных остатков в нём почти прекращается, и он сохраняет свои свойства на протяжении тысячелетий.

Процесс торфообразования зависит от многих факторов: природы исходного растительного материала, условий его накопления, водо- и воздухонасыщенности торфогенного слоя, состава и химических характеристик среды (её окислительно-восстановительные свойства), в которой происходило преобразование растительных остатков. Особенности исходного растительного материала, гидрохимических и климатических условий оказывают влияние на интенсивность и характер деятельности микроорганизмов в торфообразующем слое. Всё это определяет большое разнообразие состава и свойств различных видов торфа, а также образующихся из него ископаемых углей.

Остановимся более подробно на основных факторах, влияющих на процесс накопления растительных остатков в процессе торфообразования.

***По характеру растительности*** торфяники подразделяются на три типа: низинный – эвтрофный, требовательный к содержанию питательных веществ в субстрате; верховой – олиготрофный, малотребовательный к содержанию питательных веществ в субстрате, и переходный – мезотрофный, занимающий промежуточное положение между эвтрофным и олиготрофным типами.

*Эвтрофный* тип растительности встречается в условиях богатого грунтового или намывного питания. Зольность субстрата составляет 5-18%, реакция среды – от слабокислой до щелочной. Содержание растворимых минеральных элементов колеблется от 200 до 300 мг/л. Из растений, встречающихся на болотах, к этому типу относятся: древесные породы – ольха, различные виды ив, береза, ель, пихта; травянистые растения – тростник, камыш, рогоз, большинство видов осок, хвощи, вахта, сабельник и многие другие; моховые – большинство видов зеленых (гипновых) мхов.

*Мезотрофный* развивался в условиях питания бедными грунтовыми водами, зольность субстрата составляет 4-5%, реакция среды – от слабокислой до нейтральной. Содержание в болотных водах растворимых минеральных элементов колеблется от 80 до 180 мг/л. Из растений к ним относятся древесные – сосна и береза, травянистые – ряд видов осок, сфагновый мох, кустарники: багульник, вереск и др.

*Олиготрофный* встречается в условиях питания бедными, преимущественно атмосферными водами, зольность субстрата менее 4%, реакция среды кислая. Содержание растворимых минеральных элементов колеблется от 40 до 75 мг/л. Из растений к ним относятся древесные породы – сосна и лиственница (в Сибири), травянистые растения – пушица, шейхцерия; моховые – большая часть сфагновых мхов; некоторые виды лишайников и болотные кустарники (Кассандра, подбел, клюква).

***По степени обводнённости*** торфяники делятся на *обильно и постоянно увлажнённые* топи, где вода стоит над поверхностью растительного (мохового) покрова; *среднеувлажнённые*, где водяное зеркало находится ниже поверхности растительного покрова, и *периодически увлажнённые*, где вода только проступает под ногами. Разница в степени обводнённости торфяников сказывается на составе растительного покрова. В наименее обводнённых фитоценозах в современных торфяниках главная роль принадлежит древесным породам, с увеличением степени обводнённости в фитоценозах начинает возрастать содержание травянистых растений и в условиях максимального обводнения преобладают мхи.

Большое влияние на формирование торфяников оказывает присутствие в болотных водах конкретных катионов и анионов, обуславливающих рН среды, что способствует или препятствует развитию растений определенного вида.

В современных торфяниках сильнокислой среды (рН 3,5-2,5) при содержании СаО в органическом веществе менее 0,3% хорошо развиваются сфагновые мхи. При более высоком содержании ионов Са (рН 4 и более) сфагновые мхи погибают и развиваются гипновые. По данным В.Е. Раковского

[13], большое влияние на смену болотной растительности оказывают ионы калия, марганца, фосфора и анионы сульфатов. Так, появление сульфатов и проникновение морских вод в болотные приводят к развитию тростника и гибели других видов растений, повышенное содержание фосфора способствует активному развитию пушицы и т. д.

**Накопление растительного материала** в местах торфообразования происходит двумя способами [14, 15] – на месте произрастания (автохтонно) и после переноса в другое место (аллохтонно). От способа накопления исходного материала в значительной мере зависят химико-технологические свойства торфа, а затем и углей, особенно их зольность и обогатимость.

При типичном *автохтонном* процессе основная масса материнского вещества угля в форме растительных остатков накапливается на месте произрастания растений. Вид растений-торфообразователей обусловлен обводненностью и химизмом болотной среды. Отмирая, они проходят путь превращения от первоначальной торфогенного слоя через восстановительные промежуточные фазы гумификации до стадии диагенеза. В этом случае образуются малозольные торфяники и угли с зольностью до 10-15%.

При автохтонном накоплении поверхность торфяника а, следовательно, и торфогенный слой постепенно поднимаются над минеральным ложем, изменяется его положение по отношению к источникам питания. С переменой условий водно-минерального режима меняется видовой состав растений. В залежи происходит смена одних видов торфа другими. Торфяная залежь может быть сложена торфами разных видов. При этом в разрезе залежи отмечается чередование торфов разных видов и типов (низинные, переходные, верховые), смена которых подчиняется определенной закономерности. Торфа различных видов и типов отлагаются один над другим ограниченными слоями различной мощности.

Размеры и формы участков или зон, на которых в течение длительного периода сохраняются одинаковые водно-минеральные условия, изменяющиеся только с ростом мощности торфяного месторождения над минеральным ложем или с вековыми изменениями климата, а в геологическом прошлом и в связи с другими экологическими факторами, могут быть различны. В этих зонах на любом участке залежь имеет одно и то же строение.

*Аллохтонное* накопление биомассы характеризуется отложением торфогенного слоя из несвойственного для данной болотной среды растительного материала, состав которого может быть самым разнообразным. Торфяные залежи проточных болот образовывались в результате переноса и переотложения растительного материала текучими водами. Для этих

торфяников характерно высокое содержание обломочного материала, окатанность древесных обломков, оборванность коры и хаотическое расположение растительного материала. Из таких торфяников образуются угли с повышенным содержанием минеральных примесей.

При аллохтонном накоплении торфяников в зависимости от условий водно-минерального питания создаются также зоны первоначального образования растительных остатков, которые сменяются по мере поднятия поверхности торфяника над минеральным ложем. В зависимости от смены химизма среды изменяются процессы превращения растительного материала и формирования слоев различных типов торфа.

Все *воды, питающие торфяники*, делят по генезису на атмосферные, грунтовые, поверхностно-сточные, озерные, речные и морские. Особенно важную роль в формировании торфяников могли сыграть морские воды в девонское и каменноугольное время.

Поверхностное движение вод в торфяниках охватывает лишь верхний деятельный горизонт – торфогенный слой (от поверхности торфяника до уровня грунтовых вод). Свободное перемещение вод отмечается только в самой верхней части этого слоя, где растительный материал имеет низкую степень разложения, а масса обладает крупными порами. С глубиной по мере увеличения степени разложения уменьшаются размеры пор продуктов разложения и соответственно коэффициент фильтрации. Верхняя часть торфогенного слоя почти беспрепятственно пропускает осадки и воды, попадающие на поверхность торфяника, а средняя и особенно его нижняя часть, где степень разложения достигает 15-20%, пропускают их ограниченно.

Все перечисленные факторы не только оказывают непосредственное влияние на формирование торфогенного слоя, характеристики торфяной среды, но и закладывают условия последующего превращения исходного растительного материала во все последующие стадии торфообразования и диагенеза.

## 2.2. Углефикация

После покрытия торфа минеральной кровлей процессы гумификации в погребённом торфянике замедляются и затем вовсе прекращаются. Начинается очень медленное превращение торфа в бурый уголь, т. е. наступает фаза углефикации [7, 16].

О характере и направлении процессов, протекающих при *диагенезе*, можно судить на основании сравнения свойств торфа и бурых углей. Наиболее заметны различия в них по групповому составу. Если в торфах ещё содержатся

составные части, присущие исходным растениям (углеводы, лигнин и др.), то в бурых углях они практически отсутствуют. Гуминовые кислоты присутствуют как в торфе, так и в бурых углях. Но при торфообразовании происходит образование и накопление гуминовых кислот, а в процессе диагенеза количество гуминовых кислот уменьшается. Содержание углерода в органической массе бурых углей больше, чем в торфе, а кислорода – меньше. Бурые угли в кусках более плотные, чем торф, и отличаются заметно меньшей влажностью.

При погребении торфяники начинают постепенно обезвоживаться и уплотняться под давлением кровли. Параллельно плоскости напластования уменьшается пористость и увеличивается оптическая анизотропия. Уменьшение содержания влаги также связано с разрушением гидрофильных функциональных групп гуминовых кислот, особенно групп ОН, число которых значительно уменьшается на ранней стадии образования бурых углей. Кроме гидроксильных групп ОН происходит отщепление карбоксильных СООН, метаксильных  $\text{СН}_3\text{О}$ , карбонильных СО групп и кольцевого кислорода, что обуславливает постепенное увеличение содержания углерода. Это свидетельствует о том, что при диагенезе в основном происходят химические реакции восстановительного характера.

При диагенезе деятельность бактерий постепенно прекращается. Главную роль играют геологические и физико-химические факторы – давление, повышение температуры, в частности, в результате действия термофильных бактерий, каталитическое действие неорганических примесей и химические особенности окружающей среды (химический состав грунтовых вод, характер газов и др.).

Дальнейшее протекание процессов углеобразования – метаморфизм – приводило к постепенному превращению бурых углей в каменные, а каменных углей – в антрациты.

При метаморфизме химические превращения гумитов происходят в том же направлении, что и при диагенезе: происходят в основном восстановительные процессы, т. е. протекают реакции дегидратации, декарбоксилирования и дегидрирования. В каменных углях гуминовые кислоты уже практически не обнаруживаются. Уменьшается также влажность и повышается плотность в ряду метаморфизма углей. Бурый цвет сменяется чёрным, усиливается степень блеска. Увеличивается содержание углерода в ряду метаморфизма каменных углей и, соответственно, снижается содержание водорода и особенно кислорода.

В процессе метаморфизма главную роль играют геологические факторы: длительность процессов во времени, температура и давление горных пород на

угольные пласты. Геологический возраст углей имеет лишь второстепенное значение. Основное влияние на изменение свойств углей при метаморфизме оказывают повышенные температура и давление. Выделить роль каждого из этих факторов невозможно, т. к. они чаще всего сопутствуют друг другу. В связи с этим, обычно рассматривают зависимость степени метаморфизма углей не от влияния отдельных факторов, а от вида метаморфизма. Различают три вида метаморфизма: 1) региональный, или глубинный, связанный с погружением осадков на значительную глубину; 2) контактовый, обусловленный тепловым влиянием интрузивных или эффузивных масс; 3) динамометаморфизм, или дислокационный, вызванный процессами складкообразования.

**Региональный (глубинный) метаморфизм** связан в обширных районах с опусканием угольных пластов в зоны более высоких температур и давлений. Повышенное давление в данных условиях создаётся вышележащей толщей пород. Повышение температуры определяется геотермическим градиентом. Современный геотермический градиент в угольных бассейнах неодинаков и меняется от  $1^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$  (Подмосковный бассейн) до 3-4,5 (Львовско-Волынский бассейн, Западная Камчатка) и даже до  $7-8^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$  (отдельные участки Верхне-Рейнского грабена).

Сущность регионального метаморфизма сводится к повышению степени метаморфизма с возрастанием стратиграфической глубины залегания угольных пластов (правило Хильта). Наблюдается, что в одном и том же бассейне угли, с увеличением стратиграфической глубины обедняются от пласта к пласту летучими компонентами и обогащаются углеродом (рис. 2.1).

Так для углей Донбасса градиент изменения выхода летучих веществ колеблется от 0,5 до 1,4% на 100 м стратиграфической глубины.

Изменение выхода летучих веществ по правилу Хильта иногда нарушается различными факторами: петрографическим составом угля; близостью тектонических разрывов и складкообразованием; выветриванием на небольших глубинах; высоким содержанием минеральных примесей, особенно карбонатов, существенно влияющих на выход летучих веществ.

**Контактовый метаморфизм** характерен следующими основными особенностями:

- зона метаморфизации проходит вдоль контакта с внедрившимися изверженными породами и имеет сравнительно небольшую ширину (десятки метров);

- на небольшом расстоянии от интрузии наблюдаются резкие изменения в составе углей, которые быстро затухают и становятся едва заметными по мере удаления от контакта с интрузивным телом;

– в непосредственном контакте с интрузией часто образуется естественный кокс или происходит полное выгорание угля, несколько дальше появляется графитизация углей, или обогащение их до стадии антрацита, затем следуют угли, в содержании которых замечается постепенное возрастание количества летучих веществ.

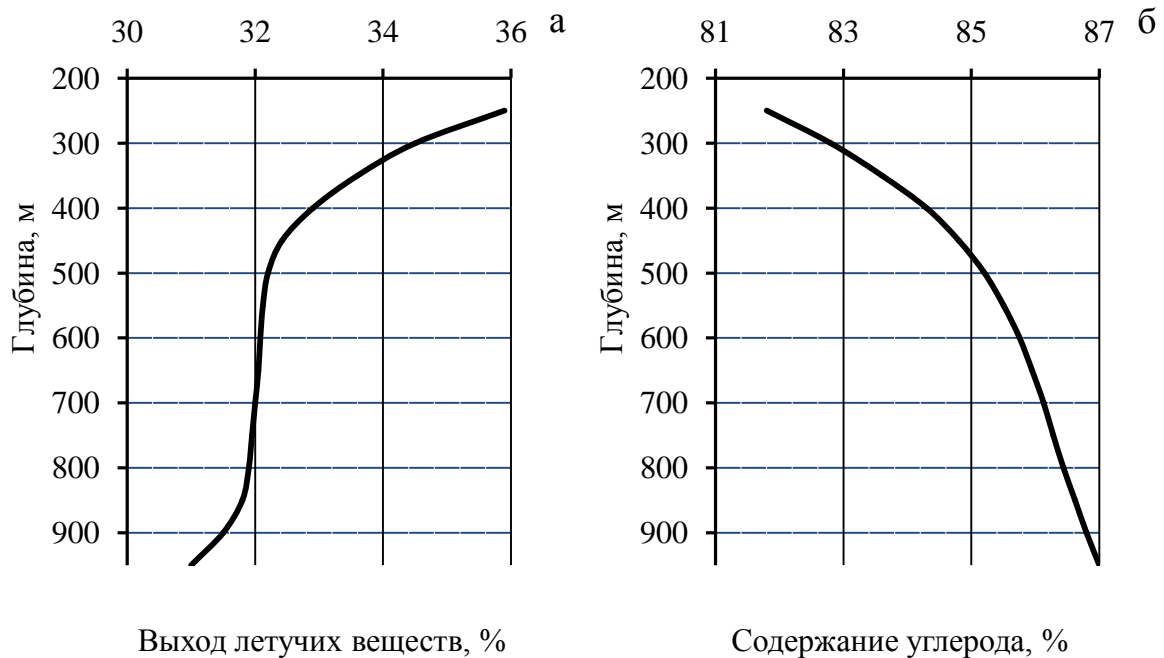


Рисунок 2.1 – Изменение выхода летучих веществ (а) и содержания углерода (б) с глубиной залегания пластов

Ценность угольных месторождений при наличии явлений контактового метаморфизма иногда сильно снижается из-за графитизации углей, образования естественного кокса, уступающего по качеству искусственному.

**Динамометаморфизм.** Явления динамометаморфизма свойственны геосинклинальным областям с максимально выраженной складчатостью. Основной причиной, повышающей степень зрелости углей для данного вида метаморфизма, являются складкообразовательные силы, обуславливающие процессы горообразования. При горообразовании развивается настолько большое давление, что оно вызывает метаморфические изменения углей.

Типичным примером влияния динамометаморфизма являются различия в свойствах углей Кизеловского и Подмосковного бассейнов. Относясь к одному и тому же геологическому периоду (нижний карбон) и являясь продуктами превращения однотипной растительности, подмосковные угли – бурые, а кизеловские – каменные. Это явилось результатом протекания горообразовательных процессов и действия более высоких давлений (порядка 150-300 МПа) и температур на кизеловские угли.

Наибольшее влияние на процессы изменения зрелости ископаемых углей оказывает глубинный метаморфизм. Остальные виды метаморфизма имеют локальное распространение и наложены на первоначальный фон любых вариантов регионального метаморфизма.

### ***Контрольные вопросы***

1. Опишите схема углеобразовательного процесса.
2. Охарактеризуйте основные виды биохимических превращений отмерших растительных остатков.
3. Перечислите факторы, влияющие на процесс торфообразования.
4. Укажите различия между эвтрофными, олиготрофными, мезотрофными торфяниками.
5. Что означает автохтонный процесс накопления растительного материала?
6. Какие процессы протекают при диагенезе?
7. Охарактеризуйте основные виды метаморфизма.
8. В чём сущность правила Хильта?

Литература к теме: [7-16]



## Глава 3

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГУМИТОВ

Разнообразие исходного растительного материала, условий накопления и преобразования растительных остатков в процессе торфообразования, влияние различных физико-химических и геологических факторов в процессе углефикации обусловило образование широкого ряда гумитов, отличающихся по составу и свойствам.

#### 3.1. Торф

Ряд гумитов начинается с торфа. По внешнему виду торф представляет собой неоднородную массу, неравномерно окрашенную от коричневого до черного цвета.

В торфе выделяют твёрдое (сухое) вещество, жидкую и газообразную фазы. Твёрдое вещество торфа содержит не полностью разложившиеся растительные остатки, продукты их распада в виде потерявшего клеточную структуру тёмного аморфного гумусового вещества и минеральную часть. В свежедобытом состоянии торф сильно обводнён – содержит 85-95% воды, которую он в естественных условиях хранения частично теряет, продолжая удерживать до 30-40% влаги.

Органическое вещество торфа содержит 48-65% углерода, 4,7-7,3% водорода, 24,7-45,2% кислорода, 0,2-1,2 % серы и 0,5-4,0% азота. Элементный состав отражает природу исходного растительного материала, характер изменений органического вещества при торфообразовании. Содержание остатков каждого из растений в волокнистой, отмытой от гуминовых веществ части торфа определяет его ботанический состав.

Широкое разнообразие природных экологических условий создает большое богатство растительных группировок, которые в зависимости от интенсивности микробиологического процесса образуют в торфогенном слое разнообразные по физико-химическим свойствам виды торфа. Получив в торфогенном слое свои основные качества, торф в нижележащих слоях подвергается лишь небольшим вторичным изменениям.

Торф, образовавшийся из растений преимущественно атмосферного (олиготрофного) питания с содержанием растительных остатков не менее 90% называется верховым, а из растений богатого (евтрофного) преимущественно грунтового питания с содержанием таких растительных остатков не менее 90% – низинным. Торф, образовавшийся из растительности

олиготрофного и евтрофного типов, в ботаническом составе которого более 10% остатков растительности этих типов, называется переходным.

Каждый тип состоит из подтипов: лесной, лесотопяной, топяной, которые в свою очередь подразделяются на группы – древесную, древесно-травяную, древесно-моховую и моховую.

Основной характеристикой торфа, отражающей уровень биохимического распада растений торфообразователей, является степень разложения (R), показывающая содержание в торфе бесструктурного, утратившего клеточное строение гумусового вещества. Различают торфа низкой ( $R < 20\%$ ), средней (20-35%) и высокой (более 35%) степени разложения.

Степень разложения изменяется от 1 до 75%. Чем больше целлюлозы в составе растений торфообразователей, тем выше степень разложения, так как в первую очередь разрушаются углеводы (табл. 3.1).

Таблица 3.1 – Соотношение степени разложения и количества целлюлозы в исходных растениях

Виды торфов	Моховые	Травяные	Древесные
R, %	15-20	25-30	45-55
Количество целлюлозы в исходных растениях, %	15-18	около 35	45-50

Основными группами органических соединений торфа являются битумы, водорастворимые и легкогидролизуемые вещества, гуминовые вещества, целлюлоза, негидролизуемый остаток. Для различных типов торфа характерен разный групповой состав (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Групповой состав органической части различных типов торфа (среднее содержание в % на органическое вещество)

Групповой состав	Тип торфа		
	низинный	переходный	верховой
Битумы	4,2	6,6	7,0
Водорастворимые и легкогидролизуемые вещества	25,2	23,9	35,8
Гуминовые вещества	40,2	37,8	24,7
Фульвокислоты	15,5	15,7	16,6
Целлюлоза	2,4	3,6	7,3
Негидролизуемый остаток (лигнин)	12,3	11,4	7,4

При переходе от торфов верхового типа к низинным повышается содержание образовавшихся продуктов разложения растительных остатков: гуминовых веществ и фульвокислот, а также негидролизующего остатка. Соответственно снижается количество компонентов, характерных для живых растений: битумов, водорастворимых, легкогидролизующих, целлюлозы.

Как видно из приведенных данных (табл. 3.2), в составе торфов преобладают гуминовые вещества. Их содержание зависит не только от ботанического состава торфа, но и от его степени разложения. С увеличением степени разложения повышается и содержание гуминовых веществ в органической части торфа.

Гуминовые вещества представляют собой смесь высокополимеров с разным молекулярным весом. Макромолекулы гуминовых веществ включают упорядоченные конденсированные ядра и неупорядоченную периферийную часть. При ядре и боковых участках макромолекул гуминовых веществ находятся способные к диссоциации кислотные и основные группы, придающие этим соединениям свойства полиэлектролитов. Гуминовые соединения имеют аморфную структуру, ассоциаты макромолекул которых образуются в результате непосредственного взаимодействия функциональных групп, а также через молекулы воды и многовалентные ионы.

На долю гуминовых веществ приходится до 55% органической части торфа. Они составляют основу будущих углей.

По содержанию минеральных элементов, оцениваемых зольностью, виды торфа значительно отличаются. Так, низинный торф имеет зольность 6-18%, переходный – 4-6%, верховой – 2-5%.

Плотность сухого вещества торфа зависит от зольности, степени разложения и химического состава, возрастая с ростом зольности с 1570 до 1710 кг/м<sup>3</sup> и падая с ростом степени разложения с 1570 до 1400 кг/м<sup>3</sup> при зольности 2%.

В ряду горючих ископаемых торф по теплоте сгорания занимает место между бурными углями и дровами. Тепловая ценность торфа как топлива незначительно повышается с ростом степени разложения и в большей степени зависит от влажности.

В виде торфа аккумулируется менее 20% отмершей растительности. Средняя скорость накопления торфа – около 1 мм в год. В большинстве случаев торфа представляют собой ещё непогребённые материалы, накопление и процессы преобразования которых продолжаются в торфяных болотах и в настоящее время. Встречающиеся иногда в природе погребённые торфа занимают по ряду свойств промежуточное положение между более зрелыми торфами и менее зрелыми бурными углями. Самые древние ископаемые торфа

отмечаются в межледниковых отложениях, их возраст датируют в 10-12 тыс. лет.

### 3.2. Бурые угли

Бурый уголь – это переходная форма от торфов к каменным углям. По внешнему виду бурые угли представляют собой аморфную массу от темно-бурого до чёрного цвета. По виду и степени преобразования их подразделяют на землистые и плотные.

*Землистые бурые угли* напоминают свежевскопанную землю, легко растираются в руке. В естественном состоянии они сильно обводнены (влажность 35-65%) и при хранении в естественных условиях частично теряют влагу до содержания её в углях 15-25%. Залежи землистых бурых углей встречаются на Украине (Александрийское месторождение), в Башкирии (Бабаевское месторождение). К землистым относятся и среднегерманские бурые угли.

*Плотные бурые угли* являются химически более зрелыми (в них выше содержание углерода). Они встречаются в виде блестящих, матовых и полосчатых разновидностей. Блестящие плотные бурые угли – чёрные и только при измельчении приобретают бурый цвет. Черта – бурая, что является их отличием от каменных углей. Содержание влаги в них – 7-12 %, действительная плотность колеблется в пределах 1250-1300 кг/м<sup>3</sup>. К блестящим плотным бурым углям относятся угли Челябинского бассейна. Матовые плотные бурые угли по внешним признакам также напоминают каменные угли, в особенности их матовые разновидности. К таким углям относятся угли Щекинского района Подмосковного бассейна, Туаркыр-Чагыльского месторождения в Средней Азии.

Разновидность бурых углей с явно сохранившимися обломками древесной структуры и с волокнистым изломом называют *лигнитами*.

По групповому составу БУ имеют некоторое сходство с торфами: в них особенно на ранних стадиях углефикации, в значительных количествах содержатся гуминовые кислоты разного состава. Бурые угли практически уже не содержат углеводов, в частности целлюлозы.

В их групповом составе можно выделить три группы компонентов: битумоиды, гуминовые кислоты и остаточный уголь. Сначала из бурых углей спирто-бензолом выделяют битуминоиды, затем щелочной обработкой гуминовые кислоты, остаток называют остаточным углем. Из табл. 3.3 видно, что при переходе от землистых к плотным содержание гуминовых кислот,

растворимых в слабых щелочах, снижается, а содержание остаточного угля соответственно растёт.

Таблица 3.3 – Групповой состав бурых углей

Типы бурого угля	Групповой состав бурых углей, %		
	битуминоиды	гуминовые кислоты	остаточный уголь
Землистые	13 – 25	60 – 80	10 – 15
Плотные	< 10	< 10	> 80

Кроме приведенного группового состава для бурых углей характерны следующие общие характеристики:

- бурые угли гигроскопичны и влагоёмки, в землистых углях 2/3 воды содержится в коллоидном состоянии, остальная в свободном, в плотных – вода сорбционная и связанная;

- высокий выход летучих веществ, что характеризует неустойчивость химической структуры молекул;

- высокая способность к окислению и самовозгоранию;

- неспособность к спеканию.

Бурые угли входят в группу горючих ископаемых с содержанием водорода 4,5-6,0%; углерода 59-75%; кислорода 20-30% и выходом летучих веществ 45-67%. Минимальное содержание кислорода характерно для плотных блестящих бурых углей.

Геологический возраст пластов бурого угля – от раннего карбона до неогена, максимальное количество скоплений наблюдается в юре и палеоген-неогене.

### 3.3. Каменные угли

Гумиты каменноугольной стадии зрелости представлены каменными углями. По внешнему виду (каменные угли отличаются от бурых большей твёрдостью, действительной плотностью (1250-1450 кг/м<sup>3</sup>), чёрным цветом, меньшей влажностью, более высоким содержанием углерода и характеризуются большей или меньшей степенью блеска. В соответствии с этим различают: блестящие, полублестящие, матовые и сажистые угли.

Чаще всего в природе встречаются полублестящие (например, среднекарбоновые угли Донбасса и кузнецкие угли Ленинского месторождения) и внешне неоднородные, плотные, чёрного или чёрно-серого цвета матовые угли (например, каменные угли Кизеловского бассейна и Западного Донбасса, угли Прокопьевско-Киселевского месторождения

Кузнецкого бассейна). Реже встречаются однородные блестящие каменные и сажистые угли.

Каменные угли отличаются от бурых и по групповому составу. В них отсутствуют гуминовые кислоты. Выделяются битуминоиды и основная часть угля. Содержание битуминоидов уменьшается от 5% до долей процентов по мере увеличения степени углефикации углей. Основная часть каменных углей состоит в основном из ароматических структур и алифатических, фенольных и гетероатомных боковых цепей или периферийных групп. Ароматичность увеличивается по мере возрастания степени зрелости углей.

Элементный состав каменных углей также изменяется с ростом степени углефикации. Повышается содержание в органической массе углерода с 76 до 95%; снижается содержание кислорода с 17 до 1,3% и водорода – с 6,0 до 3,5%. Уменьшается также выход летучих веществ с 50 до 8%.

Каменные угли весьма разнообразны по химической зрелости, что даёт возможность разделять их на отдельные группы, характеризующиеся определённым составом и физико-химическими свойствами. В СССР была принята классификация каменных углей по марочному составу, которая отличалась для отдельных каменноугольных бассейнов. По степени возрастания зрелости углей Донбасса выделяли следующие марки: длиннопламенные (Д), газовые (Г), жирные (Ж), коксовые (К), отощенные спекающиеся (ОС) и тощие (Т). Аналогичный марочный состав имели и каменные угли Кузбасса. Только их марочный ряд был расширен углём марки СС (слабоспекающийся). В других бассейнах имелись лишь некоторые из углей названных типов (в Кизеловском – марки Д, Г и Ж, в Карагандинском – марки Г, Ж и К).

Геологический возраст пластов каменного угля начинается от верхнего девона. Однако основные накопления ископаемых углей приурочены к каменноугольному, пермскому и юрскому, а также к верхнемеловому и третичному периодам.

### **3.4. Антрациты**

Антрациты относятся к высшей стадии углефикации гумитов. Переходной формой между тощими углями и антрацитами являются полуантрациты. По сравнению с каменными углями антрациты являются самыми твёрдыми и блестящими гумитами с действительной плотностью 1400-1700 кг/м<sup>3</sup>. Цвет антрацитов серовато-чёрный, блеск металлический с желтоватым оттенком. Антрациты различаются по характеру строения как массивные или крупно-, средне- и мелкозернистые. Типичные антрациты

проявляют некоторые свойства, не присущие каменным углям, например, повышенную электропроводность.

Для полуантрацитов и антрацитов характерен следующий элементный состав: содержание в органической массе углерода – от 92 до 97,5%, кислорода – от 1,8 до 0,2%, водорода – от 3,5 до 0,8%, выход летучих веществ – от 8 до 1%.

Антрациты не относятся к последней стадии превращения гумитов. Предполагается, что при температурах свыше 500°C и огромных давлениях антрацит может через промежуточные стадии преобразоваться в графит. К переходным образованиям на этом пути относятся суперантрациты (графитистые антрациты) с действительной плотностью 1750-1900 кг/м<sup>3</sup> и анраксолиты с плотностью 1840-1980 кг/м<sup>3</sup>. Ну, а при сверхвысоких давлениях, которые имели место в так называемых трубках взрыва, возможным было даже образование алмазов, ведь всё это – от растения до алмаза – углерод, только различной молекулярной структуры.

### ***Контрольные вопросы***

1. Дайте общую характеристику торфа.
2. Охарактеризуйте основные типы торфа.
3. Укажите основные особенности группового состава органической части различных типов торфа.
4. Опишите гуминовые вещества торфа.
5. Чем различаются землистые и плотные бурые угли?
6. Дайте общую характеристику группового состава и свойств бурых углей.
7. В чём заключаются основные различия каменных углей от бурых?
8. Дайте общую характеристику антрацитов.

Литература к теме: [11-16]

## Глава 4

### УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛИПТОБИОЛИТОВ, САПРОПЕЛИТОВ И ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

#### 4.1. Липтобиолиты

Образование липтобиолитов происходит по такой же схеме, как и гумитов: торфообразование – бурые угли – каменные угли. Основные различия, в основном, проявляются на первой стадии. Основным торфообразующим материалом липтобиолитов являлись наиболее устойчивые к действию биохимических факторов составные части высших растений (форменные элементы), такие как смолы, воски, оболочки (экзины) спор и пыльцы, а также кутикула (остатки листьев) и пробковая часть коры. Все эти компоненты высших растений могли накапливаться после того, как остальные, менее стойкие части растений (целлюлоза, лигнин, белки), подверглись полному распаду в результате процессов тления.

Накопление стойких растительных остатков в некоторых случаях происходило в лесах на возвышенных сухих местах при сравнительно свободном доступе воздуха. Дождевые потоки с таких возвышенных мест могли смывать образовавшиеся из древесных частей растений (в результате перегнивания) гуминовые кислоты в низины, реки или заболоченные участки, а оставшиеся на месте нерастворимые в воде воски, смолы, споры, пыльца, кутикула претерпевали дальнейшие изменения, образуя соответствующие липтобиолиты. О возможности накопления в больших количествах экзин спор свидетельствует, прежде всего, исключительное развитие споровых древовидных растений в палеозойскую эру.

В других случаях, наоборот, дождевые потоки могли вымывать и переносить эти стойкие компоненты высших растений с мест образования лесного торфа в торфяные болота или озёра. Они могли распределяться в них равномерно или концентрироваться в отдельных местах с образованием липтобиолитовых прослоек среди гумусовых или сапропелитовых первичных материалов, превращающихся затем в угли.

В зависимости от того, какой из видов форменных элементов высших растений послужил основным материалом для образования липтобиолитов, различают тот или иной их тип на буроугольной и каменноугольной стадиях.

К ископаемым воскоподобным липтобиолитам буроугольной стадии зрелости относится пирописсит (пир – огонь, писса – смола), обнаруженный в 1850 году среди германских бурых углей в виде конкреций бело-жёлтой



окраски. Имеет низкую плотность (плавает в воде). Представителем липтобиолитов буроугольной стадии превращения является янтарь. Он представляет собой затвердевшие смолы произраставших 40 млн. лет назад хвойных деревьев. Примером липтобиолитов, сложенных почти исключительно из спрессованных оболочек микроспор, может служить тасманит, обнаруженный на острове Тасмания у юго-восточного побережья Австралии. Аналогичные тасманиту ТГИ обнаружены также на Аляске, в Бразилии, Таиланде и пустыне Сахаре. К кутикуловому типу относятся бурые угли Подмосковского бассейна. Они способны расслаиваться по плоскостям наслоения, на которых расположены включения кутикулы (спрессовавшиеся кожицы листьев плауновых растений) хорошей сохранности тёмно-бурого цвета. Подобные угли получили название «бумажных».

К каменноугольной стадии липтобиолитов относится рабдописсит (рабдос – игла, писса – смола). При малом содержании минеральных веществ рабдописсит представляет собой уголь, образованный плотным скоплением коротких смоляных палочек – игл, толщиной до 1 мм и длиной 2,5 мм, которые образовались из заполненных смолой или камедью смоляных ходов в стволах хвойных или саговых деревьев. Цвет рабдописсита коричнево-бурый. Образцы споровых липтобиолитов обнаружены в пластах Кизеловского бассейна. Они также встречаются среди нижнекарбоновых каменных углей Западного Донбасса. Примером кутикуловых липтобиолитов может служить барзасский листовой (или плитчатый) уголь. Прослойки барзасских кутикуловых липтобиолитов из перепутанных стеблевидных материалов называются «барзасской рогожкой». Лопинит относится к типу коровых липтобиолитов. Он образован из суберина – стойкого вещества коровой пробковой ткани. Лопинит - чёрный, полублестящий, вязкий с плиточным сложением уголь.

По мере увеличения степени углефикации форменные элементы липтобиолитов претерпевали существенные изменения, приводящие к образованию веществ, трудно отличимых по свойствам от органической массы высокометоморфизированных гумусовых углей. На антрацитовой стадии зрелости обособленных залежей липтобиолитов не обнаружено.

## 4.2. Сапропелиты

Первой стадией образования сапропелитов являлось сапропелеобразование. Сапропелеобразование соответствует торфяной стадии углеобразования гумитов и липтобиолитов и зависит, в основном, от восстановительных реакций, протекающих в застойных водоёмах под толстым

слоем непроточной воды без доступа кислорода к отмершему органическому материалу.

Исходным материалом для образования сапропеля являются простейшие одноклеточные микроводоросли (альги) и более сложные водоросли (зелёные, сине-зелёные, красные и др.), бактерио- и зоопланктон. В результате гнилостного брожения (гниения) образовывались преимущественно водородсодержащие газы ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) и твёрдые продукты (гнилостный или сапропель), обогащенные водородом. Мощность отложений сапропеля в придонной зоне таких водоёмов постепенно увеличивалась, достигая нескольких метров, а на дне морей и океанов – сотен метров.

Время от времени слои сапропеля покрывались минеральными породами и происходили последующие химические его превращения в направлении постепенного увеличения степени зрелости. Под действием физико-химических и геологических факторов из сапропеля сначала образуются сапропелиты бурогоугольной, а затем и каменноугольной стадии химической зрелости.

Превращение сапропелитов бурого- и каменноугольной стадий зрелости описано Г. Л. Стадниковым как декарбоксилирование полимеризованных жирных кислот, образующихся при гидролизе жиров водорослей.

Сапропели представляют собой илистую массу, содержащую большое количество воды – до 70-90%, и заключающую в себе огромное количество микроорганизмов, остатков живых организмов и водорослей различной степени превращения. Свежедобытый сапропель – это маслянистая на ощупь масса различной вязкости, хорошо режущаяся ножом. В отличие от гумусового торфа сапропели после добычи быстро теряют воду (остается до 2-5 % воды) и превращаются в затвердевший, матовый материал различной окраски. Во многих современных озерах в настоящее время формируется сапропель, который используется как удобрение (оз. Нерль).

Сапропелиты часто называют по их местоположению: богхеды (г. Богха, Шотландия), куронгиты (зал. Куронг, Австралия), балхашиты (оз. Балхаш), будаговские сапропелиты (Иркутская область) и т.д.

По внешнему виду сапропелиты похожи на гумусовые угли – черные или темно-коричневые, матовые или полуматовые. Среди них выделяют две разновидности: плотные и слоистые. Плотные разновидности – однородные с раковистым изломом, легко обрабатываются и шлифуются с образованием блестящей поверхности; слоистые – менее плотные и менее пластичные, легко раскалываются на тонкие пластинки, слоистая текстура возникает за счёт разного соотношения минеральных и органических компонентов, для них характерно высокое содержание золы.

По элементному составу сапропелиты различных месторождений не существенно отличаются друг от друга. Содержание в органической массе углерода колеблется в пределах 74,8-83,2%, кислорода – от 6,0 до 10,7%, водорода – от 9,7 до 10,8%, серы – от 0,6 до 2,7%, азота – от 0,6 до 1,3%. Как видно из этих данных, в сапропелитах по сравнению с гумусовыми углями отмечается повышенное содержание водорода, что связано с составом исходного водорослевого органического вещества, богатого липидами.

Выход летучих веществ высокий и изменяется от 60 до 95%, что свидетельствует о малой термической устойчивости молекул органического вещества сапропелитов. Влажность может меняться от 1 до 10%, зольность – от 10 до 40%.

Основным отличием группового состава сапропелей и сапропелитов бурогоугольной стадии углефикации от торфов и бурых гумусовых углей является отсутствие гуминовых кислот, поскольку большинство гуминовых кислот образуется из лигнина, которого нет в водорослях и животных организмах. В групповом составе выделяют битуминоиды, нерастворимое органическое вещество и минеральную часть.

Типичными сапропелитами в бурогоугольной стадии зрелости являются богхеды. Они обладают исключительной твёрдостью и вязкостью, массивной однородной структурой, матовым блеском, а также низкой действительной плотностью (менее 1000 кг/м<sup>3</sup>). Цвет их серый, бурый, чёрно-бурый и чёрный. При нагревании до 100-120°C тонкие пластинки богхедов начинают проявлять заметную гибкость, легко воспламеняются от спички и горят яркосветящимся и коптящим пламенем. Встречаются как в самостоятельных залежах, так и среди гумусовых бурых углей. Третичный водорослевый сапропелит, известный под наименованием марагунит (найден в Бразилии вблизи селения Мараху), резко отличается по своим свойствам от типичных богхедов. Он имеет светло-жёлтый цвет и легко растирается в порошок пальцами. Он настолько лёгок, что плавает на воде, быстро загорается от спички и горит ярким коптящим пламенем.

К сапропелитам каменноугольной стадии химической зрелости относятся кеннельские угли (кеннели). Это наименование происходит от английского *Candle-coal*, означающего «уголь, горящий как свеча». Легко загораясь от спички, кеннели горят ярким коптящим пламенем. По внешнему виду типичные кеннели имеют буровато-чёрную и чёрную окраску с сероватым оттенком. Угли эти матовые, плотные, вязкие и твёрдые. Богхеды в каменноугольной стадии превращения встречаются в Арктике (оленёкский богхед), Львовско-Волынском бассейне в виде прослоек в пластах гумусовых углей, а также образуют самостоятельные залежи в Иркутском каменноугольном бассейне. Иркутские сапропелиты представляют собой чаще

всего очень плотные, массивного сложения образования, имеющие матовый блеск и бурый или чёрный цвет.

Сапропелевые антрациты отличаются от гумусовых тем, что они полуматовые, а не блестящие, и характеризуются несколько меньшей величиной действительной плотности.

### 5.3. Горючие сланцы

Горючий сланец – твёрдое ископаемое, органоминеральная осадочная порода карбонатно-глинистого, глинистого, реже кремнеземного состава.

Содержит от 15% до 60% органического вещества (керогена), нерастворимого в органических растворителях. Генетической основой керогена является органическая масса сапропелитового характера, которая может иметь сапропелевое, гумусовое или смешанное происхождение. При термическом разложении органической составляющей горючих сланцев образуется значительное количество смолы (сланцевого масла), близкой по составу к нефти.

Отличительным признаком горючих сланцев от других видов ТГИ является их высокая действительная плотность (более  $2000 \text{ кг/м}^3$ ), что объясняется высоким содержанием минеральных примесей. В зависимости от характера преобладающих в них минеральных веществ сланцы окрашены в различный цвет – тёмно-серый, жёлтый, коричневый и чёрный. В кусках сланцы представляют собой довольно твёрдые и плотные образования, иногда расслаивающиеся на плитки.

Типичным для горючих сланцев любого типа является чередование тонких слоев (менее 1 мм), в которых преобладает то органика, то минеральная часть. Такая слоистость свидетельствует о накоплении их в спокойной воде, где происходило химическое осаждение минералов и седиментация тонкого пелитового или алевритового материала [17, 18]. Областью пресноводной седиментации могли быть озёра, взаимосвязанные лагуны или участки внутренних морей. Одни горючие сланцы, по всей видимости, образовались в речных дельтах или мелководных эстуриях, другие – в морских условиях в мелководных прибрежных экосистемах спокойных бухт и лагун или временных континентальных водоёмов. Существенную роль в формировании таких прибрежных осадков играл материал, приносимый реками. Большинство континентальных отложений имеет пресноводное, иногда солоноватоводное происхождение. Важное исключение представляет свита Грин-Ривер, образовавшаяся в условиях соляных водоёмов. Такие внутренние водные бассейны обычно были окружены широкой полосой болотной растительности,

служившей эффективным фильтром, пропускавшим в водоёмы лишь тончайшие алевролитовые и глинистые частицы, приносимые речными водами. В период паводков приносилось больше грубого материала и много ила.

Таким образом, можно представить себе систему водоёмов того или иного типа, в которой водоросли служили источником накопления органического вещества. Дополнительная органика приносилась реками. Вместе с глинистым и алевритовым материалом она в разных пропорциях смешивалась с автохтонным озёрным материалом. Кроме того, существенное влияние на формирование смешенного осадка оказывали условия среды, которые менялись на годовой и сезонной основе или нерегулярно. Во многих отложениях установлены несомненные свидетельства того, что эти водоёмы временами осушались и покрывались слоем химических осадков. По временам в места формирования горючих сланцев привносился более грубый материал или почти чистое неорганическое вещество.

После этапа седиментации пласт, сложенный разлагающимися растительными осадками и минеральным веществом, перекрывался последовательно осадочными толщами. По мере погружения давление перекрывающих толщ возрастало и приводило на протяжении геологического времени к уплотнению осадков. Одновременно протекали и химические изменения. По мере старения водорослевых отложений полимеризация и биохимическое разложение приводили к уменьшению степени химической насыщенности, поскольку и в аэробных и в анаэробных условиях преимущественно происходило разрушение протеинов и углеводов. Впоследствии в анаэробных условиях жирные кислоты в результате конденсации и микробиальной деятельности теряли карбоксильные и другие группы. Бактерии тоже могли видоизменять химические структуры, увеличивать длину цепей органических молекул и разрушать или гидрогенизировать двойные связи.

В ходе всех этих изменений за счёт менее устойчивых соединений создавались более устойчивые. Эффект созревания сводился к уменьшению количества кислорода и к формированию существенно углеводородной структуры. Конечный продукт преобразований – горючий сланец – представляет собой плотный инертный органический полимер, связывающий неорганический «наполнитель».

Органическая составляющая горючих сланцев (кероген) – природный полимерный органический материал с высокой молекулярной массой (более 1000 г/моль). Он нерастворим в обычных органических растворителях и водном щелочном растворе, а каждая его молекула является уникальной, поскольку представляет собой случайное сочетание различных мономеров. Структуру

керогена представляют в виде макромолекулы, составленной конденсированными карбоциклическими ядрами, соединёнными гетероатомными связями или алифатическими цепочками.

Кероген горючих сланцев характеризуется высоким содержанием водорода (7-11 мас.%), близким к таковому в ископаемой нефти, и высоким выходом летучих веществ (до 90 мас.%). Главное отличие горючих сланцев от ископаемых углей – более высокое атомное отношение водорода к углероду (Н/С). В горючих сланцах оно в среднем равно 1,5, в ископаемых углях – 0,5-0,9.

По составу выделяют три типа керогена.

Кероген типа I имеет химический состав, в котором отношение  $H/C > 1,5$ ,  $O/C < 0,1$  и много липидного материала. При пиролизе (550-600°C) он продуцирует широкую гамму летучих компонентов и наибольшее количество нефти по сравнению с другими типами керогенов. Формирование керогена типа I происходит в озерных обстановках, в мелких морях, болотах и лагунах, в условиях обильного накопления и слабого микробиального разложения водорослевого и планктонного материала в слабо-восстановительной среде. Примером керогена типа I является органическое вещество кукерских горючих сланцев Эстонии, тасманитов и куронгитов Австралии, богхедов Франции, торбанитов Шотландии, горючих сланцев Грин-Ривер (США).

Кероген типа II имеет химический состав, в котором отношение  $H/C$  относительно высоко (1,5-1,0), а значение  $O/C$  – низкое (0,1-0,2). Значительную роль в составе играют полиароматические ядра, сложноэфирные связи, сульфидные связи, битумоиды. При пиролизе кероген типа II дает меньший выход продуктов, чем кероген типа I. Однако они представлены нефтью и газом и составляют около 60% от всего органического вещества. Образуется кероген типа II в морских резко восстановительных обстановках, в осадках, обогащенных детритом зоо- и фитопланктона, разложенного бактериями. Кероген типа II слагает нефтематеринские породы пенсильванских горизонтов Северной Америки, доманиковых отложений Волго-Уральского, Прикаспийского и Западно-Сибирского бассейнов, менилитовых сланцев Прикарпатья, хадумитовых сланцев Предкавказья, Сузакских сланцев Средней Азии, черных сланцев куонамской и малгинской свит Восточной Сибири. Наиболее ярким представителем керогена типа II является захороненное органическое вещество баженовской свиты Западной Сибири.

Кероген типа III имеет низкие значения  $H/C$  (менее 1,0) и высокие значения атомного отношения  $O/C$ , достигающие 0,2-0,3. Строение его молекул напоминает строение молекул керогена типа II, но он не содержит сложноэфирных группировок. При пиролизе он выделяет очень мало нефтепродуктов

и, несравненно, больше газа. Образуется кероген типа III из разложенных остатков высших наземных растений. Разложение происходит в субаэральных речных условиях. Их микробиальному разложению препятствует большая скорость накопления осадков и быстрое захоронение в мощных осадочных толщах континентальных окраин. Примером керогена типа III может служить захороненное органическое вещество юрских отложений васюганской и тюменской свит Западной Сибири, карбоновых отложений Кузбасса, сланцев Чаттагуга (США). Сланцы, в состав которых входит кероген типа III, называют *углистыми сланцами*.

Образование горючих сланцев началось сотни лет назад. Самые древние из них образовались в далёком докембрии, т. е. более 1 млрд. лет назад. Они гораздо старше самого древнего угля, которому «только» 300-400 млн. лет. Примерно 40% всех сланцев образовалось в палеозойскую эру, около 30% – в мезозойскую, 25% – в кайнозойскую. На постсоветском пространстве горючие сланцы известны в кембрийских, ордовикских, девонских, каменноугольных, юрских, палеоген-неогеновых отложениях. В России крупные сланценозные пласты располагаются вблизи Гдова у границы с Эстонией и продолжаются в Эстонии, их называют кукерситами. В Поволжье, в среднем и нижнем течении Волги, горючие сланцы называются волжскими. Кукерситы и волжские сланцы отличаются по внешнему виду и соотношению органического вещества и минеральной части. Кукерситы от светло- до тёмно-коричневого цвета, количество органического вещества в них до 55%, волжские – от тёмно-серого до коричневого и чёрного, количество органического вещества не превышает 35%. Диктионемовые сланцы Прибалтики содержат 15-20% органического вещества с алюмосиликатной минеральной составляющей. К такому же типу относятся минелитовые сланцы Карпат с содержанием органического вещества 15-18%. Кукерситы и диктионемовые сланцы накапливались в нижнем палеозое. Они никогда не погружались на большую глубину, не подвергались воздействию тектонических и процессов. Сланцы Поволжья залегают в юрских отложениях.

По своей природе горючие сланцы можно отнести к нефтематеринским породам, которые не израсходовали свой генетический потенциал. Если в дальнейшей геологической истории участок литосферы, содержащий пласты горючих сланцев, опустится на значительные глубины (более 1500-2000 м), из органического вещества горючих сланцев может образоваться нефть.

### ***Контрольные вопросы***

1. Опишите схема углеобразовательного процесса липтобиолитов.

2. Охарактеризуйте основные типы липтобиолитов на различных стадиях углеобразования.
3. Что является исходным материалом для образования сапропеля?
4. Опишите процесс превращение сапропелитов на буро- и каменноугольной стадий зрелости.
5. Укажите основные отличия сапропелитов от гумусовых углей.
6. Охарактеризуйте основные отличительные признаки горючих сланцев.
7. Опишите условия образования горючих сланцев.
8. В чём заключаются различия в характеристиках трёх типов керогена горючих сланцев?

Литература к теме: [7, 17, 18]



## Глава 5

### ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБ ДЛЯ АНАЛИЗА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СОСТАВА ТГИ

В предыдущих главах было показано, что физико-химические свойства ТГИ определяются природой материнского вещества, т.е. исходным растительным материалом и условиями протекания первой стадии углеобразования, а также изменениями, связанными с последующей геологической историей твёрдых горючих ископаемых. Вследствие большого многообразия природных условий образования ТГИ их свойства изменяются в широких пределах.

Значительное разнообразие ТГИ и направлений их промышленного использования обуславливает необходимость существования большого числа методов испытаний, пригодных для оценки потребительских свойств ТГИ.

Первоначально, когда ТГИ использовались в основном в качестве топлива, основными технологическими параметрами, определяющими их потребительские свойства, являлись содержание минеральных примесей, влаги, выход летучих веществ. Для их оценки используется технический анализ, который кроме выше перечисленных показателей определяет также и содержание нелетучего углерода в топливе. Важными характеристиками ТГИ как топлива также являются теплота сгорания, содержание общей серы.

По мере расширения сферы использования ТГИ (коксование, низкотемпературное полукоксование, получение синтетического жидкого топлива, газификация, гидрогенизация и др.) существенно увеличилось число технологических параметров, характеризующих потребительские свойства ТГИ. Это – элементный, групповой, петрографический состав ТГИ, показатель отражения витринита, максимальная влагоёмкость, выход смолы полукоксования, толщина пластического слоя, индекс Рога, индекс свободного вспучивания и другие.

Перечисленные показатели в той или иной мере закономерно связаны с природой, степенью зрелости различных видов ТГИ и имеют не только практическое, но и теоретическое значение.

Свойства, определяемые при оценке качества ТГИ, характеризуются определёнными показателями, количественные значения которых зависят от условий отбора, подготовки, и хранения проб; метода, которым проведено исследование. В связи с этим, получение сравнимых показателей качества ТГИ

возможно только при использовании стандартных методов отбора, приготовления и анализа проб [19].

### 5.1. Опробование топлива

Опробование топлива проводят для контроля его качества при добыче, обогащении, переработке. Оно включает операции отбора пробы, обработки и анализа пробы.

Проба – это небольшая, взятая из общей массы доля вещества, средний состав которого идентичен среднему составу опробуемого топлива. Основное требование, предъявляемое к пробе, – её представительность. Это понятие означает, что свойства пробы должны правильно отражать свойства всего топлива, от которого проба отобрана. Это особенно важно, так как опробуют многие тысячи тонн угля, а навески, например, для определения зольности, содержания серы, углерода и других компонентов составляют до 1 г. По результатам, полученным при анализе этих навесок, судят о составе и свойствах всей массы опробуемого топлива. Можно безупречно выполнить анализ пробы, но результаты создадут неверное представление о составе и свойствах топлива, если проба была неправильно отобрана.

Основным фактором, затрудняющим отбор представительной пробы, является неоднородность твёрдого топлива. Неоднородность проявляется, прежде всего, в том, что в состав ТГИ входят органические и минеральные составляющие. Органическая масса, в свою очередь, неоднородна по составу, так как в её образовании участвовали разнообразные высшие и низшие растения, а условия их превращения были различны в разные временные периоды. Слой органического материала периодически перекрывался наносами веществ неорганического происхождения (породные прослойки), что увеличивало неоднородность массы образующегося топлива. Условия добычи и степень измельчения также существенно влияют на неоднородность топлива.

Пробу, непосредственно отобранную от массы топлива, называют *первичной*. Такая проба обычно составляет от нескольких десятков до сотен килограммов различных по крупности кусков угля и поэтому непригодна для проведения анализа. Для того чтобы оценить среднее качество первичной пробы угля и провести лабораторные испытания, необходимо значительно уменьшить её массу, т. е. сократить первичную пробу. Для сохранения представительности пробы процессу сокращения должно предшествовать измельчение пробы и тщательное её перемешивание.

Совокупность операций по измельчению, перемешиванию и сокращению первичной пробы с целью приготовления проб, пригодных для проведения анализа, называется обработкой или разделкой.

*Разделка* – вторая ступень опробования. Основное требование к обработке первичных проб – сохранение представительности на всех стадиях разделки.

Чтобы правильно организовать опробование топлива следует проводить его в строгом соответствии с правилами и нормами отбора и обработки проб, установленными в ГОСТ 10742-71 «Угли бурые, каменные, антрациты, горючие сланцы и брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний».

## **5.2. Обработка проб**

Обработка проб включает в себя последовательные операции дробления, сокращения, измельчения и деления пробы с целью приготовления лабораторных и аналитических проб, пригодных для выполнения соответствующих исследований.

*Лабораторная проба* – проба, полученная в результате обработки объединенной пробы до крупности 0-3 (0-10) мм и предназначенная для лабораторных испытаний и подготовки аналитических проб.

Методика подготовки лабораторных проб для различных видов ТГИ регламентируется следующими стандартами: ГОСТ 17644-83 «Торф. Методы отбора проб из залежи и обработки их для лабораторных испытаний», ГОСТ 10742-71 «Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний».

*Аналитическая проба* – проба, полученная в результате обработки объединённой или лабораторной пробы и предназначенная для проведения анализов. Аналитическая проба обычно характеризуется крупностью 0-0,2 мм.

Аналитическую пробу готовят в соответствии со следующими стандартами: ГОСТ 11303-2013 «Торф и продукты его переработки. Метод приготовления аналитических проб», ГОСТ 10742-71 «Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний».

Следовательно, в результате обработки должна быть получена небольшая по массе, тонкоизмельченная проба, полностью сохраняющая представительность. Это означает, что в основе разделки первичной пробы, по существу, лежит принцип отбора проб. В соответствии с закономерностями процесса отбора масса пробы прямо пропорциональна размеру кусков, поэтому небольшую по массе пробу

можно получить при сокращении только после предварительного измельчения всего топлива.

Обработка проб складывается из последовательных операций измельчения (дробления), перемешивания и сокращения (деления), причем число таких циклов зависит от крупности кусков угля в объединенной пробе. При крупности кусков менее 150 мм обработку пробы проводят в две ступени: приготавливают лабораторную, а затем аналитическую пробы. При крупности кусков более 150 мм разделка пробы состоит из трех циклов: на первой промежуточной ступени уголь дробят до крупности 0-25 или 0-13 мм и из сокращенной массы приготавливают лабораторную, а затем аналитическую пробы.

Чтобы сохранить представительность пробы в процессе разделки, необходимо соблюдать определенное соотношение между степенью измельчения и минимальной массой сокращенной пробы (табл. 5.1).

Таблица 5.1 – Допускаемые соотношения между массой пробы и степенью измельчения топлива

Размер максимальных кусков в дробленой пробе, мм	Минимальная масса пробы после сокращения, кг	
	обогащенное топливо	необогащенное топливо
20 (25)	5,0	30
10(13)	1,5	10
3(5)	0,6	2,0
1,6	0,2	1,0
1,0	0,15	0,6
0,2	0,085	0,085

Примечание. В скобках указаны допускаемые размеры кусков.

Все операции по обработке первичных проб производят механизированным способом с применением комплексных проборазделочных машин, последовательно выполняющих весь цикл приготовления лабораторных и аналитических проб, или с помощью механизмов, предназначенных для проведения отдельных операций (дробилки, сократители, делители). При необходимости допускается производить обработку проб вручную (флотационный концентрат, шлам и др.).

При трехступенчатой обработке проб дробление угля до менее 20 (или менее 10) мм производится в щековых или валковых дробилках. При двухступенчатой – объединенная проба измельчается до лабораторной в

молотковых или конических дробилках различных конструкций. Измельчение до аналитической крупности (менее 0,2 мм) может производиться в шаровых, стержневых, вибрационных, барабанно-вальцовых мельницах и дисковых истирателях.

Механические сократители работают по принципу отбора от измельченной пробы небольших порций. Основные типы механических сократителей – ковшовые и секторные. В секторном сократителе-порционере происходит непрерывный отбор с помощью «делительного сектора». «Делительный сектор» представляет собой вращающийся в потоке топлива диск с отверстием в виде сектора.

Механические делители предназначены для деления уже сокращенной пробы на требуемое число экземпляров, равных по массе и одинаковых по показателям качества топлива.

В зависимости от места и времени приготовления проб для анализа все существующие схемы механизированного опробования можно разделить на две группы. В одних схемах обработку объединенных проб до аналитических производят непосредственно на предприятии (в месте отбора пробы или в ОТК). В других схемах обработку осуществляют только до стадии получения лабораторных проб, а разделку проб до аналитических производят в лабораториях.

Разделка лабораторной пробы до аналитической складывается из операций подсушивания, измельчения и сокращения.

Подсушивание угля проводят до состояния, близкого к воздушно-сухому. Для этого лабораторную пробу высыпают на противень слоем не более 1 г/см<sup>2</sup> и сушат её на воздухе или устанавливают противень в предварительно нагретый сушильный шкаф и подсушивают при температуре не более 40°C, время от времени перемешивая. Пробу охлаждают на воздухе и измельчают в один прием в дробилке или мельнице лабораторного типа до крупности менее 0,2 мм. Периодически проверяют крупность аналитической пробы, проводя контрольное просеивание через сито с сеткой № 02.

Основное требование к процессу измельчения – проба должна быть измельчена полностью, т. е. не допускается отбрасывание трудноизмельчаемых включений (например, породы). Это положение относится к ручному и механическому измельчению проб, а также к доизмельчению остатка, не прошедшего через сито при контрольном просеивании угля.

При измельчении воздушно-сухой лабораторной пробы до аналитического порошка условия равновесия с влажностью окружающей атмосферы будут нарушены, и для доведения аналитической пробы до воздушно-сухого состояния необходимо дополнительное подсушивание на воздухе.

Измельченную пробу сокращают до массы 85-100 г с помощью лабораторного делителя или вручную.

### 5.3. Подготовка пробы к проведению анализа

При выполнении анализа ТГИ различными методами пользуются некоторыми общими приемами работы, связанными со взятием навесок, точностью взвешивания и оценкой результатов анализа. Ниже изложены основные положения, которые необходимо помнить при исследовании состава и физико-химических свойств твёрдых горючих ископаемых.

1. Содержание влаги в аналитической пробе, доведенной до воздушно-сухого состояния, является величиной относительно постоянной. Поэтому определение показателей качества топлива предпочтительно проводить из такой пробы, т. е. из аналитической пробы в воздушно-сухом состоянии.

Аналитическую пробу доводят до воздушно-сухого состояния, разложив тонким слоем на воздухе на время, минимально необходимое для установления приблизительного равновесия между влажностью топлива и влажностью окружающей атмосферы.

Если аналитическая проба не доведена до воздушно-сухого состояния, то при хранении и, главное, в ходе анализа влажность такой пробы изменяется, что вносит погрешность в результат определения. Подобные пробы разрешается анализировать только при условии, что навески для всех определений берутся в один день, по возможности быстро, причем при повторном определении тех же показателей необходимо снова определять влагу аналитической пробы.

Такое же неустойчивое по влажности состояние топлива получается, если аналитическую пробу высушить при 105-110°C до постоянной массы и проводить анализ из сухой пробы. Непрерывное увлажнение сухой аналитической пробы влагой воздуха приводит к еще большим погрешностям при анализе.

2. Перед каждым взятием навески пробу тщательно перемешивают на всю глубину в течение нескольких минут. По возможности навеску отбирают из разных мест пробы.

3. Навески взвешивают при крупности зерен (0-3) мм и (0-0,2) мм с пределом допускаемой погрешности  $\pm 0,1$  мг.

4. При проведении химических анализов (кроме определения внешней влаги) проводят не менее двух параллельных определений, чтобы исключить грубые погрешности, так как вторая навеска является контрольной по отношению к первой.

5. За результат анализа принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, если расхождение между ними не

превышает допустимого предела, приведенного при изложении методики.

6. Если расхождение между результатами двух параллельных определений превышает приведенный в стандарте допустимый предел, то производят третье определение, и за окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух наиболее близких определений в пределах допустимых расхождений.

Если же результат третьего определения находится в пределах допустимых расхождений по отношению к результатам каждого из двух предыдущих определений, то за окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов всех трех определений.

7. Результаты, получаемые при анализе ТГИ, должны соответствовать нормам по сходимости (повторяемости) и воспроизводимости.

**Сходимость** (повторяемость) – это расхождение между результатами двух параллельных испытаний, проведенных одним и тем же методом, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени, на навесках, взятых из одной и той же аналитической пробы.

**Воспроизводимость** – это расхождение между средними результатами, полученными одним и тем же методом, но в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различного оборудования, на навесках, взятых из разных экземпляров аналитической пробы, приготовленных из одной и той же лабораторной пробы или из разных экземпляров лабораторной пробы.

Максимально допустимые расхождения между результатами испытаний в одной лаборатории (сходимость) и в разных лабораториях (воспроизводимость) обязательно приводятся в тексте национальных стандартов на методы испытаний или при любом другом изложении методики.

### ***Контрольные вопросы***

1. Для каких целей проводится опробование топлива?
2. Что означает термин «представительность пробы»?
3. Укажите различия между лабораторной и аналитической пробами.
4. Как проводятся операции по обработке первичных проб?
5. Какие операции включает в себя процесс разделки лабораторной пробы до аналитической?
6. Перечислите основные положения, которые необходимо помнить при исследовании состава и физико-химических свойств ТГИ.
7. Охарактеризуйте понятия сходимости и воспроизводимости исследований.

Литература к теме: [7, 19]

## Глава 6

### ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТГИ. ВЛАГА ТГИ

Основным направлением использования ТГИ на первоначальных этапах их разработки являлось сжигание в топках котлов с целью получения тепловой энергии. Поэтому для оценки качества твёрдого топлива применялись, в основном, показатели, характеризующие содержание в нём горючей массы.

Для проведения сравнительных испытаний твёрдого минерального топлива и оценки качества топлива на предприятиях угольной промышленности проводится технический анализ, включающий в себя определение в твёрдом минеральном топливе влаги, зольности, выхода летучих веществ и расчёт нелетучего углерода.

Остановимся более подробно на этих показателях.

#### 6.1. Виды влаги в ТГИ

Влага является неизбежным компонентом всех видов ТГИ, содержание которой связано как с генетическими факторами торфо- и углеобразования и условиями залегания ТГИ в недрах, так и способами их добычи, хранения и переработки.

Влага топлива в пласте в его естественном залегании называется пластовой. Обычно пласты топлива содержат воду в значительно большем количестве, чем это свойственно природе и возрасту ТГИ, поэтому содержание пластовой влаги зачастую не является характерным показателем для данного вида топлива.

Кусок топлива, добытый из пласта, теряет на воздухе влагу, находящуюся на внешней поверхности куска, так называемую влагу смачивания, или свободную. После удаления этой влаги в куске свежедобытого ТГИ, который полностью насыщен водой, остается влага, свойственная данному виду топлива, его химической природе, петрографическому составу и степени углефикации. Содержание этой влаги в топливе (влагосодержание) можно приблизительно оценить с помощью такого показателя, как максимальная влагоёмкость.

Понятие «влагосодержание» объединяет влагу различных видов. Куски топлива пронизаны трещинами, а также закрытыми и открытыми порами (капиллярами) различных размеров. Из-за высокой пористости внутренняя поверхность 1 г угля достигает нескольких десятков квадратных метров. На внешней и внутренней поверхностях ТГИ сорбируются молекулы воды. Различают наиболее прочно удерживаемый мономолекулярный слой и последующие слои молекул воды, связь которых с поверхностью твёрдого постепенно ослабевает. Эта адсорбционно-связанная вода образует пленку на



внешней и внутренней поверхностях, на стенках трещин и пор. Кроме того, в недрах, где пласты ТГИ обводнены, трещины и поры заполняются водой (капиллярная влага). Уголь в залежи насыщается водой в течение всего процесса углефикации, поэтому в куске свежедобытого угля не только открытые, но и закрытые поры (не сообщающиеся с внешней средой) заполнены водой. Влага закрытых пор удаляется только после измельчения угля.

Гидратная вода входит в состав минеральной части углей в виде кристаллогидратов, например, глини (алюмосиликаты состава  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{MeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) и гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Таким образом, вода в ТГИ находится в различных состояниях: в виде капель, пленок, молекул, адсорбированных на поверхности, в виде капиллярной влаги, а также может входить в состав минеральной части угля.

Эти виды влаги не равноценны по прочности связи между водой и твердой поверхностью и, соответственно, обладают разными свойствами. Механически наименее прочно связана с твердой фазой свободная влага, остающаяся на внешней поверхности кусков после смачивания их водой. Эта влага топлива обладает свойствами обычной воды.

Адсорбционная влага связана с внешней и внутренней поверхностями твердой фазы силами молекулярного взаимодействия, и поэтому по своим свойствам она отличается от обычной воды: ей свойственны пониженная упругость пара, повышенная плотность, неспособность растворять электролиты и пониженная температура замерзания (для мономолекулярного слоя –  $70^\circ\text{C}$ ). С ростом числа слоев молекул воды прочность связи с поверхностью ослабевает, и свойства адсорбционной влаги постепенно приближаются к обычной воде. Отсюда ясно, что невозможно провести четкое разделение влаги в порах на адсорбционную и капиллярную.

Наиболее прочно удерживается углем химически связанная гидратная влага, которая не удаляется при определении влажности ТГИ высушиванием и может быть выделена только при разложении минеральной части топлива. Поэтому ни в один из параметров, характеризующих влажность ТГИ, гидратная влага не входит.

Отсутствие четких границ между отдельными видами влаги затрудняет их количественное определение.

В соответствии с принятыми на практике методами анализа влагу топлива подразделяют на влагу внешнюю и влагу воздушно-сухого топлива.

**Влага внешняя** – часть общей влаги топлива, которая удаляется при его высушивании до воздушно-сухого состояния.

**Влага воздушно-сухого топлива** – часть общей влаги топлива, которая остается в нём после высушивания до воздушно-сухого состояния.

Для характеристики влажности топлива в целом (влажностное содержание топлива) используют термин **общая влага** – общее содержание внешней влаги и влаги воздушно-сухого топлива.

Такое деление, с точки зрения представления о видах влаги, можно оценить следующим образом. При высушивании угля на воздухе удаляется свободная влага с внешней поверхности кусков и капиллярная влага из открытых трещин и пор (внешняя влага). В воздушно-сухом угле остаются капиллярная влага закрытых пор, адсорбционная влага и гидратная влага. При высушивании измельченного угля при 105°C из пор, вскрытых при измельчении, удаляются капиллярная и адсорбционная влаги.

Для того чтобы правильно оценить результаты анализа угля, необходимо знать влажность той пробы, из которой непосредственно производится определение показателей. С этой целью было введено понятие **влаги аналитической пробы** – содержание влаги в пробе крупностью менее 212 мкм (0,2 мм).

Подготовка аналитической пробы угля для проведения анализа включает, помимо измельчения, доведение её до воздушно-сухого состояния. Подсушивание аналитической пробы на воздухе до постоянной массы происходит в нестандартных условиях лабораторного помещения. Влага аналитической пробы является нестабильной величиной и служит только для пересчётов результатов анализа.

Содержание влаги в измельченном угле зависит от природы топлива и степени его измельчения, а также от температуры и относительной влажности атмосферы помещения. Для получения сравнимых величин влажности было предложено унифицировать условия доведения топлива до равновесного состояния и ввести понятия «гигроскопическая влага» и «максимальная влагоёмкость».

**Максимальная влагоёмкость** – содержание общей влаги в топливе в состоянии полного насыщения его водой в установленных стандартом условиях.

Состояние топлива с влажностью, равной максимальной влагоёмкости, имитирует состояние свежедобытого топлива, насыщенного водой, с поверхности которого удалена свободная влага.

**Гигроскопическая влага** – это влага аналитической пробы, находящейся в равновесном состоянии с атмосферой, относительная влажность которой составляет  $(60 \pm 2)\%$  при температуре  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$  (ГОСТ 8719-90).

Гигроскопическая влага – один из немногих стабильных показателей влажности, который зависит от свойств конкретного угля (пористости, свойств поверхности, количества и качества минеральной массы и др.), но не зависит от

параметров атмосферы помещения, в котором проводят определение. Поэтому величину гигроскопической влаги помещают в справочники по качеству топлив.

Эта величина, наряду с максимальной влагоёмкостью, является характеристикой топлива, определяющей его положение в ряду углефикации.

Для торфов важной характеристикой также является *водопоглощаемость* - способность торфа поглощать определённое количество воды. В зависимости от своего состава различные виды торфа могут поглощать и удерживать от 500 до 2000% воды от абсолютно сухой массы.

## **6.2. Методы определения общей влаги**

Методы определения общей влаги регламентированы в следующих стандартах:

ГОСТ 11305-2013 «Торф и продукты его переработки. Методы определения влаги»;

ГОСТ Р 52911-2008 (ИСО 589:2003, ИСО 5068-1:2007) «Топливо твёрдое минеральное. Методы определения общей влаги»;

ГОСТ 11014-2001 «Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренные методы определения влаги».

Общая влага в топливе может быть определена одно- или двухступенчатым методом в зависимости от влажности топлива и возможности его измельчения без предварительной подсушки.

Если влажность исходной пробы, её масса, крупность кусков и наличие подходящего оборудования позволяют быстро измельчить и сократить пробу без потери влаги, то общую влагу определяют за один раз, т. е. одноступенчатым высушиванием измельченной пробы.

Если влажность исходной пробы настолько велика, что разделка пробы механическим способом затруднена или вообще невозможна, а потери влаги при этом неизбежны, используют двухступенчатый метод определения общей влаги. На первой ступени пробу подсушивают до воздушно-сухого состояния, определяя при этом внешнюю влагу, на второй ступени пробу быстро разделяют и определяют влагу воздушно-сухого топлива.

### **6.2.1. Определение общей влаги каменных и бурых углей, лигнитов, антрацитов и горючих сланцев**

Сущность методов заключается в определении влаги косвенным методом по потере массы при высушивании пробы. В ГОСТ Р 52911-2008 (ИСО 589:2003, ИСО 5068-1:2007) предусмотрено высушивание в токе азота или на воздухе, а в ГОСТ 11014-2001 – только на воздухе.

Высушивание в токе азота применимо ко всем видам топлива, а высушивание на воздухе при 105-110°C – к топливу, устойчивому к окислению, которое может происходить в условиях определения.

Термин «устойчивый к окислению» в данном контексте не имеет четкого определения. Считается, что угли высоких стадий метаморфизма устойчивы к окислению в процессе сушки при 105-110°C. Что касается бурых и молодых каменных углей, то их устойчивость или склонность к окислению можно определить экспериментально: если в процессе сушки при 105-110°C на воздухе масса навески при контрольных просушиваниях не увеличивается, топливо можно отнести к устойчивым к окислению в этих условиях.

В ускоренном методе продолжительность сушки на воздухе при 160°C в несколько раз меньше, чем при 105-110°C. Окисление пробы в этих условиях маловероятно.

### ***Методика двухступенчатого определения общей влаги (методы А)***

#### ***Первая ступень определения общей влаги***

Поступившую в лабораторию пробу взвешивают вместе с тарой, затем тару вскрывают и высыпают пробу на предварительно взвешенный сухой, чистый лоток, распределяя её ровным слоем так, чтобы плотность загрузки не превышала 1 г/см<sup>2</sup>. Все взвешивания производят на весах с пределом допускаемой погрешности ±0,01 г. Лоток с пробой взвешивают и оставляют для свободной сушки на воздухе в помещении с хорошей вентиляцией или помещают в сушильный шкаф при комнатной температуре. Чтобы сократить время сушки на воздухе сушильный шкаф можно нагреть до температуры не более 40°C. В течение сушки и после каждого взвешивания пробу на лотке осторожно перемешивают без потери топлива. Период от начала сушки до первого взвешивания подсушенного топлива называют основной сушкой.

После окончания основной сушки лоток с пробой взвешивают и ставят для контрольного высушивания. Если сушку проводят при 40°C, перед взвешиванием лоток с пробой охлаждают до комнатной температуры. Время контрольного высушивания составляет не менее 25% от продолжительности основной сушки, но не менее 30 мин. Сушку считают оконченной, а массу пробы постоянной, если потеря массы пробы при очередном контрольном высушивании составит менее 0,2% от общей потери массы.

Время высушивания углей низких стадий метаморфизма не должно превышать 18 ч из-за возможности их окисления.

За величину внешней влаги ( $W_{ex}$ ) принимают общую убыль массы топлива, отнесенную к массе исходной пробы и выраженную в процентах:

$$W_{ex} = (m_2 - m_3)/(m_2 - m_1) \cdot 100, \quad (6.1)$$

где  $m_1$  – масса пустого лотка, г;

$m_2$  – масса лотка с пробой до сушки, г;

$m_3$  – масса лотка с пробой после сушки, г.

Таким образом, одновременно с определением внешней влаги уголь высушивают до воздушно-сухого состояния и, следовательно, подготавливают для дальнейшей разделки.

*Определение влаги воздушно-сухого топлива в токе азота (метод А1).* Воздушно-сухую пробу измельчают до крупности зерен не более 2,8 (3) мм и сокращают до массы не менее 0,65 кг.

Навеску пробы ( $10 \pm 1$ ) г помещают в сухой, чистый, взвешенный бюкс с крышкой. Все взвешивания производят на весах с пределом допускаемой погрешности  $\pm 0,1$  мг. Навеску распределяют ровным слоем по дну бюкса, чтобы плотность загрузки не превышала  $0,3$  г/см<sup>2</sup>, и взвешивают бюкс с навеской и крышкой.

Открытый бюкс с навеской и крышкой помещают в сушильный шкаф, предварительно нагретый до  $105-110^\circ\text{C}$ . Сушильный шкаф должен быть оборудован системой для пропускания азота со скоростью около 15 объёмов сушильной камеры в час. Началом сушки считают момент, когда температура в сушильном шкафу, понизившаяся при установке бюксов, снова поднимется до  $105^\circ\text{C}$ . Продолжительность основного периода сушки составляет не менее 60 мин для каменных углей и горючих сланцев и 90 мин для бурых углей, лигнитов и антрацитов.

После окончания сушки бюксы в сушильном шкафу закрывают крышками, вынимают их и охлаждают на металлической пластине 3-5 мин, а затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают.

Проводят контрольные высушивания пробы в течение 30 мин. Сушку считают оконченной, если потеря массы при контрольном высушивании не превысит 0,2% от общей потери массы.

За величину влаги воздушно-сухого топлива ( $W_h$ ) принимают общую убыль массы навески угля, отнесенную к массе исходной навески и выраженную в процентах:

$$W_h = (m_2 - m_3)/(m_2 - m_1) \cdot 100, \quad (6.2)$$

где  $m_1$  – масса пустого бюкса с крышкой, г;

$m_2$  – масса бюкса с крышкой и пробой до сушки, г;

$m_3$  – масса бюкса с крышкой и пробой после сушки, г.

За результат определения массовой доли влаги в воздушно-сухой пробе (вторая ступень метода) принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений.

*Определение влаги воздушно-сухого топлива на воздухе* (метод А2) проводят так же, как в токе азота по методу А1, но в сушильном шкафу на воздухе. Скорость обмена воздуха до 5 раз в час.

При определении влаги воздушно-сухого топлива высушиванием на воздухе при 105-110°C масса пробы, вначале уменьшающаяся, при контрольных высушиваниях иногда начинает увеличиваться в результате окисления топлива. В этом случае в расчёт принимают наименьшую массу, полученную при сушке. Массовую долю влаги в таком неустойчивом к окислению топливе необходимо определять в токе азота.

Массовую долю общей влаги ( $W_t$ ), определяемую двухступенчатым методом, рассчитывают, исходя из массовой доли внешней влаги ( $W_{ex}$ ) и массовой доли влаги воздушно-сухого топлива ( $W_h$ ), по следующей формуле:

$$W_t = W_{ex} - W_h \cdot (100 - W_{ex}) / 100, \quad (6.3)$$

Результат вычисляют с точностью до 0,01% и затем округляют до 0,1%.

### ***Одноступенчатые методы определения общей влаги***

В ГОСТ Р 52911-2008 (ИСО 589:2003, ИСО 5068-1:2007) регламентированы два одноступенчатых метода определения общей влаги.

*Сущность первого метода* заключается в измельчении пробы топлива до крупности кусков не более 11,2 (13,0) мм и сокращении ее до минимальной массы 2,5 кг. Экземпляр пробы (2,5 кг) высушивают в сушильном шкафу при 105-110°C в атмосфере азота (метод В1) или на воздухе (метод В2) до постоянной массы. Массовую долю общей влаги рассчитывают по потере массы пробы.

*Сущность второго метода* заключается в измельчении пробы топлива до крупности не более 2,8 (3,0) мм и сокращении ее до массы не менее 0,65 кг. Навеску пробы (10 г) высушивают в сушильном шкафу при 105-110°C в атмосфере азота (метод В3) или на воздухе (метод В4) до постоянной массы. Массовую долю общей влаги рассчитывают по потере массы навески.

В пробе, измельченной до крупности не более 2,8 (3,0) мм, общую влагу можно определять одноступенчатым ускоренным методом, высушивая навеску при (160±5)°C на воздухе, по ГОСТ 11014-2001. Продолжительность периода сушки составляет не менее 15 мин для каменных углей и горючих сланцев, 30 мин для бурых углей и лигнитов, 20 мин для антрацитов. Контрольное высушивание пробы не проводится.

За величину общей влаги топлива ( $W_t$ ), определяемую одноступенчатыми методами, принимают общую убыль массы навески топлива, отнесенную к массе исходной навески и выраженную в процентах. Результат определения общей влаги, представляющий собой среднее арифметическое двух параллельных определений, вычисляют с точностью до 0,01% и округляют до 0,1%.

Результаты двух параллельных определений, полученные в одной лаборатории одним исполнителем с использованием одной и той же аппаратуры на представительных навесках, взятых из одной и той же пробы, не должны различаться более чем на величину, приведенную в табл. 6.1.

Таблица 6.1 – Максимально допускаемые расхождения между результатами определения влаги

Виды влаги	Сходимость, %
Влага воздушно-сухого топлива (методы А1 и А2)	0,3
Влага общая	0,5

### 6.3. Определение влаги в аналитической пробе

Определение влаги в аналитической пробе необходимо для пересчёта результатов анализа на сухое состояние топлива, а также для внесения поправок в результаты определения таких величин, как выход летучих веществ и содержание водорода в топливе.

Методы определения влаги в аналитической пробе регламентированы в следующих стандартах:

ГОСТ Р 52917-2008 (ИСО 11722:1999, ИСО 5068-2:2007) «Топливо твёрдое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе»;

ГОСТ 11014-2001 «Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренные методы определения влаги».

Сущность методов определения влаги в аналитической пробе заключается в высушивании навески аналитической пробы в сушильном шкафу при 105-110°C в токе азота или на воздухе до постоянной массы (по ГОСТ Р 52917-2008 (ИСО 11722:1999, ИСО 5068-1:2007)) или в однократном высушивании навески аналитической пробы при (160±5)°C на воздухе (по ГОСТ 11014-2001).

Высушивание в токе азота применимо ко всем видам топлива, а высушивание на воздухе при 105-110°C – к топливу, устойчивому к окислению.

В табл. 6.2 приведены условия определения влаги в аналитической пробе ускоренным методом и методом высушивания при 105-110°C на воздухе и в токе азота.

Таблица 6.2 – Условия определения влаги в аналитической пробе

Температура сушки топлива, °С	Продолжительность основной сушки, мин		
	Бурые угли	Каменные угли, горючие сланцы	Антрацит
105-110	60	60	60
160±5	10	5	5

Если в ходе высушивания на воздухе при 105-110°С масса навески увеличивается, это означает, что уголь окисляется. Массовую долю аналитической влаги в таком неустойчивом к окислению топливе необходимо определять в токе азота.

Отбор и приготовление аналитических проб проводят по ГОСТ 10742-71. Масса аналитической пробы должна быть не менее 0,085 кг.

После измельчения аналитическую пробу доводят до воздушно-сухого состояния, которое характеризуется установлением равновесия между влажностью топлива и влажностью окружающей атмосферы. Для достижения воздушно-сухого состояния аналитическую пробу раскладывают тонким слоем и оставляют на воздухе при комнатной температуре на время, минимально необходимое для того, чтобы масса пробы перестала изменяться.

#### ***Определение влаги аналитической пробы высушиванием при 105-110°С***

Из аналитической пробы топлива отбирают в предварительно взвешенные бюксы с крышками две навески угля массой 1±0,1 г каждая и взвешивают. Бюксы помещают в предварительно нагретый до 105-110°С сушильный шкаф.

Во время высушивания бюксы с навесками должны быть с приоткрытыми или полностью открытыми крышками, а при охлаждении и взвешивании – с закрытыми крышками.

При установке бюксов с навесками температура в сушильном шкафу понижается. Время высушивания считают с того момента, когда температура снова достигнет 105-110°С. Продолжительность высушивания указана в табл. 6.2.

После окончания сушки бюксы закрывают крышками в сушильном шкафу, затем вынимают из сушильного шкафа и охлаждают 3-5 мин на воздухе на металлической пластине, а затем в эксикаторе до комнатной температуры, после чего взвешивают. Бюксы снова ставят в нагретый сушильный шкаф для контрольного высушивания, затем охлаждают и взвешивают так же, как после основного высушивания.

В ходе анализа может обнаружиться, что масса навески, вначале уменьшающаяся, после контрольных высушиваний начинает увеличиваться в



результате окисления топлива. В этом случае в расчётах используют наименьшую массу навески, полученную при сушке. Следовательно, контрольные высушивания повторяют до тех пор, пока убыль массы за 30 мин будет менее 0,001 г или до увеличения массы.

#### ***Определение влаги аналитической пробы высушиванием при $160\pm 5^\circ\text{C}$***

Из аналитической пробы топлива во взвешенные бюксы отбирают навески топлива массой  $(1\pm 0,1)$  г с точностью не более 0,0002 г. Открытые бюксы с навесками помещают в сушильный шкаф, предварительно нагретый до температуры  $(160\pm 5)^\circ\text{C}$ , и при этой температуре сушат не менее срока, указанного в табл. 7.3.

После окончания сушки бюксы вынимают из сушильного шкафа, закрывают крышками и охлаждают 5 мин на металлической подставке, затем в эксикаторе до комнатной температуры, после чего взвешивают. Контрольные просушивания не проводят.

Массовую долю влаги аналитической пробы ( $W^a$ ) вычисляют по формуле:

$$W^a = (m_1/m) \cdot 100, \quad (6.4)$$

где  $m_1$  – потеря массы навески топлива при сушке, г;

$m$  – масса навески топлива, г.

Результаты рассчитывают до второго десятичного знака, а окончательный ответ округляют до первого десятичного знака.

Расхождения между результатами двух определений не должны превышать 0,2% при влажности топлива до 10% и 2% относительных при влажности топлива свыше 10%.

#### **6.4. Определение гигроскопической влаги**

Гигроскопическая влага зависит только от свойств конкретного угля и не зависит от атмосферы лаборатории. Эта величина, наряду с максимальной влагоёмкостью, является характеристикой топлива, определяющей его положение в ряду углефикации.

Определение гигроскопической влаги проводится в соответствии с ГОСТ 8719-90 «Угли бурые, каменные и антрацит. Метод определения гигроскопической влаги». Сущность метода заключается в доведении влаги угля до состояния равновесия с атмосферой эксикатора при относительной влажности  $(60\pm 2)\%$ , температуре  $(20\pm 5)^\circ\text{C}$  и последующем определении массовой доли влаги методом высушивания.

Аналитическую пробу угля высыпают на противень и доводят до воздушно-сухого состояния, оставляя пробу каменного угля и антрацита при комнатной температуре на 24 ч, а пробу бурого угля на 48 ч. Затем пересыпают в стеклянную банку с резиновой или притертой пробкой и перемешивают.

Из пробы угля берут с разной глубины из двух-трёх мест навеску массой  $(2 \pm 0,1)$  г в предварительно взвешенные и пронумерованные стаканчики и равномерно распределяют её по дну.

Стаканчики с навесками угля со снятыми крышками помещают в эксикатор с раствором серной кислоты плотностью  $1,285-1,302 \text{ г/м}^3$ , обеспечивающим относительную влажность воздуха в эксикаторе  $(60 \pm 2)\%$  при  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ .

Уровень раствора кислоты должен находиться на 1-2 см ниже фарфоровой вставки, установленной в эксикаторе. Через 24 ч стаканчики с углем вынимают из эксикатора, закрывают крышками и взвешивают.

При испытании бурых и окисленных каменных углей, а также углей новых месторождений выдержка угля в эксикаторе в течение 24 ч является недостаточной. В этом случае проводят последующие контрольные выдерживания в эксикаторе, каждое в течение 24 ч, до тех пор, пока разность в массе при двух последовательных взвешиваниях не будет превышать  $0,005 \text{ г}$ .

Стаканчики с углем, доведенным до равновесного состояния, помещают в предварительно нагретый до  $105-110^\circ\text{C}$  сушильный шкаф и сушат не менее 30 мин (каменные угли и антрациты) или 60 мин (бурые угли). После окончания сушки стаканчики вынимают из сушильного шкафа, закрывают крышками и охлаждают на воздухе 2-3 мин, затем в эксикаторе до комнатной температуры, после чего взвешивают.

Контрольные сушки навесок проводят в течение 30 мин до тех пор, пока расхождение между двумя последними взвешиваниями будет не более  $0,001 \text{ г}$ .

Все взвешивания проводят с погрешностью не более  $0,0002 \text{ г}$ .

Массовую долю гигроскопической влаги ( $W^{zu}$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$W^{zu} = (m_1 - m_2)/(m_1 - m) \cdot 100, \quad (6.5)$$

где  $m_1$  – масса стаканчика с навеской угля после выдержки в эксикаторе, г;

$m_2$  – масса стаканчика с навеской угля после сушки при  $105-110^\circ\text{C}$ , г;

$m$  – масса пустого стаканчика, г.

Вычисление результатов испытания производят до второго десятичного знака и окончательный результат округляют до первого десятичного знака.

Определение проводят параллельно в двух навесках. Результаты двух параллельных определений, выполненных в одной лаборатории одним и тем же исполнителем с использованием одного и того же оборудования, признаются достоверными (с 95%-ной доверительной вероятностью), если расхождения между ними не превышают 0,3%.

### 6.5. Влага в ТГИ различной степени зрелости

Гигроскопическая влага в генетическом ряду гумитов имеет определённую закономерность изменения (табл. 6.3). Наиболее высоким содержанием влаги характеризуются торфа. С повышением степени зрелости от торфа к бурым и каменным углям влажность значительно уменьшается, а в антрацитах вновь возрастает. Повышение гигроскопической влаги у антрацитов связано с характером их пористости, а именно – возрастанием пор наименьшего размера и увеличением их количества, что обуславливает повышение развитости внутренней поверхности и адсорбцию паров воды.

Таблица 6.3 – Предельные значения гигроскопической влаги гумитов

Влажность	Торф	Землистые БУ	Плотные БУ	Каменные угли						А
				Д	Г	Ж	К	ОС	Т	
$W^{2u}$ , %	30-45	12-25	5-10	9	5	3,5	2,5	1,5	1,0	2,4

Количество влаги в углях (общей, внешней и гигроскопической) имеет большое практическое значение. Так, повышенная влажность углей способствует возрастанию сорбции ими кислорода и ускорению протекания процессов окисления при хранении на воздухе, что ухудшает качество углей (как топлива и как сырья для коксования), а иногда приводит их к самовозгоранию. Наличие значительных количеств влаги в углях ухудшает их сыпучесть, затрудняет работу классификационного оборудования, вызывает слёживаемость в бункерах и является причиной смерзания при транспортировке углей в зимнее время (при влажности выше 4-6%). Влага является балластом при транспортировке и энергетическом использовании углей, снижая величину их полезной теплоты сгорания.

В связи с этим разработаны специальные нормы, регламентирующие содержание влаги в различных видах ТГИ и продуктах их переработки, в зависимости от направления их дальнейшего использования.

### ***Контрольные вопросы***

1. Для каких целей проводится технический анализ ТГИ?
2. Что означает термин «влажностное содержание»?
3. Укажите различия между адсорбционной влажностью и гидратной.
4. Дайте определение гигроскопической влажности. От чего зависит её величина?
5. Укажите основные особенности методов определения общей влажности ТГИ.
6. Сущность методов определения влажности в аналитической пробе?
7. Как проводится определение гигроскопической влажности топлива?
8. Как изменяется гигроскопическая влажность в генетическом ряду гумитов?

Литература к теме: [1, 6, 7, 16]

## Глава 7

### ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТГИ. ЗОЛЬНОСТЬ ТВЁРДОГО ТОПЛИВА

#### 7.1. Общие представления о минеральных примесях и зольности ТГИ

Твёрдое топливо всех видов содержит примесь минеральных веществ, которые составляют его минеральную массу. По своему происхождению минеральные вещества ТГИ можно разделить на внутренние и внешние.

*Внутренние* образуются из минеральной части исходных растительных материалов и состоят преимущественно из оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов. В них отсутствуют оксиды алюминия и очень мало кремнезёма.

*Внешние* состоят из минеральных частичек, не связанных с исходными растениями и привнесены в топливо извне. По способу попадания в топливо внешние минеральные примеси подразделяются на первичные, вторичные и случайные.

*Первичные* минеральные примеси относятся к принесенным водой и ветром неорганическим материалам, отложенным в торфянике одновременно с отмершими растениями. Эти неорганические материалы вместе с минеральными веществами растений принимали участие во всех стадиях углеобразования.

*Вторичные* минеральные примеси образовались от инфильтрации растворимых в подземных водах неорганических солей, проникающих в трещины, поры и между слоями уже сформировавшегося пласта угля. Такие инфильтрующиеся минеральные вещества встречаются в трещинах сокращения витренов и клеточных полостях фюзенов.

*Случайные* минеральные примеси привносятся в топливо из почвы, кровли и породных прослоек пластов. Количество таких минеральных веществ зависит от условий залегания углей в сопровождающих породах и от способа их добычи. Эти минеральные примеси легче всего могут быть удалены из ТГИ.

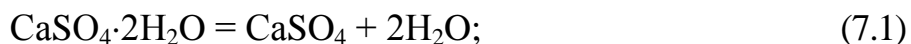
Минеральная масса ТГИ представляет собой смесь разнообразных неорганических веществ. В большинстве случаев её основу составляют силикаты алюминия, железа, кальция, магния, натрия, калия, главным образом в виде глинистых минералов, и кремнезем (кварц). В минеральной массе топлива часто встречаются дисульфиды железа (пирит и марказит), карбонаты кальция, магния (кальцит, доломит) и железа (сидерит), сульфаты кальция (гипс), железа и алюминия, оксиды железа, кальция, хлориды, а также соединения редких и

рассеянных элементов. В особую группу выделяют органоминеральные соединения углей, например, соли гуминовых кислот, гуматы.

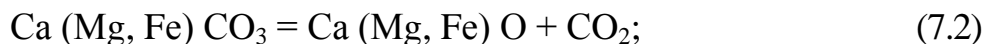
Сложность состава минеральной части ТГИ, а также разнообразие форм её связи с органической массой вызывает большие трудности аналитического определения минеральных компонентов в неизменном состоянии. Таким образом, о содержании минеральных веществ в ТГИ ( $M$ ) приходится судить косвенно по количеству золы ( $A$ ), остающейся после сжигания навески топлива при свободном доступе кислорода воздуха. Следовательно, золой называется твёрдый продукт полного окисления и термохимических превращений минеральной части ТГИ.

В результате сжигания топлива удаляются его органические вещества в виде образующихся газообразных оксидов, а минеральные вещества претерпевают глубокие превращения преимущественно с потерей массы. Основные превращения минеральных компонентов ТГИ сводятся к следующему:

- дегидратация, т. е. удаление гидратной влаги из алюмосиликатов (глин), оксидов и гидроксидов железа (гематитов) при температуре выше  $500^{\circ}\text{C}$  с образованием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также из гипса:



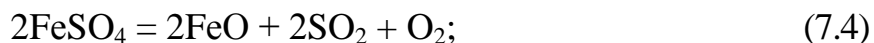
- разложение карбонатов с выделением диоксида углерода в интервале температур  $500\text{-}900^{\circ}\text{C}$ :



- окисление дисульфидов железа (пирит, марказит) начинается при  $400\text{-}500^{\circ}\text{C}$ :



- разложение сульфата железа протекает при  $850\text{-}950^{\circ}\text{C}$ :



- улетучивание хлоридов и соединений щелочных металлов происходит при температуре выше  $500^{\circ}\text{C}$ ;

- образование сульфата кальция происходит в интервале температур  $700\text{-}1100^{\circ}\text{C}$ :



Эта реакция протекает по мере выделения  $\text{SO}_2$  при сгорании органической серы и окислении дисульфида железа, а также разложения карбонатов, содержащихся в минеральной массе углей;

- окисление соединений  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ :



Этот процесс происходит обычно после полного сжигания органической массы ТГИ и является основной причиной увеличения массы золы при контрольных прокаливаниях.

На основании реакций, происходящих в минеральной массе при озолении топлива, можно сделать следующие общие выводы.

1. В процессе сжигания топлива и прокаливания остатка химический состав минеральной массы значительно изменяется, поэтому масса и состав золы никогда не бывают равны массе и составу минеральных веществ ТГИ.

2. Среди реакций, протекающих в минеральной массе при озолении, преобладают реакции разложения, поэтому зольность топлива всегда получается несколько меньше, чем содержание минеральной массы.

3. Каждая из приведенных реакций протекает на определенных стадиях озоления топлива, в определенном интервале температур. В соответствии с этим масса и состав золы, полученной при озолении одного и того же вида ТГИ при разных температурах, например при 500, 800 и 1000°C, будут отличаться друг от друга.

Отсюда следует, что зольность – понятие условное, так как масса и состав золы зависят в основном от условий озоления топлива и, прежде всего, от скорости озоления и конечной температуры прокаливания.

Для того чтобы иметь возможность сравнивать ТГИ и продукты их переработки по зольности, необходимо определять этот важнейший параметр качества в одинаковых (стандартных) условиях.

## **7.2. Определение зольности минерального твёрдого топлива**

Стандартный метод определения зольности (ГОСТ Р 55661-2013 «Топливо твёрдое минеральное. Определение зольности») распространяется на лигниты, бурые, каменные угли, антрациты, горючие сланцы, продукты обогащения, брикеты, кокс, термоантрацит, породные прослойки, сопровождающие пласты угля и горючих сланцев.

Суть метода заключается в полном сжигании навески топлива (озолении), прокаливании зольного остатка до постоянной массы при  $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$  и определении массы образовавшейся золы. Метод может выполняться двумя способами, различающимися скоростью озоления и, следовательно, общей продолжительностью анализа: медленное и ускоренное озоление.

В обоих случаях зольность определяют из аналитической пробы топлива, доведенной до воздушно-сухого состояния. Масса навески топлива составляет  $1 \pm 0,1$  г.

Лодочки (тигли) фарфоровые или кварцевые должны быть пронумерованы, прокалены до постоянной массы при  $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$  и взвешены. Все взвешивания проводят на весах с пределом допускаемой погрешности  $\pm 0,1$  мг. Лодочки (тигли) всегда должны храниться в эксикаторе с осушающим веществом. Перед каждым взятием навески масса лодочки (тигля) уточняется. Размеры лодочки (тигля) должны быть такими, чтобы слой топлива не превышал  $0,15 \text{ г/см}^2$ .

При *медленном озолении* тигли или прямоугольные лодочки с навесками помещают в холодную муфельную печь, затем за 60 мин поднимают температуру до  $500^\circ\text{C}$  и поддерживают эту температуру в течение 60 мин при озолении бурых углей, лигнитов и горючих сланцев или в течение 30 мин при озолении каменных углей и антрацитов. Далее продолжают нагрев печи до  $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$  и выдерживают при этой температуре не менее 60 мин (табл. 7.1).

Допускается (альтернативно) использовать две муфельные печи. В первую холодную муфельную печь помещают тигли с навесками топлива, постепенно поднимают температуру до  $500^\circ\text{C}$  и выдерживают при этой температуре в соответствии с табл. 7.1. После этого тигли с навесками переносят во вторую муфельную печь, предварительно нагретую до  $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ , где прокаливают зольные остатки.

Проводят контрольные прокаливания при  $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$  в течение нескольких 15-минутных периодов до тех пор, пока изменение массы после очередного контрольного прокаливания станет не более 0,001 г.

Таблица 7.1 – Температурный режим (мин) в муфельной печи при медленном озолении

Температура, $^\circ\text{C}$	Бурые угли, горючие сланцы	Каменные угли, антрациты
До 500	60	60
500	60	30
$815 \pm 10$	60	60

Сущность *ускоренного озоления* с естественной вентиляцией заключается в постепенном продвижении лодочек с навесками в муфельную печь, нагретую до  $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$  при озолении углей и до  $(865 \pm 10)^\circ\text{C}$  – при озолении горючих сланцев. Лодочки помещают на пластину из жаропрочного материала, устанавливают их у края рабочего пространства печи в зоне



пониженной температуры. В таком положении при открытой дверце печи пластину выдерживают 3 мин при озолении углей или 5 мин при озолении горючих сланцев. Затем пластину с лодочками продвигают внутрь муфеля со скоростью 2 см/мин, закрывают дверцу печи и прокаливают зольные остатки бурых углей и горючих сланцев 20-25 мин, каменных углей и антрацитов – 25-35 мин.

Контрольные прокаливания продолжительностью по 15 мин проводят до достижения постоянной массы золы, т.е. до тех пор, пока разность между результатами двух последовательных взвешиваний станет менее 1 мг.

Расчёт зольности одинаков при медленном и ускоренном озолении.

Зольность аналитической пробы твёрдого топлива ( $A^a$ ) вычисляют по формуле:

$$A^a = (m_3 - m_1)/(m_2 - m_1) \cdot 100, \quad (7.7)$$

где  $m_1$  – масса пустой лодочки (тигля), г;

$m_2$  – масса лодочки (тигля) с навеской топлива, г;

$m_3$  – масса лодочки (тигля) с золой, г.

Результат анализа, представляющий собой среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, рассчитывают до второго и округляют до первого десятичного знака.

Результаты, полученные данными методами, выражены на аналитическое состояние топлива. Пересчёт результатов на другие состояния топлива производят по ГОСТ 27313-95.

Методы определения зольности с медленным и ускоренным озолением по точности результатов равноценны. Прецизионность методов определения зольности оценивается сходимостью и воспроизводимостью.

В табл. 7.2 представлены максимально допускаемые расхождения между результатами определения зольности стандартными методами.

Таблица 7.2 – Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов определения зольности

Зольность, %	Максимально допускаемые расхождения между результатами (рассчитанными на одинаковую массовую долю влаги топлива)	
	Сходимость	Воспроизводимость
До 10	0,2% абсолютных	0,3% абсолютных
10 и более	2,0% от среднего результата	3,0% от среднего результата

### 7.3. Методы определения содержания диоксида углерода карбонатов

В состав минеральных примесей многих ТГИ входят карбонаты. При нагревании до температур 500-900°C они разлагаются с выделением диоксида углерода  $\text{CO}_2$ . При большом содержании карбонатов в топливе, т. е. когда массовая доля диоксида углерода из карбонатов минеральной массы превышает 2%, потеря в весе при определении зольности оказывается существенной и возникает необходимость в корректировке полученных качественных характеристик топлива.

Стандартные методы количественного определения диоксида углерода (ГОСТ 13455-91 (ИСО 925:1997) «Топливо твёрдое минеральное. Методы определения диоксида углерода карбонатов») основаны на измерении количества  $\text{CO}_2$ , выделяющегося при разложении карбонатов соляной кислотой. Настоящий стандарт распространяется на бурые и каменные угли, антрацит, лигнит, горючие сланцы, продукты их обогащения, а также на породные прослойки, сопровождающие пласты угля и горючих сланцев.

Исследования проводятся на аналитических пробах. Одновременно проводят определение аналитической влаги.

В зависимости от способа измерения диоксида углерода существуют два метода: гравиметрический и объёмный.

**Гравиметрический метод** определения диоксида углерода – основной; его сущность заключается в воздействии на навеску топлива раствора соляной кислоты, разложении карбонатов и определении образующегося диоксида углерода по увеличению массы поглотительных аппаратов.

Установка для определения  $\text{CO}_2$  гравиметрическим методом состоит из реакционной колбы, поглотительной и очистительной систем. Через установку пропускают ток воздуха, очищенного от  $\text{CO}_2$ , со скоростью 50 см<sup>3</sup>/мин. Поглотительная система состоит из аппаратов (обычно, U-образных трубок), заполненных веществами, поглощающими  $\text{CO}_2$  (аскарит). Навеску аналитической пробы весом около 5 г помещают в реакционную колбу и пропускают ток очищенного воздуха, вытесняя из системы  $\text{CO}_2$ . В колбу добавляют из капельной воронки раствор соляной кислоты. Поднимают температуру жидкости в реакционной колбе с такой скоростью, чтобы она закипела через 15 мин. Продолжают кипячение в течение 30 мин; интенсивность кипения регулируют таким образом, чтобы пары полностью конденсировались в холодильнике. После охлаждения колбы и вытеснения выделившегося  $\text{CO}_2$  в поглотительную систему отсоединяют U-образные трубки и взвешивают их.

Массовую долю диоксида углерода карбонатов в аналитической пробе ( $\text{CO}_2$ )<sup>a</sup>, в процентах, вычисляют по формуле:

$$(CO_2)^a = m_2 \cdot 100/m_1, \% \quad (7.8)$$

где  $m_1$  – масса навески пробы, г;

$m_2$  – увеличение массы поглотительной трубки, г.

Результат, равный среднеарифметическому результатов параллельных определений, записывают с точностью до 0,01%.

**Объёмный** метод определения диоксида углерода является ускоренным и заключается в воздействии на навеску угля раствора соляной кислоты, разложении карбонатов и определении объёма выделившегося при этом газа  $CO_2$ .

Прибор для определения  $CO_2$  объёмным методом состоит из реакционной склянки, соединённой герметически с газоизмерительной бюреткой. В отличие от гравиметрического метода, навеску обрабатывают соляной кислотой без нагревания, и в этих условиях сидерит  $FeCO_3$  и магнезит  $MgCO_3$  разлагаются не полностью.

Точность методов определения диоксида углерода карбонатов при  $(CO_2)^a \geq 1\%$  составляет 5% отн. в одной лаборатории и 10% отн. – в разных лабораториях.

При возникновении разногласий и при наличии карбонатов в виде сидерита и магнезита определение массовой доли диоксида углерода карбонатов проводят гравиметрическим методом (арбитражный метод).

#### 7.4. Влияние зольности на технологические характеристики ТГИ

Использование угля для разных целей зависит от его зольности и состава золы. При энергетическом использовании углей минеральные примеси снижают теплоту их сгорания, а при использовании углей в производстве кокса зольность последнего возрастает (по сравнению с углями) примерно на 30%.

Для доменного производства чугуна необходимо применение кокса с меньшей зольностью, поскольку повышение содержания золы на 1% увеличивает расход кокса примерно на 2-2,5%, понижает производительность доменной печи на 2,5-2,7% и повышает расход флюсов до 4%. Помимо этого присутствие породных зерен в коксе (более 3 мм) снижает его механическую прочность. Необходимо учитывать не только общее содержание минеральных компонентов в коксе, но и химический их состав. Для доменного производства наличие в золе кокса оксидов железа, кальция и магния полезно (выполняют функции руды и флюсов). Некоторые минеральные вещества в коксуемых углях особо вредны, например фториды и хлориды щелочных металлов, поскольку даже небольшие количества образующихся при коксовании фторо- и хлороводорода разрушают огнеупорную кладку и арматуру коксовых печей.

Для уменьшения содержания минеральных примесей в углях и сланцах их подвергают обогащению различными методами: гравитационными или флотационными, а также путём обеззоливания химическими реагентами.

Зольность углей и кокса учитывается также и при использовании их для газификации в газогенераторах. Для нормальной и экономичной работы газогенераторов с неподвижным слоем зольность углей не должна быть выше 15-20%. Если газификация осуществляется под давлением и во взвешенном состоянии, то для этого пригодны угли с зольностью до 30%, а при жидком шлакоудалении – до 60%. Важной характеристикой пригодности углей для использования в газогенераторах является также температура плавления золы, по которой судят о степени жидкоплавкости образующихся шлаков. Не только для газогенераторов, но и для сжигания в топках предпочитают применять угли с тугоплавкой золой.

### ***Контрольные вопросы***

1. Как разделяются минеральные вещества ТГИ по своему происхождению?
2. Опишите виды внешних минеральных примесей.
3. Перечислите основные превращения минеральных компонентов ТГИ в процессе озоления.
4. Укажите в чём заключаются различия между содержанием минеральных веществ в ТГИ и количеством золы.
5. Опишите суть стандартного метода определения зольности при медленном озолении.
6. В чём заключаются особенности определения зольности при ускоренном озолении?
7. Для каких целей проводят определение содержания диоксида углерода карбонатов?
8. Какое влияние оказывает зольность на технологические характеристики ТГИ?

Литература к теме: [1, 6, 7, 16]

## Глава 8

### ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТГИ. ВЫХОД ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ. РАСЧЁТ НЕЛЕТУЧЕГО УГЛЕРОДА

Одно из основных свойств твёрдых топлив – способность к разложению (деструкции) их органической массы при нагревании без доступа воздуха. Это свойство лежит в основе многих технологических процессов переработки топлив (полукоксование, коксование, получение синтетического топлива).

В условиях нагрева без доступа воздуха образуются газо- и парообразные продукты разложения, называемые летучими веществами. В их состав входят: газы (окклюдированные; адсорбированные; неконденсирующиеся при нормальных условиях органические и минеральные составляющие топлива); жидкие продукты в парообразном состоянии (влага пирогенетическая; маслянистые продукты разложения органической массы топлива, называемые смолой). К окклюдированным относятся газы, содержащиеся в углях при залегании их в пластах (шахтные газы и в том числе метан), а к адсорбированным – газы, поглощенные из атмосферы топливом после их добычи при хранении ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$  и др.)

После удаления летучих веществ из зоны нагрева остается твёрдый остаток, называемый нелетучим. Он представляет собой продукт термохимических превращений органических и минеральных составляющих топлива. При этом, в случае получения спекшегося твёрдого нелетучего остатка его называют тигельным коксом или корольком.

Массу летучих веществ, образующихся при термическом разложении ТГИ без доступа воздуха в стандартных условиях, называют выходом летучих веществ. Этот показатель характеризует состав и химическое строение органической массы углей и служит для оценки термической устойчивости топлива. Чем выше выход летучих веществ, тем ниже устойчивость топлива к нагреванию, а значит, тем легче и глубже протекают процессы разложения его органической массы. Поэтому выход летучих веществ из бурых углей оказывается в среднем в 5-7 раз выше, чем из антрацитов.

Выход летучих веществ – один из классификационных параметров каменных углей и антрацитов. На основании значений выхода летучих веществ и характеристики нелетучего остатка можно ориентировочно оценить спекаемость углей, а также предугадать поведение топлива в технологических процессах переработки и предложить рациональные способы сжигания.

При определении выхода летучих веществ суммарно учитываются потери массы за счёт разложения органической и минеральной масс ТГИ. При

значительной зольности топлива образующиеся продукты деструкции минеральной массы искажают величину выхода летучих веществ, поэтому, если испытание проводят с целью классификации углей, зольность их не должна превышать 10%. Пробы с большей зольностью предварительно обогащают.

Выход летучих веществ обозначается символом  $V$ , а нелетучий остаток – символом  $NV$ .

Выход летучих веществ определяют по ГОСТ Р 55660-2013 ((ИСО 562:2010, ИСО 5071-1:1997) «Топливо твёрдое минеральное. Определение выхода летучих веществ». Настоящий стандарт распространяется на лигниты, бурые и каменные угли, антрациты, горючие сланцы, продукты обогащения, брикеты, коксы и устанавливает гравиметрические методы определения выхода летучих веществ.

Сущность этих методов заключается в следующем.

Навеску воздушно-сухой пробы твёрдого топлива нагревают без доступа воздуха при температуре  $(900\pm 5)^\circ\text{C}$  в течение 7 мин. Выход летучих веществ в процентах рассчитывают по потере массы навески пробы за вычетом влаги.

При испытании топлива группы каменных углей (*каменные угли, антрациты, горючие сланцы, каменноугольные брикеты, продукты обогащения*) и коксов установлены следующие условия определения: проба в виде порошка и нагрев в одной печи при  $(900\pm 5)^\circ\text{C}$  в течение 7 мин.

При испытании топлива группы бурых углей (*лигниты, бурые угли, бурогоугольные брикеты, продукты переработки*) установлены следующие альтернативные условия определения:

а) проба в виде порошка и последовательный нагрев в двух печах: при  $(400\pm 10)^\circ\text{C}$  в течение 7 мин и при  $(900\pm 5)^\circ\text{C}$  в течение 7 мин.

б) брикетированная навеска пробы и нагрев в одной печи при  $(900\pm 5)^\circ\text{C}$  в течение 7 мин.

Если при испытании пробы в условиях а) и б) не удастся избежать выброса твёрдых частиц, то рекомендуется проводить определение выхода летучих веществ в следующих условиях: брикетирование навески и последовательный нагрев в двух печах: при  $(400\pm 10)^\circ\text{C}$  в течение 7 мин и при  $(900\pm 5)^\circ\text{C}$  в течение 7 мин.

### **8.1. Определение выхода летучих веществ в группе каменных углей**

Во взвешенный тигель помещают навеску аналитической пробы топлива массой  $(1\pm 0,01)$  г. Закрывают тигель крышкой и взвешивают. Все взвешивания проводят с пределом допускаемой погрешности  $\pm 0,1$  мг.

В муфельной печи устанавливают температуру  $(900\pm 5)^\circ\text{C}$ . Тигли с навесками, закрытые крышками, на специальной подставке переносят в муфельную печь, закрывают дверцу печи и оставляют на  $7 \text{ мин} \pm 5 \text{ с}$ .

Температура, понизившаяся при установке тиглей в печь, снова должна достичь  $(900\pm 5)^\circ\text{C}$  не более чем за 4 мин. В противном случае испытание повторяют.

Вынимают подставку с тиглями из печи и охлаждают на металлической пластине в течение 5 мин. После этого тигли, закрытые крышками, переносят в эксикатор и охлаждают до комнатной температуры вблизи весов.

Тигли с нелетучим остатком взвешивают.

## **8.2. Определение выхода летучих веществ в группе бурых углей**

### ***Определение из навески в виде порошка в двух печах***

Из аналитической пробы топлива, доведенной до воздушно-сухого состояния, отбирают в предварительно взвешенные тигли навески массой  $(1\pm 0,01) \text{ г}$ .

Тигли с навесками, закрытые крышками, на специальной подставке переносят в муфельную печь, нагретую до  $(400\pm 10)^\circ\text{C}$ , закрывают дверцу печи и оставляют на  $7 \text{ мин} \pm 5 \text{ с}$ . Вынимают подставку и сразу помещают в муфельную печь, нагретую до  $(900\pm 5)^\circ\text{C}$ , закрывают дверцу печи и оставляют на следующие  $7 \text{ мин} \pm 5 \text{ с}$ .

Температура, понижающаяся при установке тиглей в печи, снова должна достичь  $(400\pm 10)^\circ\text{C}$  и  $(900\pm 5)^\circ\text{C}$  не более чем за 4 мин. В противном случае испытание повторяют.

Вынимают подставку с тиглями из печи и охлаждают на металлической пластине в течение 5 мин. После этого тигли, закрытые крышками, переносят в эксикатор и охлаждают до комнатной температуры вблизи весов.

Тигли с нелетучим остатком взвешивают.

### ***Определение из брикетированной навески в одной печи***

Навеску воздушно-сухой пробы бурого угля массой  $(1\pm 0,1) \text{ г}$  помещают в матрицу лабораторного пресса, накрывают сверху вкладышем, а затем вращением винта пресса или поворотом рукоятки опускают пуансон и сжимают уголь до образования брикета. Полученный брикет вынимают из пресса и до начала испытания хранят в бьюксе.

В муфельной печи устанавливают температуру  $(900\pm 5)^\circ\text{C}$ . Во взвешенные тигли помещают брикетированные навески. Тигли закрывают крышками и взвешивают. Закрытые тигли с брикетами на специальной

подставке переносят в муфельную печь, закрывают дверцу печи и оставляют на 7 мин  $\pm$  5 с.

Вынимают подставку с тиглями из печи и охлаждают на металлической пластине в течение 5 мин. После этого тигли, закрытые крышками, переносят в эксикатор и охлаждают до комнатной температуры. Тигли с нелетучим остатком взвешивают.

Выход летучих веществ из аналитической пробы испытуемого топлива ( $V^a$ ), выраженный в процентах, вычисляют по формуле:

$$V^a = 100 \cdot (m_2 - m_3) / (m_2 - m_1) - W^a, \quad (8.1)$$

где  $m_1$  – масса пустого тигля с крышкой, г;

$m_2$  – масса тигля с крышкой и навеской пробы до испытания, г;

$m_3$  – масса тигля с крышкой и нелетучим остатком после испытания, г;

$W^a$  – массовая доля влаги в аналитической пробе, %.

Нелетучие остатки, полученные после определения выхода летучих веществ, используют для качественной оценки спекаемости углей. В зависимости от внешнего вида и прочности нелетучие остатки характеризуют следующим образом:

- *порошкообразный*;
- *слипшийся* – при легком нажиме пальцем рассыпается в порошок;
- *слабоспекающийся* – при легком нажиме пальцем раскалывается на отдельные кусочки;
- *спекающийся, не сплавленный* – для раскалывания на отдельные кусочки необходимо приложить усилие;
- *сплавленный, не вспученный* – плоская лепешка с серебристым металлическим блеском поверхности;
- *сплавленный, вспученный* – вспученный нелетучий остаток с серебристым металлическим блеском поверхности высотой менее 15 мм;
- *сплавленный, сильно вспученный* – вспученный нелетучий остаток с серебристым металлическим блеском поверхности высотой более 15 мм.

Выход нелетучего остатка из аналитической пробы испытуемого топлива ( $NV$ )<sup>a</sup> вычисляют по формуле:

$$(NV)^a = 100 \cdot (m_3 - m_1) / (m_2 - m_1), \% \quad (8.2)$$

или по формуле:

$$(NV)^a = 100 - V^a - W^a. \% \quad (8.3)$$

Если массовая доля диоксида углерода из карбонатов в пробе топлива составляет более 2%, выход летучих веществ с поправкой на диоксид углерода из карбонатов  $V^a_{CO_2}$  вычисляют по формуле:



$$V_{CO_2}^a = V^a - [(CO_2)^a - (CO_2)_{NV} \cdot (NV)^a / 100, \% \quad (8.4)$$

где  $(CO_2)^a$  – массовая доля диоксида углерода из карбонатов в аналитической пробе, определяемая по ГОСТ 13455-91, %;

$(CO_2)_{NV}$  – массовая доля диоксида углерода из карбонатов в нелетучем остатке, определяемая по ГОСТ 13455-91, %.

Результаты испытания вычисляют с точностью до второго десятичного знака, а окончательный результат, представляющий собой среднее арифметическое результатов двух параллельных испытаний, округляют до первого десятичного знака.

В табл. 8.1 представлены максимально допускаемые расхождения между результатами определения выхода летучих веществ стандартными методами.

Таблица 8.1 – Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов определения выхода летучих веществ

Наименование вида топлива	Максимально допускаемое расхождение между результатами (рассчитанными на одинаковую массовую долю влаги)	
	Сходимость	Воспроизводимость
Группа каменных углей с выходом летучих веществ менее 10%	0,3% абсолютных	0,5% абсолютных
Группа каменных углей с выходом летучих веществ 10% и более	3% отн. от среднего результата	большая величина из двух: 0,5% абсолютных или 4% отн. от среднего результата
Кокс	0,2% абсолютных	0,3% абсолютных
Группа бурых углей	1,0% абсолютных	3,0% абсолютных

### 8.3. Выход летучих веществ из ТГИ разной природы и зрелости

Общий выход летучих веществ и их состав зависит от природы ТГИ и степени их химической зрелости.

В ряду гумитов он закономерно уменьшается с возрастанием степени химической зрелости. Так, торф имеет выход летучих веществ около 70% на сухую беззольную массу, землистые бурые угли – 58-70%, плотные бурые угли – 45-55%, каменные – 8-50%, антрациты – 2-8%.

Выход летучих веществ из липтобиолитов и сапропелитов весьма высокий и всегда значительно выше, чем из гумитов одной стадии зрелости.

Так сапропелиты буроугольной стадии (богхеды) характеризуются выходом летучих в пределах 66-86%, каменноугольной стадии (иркутские) – 70-87%. Липтобиолиты имеют примерно такой же выход летучих веществ: от 55-63% для углей буроугольной стадии зрелости до 62-80% у каменных липтобиолитовых углей. При этом, в отличие от гумитов, закономерного изменения выхода летучих веществ из липтобиолитов и сапропелитов с возрастанием их химической зрелости не наблюдается.

Горючие сланцы имеют весьма высокий выход летучих веществ (84-86%), из чего можно заключить, что кероген горючих сланцев имеет в основном сапропелевую, а не гумусовую природу.

Выход и свойства твёрдых нелетучих остатков, образующихся при определении выхода летучих веществ из ТГИ, зависят от природы и стадии зрелости. Из торфа, бурых углей и антрацитов образуются неспекшиеся, порошкообразные твёрдые нелетучие остатки. Из каменных углей неспекшиеся твёрдые остатки всегда дают тощие угли, а также некоторые длиннопламенные угли. Каменные угли остальных марок (донецкие угли марок Г, Ж, К, ОС и некоторые Д) образуют корольки, обладающие разными свойствами по спекаемости, сплавленности и вспученности.

Сапропелитовые и липтобиолитовые угли, особенно в каменноугольной стадии зрелости так же, как и малозольные горючие сланцы, обладают свойством образовывать спекшийся тигельный кокс.

#### 8.4. Расчёт нелетучего углерода

При проведении технического анализа ТГИ после определения значений влаги, зольности, выхода летучих в аналитической пробе определяют массовую долю нелетучего остатка углерода.

Массовую долю нелетучего углерода в аналитической пробе  $C_f^a$ , %, рассчитывают по формуле:

$$C_f^a = 100 - (W^a + A^a + V^a), \quad (8.5)$$

где  $W^a$  - массовая доля влаги в аналитической пробе, %;

$A^a$  - зольность аналитической пробы, %;

$V^a$  - выход летучих веществ аналитической пробы, %.

Результаты представляют с точностью до 0,1%.

## 8.5. Пересчёт результатов технического анализа на различные состояния топлива

Все показатели технического анализа, включая нелетучий углерод, могут быть рассчитаны по результатам исследований аналитической пробы на различные состояния топлива по формулам, представленным в таблице 8.2.

Таблица 8.2 - Формулы для пересчёта результатов технического анализа на различные состояния топлива

Показатели технического анализа	Состояние топлива		
	Сухое ( $d$ )	Рабочее ( $r$ )	Сухо беззольное ( $daf$ )
Влага, зольность, выход летучих веществ, нелетучий углерод ( $P$ )	$P^d = P^a \frac{100}{100 - W^a}$	$P^r = P^a \frac{100 - W_t^r}{100 - W^a}$	$P^{daf} = P^a \frac{100}{100 - W^a - A^a}$

Показатели качества топлива обычно определяют из аналитической пробы. Такое состояние топлива называют **аналитическим**. Остальные формы выражения результатов анализа являются расчётными, причём пересчёт производится на основе зольности и влаги аналитической пробы.

**Сухое состояние топлива** – состояние топлива, не содержащего общую влагу (кроме гидратной). Форма выражения «на сухое топливо» является основной для тех показателей, которые можно оценить, только устранив влияние влаги. К таким показателям относятся, прежде всего, зольность и содержание общей серы.

Для характеристики топлива в целом существует понятие **«рабочее состояние топлива»** (или «рабочее топливо»). Это состояние топлива с содержанием общей влаги и зольностью, с которыми оно добывается, отгружается или используется. Пересчёт на это состояние делают для того, чтобы учесть влияние общей влаги и зольности рабочего топлива на показатели качества.

**Сухое беззольное состояние топлива** – условное состояние топлива, не содержащего общую влагу и золу. Показатели, рассчитанные на сухое беззольное топливо, используются для приближенной характеристики органической массы ТГИ. Однако сухая беззольная масса только в первом приближении соответствует органической массе топлива, поскольку зольность и минеральная масса не являются взаимозаменяемыми величинами. Это становится особенно заметно для ТГИ с высокой зольностью. Несмотря на условность понятия «сухое беззольное состояние топлива», форма такого выражения

результатов анализа удобна и широко распространена в практике углехимических расчётов.

Обозначение любого аналитического показателя состоит из основного символа (например,  $W$  – влага), нижнего индекса, дополняющего характеристику основного показателя (например,  $W_{ex}$  – влага внешняя) и верхнего индекса, уточняющего, к какому состоянию топлива относится данная величина. Состояние топлива обозначается следующими верхними индексами:  $r$  – рабочее;  $a$  – аналитическое;  $d$  – сухое;  $daf$  – сухое беззольное.

Верхние индексы, указывающие на состояние топлива, представляют собой первые буквы следующих английских слов:

$r$  – raw (сырьевое, исходное);

$a$  – analysis (аналитическое);

$d$  – dry (сухое);

$daf$  – dry, ash-free (сухое беззольное).

В основе формул лежит представление о том, что если принять массу топлива в аналитическом состоянии за 100%, то масса (%) сухого топлива составит  $(100 - W^a)$ ; сухого беззольного –  $(100 - (W^a + A^a))$ .

### **Контрольные вопросы**

1. Что входит в состав летучих веществ ТГИ?
2. Что означает термин «нелетучий остаток»?
3. Опишите методику определения выхода летучих веществ в группе каменных углей.
4. Опишите методику определения выхода летучих веществ в группе бурых углей.
5. Перечислите характеристики нелетучего остатка, получаемого после определения выхода летучих веществ.
6. Охарактеризуйте зависимость выхода летучих веществ из ТГИ разной природы и зрелости.
7. Как определяется массовая доля нелетучего углерода?
8. Укажите формулы для пересчёта результатов технического анализа на различные состояния топлива.

Литература к теме: [1, 6, 7, 16]

## Глава 9

### ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ ТГИ

В состав органических соединений, образующих основное вещество ТГИ, входят углерод, водород, кислород, азот и органическая сера. Эти элементы присутствуют во всех без исключения топливах, составляя в сумме почти 100% их органической массы. Кроме этих элементов, к органической массе ТГИ относят фосфор, редкие и некоторые другие элементы, входящие в состав органоминеральных соединений (например, щелочноземельные металлы в составе солей гуминовых кислот, гуматов).

*Элементным составом* органической массы топлива называют содержание основных элементов: углерода, водорода, кислорода, азота и органической серы. Элементный состав топлива определяют с помощью элементного анализа.

При определении углерода, водорода и кислорода необходимо иметь в виду, что эти элементы одновременно входят в состав органической и минеральной массы ТГИ.

В минеральной массе ТГИ углерод встречается в виде карбонатов, водород – во влаге и гидратной воде силикатов, кислород – в таких соединениях, как силикаты (оксиды алюминия и кремния), оксиды железа, карбонаты, сульфаты и др.

В соответствии с этим различают: углерод общий  $C_t$  и водород общий  $H_t$  – содержание углерода или водорода в органической и минеральной массе топлива; углерод органический  $C_o$  и водород органический  $H_o$  – часть общего углерода или водорода, входящая в состав органической массы топлива; углерод неорганический  $C_{MM}$  – часть общего углерода, входящая в состав карбонатов минеральной массы, и водород неорганический  $H_{MM}$  – часть общего водорода, входящая в состав гидратной воды силикатов.

Азот и органическая сера являются элементами, связанными исключительно с органическими веществами топлива.

Элементный анализ – один из основных методов исследования ТГИ – широко используется при изучении топлив. В результате накопления экспериментальных данных были найдены общие зависимости между содержанием углерода, водорода, кислорода и природой ТГИ, их структурой, степенью углефикации, а также физическими, химическими и технологическими свойствами. Это нашло свое отражение в создании ряда научных классификаций, основанных на результатах элементного анализа топлив.

Определение содержания основных элементов  $C$ ,  $H$ ,  $O$ ,  $N$  и  $S_o$  необходимо и обязательно для характеристики ТГИ. Остальные элементы, входящие в органическую массу, обычно определяются только при специальных

исследованиях. Например, фосфор определяют в углях, предназначенных для коксования.

### 9.1. Определение содержания углерода и водорода

Углерод и водород в топливе определяют одновременно, т. е. из одной навески, с помощью методов, в основе которых лежит принцип полного сжигания топлива в токе кислорода и определение количества образующихся при этом  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Действующий ГОСТ 2408.1-95 (ИСО 625:1996) «Топливо твёрдое минеральное. Методы определения углерода и водорода» применяют для определения содержания общего углерода и водорода в каменном и буром угле, лигните, коксе, антраците, горючих сланцах и торфе. Он устанавливает два метода определения углерода и водорода: метод Либиха и ускоренный метод.

Сущность метода Либиха состоит в следующем: навеску топлива сжигают в трубке в медленном токе кислорода ( $12 \text{ см}^3/\text{мин}$ ); образующиеся при этом продукты неполного сгорания дожигают над нагретым до  $800^\circ\text{C}$  оксидом меди до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , которые затем определяют гравиметрическим методом. Установка для определения углерода и водорода состоит из системы очистки кислорода, трубки для сжигания, нагреваемой электропечами, и цепи аппаратов для поглощения  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

В ускоренном методе увеличена скорость тока кислорода до  $180\text{-}220 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Навеску топлива покрывают твёрдым окислителем (оксид меди или хрома). В результате этого процесс сжигания становится стабильным, скорость сжигания не зависит от вида топлива и легко поддается автоматизации, продолжительность анализа уменьшается в 5-6 раз.

Результаты определения включают углерод из карбонатов минеральной массы и водород, входящий в состав аналитической влаги и гидратной воды силикатов. Одновременно определяют аналитическую влагу в топливе и в значение содержания водорода, полученное при сжигании, вводят поправку. Определяют диоксид углерода из карбонатов и для получения органического углерода в величину общего углерода вводят поправку на содержание углерода в карбонатах минеральной массы.

Во всех этих стандартных методах определения углерода и водорода достигается одинаковая точность. Поэтому остановимся более подробно на методике определения содержания углерода и водорода в твёрдом топливе ускоренным методом.

*Подготовка к испытанию.* Для определения углерода и водорода ускоренным методом собирают специальную установку. Установка состоит из четырёх трубчатых печей типа СУОЛ 0,25.1.1/12 МР (внутренний диаметр до

25 мм, длина рабочей части 110 мм, максимальная температура нагрева 1200°C). Первая по ходу газа печь, называемая электрогорелкой, может передвигаться вдоль трубки.

В трубчатые печи помещают кварцевую трубку длиной 75-100 см и внутренним диаметром 18-20 мм. В трубке можно выделить три основные зоны: первая (по ходу газа) – пустая, предназначена для помещения лодочки с навеской и сжигания навески топлива; вторая (210-220 мм) – заполнена гранулированным оксидом меди или оксидом хрома и предназначена для доокисления продуктов сжигания; третья (100-110 мм) – заполнена  $PbCrO_4$  для поглощения оксидов серы. Зоны отделяют друг от друга пробками из медной сетки (10 мм) или из прокаленного волокнистого асбеста. Каждая из зон нагревается отдельной печью до соответствующей температуры: первая до 900°C, вторая до 800°C, третья до 600°C. При работе с четырьмя печами типа СУОЛ вторая зона нагревается двумя печами (второй и третьей).

Кислород поступает в систему со скоростью 180-220 см<sup>3</sup>/мин из баллона через редуктор и вентиль, обеспечивающий тонкую регулировку подачи.

В системе очистки кислорода от  $CO_2$  и  $H_2O$  и в поглотительной цепи применяют аскарит или 40%-ный раствор гидроксида калия для поглощения  $CO_2$  и ангидрон (безводный перхлорат магния) или концентрированную серную кислоту (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>) для поглощения  $H_2O$ . В поглотительной цепи раствор щелочи помещают в калиаппарат (грушевидный прибор), серную кислоту — в змеевик (спиральный прибор).

*Проведение испытания.* До начала работы установку приводят в рабочее состояние: нагревают печи до заданной температуры; регулируют ток кислорода, устанавливая скорость 180-220 см<sup>3</sup>/мин; продувают всю систему кислородом в течение 20 мин. Электрогорелка, нагретая до  $(800 \pm 25)^\circ C$ , должна быть вплотную придвинута ко второй печи.

Из аналитической пробы топлива отбирают в предварительно взвешенную лодочку навеску 0,25-0,30 г, равномерно распределяют её по дну лодочки и взвешивают. Все взвешивания производят с пределом допускаемой погрешности  $\pm 0,1$  мг. Навеску засыпают предварительно прокаленным порошкообразным оксидом меди или оксидом хрома до края лодочки.

К установке присоединяют предварительно взвешенные поглотительные аппараты. Вносят лодочку в трубку для сжигания и помещают её на расстоянии 1-2 см от переднего края электрогорелки. Электрогорелку передвигают навстречу току кислорода с такой скоростью, чтобы через 4-5 мин после начала сжигания лодочка находилась в центре рабочей зоны электрогорелки. Продолжительность сжигания в этом положении 8-10 мин. Затем в течение 1 мин передвигают электрогорелку навстречу току кислорода до начала трубки. Для того чтобы полностью вытеснить газы сжигания из трубки,

электрогорелку передвигают по ходу кислорода, выдерживая её 4-5 мин над лодочкой и в течение 2-3 мин перемещая её до второй печи. Общая продолжительность сжигания составляет около 20 мин.

Отсоединяют поглотительные аппараты и сразу же закрывают их резиновыми трубками со вставленными в них стеклянными палочками. К открытому концу трубки присоединяют склянку с серной кислотой. Взвешивают поглотительные аппараты. Появление желтой окраски серной кислоты в змеевике является показателем неполноты сгорания топлива.

Массовую долю общего углерода в аналитической пробе топлива ( $C_t^a$ ) рассчитывают по формуле:

$$C_t^a = 0,2729 \cdot m_2 \cdot 100 / m_1, \% \quad (9.1)$$

где  $m_1$  – масса навески топлива, г;

$m_2$  – суммарное увеличение массы сосудов, предназначенных для поглощения диоксида углерода, г;

0,2729 – коэффициент пересчёта массы  $\text{CO}_2$  на С.

Массовую долю органического углерода в аналитической пробе топлива ( $C_o^a$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$C_o^a = C_t^a - 0,2729 \cdot (\text{CO}_2)^a, \quad (9.2)$$

где  $(\text{CO}_2)^a$  – массовая доля диоксида углерода карбонатов в аналитической пробе топлива, определяемая по ГОСТ 13455-91, %.

Массовую долю общего водорода в аналитической пробе топлива ( $H_t^a$ ) вычисляют по формуле:

$$H_t^a = (100 \cdot m_3 / m_1 - W^a) \cdot 0,1119, \% \quad (9.3)$$

где  $m_1$  – масса навески топлива, г;

$m_3$  – увеличение массы сосуда, предназначенного для поглощения влаги, г;

0,1119 – коэффициент пересчёта массы  $\text{H}_2\text{O}$  на H;

$W^a$  – массовая доля влаги в аналитической пробе топлива, %.

Массовую долю органического водорода в аналитической пробе топлива ( $H_o^a$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$H_o^a = H_t^a - 0,1119 \cdot W_{MM}^a, \quad (9.4)$$

где  $W_{MM}^a$  – массовая доля гидратной влаги в аналитической пробе топлива, %.

За результат определения принимают среднее арифметическое результатов двух определений с точностью до 0,1% при определении массовой доли углерода и с точностью до 0,01% при определении массовой доли водорода.



Расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 9.1.

Таблица 9.1 – Максимально допустимые расхождения между результатами определения водорода и углерода

Элемент	Максимально допустимые расхождения между результатами, % абс.	
	Сходимость	Воспроизводимость
Углерод	0,25	0,50
Водород	0,12	0,25

## 9.2. Определение содержания азота

Азот входит в состав органической массы ТГИ. Считается установленным, что азот в углях находится в основном в аминной, амидной форме, в гетероциклических соединениях основного характера, а также является атомом, связывающим отдельные циклы. В антрацитах, полукоксах и коксах азот существует в нитрильной форме и в виде гетероциклических соединений не основного характера. В твёрдых топливах отсутствует азот в окисленной форме (нитросоединения и др.). Содержание азота в ископаемых углях невелико и колеблется в пределах от 0,5 до 3,0%.

Стандартным методом определения азота в углях в большинстве стран мира является метод Кьельдаля (ГОСТ 28743-93 (ИСО 333:1996)). Метод Кьельдаля основан на способности кипящей серной кислоты в присутствии катализаторов сжигать органические соединения до диоксида углерода и воды, а органический азот превращать в аммиак, который с избытком серной кислоты образует сульфат аммония.

ГОСТ 28743-93 (ИСО 333:1996) «Топливо твёрдое минеральное. Методы определения азота» распространяется на бурые и каменные угли, антрациты, лигниты, горючие сланцы и торф и устанавливает два альтернативных метода определения азота по Кьельдалю: полумикро- и макрометод.

Сущность методов одинакова и заключается в разложении органической массы угля кипящей серной кислотой в присутствии катализаторов с превращением всех соединений азота в сульфат аммония, разложении последнего щелочью, отгонке выделяющегося при этом аммиака и определении его титрованием в поглотительном растворе.

Различия в условиях определения азота альтернативными стандартными методами Кьельдаля представлены в табл. 9.2.

Таблица 9.2 – Условия определения азота в топливе полумикро- и макрометодами Кьельдаля

Условия определения	Полумикрометод	Макрометод
Навеска, г	0,1	0,5
Количество кислоты для разложения навески: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , конц., см <sup>3</sup>	4	10
Катализатор	2 г смеси: 90 ч. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 2 ч. Se; 5 ч. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (по массе)	5г K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,1 г CuSO <sub>4</sub> ; 0,05 г Se
Дистилляция	Перегонка с паром	Перегонка обычная
Поглотитель аммиака	Насыщенный раствор борной кислоты	Раствор H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 0,1 моль/дм <sup>3</sup>
Раствор для титрования	Раствор H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 0,005 моль/дм <sup>3</sup>	Раствор NaOH – 0,1 моль/дм <sup>3</sup>

### *Методика определения азота макрометодом Кьельдаля*

Навеску аналитической пробы топлива (0,5 г) помещают в колбу Кьельдаля, добавляют 10 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты и 5 г K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – для повышения температуры кипения кислоты. В качестве катализатора прибавляют 0,1 г CuSO<sub>4</sub>, а при анализе трудно-разлагаемых углей и антрацитов дополнительно – 0,05 г Se. Содержимое колбы постепенно нагревают до кипения, кипятят, пока раствор не станет прозрачным, а затем – еще 1 ч. После охлаждения содержимое колбы переносят в прибор для отгонки аммиака, разлагают сульфат аммония раствором щелочи и образующийся NH<sub>3</sub> улавливают известным количеством титрованного раствора серной кислоты. Избыток серной кислоты в приемнике оттитровывают раствором щелочи. По количеству серной кислоты, израсходованной на связывание аммиака, вычисляют содержание азота в топливе.

Точность методов определения азота одинакова. Максимально допустимое расхождение между результатами определения азота в одной лаборатории (сходимость) составляет 0,05% абс., в разных лабораториях (воспроизводимость) – 0,10% абс.

### **9.3. Определение содержания кислорода**

До недавнего времени не существовало метода прямого определения кислорода в ТГИ, поэтому содержание кислорода обычно устанавливали расчётом. В настоящее время кислород можно определять экспериментально по

прямому стандартному методу (ГОСТ 2408.3-95 «Топливо твёрдое. Методы определения кислорода»). Настоящий стандарт распространяется на бурые и каменные угли, антрацит, лигниты, торф, кокс и твёрдые продукты обогащения (далее – топливо) и устанавливает три метода определения кислорода: расчётный и два экспериментальных – макро- и полумикрометоды. В связи с этим были введены два символа:  $O_d$  – расчётное содержание кислорода в органической массе углей и  $O$  – содержание кислорода, найденное прямым стандартным методом.

В основе стандартного метода прямого определения кислорода лежит представление о том, что при термическом разложении кислородсодержащих органических веществ в потоке инертного газа (аргона, азота) кислород количественно выделяется в виде  $CO_2$ ,  $CO$  и  $H_2O$ . Эти оксидные соединения восстанавливаются над раскаленной гранулированной чистой или платинированной (с нанесенной платиной) сажей до  $CO$  и  $H_2$ , превращая таким образом весь кислород топлива в оксид углерода.

Температура восстановления на чистой саже составляет от 1100 до 1170°C, а на платинированной – от 900 до 1020°C.

Образующийся оксид углерода окисляют количественно над нагретым оксидом меди до  $CO_2$ . Содержание кислорода в топливе определяют гравиметрически по увеличению массы поглотительной системы за счёт диоксида углерода или титрованием.

Для прямого определения кислорода полумикро- и макрометодом используют аналитическую пробу топлива с крупностью зерен менее 0,2 мм (200 мкм) в воздушно-сухом или сухом состоянии. Масса навески при определении кислорода полумикрометодом составляет 20-50 мг, макрометодом – 200-500 мг. В аналитической пробе определяют массовую долю влаги, диоксид углерода из карбонатов топлива и зольность.

### ***Методика определения кислорода макрометодом***

Установка для определения кислорода состоит из системы очистки аргона, реакционной трубки, заполненной на 1/3 гранулированной сажей с нанесенной на неё платиной и нагреваемой электропечью до  $(1000 \pm 20)^\circ C$ , трубки с  $CuO$ , нагреваемой до  $300^\circ C$ , и системы U-образных трубок с аскаритом для поглощения  $CO_2$ .

В системе устанавливают скорость потока аргона 40-60  $cm^3/min$ ; в течение анализа скорость потока аргона сохраняют неизменной. Навеску топлива массой 0,2-0,5 г в зависимости от массовой доли кислорода, взятую из тщательно перемешанной сухой или воздушно-сухой аналитической пробы, помещают во взвешенную лодочку. Топливо равномерно

распределяют по дну лодочки. До начала анализа лодочка с навеской хранится в пробирке.

Открывают входное отверстие реакционной трубки, вносят в неё лодочку с навеской и магнитный толкатель. После чего закрывают трубку. При помощи магнитного толкателя и магнита перемещают лодочку с навеской в реакционной трубке по следующей схеме: 2-5 мин выдерживают лодочку у входа в печь, в течение 10 мин передвигают её в раскаленную часть печи и выдерживают в этом положении 15 мин. Отсоединяют поглотительные сосуды, закрывают боковые отводы резиновыми трубками со вставленными в них оплавленными стеклянными палочками и взвешивают их.

Ежедневно через все стадии анализа, но без навески топлива проводят холостые опыты для внесения поправки в результат испытания. Масса привеса поглотительных трубок с аскаритом допускается не более 5 мг. Холостые опыты повторяют до тех пор, пока разность привеса поглотительных трубок при параллельных определениях будет не более 0,6 мг.

При анализе этим методом определяется весь кислород топлива – из влаги, органической и минеральной массы. Поэтому при подсчёте результата анализа необходимо внести поправки на содержание кислорода в карбонатах ( $8/11 (CO_2)^a$ ). Определить кислород в остальных составляющих минеральной массы (глинах, кварце, сульфатах и т. д.) не представляется возможным. Поэтому введено ограничение, и стандартный метод распространяется только на топливо с зольностью не более 10%.

Массовую долю кислорода в аналитической пробе топлива ( $O^a$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$O^a = 0,3636 \cdot (m_1 - m_2) / m \cdot 100 - 8/11 \cdot (CO_2)^a, \quad (9.5)$$

где  $m$  – масса навески воздушно-сухого топлива, г;

$m_1$  – суммарное увеличение массы поглотительных сосудов для диоксида углерода при проведении определения, г;

$m_2$  – суммарное увеличение массы поглотительных сосудов для диоксида углерода при проведении холостого опыта, г;

0,3636 – коэффициент пересчёта массы диоксида углерода на кислород;

$(CO_2)^a$  – массовая доля диоксида углерода из карбонатов в аналитической пробе топлива, %.

Результаты, предпочтительно среднее арифметическое результатов двух определений, округляют до 0,1%. Расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 9.3.

Таблица 9.3 – Максимально допустимые расхождения между результатами определения кислорода

Массовая доля кислорода, %	Максимально допустимые расхождения между результатами, % абс.	
	Сходимость	Воспроизводимость
До 5,0	0,2	0,3
Свыше 5,0	0,3	0,5

#### 9.4. Элементный состав различных видов ТГИ

ТГИ разной природы и степени зрелости значительно отличаются между собой по элементному составу (табл. 9.4).

Таблица 9.4 – Элементный состав различных видов топлива

Вид топлива	Содержание, % на сухую беззольную массу				
	С	Н	О	S <sub>o</sub>	N
Древесина	49,7	6,1	44,0	0,1	0,1
Торф	53-62	5,7-6,5	29-40	0,1-0,4	0,6-4,0
Бурые угли	63-75	5,0-6,5	15-30	0,1-3,0	0,5-1,2
Каменные угли	76-90	3,4-6,0	1,6-17	0,1-5,5	1,2-1,8
Антрацит	91-96	1,3-3,0	1-3	0,1-5,5	0,1-1,3
Липтобиолиты	72-73	6,0-7,0	16-16	2-4	0,5-0,7
Сапропели	49-60	6-9	25-41	0,3-3,1	2,0-5,7
Сапропелит	70-77	8-10	10-20	0,7-0,9	1,0-1,6
Кероген горючих сланцев (волжские)	64-70	7-8	19-25	3,0-7,0	0,6-1,3
Кероген горючих сланцев (эстонские)	77-79	9-10	11-13	1,0-2,0	0,2-0,6

В ряду гумитов с повышением степени химической зрелости наиболее резко изменяется содержание кислорода – от 29-40% в торфах до двух и менее процентов в антрацитах, т. е. в 15-20 раз; в 2-3 раза уменьшается содержание водорода, а содержание углерода увеличивается почти в 2 раза – от 53-62 до 91-96%. Следовательно, метаморфизм гумитов проявляется в таких превращениях их органической массы, в результате которых происходит преимущественно удаление кислород- и водородсодержащих групп атомов и относительное накопление за счёт этого углеродсодержащих структурных построений.

В ряду сапропелитов от торфяной стадии к более зрелым наблюдается увеличение содержания углерода и уменьшение количества кислорода. Вместе с тем закономерного изменения содержания водорода для сапропелитов разной зрелости не наблюдается. Однако, содержание водорода в сапропелитах всегда большее (примерно в два, а иногда и в три раза), чем в гумитах. Это является одним из характерных признаков, отличающих угли сапропелитовой природы от углей гумусового происхождения.

Липтобиолиты по содержанию углерода и кислорода незначительно отличаются от гумитов и сапропелитов. Они содержат больше водорода, чем гумиты, но мало отличаются от сапропелитов.

Кероген горючих сланцев разных месторождений по содержанию водорода может быть причислен к сапропелевым образованиям. Однако волжские горючие сланцы по сравнению с эстонскими могут рассматриваться так же, как сапропелитовые, но с примесью гумусовых материалов, на что указывает меньшее количество в первых водорода и большее количество кислорода.

В генетическом ряду гумитов содержание азота изменяется от 0,6-0,7 до 2,5-2,7%, в торфах – от 0,5 до 4,0 (верховом – до 1,5%, низинном – 2,6-4% и переходном – до 2,5%). Основная его масса находится в форме органических соединений гуминовых веществ. Наиболее высоким содержанием азота отличаются угли Кузбасс, особенно угли Кольчугинской свиты, в которой содержание азота составляет 2,7%. В углях Донбасса содержание азота меньше.

Наличие азота в углях имеет большое значение для их термохимической переработки. При полукоксовании и коксовании углей одна часть азота в виде различных азотсодержащих соединений удаляется с летучими веществами (аммиак, пиридиновые основания и др.), а другая часть азота фиксируется в твёрдых нелетучих остатках – в полукоксах и коксах, образуя в них устойчивые к нагреванию соединения. Количество и характер азотистых соединений, образующихся при термической обработке углей, зависят от содержания в них азота, их природы, зрелости и состава, а также условий обработки (температуры, скорости нагревания, его длительности и др.).

### ***Контрольные вопросы***

1. Какие элементы входят в состав органического вещества ТГИ?
2. Что означает термин «элементный состав»?
3. В чём состоит сущность метода определения углерода и водорода Либиха?

4. Опишите методику определения содержания углерода и водорода ускоренным методом.
5. В чём состоит суть методики определения азота макрометодом Кьельдаля?
6. Перечислите методы определения кислорода в ТГИ.
7. Что лежит в основе стандартного метода прямого определения кислорода?
8. Укажите характерные особенности изменения элементного состава различных видов топлива с повышением степени их химической зрелости.

Литература к теме: [1, 6, 7, 16]

## Глава 10

### СЕРА В ТГИ

Элементный анализ, с которым мы познакомились на предыдущей главе, предусматривает определение наряду с углеродом, водородом, кислородом, азотом также и органической серы.

Так как содержание серы в ТГИ может существенно влиять на их технологические показатели, остановимся более подробно на методах определения различных видов серы. И начнём с показателя *общей серы*.

Показатель *общая сера* ( $S_t$ ) указывает на суммарное содержание серы во всех его сернистых соединениях, пересчитанное условно на элементарную серу по отношению к анализируемому твёрдому топливу.

Различают три основные разновидности (формы) серы в ТГИ: *сера сульфатная*  $S_{SO_4}$  – часть общей серы, входящая в состав сульфатов металлов; *сера пиритная*  $S_p$  – часть общей серы, входящая в состав дисульфидов металлов (пирита и марказита); *сера органическая*  $S_o$  – часть общей серы, входящая в состав органической массы. Поэтому общую серу можно представить в следующем виде:

$$S_t = S_p + S_{SO_4} + S_o.$$

#### 10.1. Определение содержания общей серы в ТГИ

Для определения содержания общей серы существует несколько различных способов. Но наиболее распространён метод Эшка, предложенный ещё в 1874 г., не потерявший своего значения до сих пор, признанный арбитражным и регламентированный в ГОСТ 8606-93 (ИСО 334:1992) «Топливо твёрдое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка».

Стандартный метод определения общей серы по методу Эшка распространяется на бурые и каменные угли, антрацит, лигнит, кокс, горючие сланцы, торф, брикеты и твёрдые продукты обогащения.

Гравиметрический метод определения общей серы по методу Эшка заключается в сжигании навески топлива путем спекания со смесью оксида магния и безводного углекислого натрия (смесь Эшка) в окислительной атмосфере при  $(800 \pm 25)^\circ\text{C}$ . В этих условиях происходит сгорание органической массы топлива и превращение серы в сульфаты натрия и магния. Образовавшиеся сульфаты натрия и магния растворяют в воде или соляной кислоте; сульфат-ион количественно осаждают в солянокислой среде



хлористым барием в виде сернокислого бария. По массе осадка  $BaSO_4$  рассчитывают содержание общей серы в навеске топлива.

*Подготовка к испытанию.* Тигли фарфоровые (высота 40 мм, верхний диаметр 30 мм) должны быть пронумерованы, прокалены до постоянной массы при  $(800 \pm 25)^\circ C$  и взвешены. Все взвешивания производят с пределом допускаемой погрешности  $\pm 0,1$  мг. Тигли должны храниться в эксикаторе с осушающим веществом. Перед каждым определением масса тигля уточняется.

Для определения общей серы применяют электропечь муфельную с терморегулятором и максимальной температурой нагрева  $900^\circ C$ . Система вентиляции в муфельной печи должна обеспечивать примерно пятикратную смену воздуха в минуту.

При проведении определения должны применяться реактивы квалификации не ниже ч. д. а. Смесь Эшка – это смесь оксида магния и безводного углекислого натрия (2:1). Она должна полностью проходить через сито с номинальным размером отверстий 212 мкм. Для определения поправки на содержание серы в применяемых реактивах проводят не менее двух контрольных опытов без навески топлива. Если поправка больше, чем 0,005 г, то реактивы следует заменить.

*Проведение испытания.* Дно тигля покрывают слоем смеси Эшка в количестве 0,5 г. Из аналитической пробы топлива, доведенной до воздушно-сухого состояния, отбирают навеску угля 1 г при  $S_t^a$  до 5% или 0,5 г при  $S_t^a$  от 5 до 10% и взвешивают. Навеску тщательно перемешивают стеклянной палочкой с 2,5 г смеси Эшка в подходящем сосуде, затем переносят в тигель, покрывают ещё 1-1,5 г этой смеси. Общая масса смеси Эшка может составить до 6 г.

Тигель помещают в холодную муфельную печь и в течение 1 ч температуру в печи поднимают до  $(800 \pm 25)^\circ C$ , затем прокаливают навеску при этой температуре не менее 1,5 ч.

После охлаждения содержимое тигля разрыхляют стеклянной палочкой и переносят в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>. Тигель тщательно промывают 100 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды. Если при этом будут обнаружены всплывшие несожженные частицы топлива, опыт бракуют и определение повторяют, увеличивая время прокаливания навески.

Сульфаты переводят в раствор с помощью кислотной или водной экстракции.

*Кислотная экстракция.* В химический стакан для растворения осадка осторожно добавляют достаточное количество концентрированной соляной кислоты, осторожно кипятят в течение 5 мин и фильтруют, собирая фильтрат в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>.

*Водная экстракция.* Содержимое стакана нагревают до кипения, дают отстояться и затем декантируют через неплотный фильтр в стакан

емкостью 600 см<sup>3</sup>. Эту операцию повторяют 3 раза. Осадок переносят на фильтр и тщательно промывают горячей водой, взмучивая его струей из промывалки. К фильтрату приливают 2-3 капли индикатора метилового оранжевого и несколько капель концентрированной соляной кислоты до слабокислой реакции и ещё 1 см<sup>3</sup> HCl после нейтрализации раствора.

После кислотной или водной экстракции объём фильтрата должен быть не более 300 см<sup>3</sup>.

*Осаждение сульфата бария.* Фильтрат нагревают до кипения и осаждают сернокислый барий, в течение 20 с приливая из пипетки в центр стакана 10 см<sup>3</sup> 10%-ного холодного раствора BaCl<sub>2</sub> при перемешивании. Раствор с осадком выдерживают не менее 30 мин (желательно 2 ч) при температуре, близкой к кипению, либо оставляют отстаиваться в течение 12 ч. После полного осаждения осадка BaSO<sub>4</sub> и осветления раствора, фильтруют через плотный беззольный фильтр (синяя лента). Осадок на фильтре промывают горячей водой до полного удаления ионов хлора (по реакции с раствором азотнокислого серебра).

Влажный фильтр с осадком переносят в предварительно прокаленный и взвешенный тигель ёмкостью 25 см<sup>3</sup>. Фильтр в тигле слегка уплотняют и осторожно высушивают в сушильном шкафу. Затем фильтр обугливают, не допуская его воспламенения, после чего прокаливают в муфельной печи при (800±25)°C в течение 15-20 мин. После охлаждения тигель с осадком взвешивают.

Одновременно с анализом навески топлива проводят контрольный опыт, как описано выше, но без навески топлива.

Массовую долю общей серы ( $S_t^a$ ) в аналитической пробе в процентах вычисляют по формуле:

$$S_t^a = 13,74 \cdot (m_2 - m_3 + 0,03348 \rho_{K_2SO_4}) / m_1, \quad (10.1)$$

где  $m_1$  – масса навески, г;

$m_2$  – масса сульфата бария, полученного при определении, г;

$m_3$  – масса сульфата бария, полученного при контрольном определении, г;

$\rho_{K_2SO_4}$  – массовая концентрация раствора сульфата калия, г/дм<sup>3</sup>.

Результаты анализа вычисляют с точностью до третьего десятичного знака, а окончательный результат округляют до второго десятичного знака.

Расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 10.1.

Таблица 10.1 – Максимально допустимые расхождения между результатами определения массовой доли общей серы

Массовая доля общей серы, %	Максимально допустимые расхождения между результатами, % абс.	
	Сходимость	Воспроизводимость
До 5	0,05	0,10
5 и более	0,10	0,20

## 10.2. Определение содержания органической серы

Содержание органической серы в ТГИ определяют по ГОСТ 30404-2013 (ISO 157:1996) «Топливо твёрдое минеральное. Определение форм серы». Настоящий стандарт распространяется на бурые и каменные угли, антрациты, лигниты, торф, кокс и горючие сланцы и устанавливает методы определения массовых долей сульфатной, пиритной и органической серы.

Методы определения форм серы основаны на различной растворимости сульфатов и пиритов в растворах соляной и азотной кислот в определенных условиях. Сущность методов заключается в последовательном переведении сульфатов и пиритов в раствор и их прямом определении. По условиям определения, регламентированным настоящим стандартом, органическая сера не растворяется в разбавленных соляной и азотной кислотах и её массовую долю определяют по разности между массовой долей общей серы и суммой массовых долей сульфатной и пиритной серы. При необходимости органическую серу по данному стандарту можно определить экспериментально.

Для анализа используют аналитическую пробу, приготовленную по ГОСТ 10742-71, ГОСТ 23083-78 или ГОСТ 11303-2013 в зависимости от вида топлива, в воздушно-сухом состоянии. Одновременно с навеской для определения форм серы отбирают навески для определения аналитической влаги и общей серы. Масса навески для определения форм серы зависит от ожидаемой массовой доли общей серы. При содержании общей серы до 0,7% масса навески составляет 8 г, от 0,7 до 2,0% - 5 г, свыше 2,0% масса навески - 2 г. Общая схема анализа приведена на рисунке 10.1.

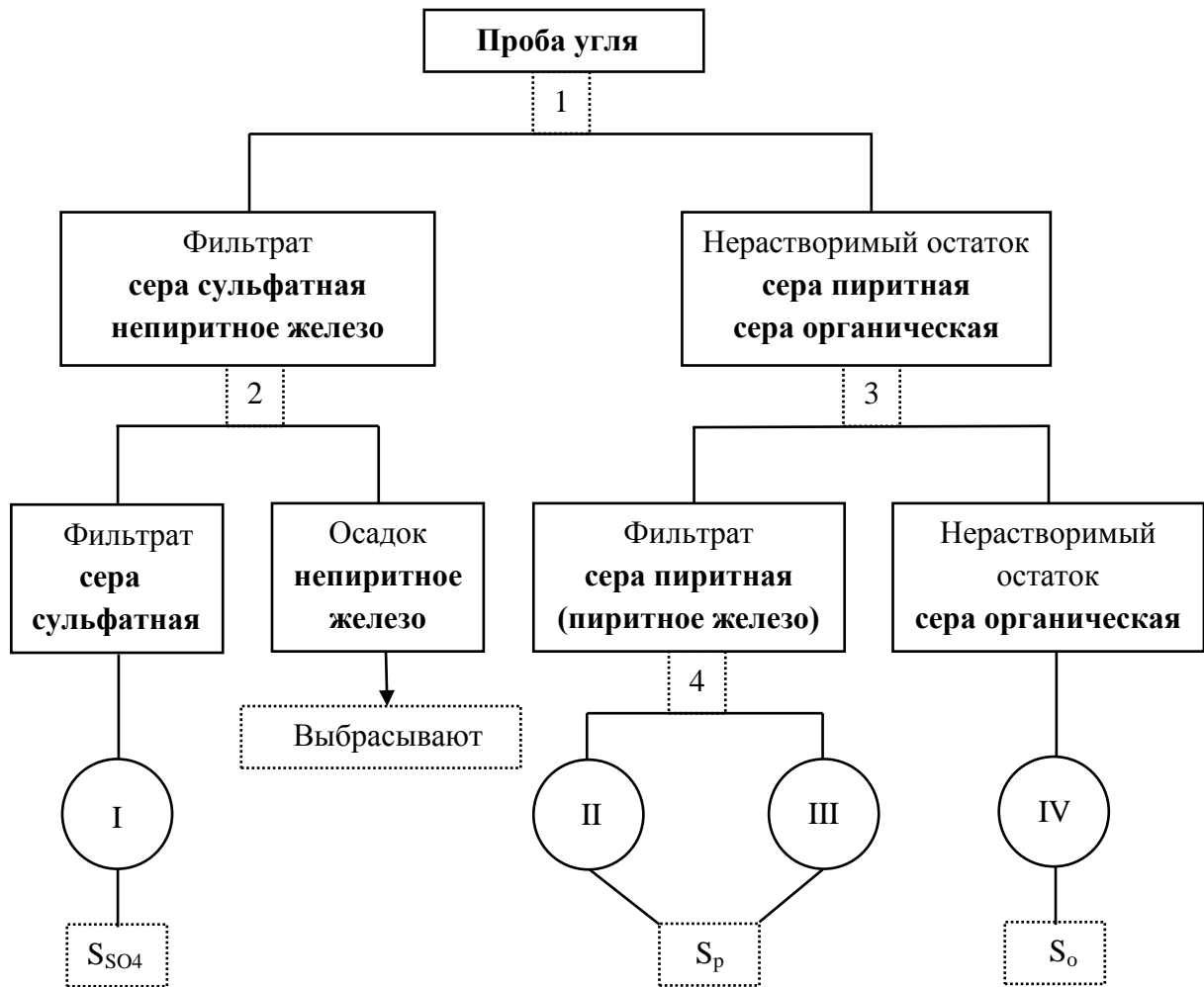


Рисунок 10.1 – Общая схема определения форм серы в топливе: 1 - обработка раствором соляной кислоты и фильтрование; 2 - обработка раствором пероксида водорода, осаждение непиритного железа аммиаком и фильтрование; 3 - обработка раствором азотной кислоты и фильтрование; 4 - обработка раствором пероксида водорода; I - гравиметрическое определение сульфатной серы; II - титриметрическое определение пиритного железа; III - определение пиритного железа методом атомно-абсорбционной спектроскопии; IV - спекание со смесью Эшка и гравиметрическое определение органической серы в виде сульфатов

### 10.2.1. Определение сульфатной серы

#### *Переведение сульфатной серы в раствор*

Навеску пробы помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 50 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты и вставляют в горловину колбы холодильник. Содержимое колбы кипятят в течение 30 мин, поддерживая при этом постоянный ток воды в холодильнике. Снимают холодильник, тщательно обмывают водой его поверхность, на которой происходила конденсация паров, собирая промывные воды в эту же коническую колбу.

Содержимое колбы фильтруют в высокий стакан вместимостью  $400\text{ см}^3$  через фильтр средней плотности, предварительно промытый раствором соляной кислоты. Остаток на фильтре и стенки конической колбы промывают три раза раствором соляной кислоты, а затем три раза горячей дистиллированной водой порциями приблизительно по  $30\text{ см}^3$ .

Фильтр с остатком сразу переносят обратно в коническую колбу вместимостью  $250\text{ см}^3$  и сохраняют для дальнейшего определения в нём пиритной серы. В фильтрате проводят осаждение непиритного железа.

#### ***Осаждение непиритного железа аммиаком***

К фильтрату добавляют  $5\text{ см}^3$  раствора пероксида водорода и кипятят в течение 5 мин для превращения всего растворенного железа в трёхвалентное. Для осаждения гидроксида железа в горячий раствор добавляют 2-3 капли раствора индикатора метилового красного, затем очень осторожно по каплям приливают раствор гидроксида аммония до щелочной реакции раствора (желтый цвет) плюс 5 капель в избыток. Дают образовавшемуся осадку отстояться в течение нескольких минут и отфильтровывают через неплотный фильтр в стакан вместимостью  $400\text{-}600\text{ см}^3$ . Осадок гидроксида железа на фильтре тщательно промывают горячей водой с добавлением нескольких капель раствора аммиака, присоединяя промывную воду к фильтрату, после чего осадок выбрасывают. В фильтрате определяют сульфатную серу.

#### ***Определение сульфатной серы в растворе***

К полученному фильтрату осторожно по каплям добавляют концентрированную соляную кислоту до перехода окраски раствора от желтой к розовой и затем приливают еще  $1\text{ см}^3$  кислоты. Общий объем раствора составляет  $200\text{-}300\text{ см}^3$ .

Нагревают раствор на электроплитке до закипания, одновременно упаривая его до объема  $150\text{-}200\text{ см}^3$ , а затем снижают температуру нагрева до прекращения кипения. В середину горячего раствора при перемешивании приливают пипеткой в течение 20 с  $10\text{ см}^3$  холодного раствора хлорида бария. В течение последующих 30 мин раствор выдерживают при температуре, близкой к температуре кипения, без перемешивания.

Фильтруют содержимое стакана через плотный фильтр диаметром  $100\text{-}125\text{ мм}$ , дважды промытый разбавленным раствором соляной кислоты. Стенки и дно стакана тщательно протирают кусочками беззольного фильтра, присоединяя их к осадку, а затем обмывают 2-3 раза небольшими порциями горячей воды. Осадок на фильтре промывают горячей водой до полного удаления ионов хлора, т.е. пока порция промывных вод объемом

10 см<sup>3</sup> даст лишь незначительную опалесценцию при добавлении 1-2 капель раствора нитрата серебра. Общий объём промывных вод должен составлять не более 250 см<sup>3</sup>.

Влажный фильтр с осадком сульфата бария переносят в предварительно прокаленный и взвешенный низкий тигель и слегка уплотняют. Тигель помещают на холодную пластину, вставляют в муфельную печь и прокаливают при температуре (800±25)°С в течение 15 мин.

После прокаливания тигель вынимают из муфельной печи, охлаждают сначала на воздухе, а затем в эксикаторе и взвешивают.

Одновременно проводят холостые опыты, выполняя все вышеуказанные процедуры, но без навески пробы.

Массовую долю сульфатной серы в аналитической пробе топлива  $S_{SO_4}^a$ , выраженную в процентах, вычисляют по формуле:

$$S_{SO_4}^a = (m_1 - m_2) / m \cdot 13,74, \% \quad (10.2)$$

где  $m_1$  – масса сульфата бария, полученная в анализируемом растворе пробы, г;

$m_2$  – масса сульфата бария, полученная в холостом опыте, г;

$m$  – масса навески пробы, взятая для анализа, г.

### 10.2.2. Определение пиритной серы

#### *Переведение пиритной серы в раствор*

К остатку на фильтре, полученному при переведении сульфатной серы в раствор и находящемуся в конической колбе вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 50 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты.

Перемешивают содержимое колбы с помощью стеклянной палочки с расплюснутым концом, измельчая при этом фильтр. Палочку удаляют, обмыв её конец минимальной порцией воды над колбой. В горловину колбы вставляют холодильник и кипятят содержимое колбы в течение 30 мин при постоянном токе воды в холодильнике. Снимают холодильник, тщательно обмывают его поверхность, на которой происходила конденсация паров, водой, собирая промывные воды в ту же коническую колбу. Содержимое колбы фильтруют через фильтр средней плотности, дважды промытый раствором азотной кислоты. Остаток на фильтре промывают три раза раствором азотной кислоты, а затем три раза горячей водой, при этом каждая порция промывной жидкости составляет около 30 см<sup>3</sup>. Фильтрат и промывные воды собирают в один высокий стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>.

Остаток на фильтре сохраняют для определения органической серы.

К фильтрату добавляют 5 см<sup>3</sup> раствора пероксида водорода и кипятят в течение 5 мин для обесцвечивания фильтрата. В фильтрате определяют пиритное железо.

### ***Определение пиритного железа в растворе методом титрования***

В фильтрате, полученном при переводе пиритной серы в раствор, проводят осаждение гидроксида железа. Для этого нагревают раствор до температуры, близкой к температуре кипения, добавляют 2-3 капли раствора индикатора метилового красного, а затем осторожно по каплям приливают раствор гидроксида аммония до перехода окраски раствора в желтую и еще 5 капель в избыток. Дают образовавшемуся осадку отстояться в течение нескольких минут и отфильтровывают через неплотный фильтр, предварительно промытый водой с добавлением нескольких капель аммиака. Стенки стакана и осадок гидроксида железа на фильтре промывают 3-4 раза горячей водой с добавлением нескольких капель аммиака. Фильтрат выбрасывают.

Под воронку с фильтром и осадком гидроксида железа помещают чистую, пустую коническую колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>. Фильтр прокалывают и смывают осадок струей горячей воды в колбу. Для удаления с фильтра следов гидроксида железа промывают фильтр минимальным количеством горячего раствора соляной кислоты, а затем горячей водой. При необходимости для полного растворения гидроксида железа содержимое колбы нагревают.

Раствор железа в соляной кислоте разбавляют водой до объёма приблизительно 100 см<sup>3</sup> и нейтрализуют, приливая к нему по каплям при перемешивании раствор аммиака до появления устойчивой мути. Затем при перемешивании приливают по каплям раствор соляной кислоты до исчезновения мути и еще 10-12 капель в избыток до рН 1,4-1,8. Добавляют в колбу 1-2 см<sup>3</sup> раствора сульфосалициловой кислоты, нагревают содержимое до 60-80°С и в горячем состоянии титруют раствором трилона Б до обесцвечивания раствора или перехода красно-фиолетовой окраски в зеленовато-желтую (в зависимости от массовой доли железа). При приближении к концу титрование замедляют, так как окраска раствора исчезает постепенно.

Одновременно проводят холостые опыты, выполняя все вышеуказанные процедуры, но без навески пробы.

Массовую долю пиритной серы в аналитической пробе топлива ( $S_p^a$ ), выраженную в процентах, вычисляют по формуле:

$$S_p^a = 6,41 \cdot (V_1 - V_2) \cdot M/m, \% \quad (10.3)$$

где  $V_1$  – объём раствора трилона Б, израсходованного на титрование анализируемого раствора пробы,  $\text{см}^3$ ;

$V_2$  – объём раствора трилона Б, израсходованного на титрование холостого раствора,  $\text{см}^3$ ;

$M$  – концентрация раствора трилона Б, моль/ $\text{дм}^3$ ;

$m$  – масса навески пробы, взятая для анализа, г.

Определение пиритного железа в растворе можно также проводить *методом атомно-абсорбционной спектроскопии*.

### 10.2.3. Определение органической серы

Фильтр с остатком после обработки навески топлива кислотами, полученный при определении пиритной серы, подсушивают, складывают и режут ножницами в высокий тигель N 5, чередуя слои пробы со слоями смеси Эшка, при этом на дно тигля предварительно помещают слой смеси Эшка. Верхний слой пробы должен быть полностью равномерно покрыт смесью Эшка. Общее количество смеси Эшка составляет 4 г. Далее испытание проводят в соответствии с ГОСТ 8606-93 (ИСО 334-92) на метод определения общей серы.

Одновременно проводят холостой опыт.

Массовую долю органической серы в аналитической пробе топлива ( $S_o^a$ ), выраженную в процентах, вычисляют по формуле:

$$S_o^a = 13,74 \cdot (m_1 - m_2)/m, \% \quad (10.4)$$

где  $m_1$  – масса сульфата бария, полученная в анализируемом растворе пробы, г;

$m_2$  – масса сульфата бария, полученная в холостом опыте, г;

$m$  – масса навески пробы, взятая для анализа, г.

Массовую долю органической серы в аналитической пробе топлива можно также определить по разности между массовой долей общей серы и суммой массовых долей сульфатной и пиритной серы:

$$S_o^a = S_t^a - (S_{SO_4^a} + S_p^a), \% \quad (10.5)$$

где  $S_t^a$  – массовая доля общей серы в аналитической пробе топлива, %.

Проверку правильности определения форм серы проводят, сравнивая массовые доли органической серы, полученные экспериментальным и расчётным путем. Расхождение не должно превышать  $\pm 0,2\%$  абс.

Максимально допускаемое расхождение между результатами определения содержания органической серы в одной лаборатории (сходимость) составляет  $0,05\%$  абс., в разных лабораториях (воспроизводимость) –  $0,10\%$  абс.



### 10.3. Влияние серы на технологические показатели ТГИ

Выбор путей использования ТГИ часто зависит от содержания в них общей серы. Именно поэтому общая сера – важнейший показатель качества топлива. Формы серы определяют, как правило, только при необходимости полной характеристики высокосернистых и высокозольных топлив.

В распределении серы по ТГИ различной природы и степени химической зрелости нет определённой закономерности. В торфах содержание общей серы колеблется от 0,5 до 2,5%. Сернистость украинских бурых углей составляет в среднем 2,9-4,5%; подмосковные бурые гумусовые угли содержат серы от 1,52 до 7,88% (чаще всего от 3,09 до 7%).

В каменных углях различных бассейнов содержание общей серы неодинаково. В Донбассе преобладают угли сернистые и высокосернистые. Диапазон колебаний содержания общей серы в донецких углях исключительно велик – от 0,46 до 9,28%. Сернистость донецких антрацитов колеблется от 0,59 до 6,33%, но чаще всего составляет 1-3%.

Нижнекарбоновые угли Западного Донбасса можно отнести к мало- и среднесернистым углям, поскольку количество общей серы в них равно 1,3-2,5% (редко более 3%). Угли Кузнецкого бассейна относятся к углям малосернистым; содержание общей серы в них колеблется в пределах 0,5-1%, редко достигая 2%. В углях Карагандинского бассейна сернистость составляет от 0,44 до 1,7% (иногда до 3%). Угли Воркуты (Печорский бассейн) принадлежат к малосернистым углям (0,5-0,8%); угли Кизеловского бассейна являются высокосернистыми (среднее содержание серы 5-6%).

Отдельные виды серы в составе общей серы, принимаемой за 100%, часто распределяются в углях почти поровну между пиритной и органической серой (по 40-45%), поскольку количество сульфатной серы (в сумме с серой элементарной) не превышает 10-15% всей серы.

Сера – нежелательная и даже вредная часть топлива.

Сжигание ТГИ сопровождается окислением всей органической, свободной и пиритной серы с образованием  $SO_2$  и частично  $SO_3$ , улетучивающихся с дымовыми газами. Лишь небольшая часть этих видов серы, а также вся содержащаяся в угле сульфатная сера, переходят в шлаки в виде сульфатов. Увеличение содержания серы в углях на 1% снижает теплоту их сгорания примерно на 250 КДж на 1 кг. Превращение сернистых соединений в  $SO_2$  и  $SO_3$  и выбрасывание их с дымовыми газами в атмосферу вызывает коррозию металлов, загрязняет воздушный бассейн.

Значительно сложнее протекают процессы превращений разных видов сернистых соединений в углях при нагреве их без доступа воздуха, т. е. при

полукоксовании и коксовании. Сульфаты в углях восстанавливаются до сульфидов вследствие взаимодействия с углеродом или водородом. В результате термических превращений пирита в углях образуется сульфид железа (накапливается в коксе), сероводород (удаляется с летучими продуктами полукоксования и коксования углей), а также осуществляется переход части пиритной серы углей в серу органическую полукокса и кокса.

Органические сернистые соединения при полукоксовании и коксовании углей разлагаются около  $300^{\circ}\text{C}$  с образованием сероводорода и летучих органических сернистых соединений ( $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  и др.). Эти процессы протекают относительно равномерно во всем диапазоне температуры коксования углей от  $300$  до  $900\text{-}1000^{\circ}\text{C}$  и выше.

Образующиеся из углей летучие сернистые соединения частично удаляются из коксовых печей, частично взаимодействуют с твёрдыми нелетучими продуктами (полукоксом и коксом), фиксируясь в последних в виде органической серы.

Сера кокса ухудшает его качество как металлургического топлива, поскольку при выплавке чугуна в доменной печи она переходит в чугун, придаёт ему хрупкость и понижает качество получаемой из него стали, т. е. сообщает ей красноломкость. Красноломкость – это свойство стали давать трещины при горячей ( $850\text{-}1050^{\circ}\text{C}$ ) обработке давлением (ковка, штамповка, прокатка). Поэтому в доменной печи серу кокса стремятся перевести в шлак с помощью флюсов, что увеличивает удельный расход кокса на 1 т чугуна и уменьшает производительность доменных печей. Каждая 0,1% содержания общей серы в коксе (свыше 1,6%) увеличивает расход на выплавку 1 т чугуна: флюсов – на 3,7%; кокса – на 1,7-2%; руды – на 0,3% и снижает производительность доменной печи на 1,5-2%.

### ***Контрольные вопросы***

1. Перечислите основные формы серы в ТГИ.
2. Для чего используется метод Эшка? В чём его суть?
3. На чём основаны методы определения форм серы в ТГИ?
4. Опишите общую схему определения форм серы в топливе.
5. В чём состоит суть методики определения пиритной серы?
6. Как можно определить массовую долю органической серы расчётным путём?
7. Какое влияние оказывает сера на технологические показатели ТГИ?

Литература к теме: [1, 6, 7, 16]

## Глава 11

### ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ ТГИ

Теплота сгорания – важнейший показатель качества ТГИ как энергетического топлива. Кроме того, теплота сгорания является одним из классификационных параметров углей, которые подразделяют на виды по величине высшей теплоты сгорания на влажное беззольное состояние.

Теплотой сгорания называется количество тепла, выделяемое при полном сгорании единицы массы топлива.

Теплота сгорания выражается в следующих единицах измерения: МДж/кг, кДж/кг, Дж/г (система СИ) и ккал/кг, кал/г (техническая система). Под калорией (килокалорией) понимают количество тепла, необходимое для нагревания одного грамма (килограмма) воды от 19,5 до 20,5°С при 101,325 кПа (760 мм рт. ст.).

Количество теплоты, получаемой при сжигании топлива, зависит от:

- состава его органической массы;
- состава продуктов горения и их конечного состояния.

В лаборатории теплоту сгорания определяют сожжением навески топлива в калориметрической бомбе под давлением кислорода при постоянном объёме. В этих условиях углерод сгорает до  $\text{CO}_2$ , водород – до  $\text{H}_2\text{O}$ ; пар, образующийся из влаги топлива и влаги, получающейся из водорода органической массы, конденсируется к концу опыта в жидкость; сера и азот окисляются до  $\text{SO}_3$  и  $\text{NO}_2$  и растворяются в воде, образуя  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ .

Если схематично рассмотреть реальный процесс горения топлива в топке, то окажется, что горение происходит не при постоянном объёме, а при постоянном атмосферном давлении. При этом азот в основном выделяется в свободном виде, сера сгорает только до  $\text{SO}_2$ , вода не конденсируется, а в парообразном состоянии вместе с  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и дымовыми газами, находящимися при температуре выше точки росы, уносится в атмосферу. Поскольку окисление  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ , азота до  $\text{NO}_2$ , растворение этих оксидов в воде, а также конденсация пара являются процессами экзотермическими, т. е. протекают с выделением тепла, фактическая теплота сгорания топлива в топке оказывается намного ниже, чем величина, определяемая в лаборатории в калориметрической бомбе.

В соответствии с этими представлениями о процессах, протекающих при горении топлива в калориметрической бомбе и в топке, были введены понятия о высшей и низшей теплоте сгорания и о теплоте сгорания по бомбе.

**Теплота сгорания по бомбе** – экспериментальная величина, получаемая при определении в калориметрической бомбе. Конечными продуктами горения

являются диоксид углерода, вода в виде жидкости, серная и азотная кислоты. Теплота сгорания по бомбе необходима для расчёта высшей теплоты сгорания.

При расчёте высшей теплоты сгорания исходят из того, что конечными продуктами горения топлива являются газообразные диоксид углерода,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и вода в виде жидкости. Следовательно, в величину высшей теплоты сгорания входит теплота конденсации пара, образующегося из влаги топлива и за счёт водорода органической массы, но не входит теплота образования и растворения серной и азотной кислот.

Высшая теплота сгорания обозначается символом  $Q_s$ , где нижний индекс  $s$  происходит от слова «высший» – *superieur* (фр.) или *superior* (англ.).

При расчёте низшей теплоты сгорания исходят из того, что конечными продуктами горения топлива в топке являются диоксид углерода, вода в виде пара,  $\text{SO}_2$  и  $\text{N}_2$ . Следовательно, величина низшей теплоты сгорания представляет собой значение высшей теплоты сгорания за вычетом теплоты конденсации пара, образующегося из влаги топлива и водорода органической массы.

Низшая теплота сгорания обозначается символом  $Q_i$ , где нижний индекс  $i$  происходит от слова «низший» – *inferieur* (фр.) или *inferior* (англ.).

### 11.1. Определение высшей теплоты сгорания топлива

Теплоту сгорания ТГИ определяют по ГОСТ 147-2013 (ISO 1928:2009) «Топливо твёрдое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчёт низшей теплоты сгорания». Настоящий стандарт распространяется на бурые и каменные угли, лигниты, антрациты, горючие сланцы, торф, продукты их обогащения и термической обработки, брикеты, кокс, биотопливо (далее – твёрдое минеральное топливо), и устанавливает метод определения высшей теплоты сгорания при постоянном объёме и стандартной температуре  $25^\circ\text{C}$  в калориметрической установке с использованием калориметрической бомбы и способ расчёта низшей теплоты сгорания при постоянном давлении.

**Высшая теплота сгорания** при постоянном объёме – количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании единицы массы твёрдого топлива в калориметрической бомбе в среде сжатого кислорода в установленных стандартом условиях.

**Низшая теплота сгорания** при постоянном давлении – количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании единицы массы твёрдого топлива в среде кислорода при постоянном давлении и при условии, что вся вода, образующаяся при сгорании, остается в виде водяного пара.

Сущность метода определения высшей теплоты сгорания при постоянном объёме заключается в полном сжигании навески твёрдого топлива в атмосфере сжатого кислорода (3 МПа) в герметически закрытом

металлическом сосуде - калориметрической бомбе, которую погружают в определенный объём (или массу) воды, находящейся в калориметрическом сосуде. По увеличению температуры воды в калориметрическом сосуде устанавливают количество теплоты, выделившейся при сгорании топлива и вспомогательных веществ, а также при образовании водных растворов азотной и серной кислот в условиях испытания.

Прибор для определения теплоты сгорания называют калориметрической установкой или калориметром.

Энергетический эквивалент калориметра определяют при градуировочных испытаниях путем сжигания навески эталонной бензойной кислоты в условиях, аналогичных условиям проведения калориметрических испытаний топлива.

Исправленный подъем температуры определяют, измеряя температуру воды в калориметрическом сосуде до, во время и после сжигания навески анализируемого вещества. Продолжительность и частота наблюдений зависят от типа калориметра.

До начала определения в бомбу добавляют воду, чтобы еще до сжигания создать газовую среду, насыщенную водяными парами. Это способствует полной конденсации воды, которая образуется из водорода и влаги пробы (жидкая фаза продуктов сгорания).

Высшую теплоту сгорания при постоянном объёме вычисляют по исправленному подъёму температуры и энергетическому эквиваленту калориметра с учётом выделения тепла при сгорании части запальной проволоки (и хлопчатобумажной нити), а также при образовании и растворении в воде азотной кислоты. При вычислении высшей теплоты сгорания вводят также поправку на теплоту образования водного раствора серной кислоты из диоксида серы и жидкой воды.

Теплоту сгорания аналитической пробы топлива, определенную в калориметрической бомбе,  $Q_b^a$ , выраженную в кДж/кг, рассчитывают по формуле:

$$Q_b^a = (C \cdot \Delta t - Q_1 - Q_2 - Q_3)/m, \quad (11.1)$$

где  $C$  – энергетический эквивалент калориметра, кДж/К;

$\Delta t$  – исправленный подъем температуры в калориметрическом сосуде, К или условная единица;

$Q_1$  – количество теплоты, выделившейся при сгорании запальной проволоки, кДж, которое рассчитывают по формуле:

$$Q_1 = q_1 \cdot m_1, \quad (11.2)$$

где  $q_1$  – теплота сгорания проволоки, кДж/кг;

$m_1$  – масса сгоревшей проволоки, равная разности масс проволоки до и после сжигания, кг;

$Q_2$  – количество теплоты, выделившейся при сгорании хлопчатобумажной нити, кДж, которое рассчитывают по формуле:

$$Q_2 = q_2 \cdot m_2, \quad (11.3)$$

где  $q_2$  – теплота сгорания хлопчатобумажной нити, кДж/кг;

$m_2$  – масса хлопчатобумажной нити, кг;

$Q_3$  – количество теплоты, выделившейся при сгорании вспомогательного вещества, кДж, которое рассчитывают по формуле:

$$Q_3 = q_3 \cdot m_3, \quad (11.4)$$

где  $q_3$  – теплота сгорания вспомогательного вещества, кДж/кг;

$m_3$  – масса вспомогательного вещества, добавленного к навеске топлива, кг;

$m$  – масса навески топлива, кг.

Высшую теплоту сгорания аналитической пробы топлива при постоянном объёме,  $Q_{s,v}^a$ , выраженную в кДж/кг, рассчитывают по формуле:

$$Q_{s,v}^a = Q_b^a - (Q_S + Q_N), \quad (11.5)$$

где  $Q_S$  – количество теплоты, выделившейся при образовании и растворении в воде серной кислоты (поправка на серу), кДж/кг;

$Q_N$  – количество теплоты, выделившейся при образовании и растворении в воде азотной кислоты (поправка на азот), кДж/кг.

Поправки на теплоту образования и растворения азотной ( $Q_N$ ) и серной ( $Q_S$ ) кислот рассчитывают по формулам:

$$Q_N = 5,8 \cdot (20 - V_2), \quad (11.6)$$

$$Q_S = 1,51 \cdot (V_1 + V_2 - 20), \quad (11.7)$$

где  $V_1$  – объём раствора гидроксида бария, израсходованный на титрование смеси кислот, см<sup>3</sup>;

$V_2$  – объём раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование избытка карбоната натрия, см<sup>3</sup>;

5,8 – теплота образования и растворения 1 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты концентрацией 0,1 моль/дм, Дж/см<sup>3</sup>;

15,1 – теплота образования и растворения 1 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты концентрацией 0,1 моль/дм, Дж/см<sup>3</sup>.

Результат испытания, представляющий собой среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, округляют до

ближайшего значения, кратного 10 кДж/кг. При этом должны быть указаны состояние топлива и влажность пробы.

Результаты определения высшей теплоты сгорания, полученные по настоящему стандарту, выражены на аналитическое состояние топлива. Расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 11.1.

Таблица 11.1 – Максимально допустимые расхождения между результатами определения высшей теплоты сгорания

Высшая теплота сгорания, $Q_s^a, v$	Максимально допустимые расхождения между результатами, кДж/кг	
	Сходимость	Воспроизводимость
До 5,0	120	300

## 11.2. Расчёт низшей теплоты сгорания топлива

Низшая теплота сгорания отличается от высшей по существу только тем, что вода, образующаяся при сгорании топлива, не конденсируется, а остаётся в виде пара и удаляется с дымовыми газами. Значение низшей теплоты сгорания меньше значения высшей на величину теплоты конденсации пара, который образуется из влаги топлива и водорода органической массы, превращающегося при горении в воду.

Масса водяного пара (кг), получаемого при горении 1 кг топлива, находящегося в аналитическом состоянии, составляет

$$0,01 \cdot (W^a + 8,94H^a),$$

где  $W^a$  – массовая доля влаги,

$H^a$  – массовая доля водорода в топливе.

Теплота конденсации пара (теплота парообразования) равна 2442 кДж/кг. Отсюда формула для расчёта низшей теплоты сгорания аналитической пробы топлива в единицах кДж/кг:

$$Q_i^a = Q_s^a - 24,42 \cdot (W^a + 8,94H^a) \quad (11.8)$$

где 24,42 – теплота парообразования при 25°C в расчёте на 1% выделившейся воды, кДж/кг;

8,94 – коэффициент пересчёта массовой доли водорода на воду;

$W^a$  – массовая доля влаги аналитической пробы, %;

$H^a$  – массовая доля водорода в аналитической пробе, %.

Соотношение между высшей и низшей теплотой сгорания, выраженное для аналитического состояния топлива формулой (11.8), справедливо для любого другого состояния топлива:

- для сухого топлива

$$Q_i^d = Q_s^d - 24,42 \cdot 8,94H^d, \quad (11.9)$$

где  $H^d$  – массовая доля водорода в сухом топливе, %;

- для сухого беззольного топлива

$$Q_i^{daf} = Q_s^{daf} - 24,42 \cdot 8,94H^{daf}, \quad (11.10)$$

где  $H^{daf}$  – массовая доля водорода в сухом беззольном топливе, %;

- для рабочего топлива

$$Q_i^r = Q_s^r - 24,42 \cdot (W_i^r + 8,94H^r), \quad (11.11)$$

где  $W_i^r$  – общая влага рабочего топлива, %;

$H^r$  – массовая доля водорода в рабочем топливе, %.

Величиной, наилучшим образом характеризующей количество теплоты, получаемое при сжигании топлива в реальных условиях, является низшая теплота сгорания рабочего топлива при постоянном давлении ( $Q_{i,p}^r$ ). Для расчёта этой величины помимо общей влаги и содержания водорода необходимо знать содержание азота и кислорода в топливе.

Низшую теплоту сгорания рабочего топлива с общей влагой  $W_i^r$  при постоянном давлении ( $Q_{i,p}^r$ , Дж/г) рассчитывают по формуле:

$$Q_{i,p}^r = [Q_s^{d,v} - 212,15H^d - 0,8 \cdot (O^d + N^d)] \cdot (100 - W_i^r) / 100 - 24,43W_i^r, \quad (11.12)$$

где  $(O^d + N^d)$  – массовая доля кислорода и азота в сухом топливе, рассчитанная по формуле:

$$(O^d + N^d) = 100 - A^d - C^d - H^d - S_i^d. \quad (11.13)$$

Экспериментально было установлено, что низшая теплота сгорания, рассчитанная по формуле (11.11), близка к величине, рассчитанной по формуле (11.12). Разность этих величин не превышает 50 кДж/кг. Такое незначительное расхождение при усложнении расчёта  $Q_{i,p}^r$  по формуле (11.12) позволяет рекомендовать использовать эту формулу только при необходимости получить особо точный результат, а в остальных случаях рассчитывать величину  $Q_i^r$  по формуле (11.11), приравнивая эту величину к  $Q_{i,p}^r$  для характеристики реальной энергетической ценности топлив.

### 11.3. Элементный состав и теплота сгорания ТГИ

Установление взаимосвязи теплоты сгорания топлива с его элементным составом послужило основанием для разработки большого числа эмпирических формул для вычисления теплоты сгорания по данным элементного анализа различных видов топлива без экспериментального её определения.



В настоящее время широко используется формула, предложенная Д.И. Менделеевым для расчёта высшей теплоты сгорания:

$$Q_s^{af} = 81C + 300H - 26(O - S), \text{ кКал/кг}, \quad (11.14)$$

где  $C, H, O, S$  – массовая доля элементов в веществе ТГИ, %.

Эта формула даёт приблизительную оценку  $Q_s^{af}$ , причем наиболее точна она для малозольных топлив.

С её помощью можно оценить вклад отдельных элементов в величину теплоты сгорания топлива. Так при полном сгорании 1 кг углерода выделяется 34 МДж теплоты, а 1 кг водорода – 143 МДж теплоты. Следовательно, чем больше в топливе водорода и чем меньше углерода, при одинаковом количестве кислорода, тем выше его теплота сгорания.

Экспериментально установлено, что с повышением степени углефикации донецких каменных углей и антрацитов теплота их сгорания изменяется по кривой с максимумом для углей марок К и ОС. Объясняется это тем, что в углях марки Т и антрацитах больше углерода, но меньше водорода, чем в углях марок К и ОС. В углях марок Д и Г хотя и содержится несколько больше водорода, но высокое содержание в них кислорода определяет их более низкую по сравнению с углями марок Ж, К и ОС теплоту сгорания.

Основной причиной низкой теплоты сгорания бурых углей (31-34 МДж/кг) и торфа (21-30 МДж/кг) по сравнению с каменными углями (32-37 МДж/кг) является значительно большее содержание в них кислорода.

Сапропелиты и липтобиолиты имеют более высокую теплоту сгорания, чем гумиты. Например, балхашит – 38 МДж/кг, пирописсит – 40 МДж/кг, богхеды – 41,5 МДж/кг. Это объясняется более высоким содержанием в них водорода.

### ***Контрольные вопросы***

1. От чего зависит количество теплоты, получаемой при сжигании топлива?
2. В чём заключаются основные различия в расчётах высшей и низшей теплоты сгорания топлива?
3. Опишите методику определения высшей теплоты сгорания топлива.
4. Как определяется энергетический эквивалент калориметра?
5. Напишите формулу для расчёта низшей теплоты сгорания аналитической пробы топлива.
6. Как влияет элементный состав ТГИ на их теплоту сгорания?

Литература к теме: [1, 6, 7, 16]

## Глава 12

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПЕКАЕМОСТИ И КОКСУЕМОСТИ УГЛЕЙ

Для оценки возможности использования углей для коксования важными показателями являются их спекаемость, спекающая способность, коксуемость. В соответствии с ГОСТ 17070-2014 «Угли. Термины и определения» *спекаемость* угля – это свойство угля переходить при нагревании без доступа воздуха в пластическое состояние с образованием связанного нелетучего остатка.

Способностью спекаться обладает определенная группа каменных углей. Бурые угли и антрациты при нагревании без доступа воздуха не переходят в пластическое состояние и не спекаются.

Спекание углей представляет собой сложный комплекс химических, физико-химических и физических процессов, в котором условно можно выделить две группы явлений [20]:

- переход в пластическое состояние, структурирование и отверждение пластической массы углей;
- собственно спекание, т. е. физическое и химическое сращивание остаточного материала угольных зерен.

Переход угля в пластическое состояние происходит в результате пиролиза, т.е. превращения под действием высокой температуры. При этом протекают первичные реакции термической деструкции, химические связи в молекулах угольных веществ разрываются и образуются активные промежуточные продукты – радикалы. Эти продукты взаимодействуют между собой – протекают вторичные реакции синтеза. Первичные и вторичные реакции составляют единый процесс, который называют необратимой радикальной поликонденсацией. Благодаря этому процессу угли спекаются.

Спекающиеся каменные угли переходят в пластическое состояние при температуре выше 300°C. При этом непрерывно образуются парогазовые, жидкие и твёрдые продукты. Часть парогазовых продуктов постоянно удаляется из зоны реакции. Жидкие продукты вместе с твёрдыми остаточными продуктами и не удалившейся частью парогазовых продуктов образуют пластическую угольную массу. При образовании пластической массы угольные зёрна становятся пластичными или вязкотекучими. В результате их течения увеличивается поверхность контакта между зёрнами и усиливается плотность контакта. Это приводит к более активному физико-

химическому взаимодействию промежуточных продуктов пиролиза по поверхности контакта угольных зёрен и обеспечивает их спекание.

При повышении температуры в процессе пиролиза угля количество и состав образующихся продуктов изменяются, поэтому меняются свойства пластической массы. При температуре 500-550°C пластическая масса затвердевает и образуется спекшийся твёрдый остаток – полукокс. Это завершает спекание.

Существенное влияние на спекаемость углей оказывают три технологических фактора: скорость нагревания, крупность зёрен угля и механическое или газовое давление на уголь.

При повышении скорости нагревания увеличивается текучесть пластической массы, она становится термически более устойчивой, т. е. уголь более продолжительное время находится в пластическом состоянии. Это приводит к улучшению спекаемости.

При медленном нагревании спекаемость углей уменьшается. Очень медленный нагрев, например, со скоростью в тысячные доли градуса в 1 мин, может привести к тому, что даже хорошо спекающиеся угли совсем перестают спекаться.

При увеличении крупности зёрен спекающихся углей повышается их способность переходить в пластическое состояние. Это приводит к улучшению спекаемости. Наоборот, при очень тонком измельчении спекаемость сильно снижается в результате быстрого удаления образующихся при пиролизе промежуточных продуктов. Это явление называется «самоотощением» углей.

Действие давления на уголь сходно с действием, которое оказывает изменение его крупности. При увеличении механического или газового давления увеличивается плотность контакта между угольными зёрнами, что улучшает спекаемость углей.

Спекаемость углей зависит от свойств образующейся пластической массы, в том числе от её кажущейся вязкости и текучести. Для оценки спекаемости на основе этих свойств применяют пластометрические методы.

Важная характеристика пластической угольной массы – её способность вспучиваться, т. е. увеличиваться в объёме под действием летучих продуктов, которые выделяются при пиролизе. Методы оценки спекаемости, основанные на измерении степени расширения или изменении объёма навески угля при нагревании, называются дилатометрическими.

Как пластометрические, так и дилатометрические методы можно применять для определения температурного интервала пластичности или периода нахождения угля в пластическом состоянии.

От свойств пластической угольной массы, её способности вспучиваться зависят форма и объём нелетучего остатка, получаемого в результате пиролиза.

Поэтому для оценки спекаемости углей по их вспучиванию применяют также методы, основанные на характеристике внешнего вида нелетучего остатка.

### 12.1. Определение пластометрических показателей

Методика определения пластометрических показателей установлена в ГОСТ 1186-87 «Угли каменные. Метод определения пластометрических показателей». Данный стандарт распространяется на каменные угли и устанавливает метод определения пластометрических показателей на аппарате Л. М. Сапожникова. Сущность метода заключается в медленном (по заданному графику) нагревании, под заданным давлением навески угля, загруженной определенным способом в пластометрический стакан и определении в процессе и по окончании нагрева:

- толщины пластического слоя угля (Y) – максимального расстояния между поверхностями раздела уголь – пластическая масса – полукокс;
- величины пластометрической усадки угля (X) – конечного изменения высоты угольной загрузки по окончании испытания;
- вида пластометрической кривой – кривой, выражающей объёмные изменения угольной загрузки в зависимости от времени нагрева (а значит, и от температуры). Пластометрическая кривая является качественным показателем, однако её вид также относится к характерным признакам конкретного угля.

Указанные показатели являются важными характеристиками технологической ценности углей для коксования.

Испытания проводят в пластометрическом аппарате (рис.12.1). Его основными составными частями являются: пластометрический стакан из стали с вынимающимся дырчатым дном; пластометр, состоящий из стальной иглы, передвижной шкалы и указателя; штемпель с отверстиями для удаления летучих продуктов; рычаги и грузы для создания давления на загрузку угля; карборундовые нагреватели, помещенные в корпус из огнеупорных кирпичей; вращающийся барабан с часовым механизмом. Прибор размещают на металлической плите с установочными винтами.

Для проведения испытаний лабораторную пробу угля с размером зерен (0-3) мм массой 1 кг измельчают до частиц размером 1,6 мм, не допуская переизмельчения. Навеску для анализа отбирают методом квартования. Зольность пробы угля не должна превышать 10%. При более высокой зольности следует проводить обогащение. Исключения представляют концентраты обогатительных фабрик, для которых установлена норма зольности более 10%. Такие концентраты испытывают при их фактической зольности.

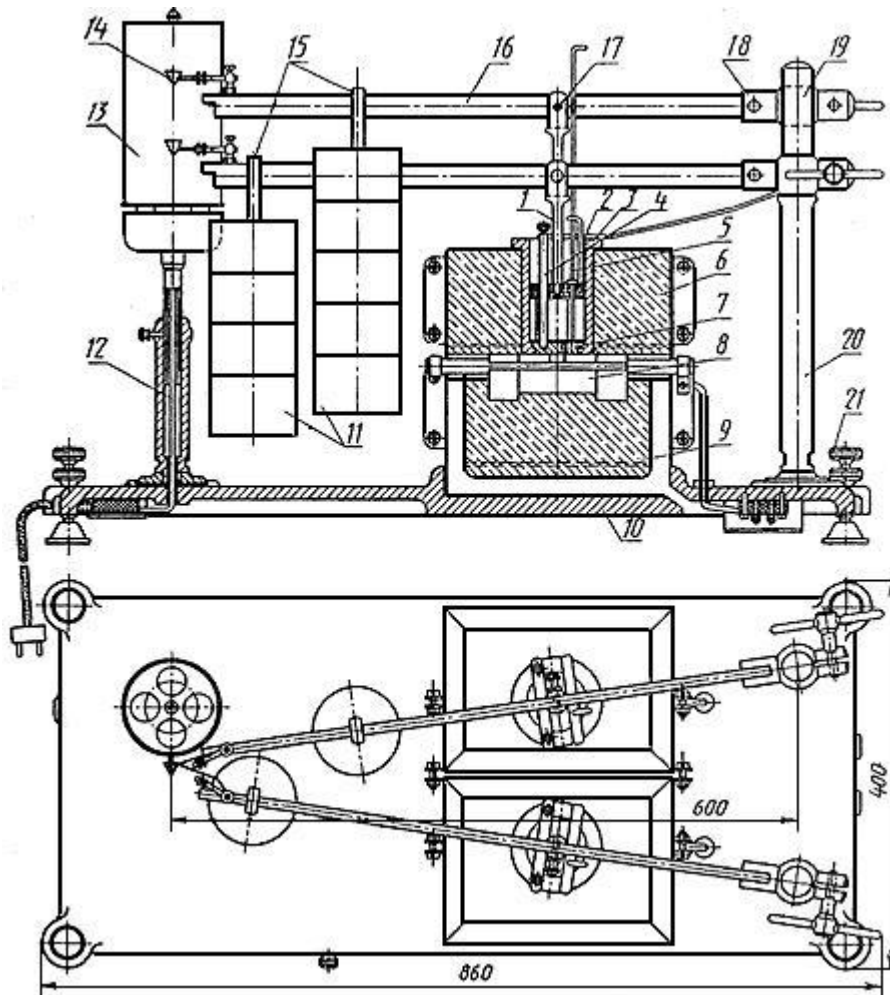


Рисунок 12.1. Пластометрический аппарат:

1 - штемпель; 2 - прижимная планка; 3 - стакан; 4 - трубка для термопары; 5 - пластомер; 6 - верхний кирпич; 7 - дно стакана; 8 - нагреватель; 9 - нижний кирпич; 10 - плита; 11 - груз; 12 - стойка барабана; 13 - барабан с часовым механизмом; 14 - перо; 15 - подвеска груза; 16 - рычаг; 17 - шарнирный валок; 18 - шарнирный валок; 19 - муфта для крепления рычага; 20 - стойка; 21 - установочный винт

Навеску воздушно-сухого угля ( $100 \pm 1$ ) г помещают в пластометрический стакан. Сверху на уголь устанавливают штемпель с рычагом, на который подвешен груз. Давление на угольную загрузку составляет 0,1 МПа. На конце рычага имеется перо, которое автоматически записывает на вращающемся барабане кривую изменения объема угольной загрузки во время опыта.

Нагревание проводят таким образом, чтобы через 30 мин после начала опыта температура дна стакана достигла  $250^\circ\text{C}$ . Затем до  $730^\circ\text{C}$  нагрев ведут со скоростью  $3^\circ\text{C}$  в мин.

В интервале температур от  $350$  до  $650^\circ\text{C}$  при помощи пластометра производят периодически измерения верхнего и нижнего уровней пластического слоя. Верхний уровень пластического слоя отмечают по шкале

пластометра в тот момент, когда игла пластометра коснется пластической массы. После этого прокалывают пластический слой и отмечают его нижний уровень, когда игла достигнет слоя полукокса.

Частота измерений верхнего и нижнего уровней пластического слоя зависит от вида пластометрической кривой, которая записывается на миллиметровой бумаге барабана во время опыта (рис.12.2).

При зигзагообразной кривой измерения верхнего уровня пластического слоя проводят в моменты максимальных подъёмов и спадов кривой. При очень частых подъёмах и спадах делают интервалы между определениями по 8-10 мин. Измерение нижнего уровня пластического слоя проводят в момент максимального спада кривой. При горбообразной кривой верхний уровень пластического слоя измеряют через 5-8 мин, а нижний — через 10 мин. При пологопадающей кривой верхний и нижний уровни пластического слоя измеряют через каждые 10 мин, а при испытаниях плохо спекающихся углей — через 15 мин. Если образуется очень жидкая пластическая масса, то проколы необходимо проводить осторожно, а при температуре 620°C отверстие для измерений закрывают асбестовой пробкой.

Пластометрическое испытание заканчивают при достижении температуры 730°C. При этом перо отводят от барабана и выключают обогрев.

По результатам измерений строят на миллиметровой бумаге, снятой с барабана, график для определения численного значения толщины пластического слоя. На оси абсцисс откладывают время в минутах, на оси ординат — результаты измерений верхнего и нижнего уровней пластического слоя в миллиметрах. Точки каждого уровня соединяют плавными кривыми. Если кривая верхнего уровня имеет зигзагообразную форму, то проводят дополнительно среднюю линию между точками по середине зигзагов. За толщину пластического слоя принимают максимальное расстояние между кривыми верхнего и нижнего уровней пластического слоя. При зигзагообразной кривой отсчёт осуществляют от дополнительной линии (рис. 12.2). Допускается при толщине пластического слоя ниже 6 мм не представлять результаты в виде числовых значений, а делать запись "У менее 6 мм".

*Пластометрическую усадку X* определяют в миллиметрах по конечному снижению пластометрической кривой относительно начального уровня кривой — нулевой линии (рис. 12.2). Если конечная точка пластометрической кривой находится выше нулевой линии, то усадку называют отрицательной и обозначают со знаком «минус».

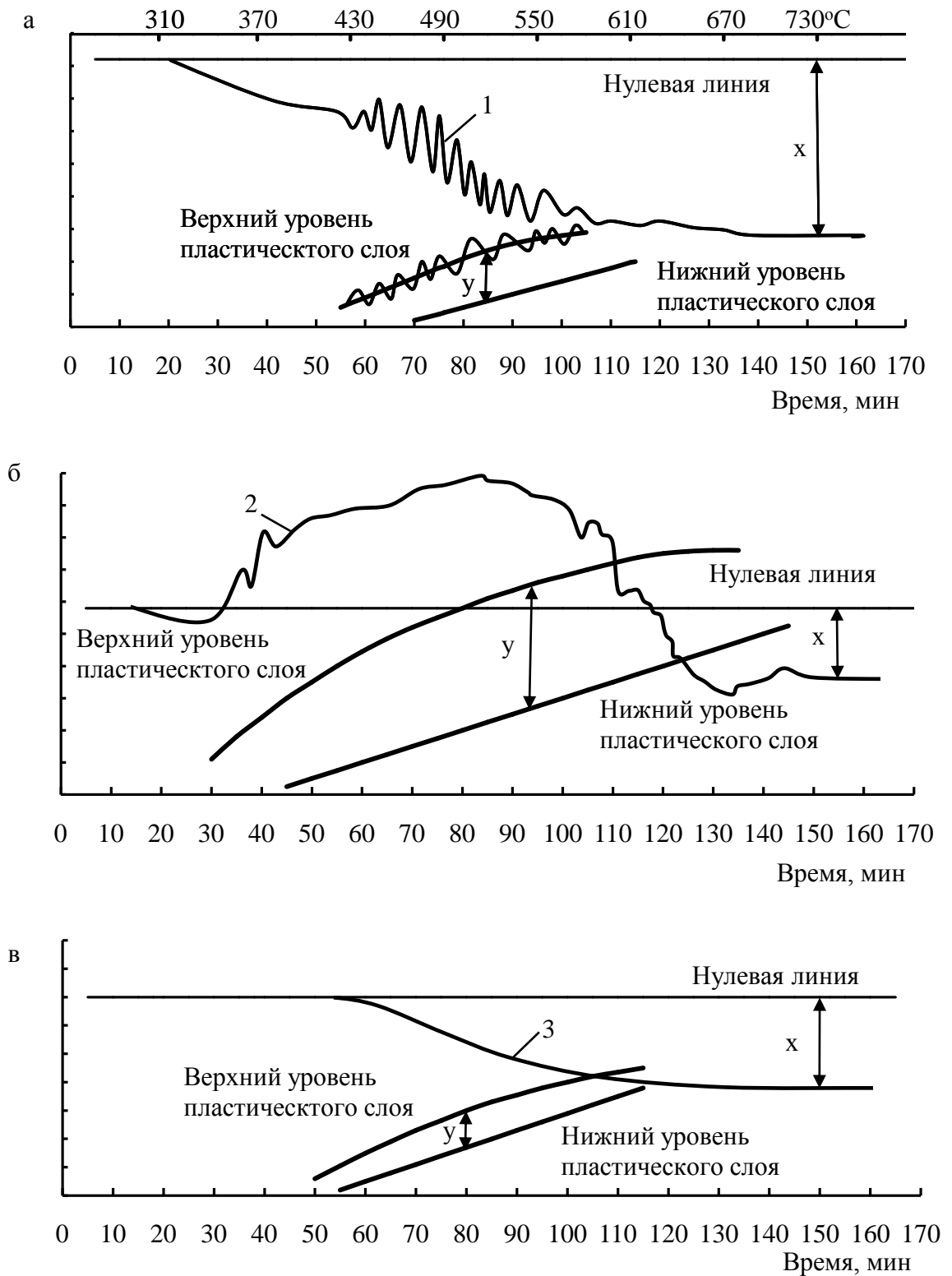


Рисунок 12.2. Типы пластометрических кривых и графики пластометрических испытаний:

- а – зигзагообразная кривая; б – горбообразная кривая;  
в – пологопадающая кривая

Расхождения между результатами двух определений толщины пластического слоя не должны превышать значений, указанных в табл. 12.1.

Таблица 12.1 – Максимально допустимые расхождения между результатами определения толщины пластического слоя

Толщина пластического слоя $Y$ , мм	Максимально допустимые расхождения между результатами	
	Сходимость	Воспроизводимость
До 20 вкл.	1	2
От 20 до 30 вкл.	2	3
Свыше 30	3	4

Пластометрический показатель толщины пластического слоя является одним из основных параметров единой классификации углей по ГОСТ 25543-2013. На его основе в классификации проведено разделение каменных углей на подтипы. В Международной системе кодификации углей среднего и высокого рангов, т. е. каменных углей и антрацитов (ГОСТ 30313-95), показатели толщины пластического слоя  $Y$  и пластометрической усадки  $X$  входят в число дополнительных параметров, которые используют для более детальной оценки углей в зависимости от направлений использования.

Показатель толщины пластического слоя наиболее пригоден для оценки углей со средней и умеренно высокой спекаемостью. Угли с низкой спекаемостью плохо подразделяются этим методом. При испытании таких углей в пластометрическом аппарате образуется слишком тонкий пластический слой, а иногда получают слипшиеся комочки. В таких случаях измерения проводить трудно или совсем невозможно, поэтому толщину пластического слоя менее 6 мм не измеряют, а отмечают в протоколе – «менее 6 мм».

## 12.2. Определение спекающей способности по методу Рога

Спекаемость углей можно оценить также по их спекающей способности. В соответствии с ГОСТ 17070-87 «Угли. Термины и определения» *спекающая способность* – это свойство измельченного угля спекать инертный материал с образованием в установленных стандартом условиях связанного нелетучего остатка.

Для определения спекающей способности используется индекс Рога  $RI$ . Спекающую способность угля определяют по механической прочности кокса, полученного в тигле при карбонизации в стандартных условиях тщательно перемешанной смеси 1 г угля и 5 г эталонного антрацита.



Полученный в тигле кокс затем испытывают в барабане строго установленным способом и по результатам вычисляют индекс Рога.

Методика определения индекса Рога установлена в ГОСТ 9318-91 (ИСО 335:1974) «Уголь каменный. Метод определения спекающей способности по Рога».

Для проведения испытания уголь, доведенный до воздушно-сухого состояния, измельчают до крупности менее 0,2 мм, не допуская переизмельчения. Масса частиц размером от 0,1 до 0,2 мм в пробе должна составлять не менее 40%. Зольность угля не должна превышать 10%. Чтобы избежать окисления угля и снижения его спекаемости, пробу измельчают в день испытания. Инертной добавкой служит эталонный антрацит со строго установленными показателями: выход летучих веществ  $V^{af}$  – от 5 до 6,5%, зольность  $A^d$  – не более 4%, содержание витринита – не менее 85%, показатель отражения витринита  $R_{or}$  – от 2,60 до 3,00%, анизотропия отражения витринита  $A_R$  – не менее 30%.

Этим требованиям отвечает антрацит Донецкого бассейна пласта  $k_5$  шахты Коммунарская.

Взвешивают чистый сухой тигель, помещают в него 1 г угля и 5 г эталонного антрацита, взвешенные с погрешностью не более 0,01 г. Тщательно перемешивают мешалкой в течение 2 мин, разравнивают поверхность и помещают на нее стальной груз. Прессуют смесь не менее 30 с под грузом массой 6 кг. Вынимают тигель из-под пресса и накрывают его крышкой, оставив стальной груз в тигле.

Доводят температуру печи до  $(850 \pm 10)^\circ\text{C}$  и помещают в неё тигель. Проверяют температуру в печи сбоку от тигля и следят, чтобы температура вновь достигла  $(850 \pm 10)^\circ\text{C}$  через 5 мин после внесения в печь тигля. После нагревания общей продолжительностью 15 мин вынимают тигель из печи и оставляют его охлаждаться на асбестовом листе в течение 45 мин.

После охлаждения вынимают груз из тигля с помощью стержня. Сметают кисточкой обратно в тигель частицы кокса, прилипшие к грузу, и взвешивают тигель с содержимым с погрешностью не более 0,01 г. Очень осторожно переносят содержимое тигля на сито. Затем также осторожно переносят крупные куски кокса обратно в тигель, используя щипцы или пинцет. Очень осторожно просеивают оставшийся кокс и переносят надрешетный продукт обратно в тигель. Снова взвешивают тигель с содержимым. Переносят содержимое тигля в стальной барабан с двумя ребрами, приваренными к внутренней боковой стенке, и закрывают его крышкой. Соединяют барабан с валом, включают секундомер и вращают барабан в течение 5 мин со скоростью  $(50 \pm 2)$  мин. Извлекают кокс из барабана и снова его просеивают. Переносят кокс, оставшийся на сите, в тигель и снова взвешивают. Возвращают кокс из

тигля в барабан и повторяют процедуру истирания, просеивания и снова взвешивают надрешетный продукт точно так же, как описано выше. Выполняют третье испытание на истираемость при тех же условиях, просеивают и взвешивают конечный надрешетный продукт. Все взвешивания производят с погрешностью не более 0,01 г.

Для каждой пробы угля должны проводиться параллельные определения, но их не следует выполнять одновременно.

Индекс Рога ( $RI$ ) определяют по формуле:

$$RI = 100 \cdot (m_2/2 + m_3/2 + m_3 + m_4) / 3 m_1, \quad (12.1)$$

где  $m_1$  – общая масса кокса в тигле после карбонизации, г;

$m_2$  – масса кокса, оставшегося на сите перед первым испытанием на истираемость, г;

$m_3$  – масса кокса, оставшегося на сите после первого испытания на истираемость, г;

$m_4$  – масса кокса, оставшегося на сите после второго испытания на истираемость, г;

$m_5$  – масса кокса, оставшегося на сите после третьего испытания на истираемость, г.

Индекс выражают ближайшим целым числом как среднее арифметическое результатов двух отдельных определений, которые различаются не более чем на 3 единицы. При большем расхождении испытание следует повторить.

Индекс Рога – величина безразмерная. Значения индекса Рога могут составлять от 0 до 80-85 ед. Расхождения между результатами двух параллельных определений в одной лаборатории не должны превышать 3 ед., при испытаниях в разных лабораториях – 5 ед.

Индекс Рога применяют для характеристики углей с невысокой спекаемостью. С помощью этого показателя можно подразделять угли с толщиной пластического слоя ниже 6 мм. Если спекаемость углей очень низкая, то испытания проводят со смесью 2 г угля и 4 г антрацита. Угли с высокой спекаемостью мало различаются по индексу Рога или вообще не различаются. Например, угли с толщиной пластического слоя около 20 и более 30 мм могут иметь одинаковый показатель  $RI$  – около 80.

Индекс Рога является одним из параметров единой классификации по ГОСТ 25543-2013, в которой он используется для определения подтипа каменных углей при толщине пластического слоя у менее 6 мм. В Международной системе кодификации углей среднего и высокого рангов (ГОСТ 30313-95) индекс Рога включен в число дополнительных параметров.

### 12.3. Определение спекаемости углей по индексу свободного вспучивания

Индекс свободного вспучивания – это показатель спекаемости угля, определяемый по виду нелетучего остатка, полученного при быстром нагревании измельченного угля в закрытом тигле установленных размеров, путем сравнения контура этого остатка со шкалой нумерованных контуров стандартных образцов.

Методика определения индекса свободного вспучивания углей установлена в ГОСТ 20330-91 «Уголь. Метод определения показателя вспучивания в тигле».

Уголь, используемый для определения показателя свободного вспучивания, представляет собой аналитическую пробу, измельченную до прохождения через сито 200 мкм. Следует избегать слишком тонкого измельчения и влияния атмосферного воздействия на измельченный уголь, так как это приводит к ошибочным результатам.

Пробу готовят в день испытания. Угли, подверженные быстрому окислению, испытывают не более чем через 2 ч после измельчения, если пробу не хранят в инертной атмосфере.

Опыт проводят в тигле из кварцевого стекла объемом 16-17,5 см<sup>3</sup> с крышкой. Для нагревания можно использовать установку с газовой горелкой или электропечь.

Навеску угля массой  $(1 \pm 0,01)$  г помещают в тигель и выравнивают поверхность легким 10-12-кратным постукиванием дна тигля о твердую поверхность. Затем закрывают тигель крышкой и вносят его в пламя газовой горелки или в электропечь, предварительно нагретую до 850°C. Через 90 с температура в тигле должна стать  $(800 \pm 10)^\circ\text{C}$ , а через 150 с –  $(820 \pm 5)^\circ\text{C}$ .

Если через 150 с от начала нагревания еще наблюдается горение летучих веществ над тиглем, то нагревание продолжают, пока пламя не исчезнет. После этого тигель вынимают и охлаждают. Нелетучий остаток сравнивают со шкалой стандартных профилей (рис 12.3). Номер профиля шкалы, с которым совпадает профиль нелетучего остатка, представляет собой показатель свободного вспучивания *SI*.

Всего в шкале имеются 17 профилей. Их номера начинаются с 1 и различаются между собой на 1/2. Последний номер профиля – 9. Если при испытании получают нелетучий остаток, совпадающий с профилем номер 1, то этот остаток кладут на гладкую поверхность и помещают на него груз массой 500 г. Если при этом остаток разрушается полностью или распадается более чем на 4 части, то его номер будет 1/2. Если остаток не разрушается или распадается не больше чем на 2-3 куса, то его номер будет 1. В том

случае, когда образуется порошкообразный нелетучий остаток, индекс вспучивания считают равным 0.

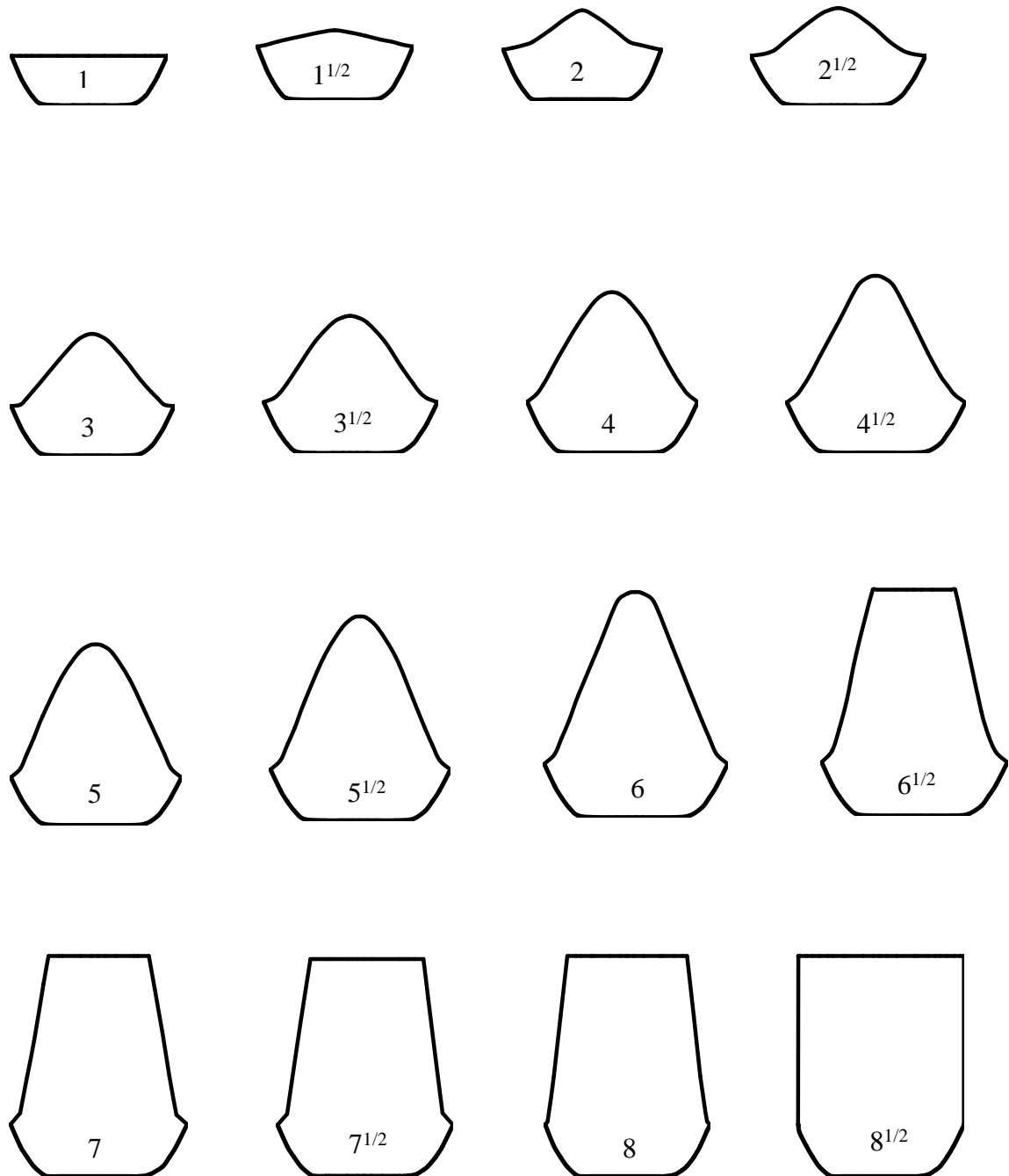


Рисунок 12.3. Стандартные профили с соответствующими номерам

Показатель вспучивания пробы угля ( $SI$ ) от 1/2 до 9 выражается индексом профиля на рис. 12.3, которому в большей степени соответствует вспученный коксовый королек. Если профиль нелетучего остатка,

полученного при испытании угля, превышает по своим границам профиль 9 стандартной шкалы, то он обозначается номером «более 9».

Показатель свободного вспучивания определяют как среднее арифметическое результатов пяти параллельных определений. Расхождения между ними при испытаниях в одной лаборатории не должны превышать 1/2 ед., в разных лабораториях не должны превышать 1 ед.

Показатель свободного вспучивания позволяет различать по спекаемости угли, которые трудно или невозможно разделить по толщине пластического слоя. Например, угли с  $Y$  ниже 6 мм могут иметь значения  $SI$  от 0 до 1 1/2, а угли с  $Y = 6-7$  мм могут иметь значения  $SI$  до 4.

#### 12.4. Определение коксующести углей

Процесс спекания углей заканчивается при 500-550°C образованием сплошного тела полукокса. При дальнейшем нагревании до температуры 1000°C и выше протекают в основном поликонденсационные процессы с отщеплением низкомолекулярных продуктов ( $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  и др.) и процессы упорядочения структуры твёрдого остатка, что приводит к образованию высокотемпературного кокса. Большое значение для коксообразования имеет продолжающаяся при превращении полукокса в кокс потеря его массы за счёт газообразования – до 25-30% массы полукокса. Такая значительная потеря массы твёрдого полукокса не может сопровождаться соответствующим уменьшением его объёма. Сжатую полукокса (усадку) препятствует жесткость его структуры, в результате чего происходит растрескивание сплошной спекшейся массы полукокса и образование отдельных кусков кокса.

В соответствии с ГОСТ 17070-87 «Угли. Термины и определения» коксующесть угля – это свойство измельченного угля спекаться с последующим образованием кокса с установленной крупностью и прочностью кусков. Из этого следует, что все угли, обладающие коксующестью, обладают и спекаемостью. Но не все спекающиеся угли обладают коксующестью. Из всех углей только уголь марки К можно отнести к категории коксующихся. Коксующестью обладают и промышленные смеси углей разных марок (угольные шихты).

Спекаемость характеризует только прочность соединения угольных зёрен по поверхности и не отражает другие характеристики качества кокса, поэтому показатели спекаемости лишь приблизительно оценивают пригодность углей для коксования. Коксующесть – понятие во многом технологическое. Она зависит от условий подготовки и коксования углей. Поэтому коксующесть угля оценить только одним каким-нибудь методом невозможно. Для этого

требуется применение комплекса методов, способных охарактеризовать все стороны коксообразования, особенно процессов спекания угля и растрескивания полукокса при превращении его в кокс. При оценке коксующести углей учитывают выход кокса, его механическую прочность, а также размеры кусков и равномерность по размерам кусков. При этом важно знать, как ведет себя уголь при коксовании его в смеси с другими углями.

Один из прямых методов оценки коксующести – коксование углей или угольных смесей в лабораторной печи с последующим определением физико-механических характеристик кокса. Метод определения коксующести углей путем коксования в лабораторной печи регламентирован в ГОСТ 9521-74 «Угли каменные. Метод определения коксующести».

Пробу воздушно-сухого угля массой 2 кг крупностью 0-3 мм и зольностью менее 10% загружают в железный ящик и помещают в печь, нагретую до 1000°C.

Нагрев производится от боковых стенок печи. После загрузки температура снижается до 650°C. Дальнейший нагрев ведут со скоростью 2°C/мин.

Опыт заканчивают, когда температура у стенок камеры печи составляет 1050°C, а в центре загрузки – 950°C. Ящик с коксом помещают в аппарат для тушения водой. Расход воды до 0,8 л. После тушения и удаления паров весь кокс взвешивают и рассчитывают выход валового кокса ( $B_k$ ) в процентах на сухую массу загруженного угля или шихты.

Для оценки крупности кокса его сбрасывают в специальном аппарате с высоты 1,8 м на металлическую плиту, а затем рассеивают на ситах с квадратными отверстиями размером 60x60, 40x40, 25x25 и 10x10 мм в течение 4 мин, после чего подсчитывают выход отдельных классов кокса в граммах и процентах. По ситовому составу после сбрасывания определяют крупность кокса  $\sum_{40}$  в процентах (сумма классов кокса более 40 мм).

Кокс крупностью более 25 мм после испытания на сбрасывание загружают в колосниковый барабан с расстояниями между колосниками 25 мм, который вращают 6 мин при скорости 50 об/мин (300 оборотов). После этого остаток кокса в барабане взвешивают, а коксовую мелочь подвергают ситовому анализу на ситах с квадратными отверстиями размером 25x25 и 10x10 мм в течение 4 мин. По результатам испытания кокса в барабане определяют прочность кускового кокса в процентах:  $P_{25}$  (выход кокса более 25 мм) и  $P_{10}$  (выход кокса класса 0-10 мм).

Расхождение между результатами двух определений не должно превышать 3 абс.%. За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух определений.

Весь кокс после испытания в барабане дробят до крупности 0-13 мм, выделяют класс 3-6 мм просеиванием через сита с круглыми отверстиями

диаметром 6 и 3 мм. Кокс крупностью более 6 мм доизмельчают, выделяют из него класс 3-6 мм и объединяют с ранее полученным классом 3-6 мм. Полученный кокс просушивают на противне в сушильном шкафу в течение 2-3 ч и засыпают в мерный стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>. Уплотняют навеску в течение 10 с на вибраторе, затем досыпают коксом. Избыток удаляют стальной линейкой. Кокс из мерного стакана взвешивают с погрешностью не более 0,05 г. Масса кокса объёмом 50 см<sup>3</sup> является относительным показателем насыпной массы кокса.

Показатель прочности тела кокса (структурную прочность) определяют в специальном аппарате, который состоит из вращающейся металлической крестовины, внутри которой установлены полые металлические цилиндры. В эти цилиндры загружают объёмом 50 см<sup>3</sup> кокса крупностью 3-6 мм и стальные шары. После 1000 оборотов крестовины вынимают кокс из цилиндров и рассеивают каждую пробу на сите с круглыми отверстиями диаметром 1 мм.

Показатель выхода кокса класса более 1 мм в процентах характеризует прочность тела кокса ( $P_c$ ).

За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 1,5 абс. %.

### ***Контрольные вопросы***

1. Какие параметры влияют на процесс спекания углей?
2. Чем различаются пластометрические и дилатометрические методы определения спекаемости углей?
3. В чём заключается сущность метода определения пластометрических показателей на аппарате Л. М. Сапожникова?
4. Охарактеризуйте возможные типы пластометрических кривых.
5. Для каких целей используется индекс Рога?
5. Опишите методику определения индекса свободного вспучивания углей.
6. Каким методом определяют коксуюемость углей?

Литература к теме: [1, 5, 16, 20]

## Глава 13

### МЕТОДЫ ПЕТРОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА УГЛЕЙ

Исходный растительный материал, его биохимические и геохимические преобразования в различных условиях обусловили формирование многочисленных однородных по своим оптическим и физическим свойствам микрокомпонентов угля, выделением и описанием которых занимается угольная петрография.

Уголь не является гомогенным веществом. Он состоит из мацералов и минеральных включений. Мацералы – органические составляющие угля, различимые под микроскопом, с характерными морфологическими, структурными признаками, цветом и показателем отражения. Свойства конкретного угля определяются количественными соотношениями и ассоциациями присутствующих мацералов и минералов, а также стадией метаморфизма [21, 22].

Для определения мацерального состава индивидуальных углей, а также характера распределения в них минеральных веществ используется петрографический анализ. Он необходим также при изучении генезиса углей, при оценке химико-технологических и физических свойств углей, при выборе направлений их рационального использования.

На всех стадиях от добычи угля до его промышленного использования может потребоваться проведение петрографического анализа. Это может быть уголь из пласта, керн из буровой скважины, рядовой уголь из шахты или карьера или продукция обогатительной фабрики. Во всех случаях при приготовлении аншлиф-брикета для петрографического анализа необходимо сохранить представительность пробы угля.

Методика приготовления аншлиф-брикетов из измельченных углей изложена в ГОСТ Р 55663-2013 (ИСО 7404-2:2009) «Методы петрографического анализа углей. Часть 2. Методы подготовки проб углей». Данный стандарт распространяется на угли бурые, каменные, антрациты (угли низкой, средней и высокой стадий метаморфизма), породы с включениями твёрдого рассеянного органического вещества. Приготовление аншлиф-брикетов из угля или породы с включениями твёрдого рассеянного органического вещества состоит из трёх последовательных операций: брикетирование, шлифование и полирование.

Представительную порцию воздушно-сухой пробы, измельченной до определенного размера частиц (менее 1,6 мм или 1 мм), смешивают с подходящим связующим веществом. Из смеси формируют брикет, одну сторону которого шлифуют и полируют до получения гладкой поверхности



без рельефа и царапин для изучения ее под микроскопом в отраженном свете.

Данный стандарт также регламентирует метод изготовления аншлиф-штуфа из отдельных кусков угля с размерами, удобными для полирования и исследования под микроскопом.

### 13.1. Петрографический состав углей

Петрографический состав угля – это количественная характеристика угля по содержанию основных групп мацералов, литотипов и минеральных включений.

В соответствии с ГОСТ 17070-87 «Угли. Термины и определения» мацералы угля – это органическая составляющая угля, различимая под микроскопом, с характерными морфологическими, структурными признаками, цветом и показателем отражения.

При петрографическом анализе мацералы углей объединяют по близким химико-технологическим свойствам в группы: группу витринита (или гуминита для бурых углей), группу липтинита, группу инертинита. В плотных блестящих бурых углях и каменных углях выделяют четвертую группу мацералов – семивитринит, при содержании его в угле более 3% (табл. 13.1). Каждая группа включает ряд мацералов, которые объединяются или по сходству происхождения (липтинит), или по характеру исходного материала и консервации (витринит, инертинит).

Каждая из групп мацералов характеризуется в определенной мере присущим ей химическим составом и физическими свойствами. Мацералы одной степени зрелости по элементному составу отличаются следующим образом: витринит содержит относительно больше кислорода, липтинит – водорода, а инертинит – углерода. Выход летучих уменьшается в ряду липтинит – витринит – инертинит, а отражательная способность в этом ряду возрастает. Инертинит представляет собой наиболее химически инертную составляющую угля, липтинит и витринит – наиболее реакционноспособные его компоненты. С увеличением степени метаморфизма изменяются химические и физические свойства мацералов.

Группа *витринита* – одна из главнейших составляющих органической массы углей. Она включает гелефицированные компоненты, т.е. продукты гелефикации. Процесс гелефикации – переход гуминовых кислот бурых углей в коллоидные образования – гели через стадию гидрозоля. Витриниты – это продукты гелефикации гуминовых кислот, которые образовались из лигнино-целлюлозных комплексов стенок клеток растений. Отмершие растения, попадая в водную среду, в анаэробных условиях постепенно

переходят в коллоидный раствор через стадию «студня» и превращаются в гидрозоль.

Таблица 13.1 – Номенклатура групп мацералов и минеральных включений плотных блестящих бурых углей, каменных углей и антрацитов

Группа мацералов и минеральных включений		Мацералы и минералы	
Наименование	Обозначение	Наименование	Обозначение
Витринит	$V_t$	Телинит	$V_{t_t}$
		Коллинит	$V_{t_k}$
		Витродетринит	$V_{t_{vd}}$
Семивитринит	$S_v$	Семителинит	$S_{v_t}$
		Семиколлинит	$S_{v_k}$
Инертинит	$I$	Семифюзинит	$I_{sf}$
		Фюзинит	$I_f$
		Макринит	$I_{ma}$
		Микринит	$I_{mi}$
		Склеротинит	$I_{sk}$
		Инертодетринит	$I_{id}$
Липтинит	$L$	Споринит	$L_{sp}$
		Кутинит	$L_{kt}$
		Резинит	$L_r$
		Суберинит	$L_s$
		Альгинит	$L_{al}$
		Липтодетринит	$L_{id}$
Минеральные включения	$M$	Глинистые минералы	$M_{gl}$
		Сульфиды железа	$M_s$
		Карбонаты	$M_k$
		Оксиды кремния	$M_{kr}$
		Прочие минеральные включения	$M_{pr}$

В благоприятных условиях возможен полный переход растительных остатков в гидрозоль. В этом случае образуется однородная основная масса, почти полностью состоящая из витринита. Далее часть гидрозоля дегидратируется и превращается в твёрдый гель. В неблагоприятных условиях (высыхание водоема вследствие изменения береговой линии и т.д.), при изменении обводненности, превращение растительных остатков в золь может прерываться на любой стадии. Мацералы группы витринита входят в состав каменных углей и антрацитов всего метаморфического ряда. В разных углях их количество изменяется от 50 до 90%.

Мацералы группы витринита имеют ровную поверхность и серый цвет различных оттенков, закономерно изменяющийся в зависимости от увеличения стадии метаморфизма в сторону светлых тонов. Рельеф менее выражен, чем у других групп. По цвету и рельефу эту группу принимают за эталон, с которым сравнивают другие мацералы. Мацералы этой группы обычно наименее зольные и обладают повышенной хрупкостью (микротвёрдость 200-350 МПа). Витринит отличается более высокой (0,60-0,85) степенью ароматичности, которая возрастает с увеличением степени углефикации, и плотностью 1300-1400 кг/м<sup>3</sup>.

Показатель отражения мацералов группы витринита в иммерсионном масле изменяется от 0,40 до 4,50% и более. Мацералы группы витринита с показателем отражения от 0,64 до 1,85% при нагревании без доступа воздуха переходят в пластическое состояние. Это их свойство, также как и поведение в процессе коксования, зависит от стадии метаморфизма и восстановленности.

Преобразования мацералов группы витринита в процессе углефикации характеризуются четырьмя стадиями, в результате которых происходит изменение их химических и оптических свойств. Первая – стадия длиннопламенных и газовых углей. На этой стадии мацералы приобретают свойство спекаемости, оптические свойства изменяются мало. Они сохраняют цвет и общие внешние микроскопические признаки, полученные в стадию бурых углей. На второй стадии углефикации при переходе от газовых углей к коксовым происходит резкое снижение содержания кислорода, выделяющегося в виде двуокиси углерода и воды. Третья стадия слабометаморфизованных антрацитов совпадает с изменением оптических свойств мацералов группы витринита и началом выделения большого количества водорода в форме метана. Четвёртая стадия (на границе между антрацитами и суперантрацитами) сопровождается сильной ароматизацией и конденсацией колец органической части угольных мацералов.

Изменение оптических свойств и увеличение оптической анизотропии мацералов группы витринита в ходе углефикации вызваны постепенной ориентировкой ароматических гуминовых мицелл (коллоидных частиц) в направлении плоскостей напластования.

Группа *липтинита* представляет собой растительные остатки с повышенным содержанием водорода (липиды и липоиды) устойчивые к микробиальному воздействию. Мацералы этой группы различаются между собой по морфологическим признакам, обусловленным их происхождением. Форма и размер их также определяются исходным растительным материалом. Эта группа включает споринит, кутинит, суберинит, резинит, альгинит и липтодетринит.

Группа мацералов липтинита характеризуется тёмно-коричневым, чёрным или тёмно-серым цветом в отраженном свете, сохранившимися морфологическими признаками и способностью при определенной стадии метаморфизма переходить при нагревании в пластическое состояние. При повышении степени углефикации их оптические свойства приближаются к свойствам витринита. Липтинит отличается низкой (0,40-0,60) степенью ароматичности и плотностью 1200-1300 кг/м<sup>3</sup>. Микротвёрдость колеблется от 80 до 250 МПа. Показатель отражения у этой группы самый низкий от 0,21 до 1,5%. Содержание липтинита в углях варьируется от 5 до 15%.

На стадии торфообразования и диагинеза бурых углей вплоть до каменных углей предшественники микрокомпонентов группы липтинита, в отличие от предшественников витринита, довольно устойчивы. Они не подвергаются гумификации и гелефикации, поэтому в стадии образования торфа, бурых и газовых углей почти не изменяются.

Группа *инертинита* включает шесть мацералов – фюзинит, микринит, макринит, склеротинит, семифюзинит, инертодетринит. Мацералы этой группы образуются в процессе фюзенизации, который идет в окислительных условиях. Происходит обуглероживание, связанное с биохимическим окислением низкомолекулярных фрагментов и дегидратацией, когда развивается процесс переработки древесины с высвобождением целлюлозных волокон и последующими реакциями типа неполного окисления в условиях слабого обводнения, при этом сохраняется клеточная структура древесины. Эти процессы объясняют наличие мощных пластов высоко-фюзинизированных углей, примером которых может служить пласт «Мощный» в Кузбассе.

Группа инертинита характеризуется высоким показателем отражения и резко выраженным микрорельефом. Цвет изменяется от белого до жёлтого. Мацералы этой группы не переходят в пластическое состояние и не спекаются на всех стадиях метаморфизма. Инертинит имеет самую высокую степень ароматичности (0,75-0,92), которая слабо изменяется с изменением степени углефикации, и плотность 1400-1500 кг/м<sup>3</sup>. Содержание инертинитов в углях может изменяться от 5 до 40%.

В процессе углефикации мацералы группы инертинита постепенно теряют кислород и водород, обогащаясь углеродом.

Группа *семивитринита* по физическим и химико-технологическим свойствам занимает промежуточное положение между группой витринита и инертинита, но ближе к витриниту. Мацералы этой группы не имеют рельефа, они серого или беловато-серого цвета, но всегда светлее, чем мацералы группы витринита. При определенной стадии метаморфизма размягчаться, не переходя в пластическое состояние. Группа включает два

мацерала – *семиколлинит* и *семителинит* – и входит в состав каменных углей низкой и средней стадии метаморфизма.

Группа *гуминита* – группа мацералов бурого угля, характеризующаяся серым цветом различных оттенков в отраженном свете, хорошо различимой структурой растительных тканей и являющаяся предшественником группы витринита.

В процессе петрографического анализа наряду с мацералами могут быть определены минеральные включения.

Минеральные включения в углях и антрацитах представлены глинистыми минералами, сульфидами железа, карбонатами, оксидами кремния и прочими минералами. Под термином минеральное вещество в данном случае принято понимать неорганическое вещество, присутствующее в углях при их добыче и образовавшееся при генезисе в ходе последующей геологической истории.

Глинистые минералы характеризуются тёмно-серым цветом с коричневым оттенком, имеют тонкозернистое или чешуйчатое строение. Они на 50% и более сложены из частиц размером от 2 до 100 мкм.

Сульфиды железа в углях обычно представлены пиритом, марказитом, мельниковитом и характеризуются высоким микрорельефом и ярко-жёлтым цветом. Встречаются в виде отдельных зерен, розеток, часто заполняют клеточные полости растительных тканей.

Карбонаты в углях обычно представлены кальцитом, сидеритом, доломитом, анкеритом и другими минералами. Цвет этих минералов серый, немного темнее, чем витринита. В углях карбонаты встречаются в трещинах или образуют отдельные прослойки.

Оксиды кремния представлены в углях кварцем, халцедоном, опалом и другими минералами. Цвет тёмно-серый, микрорельеф высокий.

Мацералы угля редко встречаются в чистом виде. В основном они ассоциированы с мацералами других групп и минеральными включениями, образуя литотипы. *Литотипы* – составные части угля, различимые невооруженным глазом, отличающиеся по блеску, цвету, излому, структуре, текстуре и трещиноватости.

**Витрен** – литотип угля, встречающийся в пластах угля в виде линз и прослоев, блестящий, однородный, с раковистым изломом. Цвет – чёрный. Линзы витрена обладают хорошо выраженной эндогенной трещиноватостью, перпендикулярной наслоению. Поэтому витрен легко крошится и при разработке угольного пласта накапливается в тонких фракциях. Витрен состоит только из мацералов группы витринита (табл. 13.2).

Таблица 13.2 – Мацеральный состав литотипов угля

Литотип	Содержание, % об.	
	витринита	липтинита, инертинита и минеральных включений
Витрен	100	-
Кларен (блестящий)	75	25
Дюрено-кларен (полублестящий)	60-75	40-25
Кларено-дюрен (полуматовый)	45-60	55-40
Дюрен (матовый)	45	55
Фюзен	-	100 (инертинита)

**Кларен** – литотип угля, образующий прослой и пачки в пластах угля, по блеску близкий к витрену, с угловатонеровным изломом, относительно хрупкий, однородный и полосчатый. В составе кларена более 75% мацералов группы витринита.

**Дюрен** – литотип угля, образующий прослой и пачки в пластах угля, матовый, однородный, твёрдый, плотный, с шероховатой поверхностью и неровным зернистым изломом. Дюрен может быть чёрного или серого цвета. Отличается от других литотипов углей большей вязкостью (менее хрупок). Прослой дюрена имеют относительно большую мощность (до 10 см) и хорошо выдержаны по простиранию. Дюрен представлен более чем на 75% мацералами группы инертинита и липтинита.

**Фюзен** – литотип угля, встречающийся в пластах угля в виде линз и прослоев, матовый, с шелковистым блеском, волокнистой структурой, сажистый, очень хрупкий. Размеры линз фюзена по толщине составляют несколько миллиметров, по длине – несколько сантиметров. В пластах угля, особо богатых фюзеном, встречаются прослой мощностью до 20 см и длиной в несколько метров. Фюзен представлен только мацералами группы инертинита.

**Дюрено-кларен** (полублестящая разновидность) и **кларено-дюрен** (полуматовая разновидность) относятся к литотипам угля промежуточного состава и характеризуются более сложным сочетанием групп мацералов, которые и определяют их основные свойства.

Кларен и дюрен преобладают в массе угля. Угли могут быть или дюреновые (матовые), или клареновые (блестящие), или смешанные, т. е. полосчатые (перемежаемость матового и блестящего угля). Фюзен и витрен являются, за редким исключением, только примесями в основной массе углей.

### 13.2. Определение групп мацералов и минеральных включений

Определение мацерального состава углей проводится по ГОСТ Р 55662-2013 (ИСО 7404-3:2009) «Методы петрографического анализа углей. Часть 3. Метод определения мацерального состава». Мацералы идентифицируют в иммерсионной среде по их показателю отражения, цвету, морфологии, высоте микрорельефа, структуре, степени её сохранности, а также по размерам. Их количественное соотношение определяют методом подсчёта точек.

Для анализа могут быть использованы различные микроскопы, позволяющие проводить исследования в отраженном свете в иммерсионном масле и на воздухе и обеспечивающие общее увеличение не менее 300×. Окуляр микроскопа должен иметь штриховку в виде перекрестия нитей.

Иммерсионная жидкость применяется для увеличения контрастности картины, наблюдаемой под микроскопом. Это улучшает диагностику отдельных мацералов. Используется иммерсионное масло с показателем преломления  $n_D = 1,515-1,520$  при температуре 20-25°C. Масло не должно вступать в реакцию ни с углем, ни со связующим веществом, но должно создавать иммерсионную среду, совместимую с объективом микроскопа. В качестве иммерсионных жидкостей применяют кедровое и синтетическое масло.

Микроскоп снабжен специальным механическим устройством (препаратоводитель) для передвижения образца в горизонтальной плоскости на равные шаги такой длины, чтобы небольшое количество частиц попадало в перекрестие нитей более одного раза. Это достигается при длине шага, равной половине максимального диаметра частиц, т.е. 0,5-0,6 мм для проб с крупностью частиц не более 1 мм.

Устройство позволяет перемещать образец в двух перпендикулярных направлениях с одинаковым шагом. Перемещение аншлиф-брикета перед линзой микроскопа производится автоматически или вручную. Каждая остановка (точка) должна регистрироваться специальным прибором (счётчиком), позволяющим одновременно вести отдельный подсчёт точек, относящихся к компонентам разной категории (группы мацералов, отдельные мацералы, минеральные включения). Желательно также, чтобы счётчик регистрировал общую сумму точек, относящихся к петрографическим компонентам.

Для определения содержания отдельных мацералов или групп мацералов петрографическое исследование проводят **в один этап**.

Подсчёт производят в иммерсионной среде, для чего на поверхность брикета наносят каплю иммерсионного масла, погружают в него

фронтальную линзу объектива, производят фокусировку и начинают наблюдение. Идентифицируют вещество, попавшее в перекрестие нитей, и производят подсчёт точек. Передвигают исследуемый аншлиф-брикет шаг за шагом слева направо по всей горизонтали, производя отсчёты. Завершив продвижение образца по одной горизонтали, перемещают его на один шаг такой же длины в перпендикулярном направлении и продолжают отсчёты, перемещая образец в обратном направлении по новой горизонтали, параллельной первой. Длину шага подбирают таким образом, чтобы обеспечить равномерное распределение необходимого количества точек отсчёта по всей поверхности брикета. Минеральные составляющие, попавшие в перекрестие нитей, не учитывают (точку не регистрируют). Общее количество отсчётов должно составлять не менее 500.

Если целью петрографического исследования является определение мацерального состава, а также содержания минеральных компонентов, изучение образца под микроскопом проводят **в два этапа**.

**На первом этапе** определяют содержание минеральных включений в аншлиф-брикетах в отраженном свете с сухим объективом (в воздухе) при увеличении 200-300×. При подсчёте минеральные включения подразделяют на глинистые минералы, дисульфиды железа (пириты), карбонаты, оксиды кремния и пр. Органическое вещество при этом подсчитывают без разделения его на отдельные составляющие. При попадании перекрестия нитей на связующее вещество отсчёт не производят.

**На втором этапе** заменяют сухой объектив на иммерсионный и проводят определение содержания отдельных мацералов или групп мацералов по ранее изложенной методике.

По окончании подсчёта цифры, полученные на счётчике, суммируют и вычисляют процентное содержание отдельных мацералов, групп мацералов или минеральных включений.

В случае необходимости определения отдельных мацералов группы липтинита в бурых углях дополнительно проводят флуоресцентный анализ.

При анализе петрографически однородных углей или углей известного петрографического состава подсчёт производят на одном аншлиф-брикете один раз с обязательным контролем 5-10% исследуемых проб.

При исследовании углей, по которым ранее не проводили определения петрографического состава, или углей сложного петрографического состава с содержанием мацералов группы витринита менее 50% подсчёт производят на двух аншлиф-брикетах, приготовленных из одной и той же пробы угля.



Объёмную долю каждого определяемого компонента (отдельного мацерала, группы мацерала, минеральных включений)  $P$ , выраженную в %, вычисляют по формуле:

$$P = n/N \cdot 100, \quad (13.1)$$

где  $n$  – количество точек подсчёта, относящихся к определяемому компоненту (мацералу, группе мацерала, минеральному включению);

$N$  – общее количество точек подсчёта.

Расчёт ведут до десятых долей процента, а затем округляют до целого числа. При малой объёмной доле компонента результат указывают до десятых долей процента.

В зависимости от целей и объёма петрографических исследований результаты определения групп мацералов углей могут быть представлены:

- в расчёте на чистый уголь, т.е. при определении мацерального состава, включая группу семивитринита, без учёта минеральных веществ:

$$Vt(H) + L + I + Sv = 100, \quad (13.2)$$

где  $Vt(H)$  – объёмная доля мацералов группы витринита (гуминита), определяемая в процессе анализа, %;

$L$  – объёмная доля мацералов группы липтинита, определяемая в процессе анализа, %;

$I$  – объёмная доля мацералов группы инертинита, определяемая в процессе анализа, %;

$Sv$  – объёмная доля мацералов группы семивитринита, определяемая в процессе анализа плотных блестящих бурых углей, каменных углей и антрацитов, %.

- в расчёте на уголь в целом, т.е. при определении мацерального состава с учётом минеральных веществ:

$$Vt(H) + L + I + Sv + (MM) = 100, \quad (13.3)$$

где  $(MM)$  – объёмная доля минеральных веществ, определяемая в процессе петрографического анализа, %.

Методика расчёта объёмной доли отдельных мацералов в угле аналогична расчёту объёмной доли групп мацералов, но более трудоёмка, поскольку подразумевает идентификацию и отдельный подсчёт индивидуальных мацералов, входящих в каждую группу.

Петрографический состав углей входит в число классификационных и кодификационных параметров (раздел IV), которые отражают генетические особенности углей.

Для определения категории углей по ГОСТ 25543-2013 по результатам определения мацерального состава вычисляют содержание фюзенизированных компонентов на чистый уголь  $\sum OK$ , в процентах:

- для плотных блестящих бурых углей, каменных углей и антрацитов  $\sum OK$  численно равно сумме объёмной доли мацералов группы инертинита и двух третей объёмной доли мацералов группы семивитринита:

$$\sum OK = I + 2/3Sv, \quad (13.4)$$

- для землистых и плотных матовых углей  $\sum OK$  численно равно объёмной доле мацералов группы инертинита:

$$\sum OK = I. \quad (13.5)$$

Расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 13.4.

Таблица 13.4 – Максимально допустимые расхождения между результатами определения объёмной доли компонентов

Объёмная доля компонента (мацерала, группы мацерала, минерального вещества), %	Максимально допустимые расхождения между результатами	
	Сходимость	Воспроизводимость
До 5 вкл.	3	5
от 5 до 20 вкл.	4	7
от 20 до 40 вкл.	5	10
от 40 до 60 вкл.	6	12
от 60 до 80 вкл.	5	10
от 80 до 95 вкл.	4	8
от 95	3	5

При получении результатов с расхождением выше допустимого производят третий подсчёт компонентов. За результат анализа принимают среднеарифметическое значение двух наиболее близких результатов, находящихся в пределах допустимых расхождений.

### 13.3. Определение показателя отражения витринита

Показатель отражения витринита характеризует стадию метаморфизма угля. В сочетании с мацеральным составом показатель отражения витринита даёт представление о химических и технологических свойствах угля или смеси углей. Показатель отражения витринита может быть также использован для характеристики плотности угольного вещества.

Измерение показателя отражения витринита в смеси углей позволяет идентифицировать компоненты этой смеси и оценить их относительное содержание.

Показатель отражения витринита является одним из основных генетических параметров классификации и кодификации углей. Так, разделение ископаемых углей на виды (бурые, каменные угли и антрациты), установление стадии метаморфизма и класса угля проводят по показателю отражения. Первые цифры кода индивидуального угля представляют собой значение показателя отражения витринита.

В соответствии с ГОСТ 17070-2014 показатель отражения витринита  $R$  – это отношение интенсивности светового потока установленной длины волны, отраженного от полированной поверхности мацералов группы витринита (гуминита), к интенсивности светового потока, падающего перпендикулярно на эту поверхность, выраженное в процентах.

Показатели отражения отдельных мацералов группы витринита в исследуемом угле могут существенно отличаться друг от друга, поэтому полученная величина показателя отражения зависит от того, какой именно мацерал был использован для измерения показателя отражения. Измерение проводят на одном или нескольких мацералах группы витринита, в этом случае, представляя результаты, указывают, какие мацералы были использованы для измерений, а также оценивают вклад каждого мацерала в общий результат.

В настоящее время для определения показателя отражения применяют единый стандартный метод, регламентированный в стандарте ИСО 7404-5:2009 и ГОСТ Р 55659-2013 «Методы петрографического анализа углей. Часть 5. Метод определения показателя отражения витринита с помощью микроскопа».

Сущность метода заключается в следующем. Интенсивность света с длиной волны 546 нм, отраженного практически под прямым углом от полированной поверхности мацералов группы витринита, измеренную с помощью электронного фотоумножителя (или аналогичного устройства), сравнивают с измеренной в таких же условиях интенсивностью света, отраженного от эталонов с известным показателем отражения. По своим оптическим свойствам зерна витринита в одном и том же угле немного отличаются друг от друга. Проводят достаточное количество измерений на различных зернах витринита, чтобы полученный результат можно было отнести ко всему углю или угольной смеси.

В качестве эталонов используют оптические стекла, лейкосапфир, горный хрусталь, алмаз с показателями отражения в масляной иммерсии от

0,3 до 7%. Эти показатели должны быть определены в специальных лабораториях или рассчитаны по показателям преломления.

Перед измерением показателя отражения регулируют оптическую систему и подготавливают аппаратуру, проверяя ее стабильность. Калибруют прибор, начиная с эталона с высоким показателем отражения. Далее проверяют линейность сигнала фотоумножителя, измеряя показатели отражения еще двух эталонов. Если показывающий прибор дает правильные результаты для трех эталонов, можно считать, что установка откалибрована.

Аншлиф-брикет устанавливают на предметном столике микроскопа так, чтобы его полированная поверхность была параллельна предметному стеклу. На поверхность аншлиф-брикета наносят каплю иммерсионного масла. После предварительного определения цены деления измерительного прибора стандартный образец заменяют на исследуемый аншлиф-брикет. Измерения показателей отражения эталонов проводят до и после исследования образца угля.

Показатель отражения каменных углей и антрацитов измеряют на всех мацералах группы витринита. Исследуемые участки не должны иметь царапин, микрорельефа и минеральных примесей. Размер участка должен быть в два раза больше фотометрируемого поля. На каждом аншлиф-брикете необходимо выполнить от 40 до 100 измерений в зависимости от однородности и стадии метаморфизма угля.

### ***Измерение максимального и минимального показателей отражения витринита в масле***

Измерения проводят в линейно поляризованном свете при вращении предметного столика микроскопа.

В начале перемещают столик микроскопа с помощью препаратопроводителя до тех пор, пока перекрестие нитей окуляра не сфокусируется на поверхности витринита, пригодной для измерений. Поверхность, предназначенная для измерений, не должна иметь трещин, дефектов полировки, минеральных включений или рельефа и должна находиться на некотором расстоянии от границ мацерала.

После получения выходного сигнала от фотоумножителя, поворачивают столик на  $360^\circ$  со скоростью не более  $10 \text{ мин}^{-1}$ . Записывают наибольшее и наименьшее значения показателя отражения, полученные при вращении столика.

Перемещают аншлиф-брикет в направлении с длиной шага 0,5 мм и производят измерения, когда перекрестие попадает на подходящую поверхность витринита. Для того, чтобы быть уверенным, что измерения производятся на подходящем участке витринита, образец можно

переместить препаратомодителем на расстояние до 10 мкм. В конце пути образец передвигают в направлении Y, перпендикулярном направлению X, на следующую линию. Расстояние между линиями составляет не менее 0,5 мм. Продолжают перемещение образца с шагом 0,5 мм в противоположную сторону, производя при этом измерения показателя отражения. Расстояние, на которое передвигают образец в направлении Y, выбирают таким, чтобы измерения распределились равномерно по всей поверхности аншлиф-брикета. Измерения показателя отражения витринита пробы продолжают до тех пор, пока не будет получено требуемое число результатов измерений (табл. 13.5).

Таблица 13.5 – Максимально допустимые расхождения между результатами определения показателей отражения витринита

Показатель отражения, %	Максимально допустимые расхождения между результатами, % абсолютный		Количество измерений
	Сходимость	Воспроизводимость	
До 1,0 включ.	0,02	0,03	40
1,01-1,50	0,03	0,05	40
1,51-2,00	0,05	0,08	40
2,01-2,50	0,07	0,11	40
2,51-3,00	0,10	0,15	40
3,01-3,50	0,10	0,15	80
3,51-4,00	0,10	0,15	120
4,01-4,50	0,10	0,15	200
4,51-5,00	0,10	0,15	300
Более 5,0	0,10	0,15	500

Максимальный и минимальный показатели отражения ( $R_{o,max}$  и  $R_{o,min}$ ) вычисляют как среднеарифметические значения максимальных и минимальных показаний прибора, соответственно.

***Измерение произвольного показателя отражения витринита в масле***

Измерения показателя отражения производят равномерно по всей поверхности препарата. Аншлиф-брикет перемещают в горизонтальной плоскости в направлении X, причем длина шага равна 0,5 мм. Измерение производят, когда перекрестие окуляра попадает на подходящую поверхность витринита. Затем брикет перемещают на один шаг (0,5 мм) в направлении Y и снова двигают его по оси X в обратном направлении. Измерения показателя отражения витринита пробы продолжают до тех пор,

пока не будет получено требуемое число результатов измерений (табл. 13.5).

Измерения проводят в неполяризованном свете без вращения предметного столика микроскопа. Произвольный показатель отражения ( $R_{o,r}$ ) вычисляют как среднеарифметическое всех измерений.

### ***Измерение показателей отражения в воздухе***

Определения максимального, минимального и произвольного показателей отражения в воздухе ( $R_{a,max}$ ,  $R_{a,min}$  и  $R_{a,r}$ ) допускается проводить для предварительной оценки стадий метаморфизма. Эти измерения проще выполнить, особенно в полевых условиях. Однако, замеры в иммерсии дают более точные данные, так как проводятся при больших увеличениях.

Измерения в воздухе проводят аналогично измерениям в иммерсионном масле при более низких значениях апертурной диафрагмы, напряжения осветителя и рабочего напряжения фотоэлектронного умножителя (ФЭУ).

На исследуемом аншлиф-брикете необходимо выполнить 20-30 измерений, на аншлиф-штуфе – 10 и более.

### ***Определение анизотропии отражения витринита***

В качестве дополнительного параметра определяют показатель анизотропии отражения витринита ( $A_R$ ). В соответствии с ГОСТ 17070-87 анизотропия отражения витринита – это различие значений показателя отражения витринита в зависимости от его ориентирования по отношению к напластованию, определяемое в установленных стандартом условиях. Антрациты характеризуются более высокими значениями оптической анизотропии, чем каменные угли. Поэтому показатель анизотропии отражения витринита используется при классификации антрацитов на подтипы.

Показатель анизотропии отражения витринита ( $A_R$ ) вычисляют по формуле:

$$A_R = 100 \cdot (R_{o,max} - R_{o,min}) / R_{o,r} \% \quad (13.6)$$

Рассчитывать показатель анизотропии отражения следует по результатам измерения показателей отражения витринита в аншлиф-штуфах. Значения показателя отражения записывают, округляя до второго десятичного знака. В протоколе испытаний указывают число измерений, а также приводят сведения об идентификации мацералов группы витринита, на которых проводили измерения.

Результаты определения отдельных значений произвольных показателей отражения витринита в аншлиф-брикете представляют в виде таблицы, в которой все данные распределяют по интервалам показателя отражения витринита с диапазоном 0,05% или 0,10%. Определяют частоту (%) значений  $R_{o,r}$  попадающих в тот или иной интервал.

Расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 13.5.

Показатель отражения витринита увеличивается по мере изменения степени углефикации от бурых углей до антрацитов. Показатель отражения в масле ( $R_{o,r}$ ) изменяется от 0,1 до 6,0%, в воздухе ( $R_{a,r}$ ) – от 5,5 до 15% и более. Это можно объяснить следующим.

В соответствии с теоретическими представлениями интенсивность отраженного пучка света в видимой части спектра прямо пропорциональна количеству свободных электронов, которые, поглощая энергию падающего пучка света, переходят в возбужденное состояние. Количество свободных электронов, определяющих интенсивность отражения, сравнительно невелико и связано преимущественно с конденсированным углеродным скелетом (углеродными сетками).

С повышением степени углефикации углей количество таких углеродных структур увеличивается, и отражательная способность витринита возрастает. Одновременно увеличивается ориентация этих углеродных структур, в основном, вдоль напластования, что приводит к определенной ориентации электронного поля. При общем повышении показателя отражения со стадией метаморфизма одновременно возрастает анизотропия оптических и механических свойств углей.

Таким образом, показатель отражения витринита является внешним отражением глубоких молекулярных превращений органического вещества исходного растительного материала в условиях его накопления и далее в процессах торфообразования, диагенеза и метаморфизма.

#### **13.4. Петрографический метод определения обогатимости углей**

Результаты петрографического анализа можно использовать для предварительной оценки и прогноза степени обогатимости углей по керновым пробам при разведке и эксплуатации. Сравнение результатов оценки обогатимости углей обычными и петрографическими методами дает близкие результаты.

Метод оценки обогатимости углей под микроскопом регламентирован в ГОСТ 18384-73 «Угли каменные. Петрографический метод определения степени обогатимости». Сущность метода заключается в подсчёте в

аншлифах-брикетах содержания микролитотипов по группам, органо-минеральных сростков различной минерализации и пород с учетом стадии метаморфизма угля.

Содержание составляющих микрокомпонентов каменных углей определяют подсчётом их под микроскопом в отраженном свете без применения масляной иммерсии и увеличении в поле зрения микроскопа в 200-300 раз с разбивкой на:

- органические микрокомпоненты и породы;
- органо-минеральные сростки слабой (концентрат), средней (промежуточный продукт) и сильной (хвосты) минерализации.

Органические микрокомпоненты объединены в три группы микролитотипов: 1-я группа – с содержанием инертинита до 30%; 2-я группа – с содержанием инертинита от 30 до 70%; 3-я группа – с содержанием инертинита более 70%.

Подсчёт проводят точечным методом с набором не менее 200 точек. Одновременно определяют показатель отражения витринита для оценки стадии метаморфизма угля. По окончании подсчёта содержания микрокомпонентов цифры, характеризующие количество различных составляющих микрокомпонентов угля, суммируют и вычисляют объёмное содержание каждой составляющей отдельно.

Определение содержания микрокомпонентов угля в аншлифе-брикете производят два раза. Расхождения между результатами параллельных испытаний групп микрокомпонентов, органо-минеральных сростков и пород не должны превышать  $\pm 2\%$ . При получении результатов с расхождением более указанного испытание повторяют.

На основе данных подсчёта содержания различных составляющих микрокомпонентов в угле, значений их объёмного содержания, плотности и массы, определения стадии метаморфизма угля по отражательной способности витринита вычисляют в процентах: зольность исходного угля, поступающего на обогащение, возможные выходы и зольность продуктов обогащения по следующим формулам:

- зольность исходного угля, поступающего на обогащение, %:

$$A^d = 100 \cdot m_z / m, \quad (13.7)$$

где  $m_z$  – масса золы пробы угля, г;

$m$  – масса пробы угля, г.

- выход концентрата, %:

$$C_k = 100 \cdot m_k / m, \quad (13.8)$$



где  $m_k$  – масса концентрата, г.

- зольность концентрата, %:

$$A_k^d = 100 \cdot m_{з.к} / m_k \quad (13.9)$$

где  $m_{з.к}$  – масса золы концентрата, г.

- выход промежуточного продукта, %:

$$C_{n.np} = 100 \cdot m_{n.np} / m, \quad (13.10)$$

где  $m_{n.np}$  – масса промежуточного продукта, г.

- зольность промежуточного продукта, %:

$$A_{n.np}^d = 100 \cdot m_{з.н.нп} / m_{n.np}, \quad (13.11)$$

где  $m_{з.н.нп}$  – масса золы промежуточного продукта, г.

- выход хвостов, %:

$$C_{xв} = 100 \cdot m_{xв} / m, \quad (13.12)$$

где  $m_{xв}$  – масса хвостов, г.

- зольность хвостов, %:

$$A_{xв}^d = 100 \cdot m_{з.хв} / m_{xв}, \quad (13.13)$$

где  $m_{з.хв}$  – масса золы промежуточного продукта, г.

Степень обогатимости каменных углей устанавливают по извлечению сухой беззольной массы в концентрат.

Извлечение сухой беззольной массы в концентрат ( $E$ ) в процентах рассчитывают по зольности исходного угля, поступающего на обогащение, выходу концентрата и его зольности, полученных в результате количественного петрографического анализа, и вычисляют по формуле:

$$E = C_k \cdot (100 - A_k^d) / (100 - A^d), \% \quad (13.14)$$

Степень обогатимости углей петрографическим методом определяют на основе полученных показателей сравнением их с данными, приведенными в табл. 13.6.

Таблица 13.6 – Степень обогатимости углей, определяемая петрографическим методом

Степень обогатимости углей	Извлечение в концентрат, E, %	Выход концентрата с зольностью, не превышающей 10%, при зольности угля, поступающего на обогащение, %							
		10-15	15-20	20-25	25-30	30-35	35-40	40-45	45-50
Лёгкая	> 95	> 90	> 84	> 79	> 74	> 68	> 63	> 58	> 53
Средняя	85-95	80-95	76-90	71-84	66-79	61-74	57-68	52-63	47-58
Трудная	70-85	66-85	62-80	58-76	54-71	51-66	47-61	43-52	39-52
Очень трудная	< 70	< 70	< 70	< 70	< 70	< 70	< 70	< 70	< 70

### *Контрольные вопросы*

1. Для каких целей применяется петрографический анализ?
2. Какие группы мацералов Вы знаете? Охарактеризуйте их основные признаки.
3. Укажите мацеральный состав литотипов угля.
4. Опишите методику определения групп мацералов и минеральных включений в углях.
5. В чём состоит сущность метода определения показателя отражения витринита?
6. Как изменяется показатель отражения витринита по мере увеличения степени углефикации?
7. Как определить степень обогатимости углей петрографическим методом?

Литература к теме: [7, 11, 21, 22]

## Глава 14

### ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТА ТГИ. ПЛОТНОСТЬ И ПОРИСТОСТЬ

В последнее время сформировались основы отдельной области науки об углях – физики угля. Большой вклад в изучение этого вопроса внесли Д. ван Кревелен, А. А. Агроскин, Е. М. Тайц, И. В. Еремин и др. [22-26]. Физика угля изучает различные физические свойства как природных ТГИ, так и твёрдых продуктов их термохимической переработки.

Изучение физических свойств ТГИ позволяет не только устанавливать особенности химического строения органической массы углей, но и решать задачи, связанные с возможностью их обогащения и дальнейшего рационального технологического использования.

Плотность угольного вещества и минеральных примесей, насыщение минеральными включениями, их дисперсность и характер сродненности с угольным веществом обуславливают выход и качество легких фракций и характер их распределения. Эти параметры являются определяющими при выборе схем и методов обогащения и направлений рационального использования продуктов обогащения.

С механической прочностью, хрупкостью, дробимостью ТГИ связаны гранулометрический состав, шламообразование и абразивное воздействие на рабочие поверхности.

Коэффициенты теплопроводности, температуропроводности и теплоёмкость имеют большое значение при расчёте нагрева углей до температуры коксования, оказывают существенное влияние на превращение органического вещества при термообработке.

Исследование электрической проводимости малозольных углей даёт возможность оценивать степень углефикации и тем самым получать представление о молекулярной структуре угля, а углей одинаковой степени метаморфизма – о содержании в них минеральных примесей.

Остановимся более подробно на основных физических характеристиках ТГИ и методах их исследований.

#### 14.1. Плотность ТГИ

Плотность является одной из важнейших физических характеристик твёрдых горючих ископаемых. Различают действительную, кажущуюся и насыпную плотности.

Действительную и кажущуюся плотности используют для технологических расчётов, при вычислении запасов ТГИ в недрах, при

установлении количества добытого топлива, а также для расчёта пористости. Понятие насыпной плотности введено для характеристики состояния ТГИ в насыпном слое. По этому показателю судят об уплотнении слоя ТГИ или о степени заполнения технологического оборудования (например, коксовых печей), а также транспортных средств.

Под *действительной плотностью ТГИ* ( $d_r$ ) понимают массу единицы его объёма за вычетом объёма пор и трещин.

Под *кажущейся плотностью ТГИ* понимают массу единицы его объёма, включая поры и трещины. Кажущуюся плотность обозначают символом  $d_a$ .

Поскольку все виды твёрдого топлива обладают пористой структурой, действительная плотность образца всегда оказывается больше, чем кажущаяся, а их разность, отнесенная к величине действительной плотности и выраженная в процентах, характеризует пористость ( $P_r$ ) угля:

$$P_r = 100 \cdot (d_r^d - d_a^d) / d_r^d \quad (14.1)$$

Твёрдое топливо, как сыпучая масса, характеризуется также насыпной плотностью. Согласно ГОСТ 17070-87, «*насыпная плотность* – отношение массы свеженасыпанного угля к его объёму, включая объём пор и трещин внутри зерен и кусков, а также объём пустот между ними, определяемому в установленных условиях заполнения ёмкости».

Насыпную плотность обозначают символом  $BD$  и определяют путем взвешивания единицы объёма свободно насыпанного угля.

#### 14.1.1. Определение действительной плотности ТГИ

Определение действительной плотности ТГИ производится пикнометрическим методом с использованием в качестве пикнометрической жидкости этилового спирта и 0,5%-ных растворов поверхностно-активных или катионо-активных веществ.

Стандартный пикнометрический метод определения действительной плотности твёрдого топлива регламентирован в ГОСТ 2160-92 «Топливо твёрдое минеральное. Методы определения плотности». Данный стандарт распространяется на бурые и каменные угли, антрацит, горючие сланцы, брикеты и породные прослойки, сопровождающие пласты угля.

Сущность метода заключается в определении массы и объёма аналитической пробы топлива взвешиванием на воздухе и в пикнометрической жидкости.

Для определения действительной плотности топлива применяют: пикнометр вместимостью 50 см<sup>3</sup> с притертой пробкой; термометр ртутный

стеклянный с ценой деления шкалы  $0,1^{\circ}\text{C}$  и диапазоном измерения температуры от  $0$  до  $50^{\circ}\text{C}$ ; термостат водяной вместимостью  $2000-3000\text{ см}^3$  с мешалкой; смачиватели из группы поверхностно-активных или катионо-активных веществ (ОП-7, ОП-10, ДБ и т. д.);  $0,5\%$ -ный раствор; спирт этиловый.

Для проведения исследований приготавливается аналитическая проба топлива крупностью менее  $0,2\text{ мм}$  и определяется массовая доля влаги в ней. Определение действительной плотности проводят или с использованием водного раствора смачивателя или с использованием спирта.

*При испытании с использованием водного раствора смачивателя* из аналитической пробы в бюксу или лодочку отбирают навеску топлива массой  $(5\pm 0,2)\text{ г}$  и через воронку переносят в сухой пикнометр. В пикнометр постепенно приливают  $30\text{ см}^3$  свежеприготовленного раствора смачивателя, вращательным движением тщательно перемешивают содержимое пикнометра и открытым ставят на  $60\text{ мин}$  в вакуумный эксикатор. Для удаления пузырьков воздуха вместо вакуумного эксикатора можно применять кипячение на водяной или песчаной бане в течение  $60\text{ мин}$ . При этом пикнометр периодически встряхивают и следят за тем, чтобы не было выброса топлива в шейку пикнометра. Далее пикнометр вынимают, охлаждают до комнатной температуры и приливают раствор смачивателя до уровня на  $1-2\text{ мм}$  ниже метки.

Пикнометр помещают в термостат при температуре  $(20\pm 0,1)^{\circ}\text{C}$  и выдерживают  $15-20\text{ мин}$ . Затем пипеткой добавляют раствор смачивателя до метки, при помощи фильтровальной бумаги удаляют капли раствора с внутренних стенок шейки пикнометра, вынимают его из термостата, закрывают пробкой, тщательно вытирают и взвешивают.

*При испытании с использованием спирта* из аналитической пробы отбирают навеску топлива массой  $(5\pm 0,2)\text{ г}$  и через воронку переносят в сухой пикнометр. В пикнометр с пробой вливают  $30\text{ см}^3$  спирта при температуре  $20^{\circ}\text{C}$ , закрывают пробкой и встряхивают в течение  $3\text{ мин}$ . Остатки пробы с пробки и шейки пикнометра ополаскивают таким количеством спирта, чтобы уровень его находился несколько ниже метки. Пикнометр периодически слегка встряхивают для удаления всех пузырьков воздуха с поверхности пробы. После полного удаления пузырьков воздуха пикнометр наполняют спиртом до уровня на  $1-2\text{ мм}$  ниже метки, выдерживают в термостате при температуре  $(20\pm 0,1)^{\circ}\text{C}$  в течение  $15\text{ мин}$ . Добавляют до метки в пикнометр спирт (температура  $20^{\circ}\text{C}$ ), закрывают, вытирают и взвешивают.

Все взвешивание проводят с погрешностью не более  $0,0002\text{ г}$ .

Действительную плотность сухого топлива  $d_r^d$ , г/см<sup>3</sup>, при испытании с водным раствором смачивателя вычисляют по формуле:

$$d_r^d = \rho_p \cdot m_1 / (m_1 + m_2 - m_3), \quad (14.2)$$

где  $\rho_p$  – плотность раствора смачивателя, условно принятая равной 1 г/см<sup>3</sup> при температуре 20°С;

$m_1$  – масса навески топлива в сухом состоянии, г, вычисленная по формуле:

$$m_1 = m_0 \cdot (100 - W^a) / 100;$$

$m_0$  – масса навески воздушно-сухой пробы топлива, г;

$W^a$  – массовая доля влаги в топливе, %.

$m_2$  – масса пикнометра с раствором смачивателя, г;

$m_3$  – масса пикнометра с навеской топлива и раствором смачивателя, г.

Действительную плотность сухого топлива  $d_r^d$ , г/см<sup>3</sup>, при испытании со спиртом вычисляют по формуле:

$$d_r^d = m_1 / ((1/\rho_c \cdot (m_4 + m_0 - m_5) - 1,0018 \cdot (m_0 - m_1))), \quad (14.3)$$

где  $\rho_c$  – плотность спирта при температуре 20°С, г/см<sup>3</sup>;

$m_4$  – масса пикнометра со спиртом, г;

$m_5$  – масса пикнометра с навеской топлива и со спиртом, г;

1,0018 – коэффициент, см<sup>3</sup>/г, равный 1/0,9982 (0,9982 – плотность дистиллированной воды при 20°С, г/см<sup>3</sup>).

Результаты анализа вычисляют до третьего десятичного знака и округляют его до второго десятичного знака. Расхождения между результатами двух определений действительной плотности не должны превышать значений, указанных в табл. 14.1.

Таблица 14.1 – Максимально допустимые расхождения между результатами определения действительной плотности

Жидкость, используемая при определении	Допускаемые расхождения, г/см <sup>3</sup>	
	Сходимость	Воспроизводимость
Вода	0,02	0,03
Спирт	0,01	0,02

#### 14.1.2. Определение кажущейся плотности ТГИ

В ГОСТ 2160-92 установлены два метода определения кажущейся плотности твёрдого топлива. Сущность методов заключается в определении массы пробы топлива и измерении объёма взвешиванием на воздухе и в воде (гидростатическое взвешивание). При определении объёма пробы используют гидростатическое взвешивание кусков исходной пробы или гидростатическое

взвешивание парафинированных кусков пробы. Эти способы определения объёма пробы альтернативны.

Для определения кажущейся плотности используют пробу топлива крупностью 13-25 мм массой не менее 3 кг.

***Метод гидростатического взвешивания кусков исходной пробы***

Для гидростатического взвешивания (взвешивание в воде) используют весы, в которых левая чашка заменена корзинкой цилиндрической формы (диаметр 80 мм, высота 110 мм) из сетки с отверстиями 5x5 мм. Под корзинкой устанавливают сосуд с водой. Взвешивают пустую корзинку в воздухе и в воде. После того как корзинку вынули из воды и дали воде стечь, корзинку ставят на фильтровальную бумагу, сложенную в несколько слоёв. Бумагу меняют через каждую минуту до тех пор, пока она не станет сухой. Взвешивают корзинку с оставшейся на ней водой в воздухе.

Корзинку полностью подсушивают и помещают в неё не менее 10 кусков топлива, тщательно очищенных от пыли. Взвешивают корзинку с топливом в воздухе, затем помещают её в воду и после прекращения выделения воздушных пузырьков определяют массу топлива в воде. После того, как корзинку вынимают из воды, с ней поступают так же, как с пустой корзинкой, а затем взвешивают её в воздухе со смоченным водой топливом и оставшейся на ней водой.

Кажущуюся плотность топлива (на его рабочее состояние)  $d_a^r$ , г/см<sup>3</sup>, вычисляют по формуле:

$$d_a^r = \rho_x \cdot m_1 / (m_2 - m_3 - m_4), \quad (14.4)$$

где  $\rho_x$  – плотность воды при температуре испытания, г/см<sup>3</sup>;

$m_1$  – масса топлива, взвешенного в воздухе, г;

$m_2$  – масса топлива, смоченного жидкостью, вместе с массой жидкости, оставшейся на корзинке, взвешенные на воздухе, г.

$m_3$  – масса топлива, взвешенного в жидкости, г;

$m_4$  – масса жидкости, оставшейся на корзинке, г.

Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений в одной и той же жидкости не должны превышать: 0,03 г/см<sup>3</sup> – для одной лаборатории и 0,06 г/см<sup>3</sup> – для разных лабораторий. За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

***Метод гидростатического взвешивания парафинированных кусков пробы***

Для испытания используют не менее 10 образцов топлива массой 200-300 г каждый. От каждого образца поперек наслоения отделяют часть

пробы массой 50-100 г для определения общей влаги и зольности. Остальную часть образца поперек наслоения разделяют пополам и полученные куски используют для определения кажущейся плотности. При проведении испытаний для керновых проб допускается использование 2-5 кусков массой 50-100 г.

Кусок топлива тщательно очищают жесткой щеткой от мелких частиц угля и взвешивают в воздухе. Затем плотно обвязывают его тонкой (желательно шелковой) нитью и опускают на 1-2 с в сосуд с парафином, расплавленным до температуры 80-90°C. Пузырьки воздуха, образующиеся в остывающей парафиновой пленке, удаляют нагретой иглой, прокалывая каждый пузырек и обеспечивая при этом герметичность образующейся парафиновой пленки. После затвердения пленки кусок взвешивают в воздухе. Затем кусок помещают в корзинку и взвешивают его в воде в соответствии с ранее изложенной методикой.

Кажущуюся плотность куска топлива ( $d_a$ ), г/см<sup>3</sup>, вычисляют по формуле:

$$d_a = \rho_x \cdot m_6 / ((m_7 - m_8) - \rho_x \cdot (m_7 - m_6) / \rho_p), \quad (14.5)$$

где  $\rho_x$  – плотность воды при температуре 20°C, равная 0,9982 г/см<sup>3</sup>;

$m_6$  – масса испытуемого куска топлива, взвешенного в воздухе, г;

$m_7$  – масса испытуемого куска топлива, покрытого слоем парафина и взвешенного в воздухе, г;

$m_8$  – масса куска топлива, покрытого слоем парафина в воде, г;

$\rho_p$  – плотность парафина, равная 0,89 г/см<sup>3</sup>.

Из результатов двух параллельных определений единичных значений кажущейся плотности кусков топлива рассчитывают среднее арифметическое значение кажущейся плотности куска. Допускается расхождение между результатами двух параллельных определений не более 0,3 г/см<sup>3</sup>.

Среднее значение кажущейся плотности топлива вычисляют как среднее арифметическое значение результатов определения плотности исследуемых кусков.

### 14.1.3. Определение насыпной плотности ТГИ

Величина насыпной плотности зависит от гранулометрического состава, влажности пробы, действительной и кажущейся плотностей. Насыпная плотность является переменной величиной. Наиболее существенное влияние на неё оказывает влажность топлива. Поэтому определение насыпной плотности проводится с учётом конкретных условий для исследуемого вида ТГИ.



Насыпную плотность определяют методом мерных ёмкостей, в качестве которых используются вагонетки, железнодорожные вагоны, кузова грузовых автомобилей или специальные мерные ящики. Топливо в мерные ёмкости насыпают без уплотнения и разравнивают вровень с бортами. Мерную ёмкость с топливом взвешивают. Точность взвешивания: вагонов – до 50 кг, автомашин – до 10 кг, мерных ящиков объёмом не менее  $1 \text{ м}^3$  – до 0,05 кг. При определении насыпной плотности отбирают пробы топлива для определения влажности и зольности.

Отбор проб для определения насыпной плотности производится по обычным правилам, разделка проб заключается только в их сокращении, измельчение топлива при этом не допускается.

Для определения насыпной плотности в лабораториях были предложены несколько аппаратов простой конструкции. Аппараты состоят из воронкообразного бункера, трубы, через которую сбрасывают пробу, и приёмника известной массы и объёма. Проба свободно высыпается из бункера через трубу в приёмник, который наполняется сверху краев. Излишек топлива удаляют. Приёмник с пробой взвешивают. Объём приёмника (обычно цилиндрической формы) колеблется от 0,5 до 2,0  $\text{дм}^3$ , длина трубы (высота падения) – от 1,5 до 2,5 м.

Методы определения насыпной плотности для основного ряда ТГИ в настоящее время не стандартизированы. Существует только стандарт на определение насыпной плотности торфа – ГОСТ 13673-2013 «Торф фрезерный. Метод определения насыпной плотности». Сущность метода заключается во взвешивании пробы торфа в литровой ёмкости и расчёте насыпной плотности торфа при условной массовой доле влаги 40%.

#### **14.1.4. Влияние различных факторов на плотность ТГИ**

В ряду гумитов с возрастанием степени их химической зрелости действительная плотность увеличивается. Средние показатели действительной плотности углей (без породы) колеблются в следующих интервалах: для бурых углей – 1100-1400, для каменных углей – 1250-1600, для антрацитов – 1400-1800  $\text{кг/м}^3$ . Однако, рост действительной плотности углей по мере возрастания степени метаморфизма происходит не непрерывно. Многочисленными исследованиями установлен минимум на кривой зависимости плотности угля от содержания углерода в области содержания углерода 85-86% (рис. 14.1). Эти данные объясняют повышенную спекаемость углей, характеризующихся пониженной плотностью.

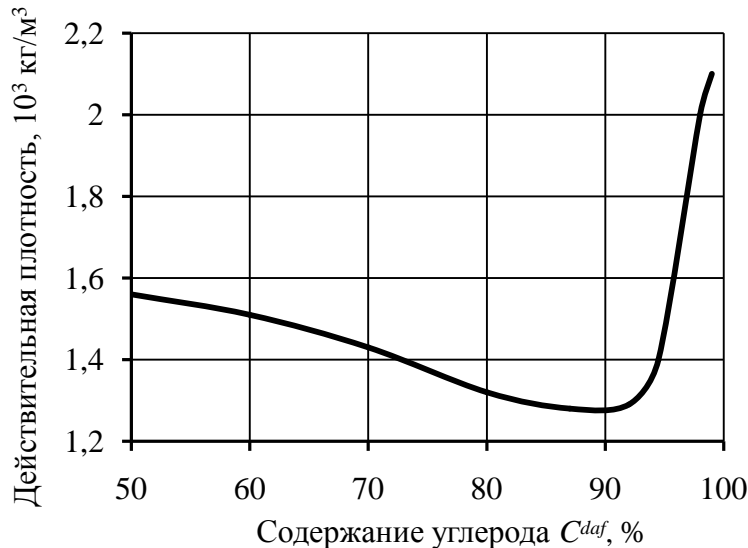


Рисунок 14.1. Зависимость действительной плотности гумитов от содержания углерода

Действительная плотность ТГИ при прочих равных условиях зависит от содержания и состава минеральных компонентов. С увеличением зольности плотность углей растёт. Плотность минеральных компонентов значительно выше действительной плотности органической массы ТГИ и колеблется от  $2500 \text{ кг/м}^3$  (глины) до  $5000 \text{ кг/м}^3$  (пирит). Установлено, что увеличение зольности на 1% повышает действительную плотность топлива примерно на  $10 \text{ кг/м}^3$ .

Петрографические составляющие гумусовых углей значительно отличаются по действительной плотности. В углях одинаковой степени химической зрелости, особенно в менее зрелых, наименьшей плотностью обладает липтинит ( $d_r = 1150\text{-}1200 \text{ кг/м}^3$ ). Плотность его увеличивается с возрастанием степени метаморфизма (рис. 14.2).

Стадия метаморфизма почти не влияет на действительную плотность инертинита ( $d_r = 1500\text{-}1550 \text{ кг/м}^3$ ). Действительная плотность витринита ( $d_r = 1280\text{-}1350 \text{ кг/м}^3$ ) изменяется по кривой с минимумом в области углей с содержанием углерода 86%.

Малозольные сапропелиты и липтобиолиты, а также кероген горючих сланцев имеет действительную плотность меньшую, чем гумиты ( $d_r = 1000\text{-}1100 \text{ кг/м}^3$ , иногда меньше  $1000 \text{ кг/м}^3$ ).

Кажущаяся плотность отличается от действительной только из-за наличия пор и трещин в кусках углей. Поэтому кажущаяся плотность всегда меньше действительной (для каменных углей – на  $10\text{-}20 \text{ кг/м}^3$ ).

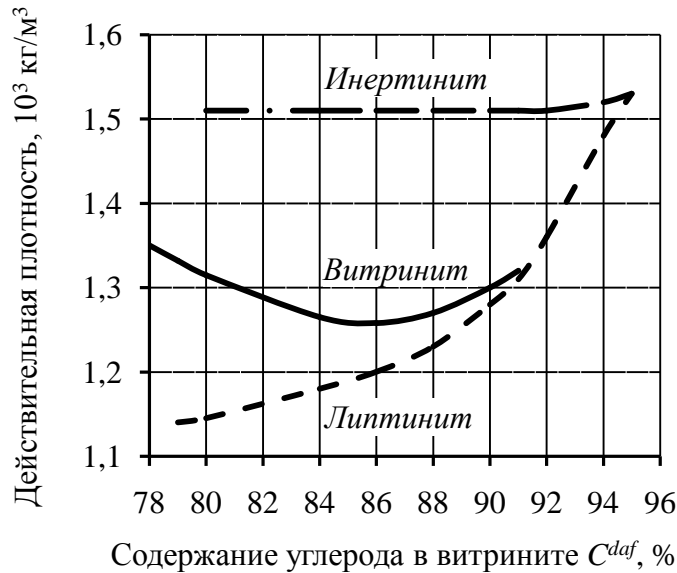


Рисунок 14.2. Зависимость действительной плотности микрокомпонентов от степени метаморфизма углей

Насыпная плотность в меньшей степени зависит от природы ТГИ и их стадии химической зрелости. В основном она зависит от гранулометрического состава, формы кусков или частиц, их укладки, влажности и является переменной величиной. Увеличение верхнего предела крупности угольных зёрен увеличивает плотность насыпной массы загрузки.

При свободной засыпке в случае формирования штабеля без уплотнения насыпная плотность зависит главным образом от угла естественного откоса, который обусловлен коэффициентом трения между зернами. Угол естественного откоса для рядовых углей и антрацитов (среднего гранулометрического состава и влажности) составляет (в градусах): антрацит – 27-30; угли средней стадии метаморфизма – 35-40; мелкие угли – 45-50; шлам – 70-75.

На практике насыпная плотность углей и угольных шихт изменяется от 600 до 850  $\text{кг/м}^3$  и зависит от их влажности. На рис. 14.3 приведена такая зависимость для шихт из углей Донбасса.

Наибольшее значение насыпная плотность имеет при содержании влаги в углях 0-2%, которая представлена внутренней, связанной влагой, не препятствующей перемещению угольных зёрен в загрузке.

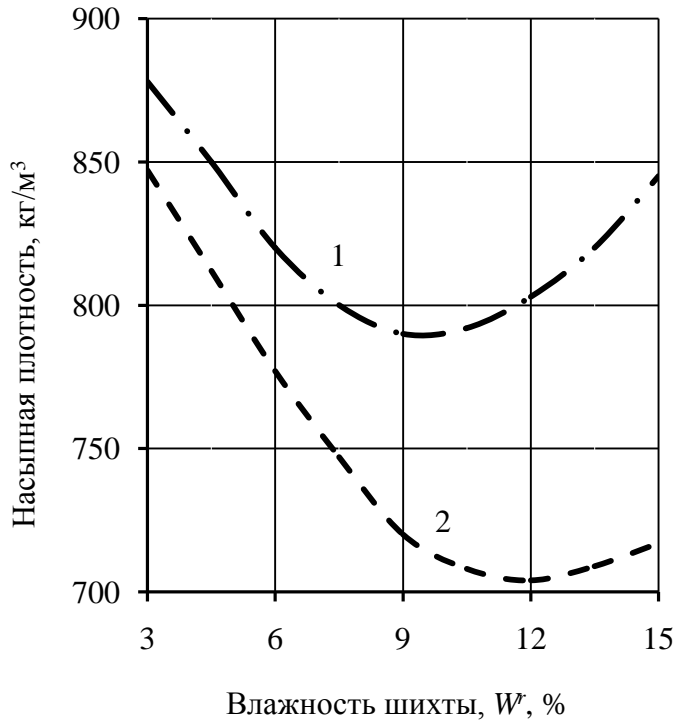


Рисунок 14.3. Влияние влажности угольной шихты на её насыпную плотность

1 – фактическая влажность; 2 – в пересчёте на сухую массу

При дальнейшем повышении влажности угля до 6-8% насыпная плотность уменьшается вследствие появления на поверхности частиц внешней влаги, как бы раздвигающей частицы угля. Поверхностное натяжение в менисках воды вокруг точек контакта угольных зёрен удерживает их в определённом положении и препятствует их более плотной укладке. Насыпная плотность достигает минимума, при которой наблюдается наименьшая подвижность (сыпучесть) частиц и связанное с этим зависание угля в бункерах, течках, на откосах.

Последующее увеличение влажности (свыше 10-12%) вызывает рост насыпной плотности в основном вследствие уменьшения коэффициента внутреннего трения частиц, обусловленного появлением значительных прослоек влаги на их поверхности. Влага, уменьшая свою свободную поверхность, изменяет взаимное расположение частиц угля относительно друг друга, сжимая их в такие группы, чтобы суммарная свободная поверхность группы была наименьшей. Поэтому насыпная плотность повышается не только за счёт веса добавляемой воды, но и благодаря более плотной упаковке угольных частиц.

## 14.2. Определение пористости ТГИ

Пористость ТГИ, структура пористой системы и её удельная поверхность определяют фильтрационные, диффузионные и сорбционные процессы в условиях естественного залегания ТГИ, при их хранении и превращениях под действием различных физических и физико-химических факторов.

ТГИ представляют собой пористые материалы с системой пор и трещин, различающихся по размерам, форме, взаимному расположению и доступности их для реагентов. Размеры пор в углях колеблются в пределах от  $3 \cdot 10^{-10}$  до  $10^{-2}$  м.

В зависимости от диаметра входного отверстия поры угля подразделяются на: микропоры с диаметром менее 1,5-2 нм; переходные поры с диаметром 2-200 нм; макропоры с диаметром более 200 нм.

Пустоты в углях размером более  $10^{-4}$  м классифицируют по их происхождению:

1. Микротрещины эндогенные, экзогенные;
2. Пустоты, возникшие на месте клеточных полостей сосудистых пучков растений (внутрифрагментарная пористость);
3. Пустоты, образованные недостаточно плотной упаковкой фрагментов растений;
4. Пустоты в угле вследствие выщелачивания органических и минеральных веществ.

При исследовании пористой структуры ТГИ широко используют различные методы.

Общий объём пор ( $P_r$ ) можно определить по формуле 14.1 на основании данных о действительной ( $d_r^d$ ) и кажущейся ( $d_a^d$ ) плотности ТГИ.

Метод определения суммарного объёма открытых пор основан на заполнении водой при кипячении навески угля в воде и удалении избытка воды с поверхности зёрен.

Навеску высушенного при температуре  $110 \pm 5^\circ\text{C}$  угля в количестве 10 г переносят в коническую колбу, заливают 100 мл воды, фиксируют её уровень и кипятят 15 мин. Затем добавляют дистиллированную воду до первоначального объёма и охлаждают колбу до температуры  $20^\circ\text{C}$ .

На дно воронки для отсасывания помещают бумажный фильтр, смачивают его водой и создают разрежение в колбе  $80 \pm 5$  гПа с помощью водяного насоса. Разрежение регулируется зажимом и фиксируется по манометру.

Содержимое конической колбы сливают в воронку для отсасывания и разравнивают уголь по поверхности фильтра. Поворотом крана начинают

отсасывание. Через 3 мин уголь из воронки ссыпают в бюкс, в котором перед опытом взвешивалась навеска угля, закрывают его крышкой и взвешивают.

Суммарный объём пор (в  $\text{см}^3/\text{г}$ ) вычисляют по формуле:

$$V_{\Sigma} = (G_I - G)/\rho \cdot G_I, \quad (14.6)$$

где  $G$  и  $G_I$  – масса угля сухого и влажного, г;

$\rho$  – плотность воды,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Плотность воды принимают равной  $1 \text{ г}/\text{см}^3$  для любой комнатной температуры до  $35^\circ\text{C}$ .

Результатом анализа является среднее двух определений.

Для изучения пористости ТГИ применяются также методы определения теплоты их смачивания (теплоты адсорбции) различными жидкостями, ртутной порометрии а также получения и изучения изотерм адсорбции паров, газов и жидкостей. Адсорбционные методы исследования позволяют получать обширную информацию о пористой структуре углей, определять объёмы микропор и переходных пор, распределение пор по эффективным радиусам и их удельную поверхность.

Многочисленными исследованиями было установлено, что в углях преобладают поры с малыми размерами  $(5-8) \cdot 10^{-10}$  м. Установлено, что объём микропор в углях превышает 50-60% общего объёма пор. Поверхность переходных пор в углях невелика по сравнению с поверхностью микропор и уменьшается в метаморфическом ряду от  $40 \text{ м}^2/\text{г}$  (для бурых углей) до  $3 \text{ м}^2/\text{г}$  (для антрацитов).

Наличие переходных пор во многом обуславливает высокую влажность малометаморфизированных углей.

Объём макропор и пустот углей также значительно меньше, нежели объём микропор. Он уменьшается в ряду каменных углей и возрастает от тощих углей к антрацитам за счёт появления микротрещин и пустот вследствие протекания при метаморфизме усадки неэластичного материала угля. Наличием таких трещин объясняется повышенная гигроскопическая влажность антрацитов по сравнению с тощими углями.

Суммарная пористость гумусовых каменных углей изменяется в метаморфическом ряду по кривой с минимумом в области углей с содержанием углерода 86-88 % (рис. 14.4).

Во время определения удельной внутренней поверхности углей различными методами были получены числовые значения, изменяющиеся от десятых долей квадратного метра на грамм угля до  $400 \text{ м}^2/\text{г}$ . При этом установлено, что она закономерно уменьшается от длиннопламенных углей к тощим и вновь несколько увеличивается в антрацитах. По данным теплоты смачивания метанолом рассчитана внутренняя удельная поверхность

петрографических микрокомпонентов донецких углей: витринита – 36-155 м<sup>2</sup>/г (уменьшается от угля марки Д к углю марки Т), инертинита – 14-22 м<sup>2</sup>/г, липтинита газового угля – 20-30 м<sup>2</sup>/г.

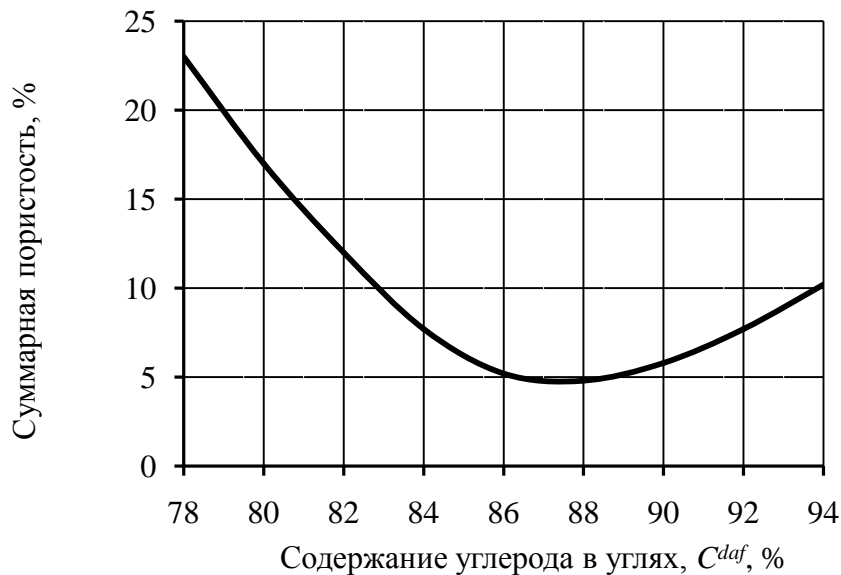


Рисунок 14.4. Изменение суммарной пористости углей и антрацитов в зависимости от стадии метаморфизма

Пористость углей играет важную роль при их взаимодействии с газами, жидкостями, в том числе химическими реагентами. Она определяет сорбционную активность углей в процессах их использования и переработки.

Внезапные выбросы угля и метана также связаны с пористостью углей. Метан, выделяющийся в процессе углеобразования, остается в углях в адсорбированном виде в порах. При добыче в результате дробления угольной массы возникает десорбция метана из пор, что приводит к выбросам.

### ***Контрольные вопросы***

1. Чем отличается кажущаяся плотность от действительной?
2. Опишите стандартный пикнометрический метод определения действительной плотности твёрдого топлива.
3. Укажите крупность пробы для определения кажущейся плотности ТГИ.
4. Как определяют насыпную плотность ТГИ?
5. Опишите влияние различных факторов на плотность ТГИ.
6. Приведите классификацию пор и пустот в углях.

Литература к теме: [21-26]

## Глава 15

### ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТГИ

Физико-механические свойства ТГИ определяют не только условия их добычи (сопротивление резанию, допустимые размеры оставляемых в шахтах угольных целиков, устойчивость бортов карьеров), но и условия их дальнейшей переработки и использования.

От прочности ТГИ в определенной степени зависит гранулометрический состав добываемого топлива, содержание в нём мелочи, выход сортового топлива, а также затраты на пылеприготовление для выработки электрической и тепловой энергии. От механических свойств и гранулометрического состава ТГИ зависит организация процесса их обогащения, подготовки углей к коксованию, выход соответствующих классов для полукоксования и других видов их переработки.

К основным физико-механическим свойствам ТГИ относят следующие: *прочность* – способность сопротивляться разрушению от действия приложенного механического напряжения; *хрупкость* – способность разрушаться без заметного поглощения механической энергии в необратимой форме; *твёрдость* – способность оказывать сопротивление упругим или пластическим деформациям; *дробимость* – свойство, определяемое совокупностью твёрдости, вязкости и трещиноватости; *пластичность* – свойство тела сохранять произведенную деформацию после снятия напряжений; *упругость* – свойство тела восстанавливать свои первоначальные размеры и формы после снятия сил деформации.

Физико-механические свойства ТГИ взаимно связаны и обусловлены химическим составом и структурными особенностями органического вещества, а также минеральных включений и примесей. Эти свойства могут быть охарактеризованы различными методами. Остановимся на основных методах, которые стандартизированы соответствующими ГОСТ.

#### 15.1. Определение микротвёрдости и микрохрупкости

Физико-механические свойства ТГИ зависят от их строения, т.е. от характера связи между атомами в молекулах и плотности упаковки последних, а также от трещиноватости, пористости, влажности, содержания, характера распределения минеральных примесей и других факторов. Учитывая ярко выраженную неоднородность состава и характеристик поверхности ТГИ, важно применять такой способ оценки их механических



свойств, который позволил бы испытывать минимальные, следовательно, однородные по свойствам участки образцов ТГИ.

Таким способом является метод определения микротвёрдости и микрохрупкости, регламентированный ГОСТ 21206-75. Настоящий стандарт распространяется на каменные угли и антрацит и устанавливает методы определения микротвёрдости и микрохрупкости витринита каменных углей и антрацита в аншлиф-брикетах и аншлиф-штуфах.

Сущность методов заключается в измерении диагонали квадратного отпечатка, оставшегося на поверхности испытуемого образца после вдавливания алмазного наконечника правильной четырехгранной пирамиды под постоянной нагрузкой, приложенной в течение определенного времени.

Метод определения микротвёрдости и микрохрупкости углей и антрацита предназначен для сравнительной оценки их физико-механических свойств (механической прочности, размолоспособности, дробимости и т.д.) по малому количеству среднепластовой пробы.

### ***Определение микротвёрдости и микрохрупкости в аншлиф-брикетах***

Аншлиф-брикеты готовят в соответствии с ГОСТ Р 55663-2013. Для проведения испытаний применяют микротвердомеры типа ПМТ-3 и его модификации. Испытуемый образец устанавливают на предметном столике прибора так, чтобы в процессе испытания он не смещался и не прогибался. Поверхность участка, подлежащего испытанию, должна быть установлена перпендикулярно направлению перемещения пирамиды при вдавливании.

Принимаемый к испытанию на микротвёрдость участок не должен иметь видимых трещин. Рабочую поверхность испытуемого изделия смазывают иммерсионным маслом. Для этого на поверхность наносят одну-две капли масла и растирают тампоном до образования тонкой сплошной пленки. Смазанный аншлиф-брикет выдерживают при комнатной температуре 1-2 суток, после чего проводят испытания.

При испытании на микротвёрдость применяют нагрузки: 0,196 Н (0,020 кгс) – для углей и 0,392 Н (0,040 кгс) – для антрацита. Количество отпечатков при испытании на микротвёрдость определяют в зависимости от требуемой точности окончательного результата, но оно должно быть не менее 30.

При испытании на микрохрупкость применяют переменные нагрузки от 0,020 Н (0,002 кгс) до 1,960 Н (0,200 кгс) с шагом 0,020 Н (0,002 кгс) для каменных углей и от 0,294 Н (0,030 кгс) до 1,960 Н (0,200 кгс) с шагом 0,049 Н (0,005 кгс) – для антрацита. Количество отпечатков при каждой нагрузке должно быть равным 20. Измерение от меньших нагрузок к

большим заканчивают при нагрузке, вызывающей появление сколов и трещин у всех отпечатков. Нагружение осуществляют вручную, плавно, без толчков в течение 10 с. Продолжительность выдержки под нагрузкой – 5 с, снятие нагрузки – 10 с.

Измерение диагоналей отпечатков выполняют на микроскопе в светлом поле с точностью одного наименьшего деления шкалы. Испытания проводят при температуре  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ .

Число твёрдости ( $H$ ) в МПа вычисляют по формуле:

$$H = \sin(\alpha/2) \cdot 2P/a^2 = 1,8544 \cdot P/a^2, \quad (15.1)$$

где  $P$  – нагрузка на пирамиду, кгс;

$\alpha$  – угол между противоположными гранями пирамиды при вершине, равный  $136^\circ$ ;

$a$  – длина диагонали после снятия нагрузки, мм.

Контроль точности осуществляют по величине допустимого расхождения между двумя параллельными определениями средних значений микротвёрдости на одном аншлиф-брикете. Допустимое расхождение между параллельными определениями средних значений микротвёрдости по витриниту не должно превышать 5% относительных.

Число хрупкости ( $N$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$N = \sum 2q_n \cdot 100 / (P_n + P_{n-1})(N_n - N_{n-1}), \quad (15.2)$$

где  $P_n$  – нагрузка в  $n$ -й серии опытов;

$N_n$  – число отпечатков с трещинами и сколами в  $n$ -й серии опытов;

$q_n$  – общее количество отпечатков в  $n$ -й серии опытов.

Контроль точности осуществляют по величине допустимого расхождения между двумя параллельными определениями микрохрупкости, которое не должно превышать 5%.

Определение микротвёрдости и микрохрупкости в аншлиф-штуфах проводится аналогично. Микротвёрдость определяют на двух полированных поверхностях, параллельных и перпендикулярных слоистости.

Установлено, что каменные угли, как правило, обладают большей микротвёрдостью, чем бурые угли (в подмосковном буром угле она равна 60 МПа). Наименьшей микротвёрдостью характеризуются угли марки Д (140-180 МПа); для газовых углей она возрастает, затем в углях марок Ж, К и ОС примерно одинакова, но при переходе к тощим углям и антрацитам микротвёрдость резко повышается (составляя в последних в среднем 910 МПа).

В ряду метаморфизма в направлении от стадии бурых углей к стадии антрацита микротвёрдость витринита возрастает в 5 раз, причем особенно

значительно на стадиях тощих углей и антрацита. Микротвёрдость инертинита колеблется от 300 до 800 МПа, но в процессе метаморфизма она изменяется мало. Компоненты группы липтинита имеют небольшую микротвёрдость. В длиннопламенных углях микротвёрдость споринита равна 130-150 МПа, возрастая на стадии газовых и жирных углей до 150-240 МПа.

## **15.2. Определение механической прочности**

Механическая прочность определяет степень сопротивления ТГИ дроблению их различными методами. По ГОСТ 15490-70 «Угли бурые, каменные, антрацит и термоантрацит. Методы определения механической прочности» топливо обрабатывают во вращающемся барабане закрытого типа и определяют выход класса размером более нижнего предела крупности испытываемой пробы.

### **15.2.1. Метод испытания в большом барабане**

Для испытания крупных классов используется большой стальной барабан закрытого типа диаметром 1000 мм, длиной 590 мм и толщиной стенок 5 мм. На внутренней поверхности цилиндра приварены три полосы из стали толщиной 5 мм, с высотой ребра 250 мм, расположенные на равных расстояниях друг от друга. Частота вращения барабана – 25 об/мин.

После сокращения исходной пробы от неё отбирается три навески по  $25 \pm 0,5$  кг. Навеску топлива загружают в барабан так, чтобы куски опускались по внутренней поверхности барабана, и плотно закрывают крышку люка. После 100 полных оборотов барабан автоматически останавливается. Пробу выгружают, тщательно собирая всю мелочь.

После испытаний в барабане производится рассев топлива на механическом грохоте или вручную.

При испытании классифицированного антрацита и угля рассев производят на ситах с размером отверстий, соответствующим нижнему пределу крупности испытываемого топлива.

При испытании антрацита классов 70-120 и 50-100 мм и термоантрацита классов 80-120, 20-120, 10-120 и 40-80 мм размер отверстий сита – 50x50 мм;

При испытании антрацита классов 25-70 и 25-125 мм размер отверстий сита – 25x25 мм;

При испытании термоантрацита классов 10-120 в 10-70 мм размер отверстий сита – 20x20 мм;

При испытании термоантрацита класса более 10 мм размер отверстий сита – 10x10 мм.

Показатель механической прочности ( $\Pi$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$\Pi = m_1 \cdot 100 / m, \quad (15.3)$$

где  $m$  – масса навески, кг;

$m_1$  – масса надрешетного продукта после испытания в барабане, кг.

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух определений, если результат второго определения отклоняется от первого не более чем на 10% отн. Если расхождение между результатами двух определений превышает 10% отн., то проводят третье определение и за окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух наиболее близких определений.

### 15.2.2. Метод испытания в малом барабане

Для испытания класса 25-50 мм служит малый сдвоенный барабан. Диаметр и длина каждого цилиндра равны 180 мм. Внутри каждого цилиндра имеются три полосы шириной 30 мм. Частота вращения – 50 об/мин.

Исходную пробу сокращают до остатка массой не менее 10 кг. В каждый из цилиндров загружают по 1 кг испытуемого угля. После 20 мин вращения барабана пробы отдельно рассеиваются на сите с отверстиями 25x25 мм. Сито встряхивают в горизонтальном направлении в ту и другую сторону по 5 раз. Оставшееся на сите топливо тщательно собирают и взвешивают с точностью до 0,01 кг.

Таким же образом испытывают другие две навески.

Рассчитывается показатель прочности по формуле 15.3.

Показателем механической прочности является среднее арифметическое результатов четырех испытаний.

Если результат одного испытания отклоняется от среднего арифметического более чем на 10%, то его в расчёт не принимают и вычисляют показатель механической прочности как среднее результатов трёх испытаний.

Большое значение придаётся прочности антрацита в связи с производством термоантрацита – сырья для производства электродов и литейного термоантрацита. Например, требования к донецкому антрациту для производства литейного термоантрацита следующие: при испытании класса 50-100 мм остаток на сите 50 мм после испытания в барабане должен

быть не менее 38%. Механическая прочность антрацита для производства электродного термоантрацита должна быть:  $P_{150}=32\%$  (для класса 70-120 мм);  $P_{25}=36-38\%$  (для классов 25-120 и 25-70 мм).

Показатель механической прочности ( $P$ ) применяется также для оценки качества электродного термоантрацита. В соответствии с ГОСТ 4794-97 «Термоантрацит электродный. Технические условия» для высшего сорта класса крупности 20-120 мм  $P_{150}$  – не менее 37%, для первого сорта – не менее 30%. Для высшего сорта электродного термоантрацита класса крупности 10-70 мм  $P_{20}$  – не менее 53%, для первого сорта – не менее 38%.

### 15.2.3. Испытание методом толчения

Определение механической прочности ТГИ осуществляется также *методом толчения* по ГОСТ 21153.1-75 «Породы горные. Метод определения коэффициента крепости по Протоdjяконову».

Сущность метода заключается в определении коэффициента крепости, который пропорционален отношению работы, затраченной на дробление горной породы, к вновь образованной при дроблении поверхности, оцениваемой суммарным объёмом частиц размером менее 0,5 мм.

Подготовленную пробу крупностью 20-40 мм (до 2 кг) делят на четыре части, каждую из которых испытывают. Для этого от каждой части отбирается по пять порций массой от 40 до 60 г. Каждая порция дробится отдельно в приборе определения крепости (ПОК), состоящий из стального стакана, вставленного в него трубчатого копра, внутри которого свободно помещается гиря массой  $2,4\pm 0,01$  кг.

Каждую навеску отдельно дробят в стакане гирей, падающей с высоты 60 см. Число сбрасывания гири на каждую навеску устанавливают при дроблении первых пяти навесок. Число сбрасываний гири принимают в зависимости от ожидаемой крепости породы, обычно от 3 до 15 сбрасываний на каждую навеску. Для углей – обычно 3 сбрасывания.

Правильность выбранного режима испытания контролируют после просеивания первых пяти раздробленных навесок на сите с отверстиями 0,5 мм до прекращения выделения подрешетного продукта и замера его объёма в объёмомере с наружным диаметром 25 мм. При получении столбика мелочи высотой 20-100 мм по шкале плунжера число сбрасываний на каждую навеску сохраняют для оставшихся пятнадцати навесок. При меньшей или большей высоте столбика мелочи в объёмомере число сбрасываний корректируют соответственно в большую или меньшую сторону.

Оставшиеся пятнадцать навесок дробят в приборе последовательно в установленном режиме испытания: при постоянном числе сбрасываний гири и высоте подъёма гири 60 см.

После дробления каждой пяти навесок их просеивают на сите, подрешетный продукт сита ссыпают в объёмомер, измеряют плунжером высоту столбика мелочи и записывают её.

Коэффициент крепости горной породы ( $f$ ) вычисляют по формуле:

$$f = n \cdot 20 / h, \quad (15.4)$$

где  $20$  – эмпирический числовой коэффициент, обеспечивающий получение общепринятых значений коэффициента крепости и учитывающий затраченную на дробление работу;

$n$  – число сбрасываний гири при испытании одной навески;

$h$  – высота столбика мелкой фракции в объёмомере после испытания пяти навесок, мм.

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое результатов четырех определений.

Для величины, приближенно характеризующей относительную сопротивляемость горной породы разрушению, М. М. Протоdjаконовым предложена шкала крепости, по которой горные породы делятся на десять категорий с коэффициентом крепости  $f$  от 20 до 0,3. Угли и антрацит в основном относятся к категориям VI; VI,a; VII:  $f$  от 6 до 1.

#### 15.2.4. Метод ВИМСа

Определение сопротивления дроблению ТГИ проводят также по методу ВИМСа. Метод основан на дроблении металлическими шарами небольшого количества материала во вращающихся цилиндрических камерах.

Аппарат ВИМСа состоит из шести металлических камер цилиндрической формы. Внутренний диаметр камеры – 82 мм, высота – 50 мм. Внутри камеры находятся пять металлических шаров массой 168 г, диаметр каждого шара 19 мм. Все шесть камер помещают в металлический цилиндр, закреплённый на валу и вращающийся с частотой 90 об/мин.

Топливо обрабатывается в барабане последовательно при 250, 500 и 1000 оборотах. Навеска топлива равна  $20 \cdot BD$  ( $BD$  – насыпная плотность топлива при крупности исходной пробы 4-5 мм).

Показателем сопротивления дроблению (механическая стойкость) служит остаток на выбранном сите после дробления при данном числе оборотов.

### 15.2.5. Влияние различных факторов на механическую прочность ТГИ

Многочисленными исследованиями установлено, что механическая прочность углей значительно изменяется в зависимости от степени их углефикации и петрографического состава.

Результаты определения механической стойкости углей Кузнецкого бассейна разной стадии метаморфизма приведены на рис. 15.1. Механическая стойкость в данном случае определялась на сите с ячейками размером оборотов барабана 2,5 мм после 500 оборотов барабана.

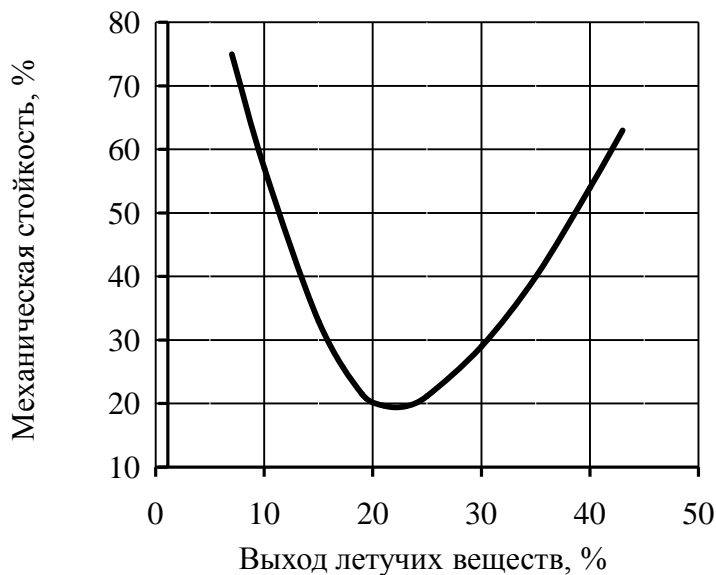


Рисунок 15.1. Сопротивление дроблению углей в зависимости от их стадий метаморфизма

Как следует из полученных результатов, сопротивление дроблению углей в зависимости от выхода летучих веществ изменяется по кривой с минимумом в области углей марок Ж и К. Характер этой кривой определяется изменением химической структуры углей.

Природа повышенной прочности углей крайних стадий углефикации различна. Увеличение прочности у сильно метаморфизованных углей объясняется ростом углеродных сеток с ориентацией параллельных углеродных сеток в пакеты с увеличением прочных межъядерных связей, создаваемых углеродными валентостями. Малометаморфизованные угли с высоким содержанием кислорода обладают большой внутренней поверхностью и высокой механической прочностью. Следовательно, связь между макромолекулами в этих углях жесткая. Однако жесткость структуры в данном случае обусловлена не углеродными валентностями, а кислородными связями.

Уменьшение прочности при переходе к углям средней степени углефикации, по-видимому, связано с уменьшением длины боковых цепей макромолекул, а также с удалением кислорода в виде двуокиси углерода и воды. Всё это ослабляет структуру в результате уменьшения химической связи через кислородные мостики и уменьшения роли водородных связей.

Дробимость литотипов углей не одинакова. Наименьшая механическая прочность характерна для фюзена. Несколько выше прочность витрена и кларена. Наиболее трудно дробим споровый дюрэн, в котором форменные элементы (по выражению Ю. А. Жемчужникова) играют роль армирующих компонентов в органической массе угля.

### **15.3. Определение размолоспособности ТГИ**

На теплоэлектростанциях твёрдое топливо большей частью сжигается в пылевидном состоянии. Приготовление пыли состоит из нескольких стадий, но наиболее сложной и энергоемкой стадией является размол топлива.

Для проектирования и эксплуатации размольного оборудования необходимо знать прочностные характеристики топлива, среди которых основной является размолоспособность, отражающая сопротивляемость топлива размолу в процессе пылеприготовления.

Величину сопротивляемости топлива размолу обычно выражают в условных единицах и характеризуют коэффициентом размолоспособности, который определяют путем сравнения результатов испытания данного топлива с результатами испытаний эталонного топлива.

Методы определения коэффициента размолоспособности основаны на законе измельчения хрупких материалов, согласно которому работа (расход энергии), затраченная на измельчение, пропорциональна вновь обнаженной поверхности. Следовательно, величина коэффициента размолоспособности показывает, во сколько раз при одинаковой затрате энергии на размол воздушно-сухого топлива вновь обнаженная удельная поверхность испытуемого топлива больше или меньше обнаженной удельной поверхности эталонного топлива в тех же условиях размола.

В настоящее время используется два стандартизированных метода определения коэффициента размолоспособности: ГОСТ 15489.1-93 «Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Метод определения коэффициента размолоспособности по ВТИ» и ГОСТ 15489.2-93 «Угли каменные. Метод определения коэффициента размолоспособности по Хардгроу». Последний представляет собой полный аутентичный текст международного стандарта ИСО 5074-80 "Уголь каменный. Определение коэффициента размолоспособности по Хардгроу".



Сущность методов определения коэффициента размолоспособности состоит в следующем: в лабораторных стандартных приборах ВТИ или Хардгрова, которые представляют собой протарированные шаровые мельницы, при определенных условиях размалывают воздушно-сухую пробу топлива заданного гранулометрического состава, проводят ситовой анализ продукта размола и определяют коэффициент размолоспособности по тарировочному графику, построенному с помощью эталонного топлива.

### 15.3.1. Определение коэффициента размолоспособности по ВТИ

При определении коэффициента размолоспособности по ВТИ ( $K_{ло}$ ) в качестве эталонного принимается топливо, для которого после измельчения в стандартных условиях остаток на сите с отверстиями размером 90 мкм (т. е.  $R_{90}^{эТ}$ ) равняется 69,2% (к такому топливу можно отнести, например, донецкий антрацит). Если при тех же условиях и затрате такой же энергии измельчить испытуемый уголь и определить отношение удельной поверхности испытуемого угля к удельной поверхности эталонного, получим коэффициент размолоспособности.

Удельная поверхность пропорциональна величине  $(\ln 100 / R_{90})^{2/3}$ , поэтому

$$K_{ло} = (\ln 100 / R_{90})^{2/3} / (\ln 100 / R_{90}^{эТ})^{2/3}, \quad (15.5)$$

где  $R_{90}$  – полный остаток испытуемого топлива на сите 90 мкм, выраженный в % от массы навески.

Учитывая, что  $R_{90}^{эТ} = 69,2\%$ , получим

$$K_{ло} = 1,96 \cdot (\ln 100 / R_{90})^{2/3}. \quad (15.6)$$

Установка ВТИ для размола проб топлива состоит из барабана объёмом 0,0015 м<sup>3</sup>, выполненного из стали марки СТ 40, электродвигателя мощностью не менее 0,5 кВт, червячного редуктора, реле времени с периодом действия (6±0,04) мин, шаров диаметром (25±1) мм и массой (4±0,035) кг.

До начала испытаний рабочую установку тарируют с помощью стандартных образцов с известными коэффициентами размолоспособности. Для этого используют шесть стандартных образцов, приготовленных во ВТИ, с  $K_{ло} = 2,0; 1,7; 1,5; 1,4; 1,2; 1,0$ . Эти величины устанавливают с помощью образцовой установки ВТИ, причём расчёт коэффициентов размолоспособности стандартных образцов проводят по формуле 15.6. Стандартные образцы испытывают на рабочей установке и строят тарировочный график в координатах  $K_{ло} = f(R_{90})$ .

Подготовка проб к испытаниям проводится следующим образом.

Исходную пробу топлива крупностью менее 25 мм дробят в щековой дробилке до получения максимальных размеров кусков 10 мм, затем топливо измельчают в валковой дробилке в две стадии с расстоянием между валками сначала 6 мм, затем 3,5 мм. Измельченное топливо просеивают на сите с размером ячеек 3,2 мм с возвратом частиц крупнее 3,2 мм на доизмельчение до полного прохода всего топлива через сито. Подрешетный продукт просеивают на сите с размером ячеек 1,25 мм для получения фракции размером от 1,25 до 3,2 мм.

Пробу с размером кусков 1,25-3,2 мм сокращают квартованием до массы 400 г и подсушивают в сушильном шкафу при температуре  $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$ , перемешивая во время подсушки не менее четырех раз. Время подсушки для бурых углей – 5 ч, для остальных видов топлива – 3 ч. После подсушки топливо размещают на противне слоем около 10 мм и выдерживают при комнатной температуре в течение 20 ч, доводя до воздушно-сухого состояния. Окончание подсушки определяют трехкратным взвешиванием пробы после 16, 18 и 20 ч выдержки. При этом масса топлива не должна изменяться более чем на 0,3% относительно среднего результата взвешивания.

Доведенное до воздушно-сухого состояния топливо вновь просеивают через сито с размером ячеек 1,25 мм. Из надрешетного продукта методом квартования готовят две пробы массой по 50 г каждая для основного и контрольного определения коэффициента размолоспособности ( $K_{л.о}$ ).

Загружают в барабан шары, а затем топливо. Закрывают барабан крышкой, устанавливают и закрепляют его в рабочем положении, включают электропривод мельницы и размалывают пробу в течение  $(6 \pm 0,04)$  мин с частотой вращения  $1,5 \text{ мин}^{-1}$ , что соответствует  $(540 \pm 4)$  оборотам барабана.

После окончания размола барабан открывают, измельченную пробу и шары высыпают в сборный бункер. Внутреннюю поверхность барабана и крышки, а также шары и сетчатое дно сборного бункера осторожно (во избежание пыления и потерь топлива) очищают мягкой щеткой. Весь материал собирают на поддоне.

Взвешивают измельченное топливо. Если потери при измельчении топлива и сборе пыли составят более 1 г, необходимо повторить испытание, используя топливо, оставленное для повторных испытаний.

Рассеивают измельченное топливо в рассеивочной машине на ситах 0,200; 0,140; 0,125; 0,090; 0,071 мм в течение 15 мин. Надрешетные продукты, оставшиеся на каждом сите, взвешивают с погрешностью  $\pm 10$  мг. Остаток пыли на каждом сите  $F_n$  в процентах при массе навески 50 г вычисляют по формуле:

$$F_n = 2 \cdot m_n, \quad (15.7)$$

где  $m_n$  – масса надрешетного продукта на сите, г.

Потери при расसेве продукта размола не должны превышать 2% массы навески, в противном случае испытание повторяют, используя топливо, оставленное для повторных испытаний.

Эти данные служат для проверки результатов рассева путём нанесения соответствующих точек на логарифмическую сетку в координатах размер ячеек сит и остаток на сите. При правильном проведении рассева точки, характеризующие полные остатки пыли на ситах, располагаются на одной прямой. Отклонение от прямой линии свидетельствует о дефекте сита или некачественном расसेве.

По этим данным также определяется суммарный выход материала на сите 90 мкм по формуле:

$$R_{90} = F_{200} + F_{140} + F_{125} + F_{90}, \quad (15.8)$$

где  $F_{200}$ ,  $F_{140}$ ,  $F_{125}$ ,  $F_{90}$  – соответственно, остатки пыли на ситах 0,200; 0,140; 0,125 и 0,090 мм, %.

С учетом полученного значения  $R_{90}$  вычисляют коэффициента размолоспособности по ВТИ ( $K_{ло}$ ) по формуле 15.5.

Коэффициент размолоспособности испытуемого топлива может быть также определён по тарировочному графику, построенному для данной установки перед проведением испытаний (рис. 15.2.).

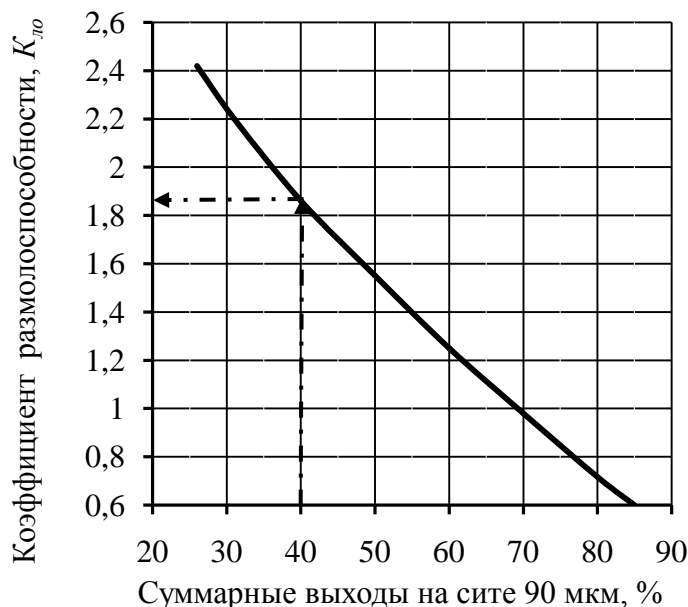


Рисунок 15.2. Пример тарировочного графика для определения  $K_{ло}$

За результат испытаний принимают среднее арифметическое результатов основного и контрольного определений. Расхождения между результатами двух определений не должны превышать значений, указанных в табл. 15.1.

Таблица 15.1 – Максимально допустимые расхождения между результатами определения коэффициента размолоспособности по ВТИ

Коэффициент размолоспособности по ВТИ, %	Допускаемые расхождения, %	
	Сходимость	Воспроизводимость
0,3-2,5	4,0	5,0

### 15.3.2. Определение коэффициента размолоспособности по Хардгроу

Прибор Хардгрова для определения коэффициента размолоспособности *HGI* состоит из неподвижной размольной чаши из закаленной стали с горизонтальной дорожкой, по которой двигаются восемь стальных шариков диаметром 25,4 мм. Шарiki приводятся в движение верхним нажимным кольцом, которое вращается со скоростью 19-21 мин<sup>-1</sup>. Верхнее нажимное кольцо соединено с валом и приводится в действие электродвигателем через редуктор. На валу установлен груз. Общее вертикальное усилие на шарiki, создаваемое верхним нажимным кольцом, зубчатым зацеплением, валом и грузом, должно составлять (284±2) Н или иметь общую массу (29±0,2) кг. Прибор снабжен счётчиком оборотов и автоматическим устройством, отключающим прибор после (60±0,2) оборотов.

Перед тем как начать определение коэффициента размолоспособности по методу Хардгрова прибор необходимо протарировать. Для тарировки используют четыре стандартных образца с *HGI* около 40, 60, 80 и 110. Тарировочный график строят в координатах  $HGI = f(m)$ , где  $m$  – масса угля (г), прошедшая через сито 75 мкм.

Подготовка проб к испытаниям проводится следующим образом.

Исходную пробу угля массой 1 кг и крупностью 0-4,75 мм доводят до воздушно-сухого состояния. Высушенную пробу порциями примерно 200 г просеивают в течение 2 мин в рассеивочной машине на наборе сит, состоящем из сит с размером отверстий 1,18 мм и 600 мкм. Оставшийся на сите с размером отверстий 1,18 мм материал измельчают в дробилке, отрегулированной так, чтобы размалывались только самые большие частицы. Затем раздробленный материал просеивают в течение 3 мин на тех же ситах. Дробление и просеивание продолжают до тех пор, пока весь

материал не пройдет через сито с размером отверстий 1,18 мм. Уголь, прошедший через сито с размером отверстий 600 мкм, выбрасывают, а оставшийся на нем взвешивают с точностью до 1 г.

Взвешивают опытную порцию материала массой  $(50 \pm 0,01)$  г, аккуратно высыпают в размольную чашу и включают прибор. Он отключается после того, как вал сделал  $(60 \pm 0,2)$  оборота. Размолотый уголь помещают в рассевочную машину на сито с отверстиями размером 75 мкм и производится рассев в течение 10 мин. После этого сито вынимают из машины, тщательно очищают обечайку, сетку и крышку так, чтобы весь уголь с сита попал в сборную емкость (коллектор). В очищенное сито с дном пересыпают уголь из коллектора, закрывают крышкой, вновь помещают в рассевочную машину и производят рассев еще в течение 5 мин.

Уголь, очищенный с сита с размером отверстий 75 мкм, и уголь, прошедший через это сито, взвешивают отдельно с точностью до 0,01 г. Если сумма этих масс отличается от начальной массы опытной порции более чем на 0,5 г, то анализ повторяют.

Массу угля, прошедшего через сито с размером отверстий 75 мкм,  $m$  в граммах, вычисляют по формуле:

$$F_n = 50 - m_1, \quad (15.9)$$

где  $m_1$  – масса угля, оставшегося на сите, г.

Коэффициент размолоспособности  $HGI$  определяют по тарировочному графику.

Повторное определение выполняют на порции, взятой из фракции угля с размером 1,18 мм - 600 мкм. Коэффициент размолоспособности по Хардгроу ( $HGI$ ) рассчитывают как среднее арифметическое результатов двух определений, округленное до целого числа.

Сходимость результатов определения коэффициента размолоспособности по Хардгроу ( $HGI$ ) не должна превышать 2 единиц, воспроизводимость – 3 единиц.

Как видно из приведенных методик, принципы, лежащие в основе методов определения коэффициентов размолоспособности по ВТИ и Хардгроу, одинаковы. Различаются только конкретные условия приготовления проб, размола и проведения отсева. В соответствии с этим получаются разные абсолютные величины  $K_{ло}$  и  $HGI$ . Так диапазон от твёрдых углей к мягким соответствует величинам  $K_{ло}$  от 0,77 до 2,5 и  $HGI$  от 30 до 146.

Сопоставление коэффициентов размо­лоспособности, определяемых различными методами, показывает возможность пересчёта их с одной шкалы на другую.

Пересчёт величины  $HGI$  на шкалу ВТИ можно выполнить [27] по формуле:

$$K_{lo} = 0,32 + 0,0149 \cdot HGI. \quad (15.10)$$

### ***Контрольные вопросы***

1. Охарактеризуйте основные физико-механические свойства ТГИ.
2. В чём заключается сущность методов определения микротвёрдости и микрохрупкости ТГИ?
3. Какими методами определяется механическая прочность ТГИ?
4. Опишите влияние различных факторов на механическую прочность ТГИ.
5. На чём основаны методы определения коэффициента размо­лоспособности топлива?
6. Опишите методику определения коэффициента размо­лоспособности по Хардгрову.
7. Как выполняется пересчёт величины  $HGI$  на шкалу ВТИ?

Литература к теме: [21-27]

## Глава 16

### ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТГИ

#### Вопросы, выносимые на лекцию:

*Общие представления об удельной теплоёмкости, коэффициенте теплопроводности, коэффициенте температуропроводности. Метод определения удельной теплоёмкости и коэффициента температуропроводности. Метод определения коэффициента теплопроводности. Влияние различных факторов на теплофизические свойства ТГИ*

К теплофизическим свойствам твёрдых горючих ископаемых обычно относят удельную теплоёмкость, коэффициенты теплопроводности и температуропроводности, коэффициент теплового расширения, а также теплоту сгорания.

С методами определения теплоты сгорания и зависимостью её величины от элементного состава и природы ТГИ мы познакомились в предыдущих лекциях. Сейчас остановимся более подробно на других свойствах.

При взаимодействии ТГИ с тепловым полем происходит поглощение тепла, сопровождающееся повышением кинетической энергии молекул и атомов, что описывается ростом температуры. Коэффициент пропорциональности между изменением тепла  $dQ$  и температуры  $dT$  характеризует теплоёмкость вещества  $C = dQ/dT$ . На практике используют удельную величину теплоёмкости.

*Удельной теплоёмкостью* ( $C_p$ ) называется количество теплоты, которое необходимо сообщить единице массы вещества, чтобы повысить его температуру на  $1^\circ\text{C}$  в определённом температурном интервале. Измеряется она в Дж/(кг·К).

С теплоёмкостью ТГИ связаны и другие их тепловые свойства – теплопроводность и температуропроводность. *Коэффициент теплопроводности* характеризует проницаемость материала для теплового потока. Он численно равен количеству теплоты, переносимого через единицу поверхности за единицу времени при единичном градиенте температуры, и обозначается  $\lambda$  (Вт/(м·К)). Чем больше коэффициент теплопроводности, тем скорее нагревается или охлаждается тело. Температуропроводностью называется физическая величина, характеризующая теплоинерционные свойства тел. *Коэффициент температуропроводности* численно равен скорости изменения температуры тела в процессе его нагрева или

охлаждения при изменении градиента температуры, равном единице на единицу длины. Он обозначается буквой  $a$  ( $\text{м}^2/\text{с}$ ). Оба указанных коэффициента связаны соотношением:

$$a = \lambda / d_a \cdot C_p, \quad (16.1)$$

где  $C_p$  – удельная теплоёмкость материала, Дж/(кг · К);

$d_a$  – кажущаяся плотность материала,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Способность ТГИ изменять свои геометрические размеры при тепловом воздействии характеризуется коэффициентами линейного  $\beta$  и объёмного  $\beta_{об}$  расширения. Эти коэффициенты равны относительному изменению линейного размера  $L$  или его объёма  $V$  образца при нагревании на  $1^\circ\text{C}$ .

$$\beta = \Delta L/L \cdot \Delta T; \quad \beta_{об} = \Delta V/V \cdot \Delta T. \quad (16.2)$$

Тепловое расширение ТГИ характеризуется ярко выраженной анизотропией. Числовые значения коэффициентов линейного расширения в направлениях параллельно и перпендикулярно плоскостям напластования существенно отличаются по величине. С ростом степени метаморфизма наблюдается увеличение анизотропии теплового расширения. При этом средний коэффициент линейного расширения уменьшается [28].

Существующие методы определения тепловых свойств основаны на закономерностях стационарных и нестационарных тепловых потоком. Применение для оценки теплофизических свойств ТГИ методов, в которых используется стационарный тепловой поток, в большинстве случаев затруднено. Это объясняется длительностью опытов, возможностью возникновения эффекта миграции воды и паров, трудностью проведения опытов при высоких температурах в условиях смоло- и газовой выделения.

### **16.1. Метод определения удельной теплоёмкости и коэффициента температуропроводности**

Метод основан на использовании линейных участков временного изменения температуры в одномерной пластине, реализующихся при периодически вводимой в исследуемый образец мощности и регламентируется ГОСТ 25493-82 «Породы горные. Метод определения удельной теплоёмкости и коэффициента температуропроводности». Измерения проводят в интервале температур  $20\text{-}30^\circ\text{C}$  при нормальных внешних условиях: относительная влажность воздуха 65%, температура окружающей среды  $20^\circ\text{C}$ , атмосферное давление 1013 гПа.



В соответствии с ГОСТ 25493-82 удельную теплоёмкость и коэффициент температуропроводности определяют измерением скорости нагрева и временного запаздывания максимума (минимума) температуры на свободной поверхности образца относительно момента включения (выключения) вводимой в образец мощности.

Исследуемый образец должен быть выполнен в виде двух идентичных плоскопараллельных дисков диаметром от 40 до 50 мм и толщиной от 5 до 10 мм каждый. Подготовка образцов к исследованию состоит в их высушивании в термостате до постоянной массы при 100-110°C, охлаждении в эксикаторе, выдерживанию в воздушной среде влажностью 60% в течение 24 часов.

Блок-схема используемой установки приведена на рис. 16.1.

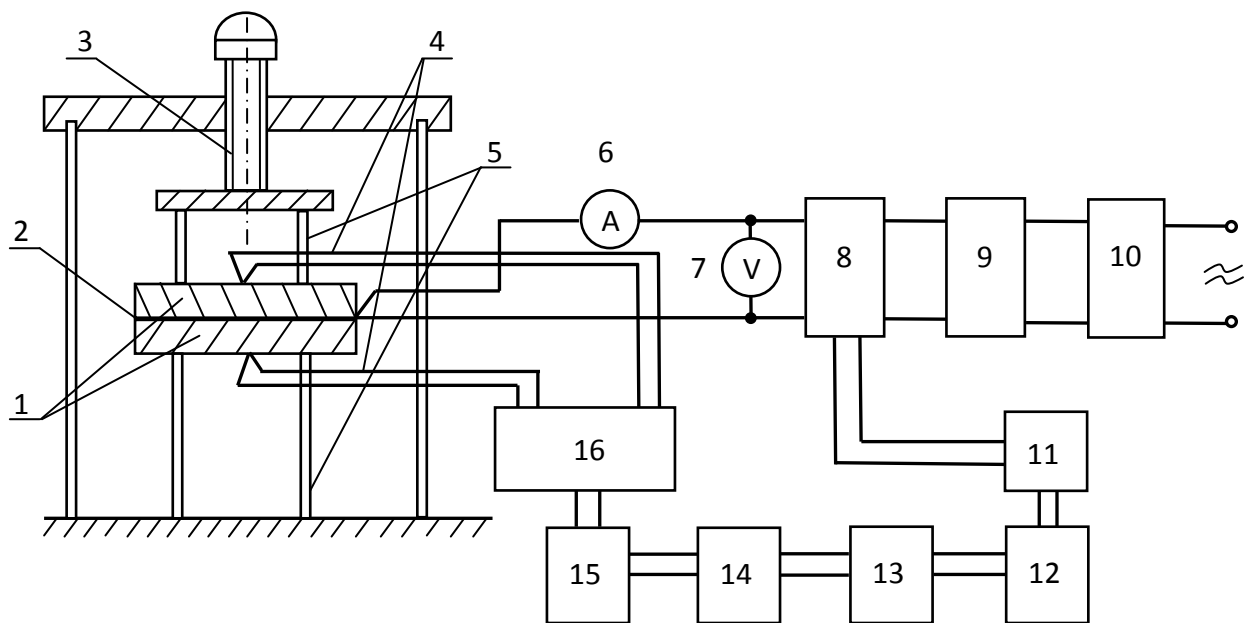


Рисунок 16.1. Блок-схема установки для определения теплоёмкости и температуропроводности:

1 - исследуемый образец; 2 - нагреватель; 3 - прижимной винт; 4 - термопары; 5 - игольчатые держатели; 6 - миллиамперметр; 7 - вольтметр; 8 - электромагнитное реле; 9 - генератор; 10 - выпрямитель; 11 - реле; 12 - самописец электронный; 13 - усилитель; 14 - магазин сопротивлений; 15 - потенциометр; 16 - переключатель

Нагреватель должен быть изготовлен в виде плоской спирали из нихромовой проволоки диаметром 0,05 мм. Диаметр нагревателя выбирают равным диаметру образца. Для этого в деревянное плато с диаметром, равным диаметру образца, на расстоянии 1 мм по окружности друг от друга вбивают тонкие иглы. Между ними по спирали протягивают нихромовый

провод, скрепленный затем тонкой нитью. Когда данную конструкцию снимают с плато и помещают между образцами, вся система зажимается. При включении напряжения нить сгорает. Обеспечение надежного контакта термопары осуществляют по следующей технологической схеме: спай термопары расплющивают и плотно прижимают к поверхности образца, на место контакта наносят смазку из смеси мелкозернистого порошка окиси алюминия и силикатного клея и высушивают в сушильном шкафу в течение 2 часов.

Плоский нагреватель помещают между двумя идентичными плоскопараллельными образцами. Для улучшения теплового контакта двух идентичных плоскопараллельных образцов и помещенного между ними нагревателя используют графитовый порошок. Измерительный комплект с нагревателем помещают в держатели, представляющие собой игольчатую треногу с зажимным винтовым устройством, что обеспечивает надежный тепловой контакт внутри системы "образец-нагреватель-образец".

Определение коэффициента температуропроводности и удельной теплоемкости начинается с того, что в измерительную цепь подключается термопара, закрепленную на свободной поверхности верхнего образца. На нагреватель через выпрямитель подают определенную величину напряжения прямоугольной формы, которая задается коммутирующей цепью из генератора Гб-26 и электромагнитного реле РС-10. Сигнал термопары, закрепленной на верхнем образце, подается на потенциометр для компенсации ЭДС, соответствующей средней температуре образца. Периодический процесс колебания температуры вокруг среднего значения температуры образца считают установившимся, если средняя температура образца стала постоянной. После достижения установившегося процесса переменный сигнал от термопары через усилитель подается на электронный самописец. Моменты включения и выключения мощности на нагревателе регистрируются на электронном самописце с помощью дополнительного электромагнитного реле, питание которого осуществляется коммутирующей цепью. Такое дополнение необходимо для нахождения временного запаздывания максимума (минимума) температуры свободной поверхности образца относительно моментов включения (выключения) вводимой в образец мощности. По показаниям вольтметра и миллиамперметра, включенных в цепь питания нагревателя, определяют величину мощности, выделяемой нагревателем. По величине мощности, выделяемой нагревателем, определяют величину мощности, вводимой в каждый из образцов: при условии идентичности исследуемых образцов она равна половине мощности, выделяемой нагревателем. Затем переключателем в измерительную цепь подключают нижнюю термопару и операции

повторяют. В результате получают удвоенную информацию об амплитудах и фазах колебаний температур, что позволяет уменьшить случайную ошибку измерения за счёт возможной разной зернистости образцов путем усреднения результатов.

Пример записи колебания температуры на противоположной от нагрева поверхности образца изображен на рис. 16.2.

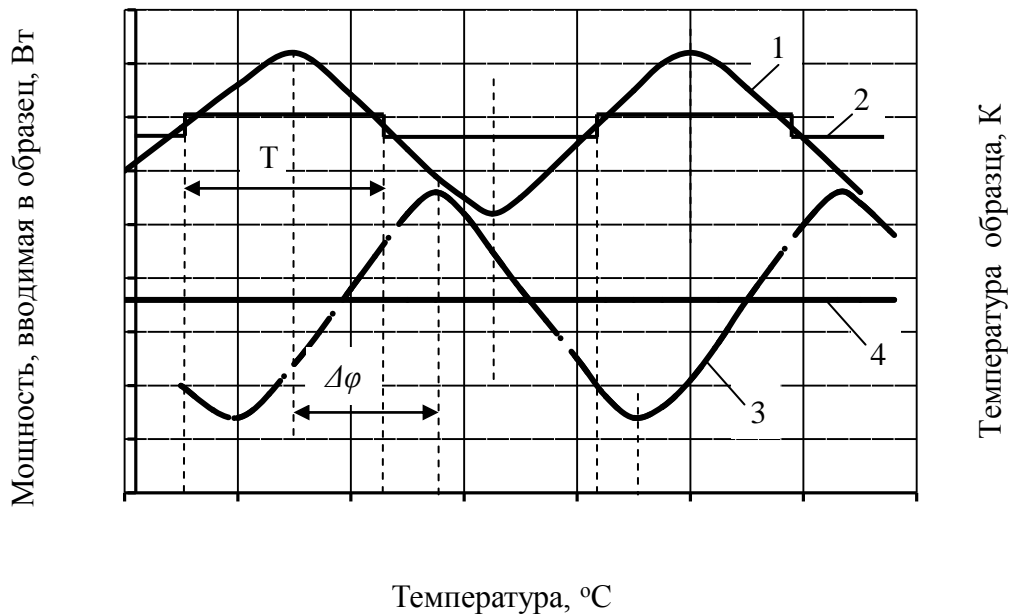


Рисунок 16.2. Пример записи колебания температуры на противоположной от нагрева поверхности образца:

1, 2 - кривые изменения мощности, вводимой в образец; 3 - кривая колебания температуры на поверхности образца; 4 - средняя установившаяся температура образца

Коэффициент температуропроводности образцов ( $a$ ) в  $\text{м}^2/\text{с}$  вычисляют по формуле:

$$a = L^2/6 \cdot (\Delta t - k), \quad (16.3)$$

где  $L$  — толщина исследуемого образца, м;

$\Delta t$  — время, прошедшее между выключениями (включениями) мощности нагревателя и достижения максимума (минимума) температуры на поверхности образца, с;

$k$  — постоянная времени измерительной схемы, определяемая дополнительным экспериментом на эталоне; для предлагаемой установки  $k = 1,5$  с.

Удельную теплоёмкость ( $C_p$ ) в Дж/(кг · К) вычисляют по формуле:

$$C_p = U \cdot I / 4m \cdot b, \quad (16.4)$$

где  $U$  – показания вольтметра, В;

$I$  – показания миллиамперметра, А;

$m$  – масса образца, кг;

$b$  – скорость изменения температуры поверхности образца, определяемая как тангенс угла наклона  $\alpha$  прямой темпа нагрева поверхности образца, К/с.

Среднюю температуру образца  $T_{cp}$ , к которой относятся вычисленные значения коэффициента температуропроводности и удельной теплоёмкости  $C_p$ , определяют на шкале потенциометра по величине компенсационной ЭДС.

Погрешность определения коэффициента температуропроводности не превышает 6-7%, а удельной теплоёмкости – 4-6%.

## 16.2. Метод определения коэффициента теплопроводности

Метод основан на равенстве количества тепла, проходящего через исследуемый образец и эталон при идентичности геометрических размеров в направлении прохождения тепла в стационарном режиме. Методика регламентирована ГОСТ 25499-82 «Породы горные. Метод определения коэффициента теплопроводности». Измерения проводят в интервале температур 30-50°С при нормальных внешних условиях: относительная влажность воздуха 65%, температура окружающей среды 20°С, атмосферное давление 1013 гПа.

Практически метод сводится к определению мощности, вводимой в образец, и разности температур на границах образца. Для уменьшения погрешности измерения, вызываемой трудностью учёта потерь мощности от нагревателя, в процессе эксперимента при одинаковых условиях нагрева анализируется изменение температуры как образца, так и эталона.

Образцы для испытаний и эталон должны быть изготовлены в виде плоскопараллельных дисков диаметром от 40 до 50 мм и толщиной от 4 до 5 мм или квадратов со стороной от 40 до 50 мм и толщиной от 4 до 5 мм. Нормализацию и кондиционирование используемых образцов проводят для достижения ими воздушно-сухого состояния. Для этого образцы высушивают в термостате до постоянной массы при температуре 105-110°С, охлаждают в эксикаторе и выдерживают в воздушной среде с влажностью 40-60% в течение 24 ч.

Схема установки для определения коэффициента теплопроводности показана на рис. 16.3.

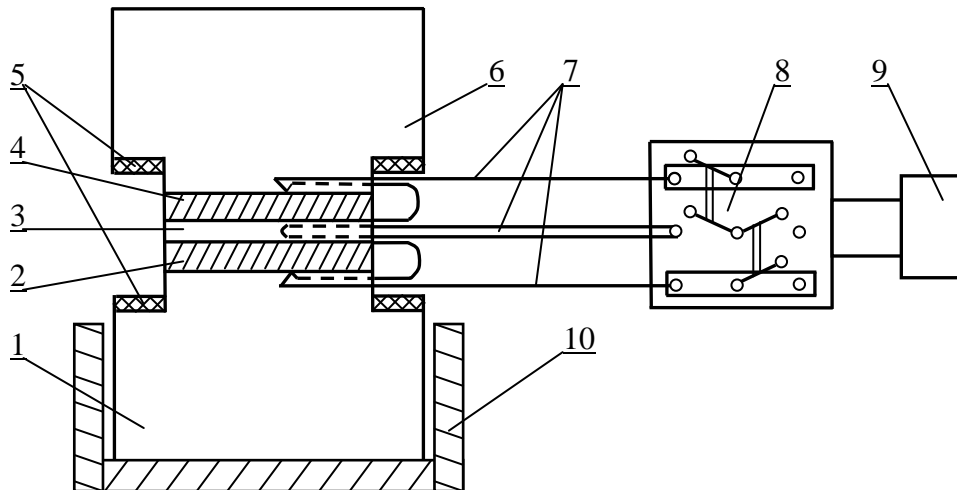


Рисунок 16.3. Схема установки для определения коэффициента теплопроводности:

1 - нагреватель; 2 - исследуемый образец; 3 - мерная прокладка; 4 - эталон; 5 - теплоизоляционные прокладки; 6 - калориметр; 7 - дифференциальные термопары; 8 - переключатель; 9 - микровольтметр; 10 - теплоизоляционный экран

Для сохранения ненарушенности эталона и образца при размещении спаев дифференциальной термопары между ними помещают тонкую медную прокладку толщиной 2,0 мм. В нагревателе, калориметре и медной прокладке для установки спаев дифференциальных термопар высверливают отверстия диаметром 1,5 мм и глубиной в половину их поперечных размеров на минимальном расстоянии от рабочих поверхностей, контактирующих с образцом и эталоном. Для создания теплового потока через исследуемый образец и эталон используют теплосодержание нагревателя, представляющего собой массивный алюминиевый цилиндр, который предварительно помещают в термостат и нагревают в нем в течение 1 ч до 60-80°C.

Испытания проводят в следующем порядке. Сначала измеряют толщину эталона и исследуемого образца с погрешностью не более 0,1 мм. Нагреватель извлекают из термостата и помещают его в теплоизоляционный экран. На нагреватель в центре помещают эталонный образец, затем медную прокладку, исследуемый образец и сверху устанавливают калориметр, находящийся при температуре окружающей среды. Жестко устанавливают в высверленных отверстиях нагревателя, медной прокладки и калориметра две дифференциальные термопары, измеряющие разность температур между

нагревателем, медной прокладкой и калориметром. Соединяют дифференциальные термопары через переключатель с микровольтметром.

Вследствие разности температур между нагревателем и калориметром образуется тепловой поток, проходящий через систему нагреватель-эталон-прокладка-образец-калориметр. Ввиду большой массы, а следовательно, значительной полной теплоёмкости нагревателя и калориметра их температуру в течение опыта следует считать постоянной. Включают в сеть микровольтметр. В дальнейшем с помощью микровольтметра отмечают момент, когда показания обеих термопар становятся постоянными, что соответствует установлению стационарного теплового режима. Фиксируют показания обеих термопар.

Коэффициент теплопроводности образца ( $\lambda_o$ ) в Вт/(м · К) вычисляют по формуле:

$$\lambda_o = \lambda_э \cdot (h_o/h_э) \cdot (\Delta T_э/\Delta T_o), \quad (16.5)$$

где  $h_o$  и  $h_э$  – толщина исследуемого образца и эталона, мм;  
 $\Delta T_o$  и  $\Delta T_э$  – перепады температур внутри эталона и образца, К.

Перепады температур внутри эталона и образца вычисляют по формулам:

$$\Delta T_э = \Delta T_{н-м} - \Delta T_{кон1}; \quad \Delta T_o = \Delta T_{м-к} - \Delta T_{кон2}, \quad (16.6)$$

где  $\Delta T_{н-м}$  – показания дифференциальных термопар, указывающих перепады температуры между нагревателем и медной прокладкой, К;

$\Delta T_{м-к}$  – показания дифференциальных термопар, указывающих перепады температуры между медной прокладкой и калориметром, К;

$\Delta T_{кон1}$  – перепады температур на контактах нагреватель-эталон и эталон-медь, К;

$\Delta T_{кон2}$  – перепады температур на контактах медь-образец и образец-калориметр, К.

Считают, что перепады температур на контактах не зависят от материала соприкасающихся поверхностей, следовательно,

$$\Delta T_{кон1} = \Delta T_{кон2} = \Delta T_{кон}.$$

Значение  $\Delta T_{кон}$  определяют при проведении вспомогательного эксперимента по аналогичной схеме, но вместо эталона и исследуемого образца берут два одинаковых образца исследуемого материала с различной толщиной. Значение  $\Delta T_{кон}$  вычисляют по формуле:

$$\Delta T_{кон} = (h_2 \cdot \Delta T_{н-м} - h_1 \cdot \Delta T_{м-к}) / (h_2 - h_1), \quad (16.7)$$

где  $h_1$  и  $h_2$  – толщина образцов исследуемого материала, м.

Погрешность определения коэффициента теплопроводности не должна превышать 10-12%.

### 16.3. Влияние различных факторов на теплофизические свойства ТГИ

На абсолютные значения термических коэффициентов существенное влияние оказывают температурные интервалы их определения, степень химической зрелости ТГИ, их зольность, влажность и другие факторы.

Стандартные методы определения теплофизических свойств исследуемых материалов, как было указано выше, проводятся в строго ограниченном интервале температур, в котором образцы ТГИ не претерпевают фазовых или химических превращений. Фазовые переходы и химические реакции сопровождаются поглощением или выделением теплоты, что существенно изменяет значения термических коэффициентов.

Так процессы, сопровождающиеся поглощением теплоты (эндотермическим эффектом), повышают эффективную теплоёмкость образца, а экзотермические процессы, протекающие с выделением теплоты, снижают её. Поэтому следует отличать истинную (равновесную) и эффективную (кажущуюся) теплоёмкости.

Установлено, что истинная удельная теплоёмкость углей при понижении температуры снижается и асимптотически стремится к нулю с приближением к абсолютному нулю температур (рис. 16.4).

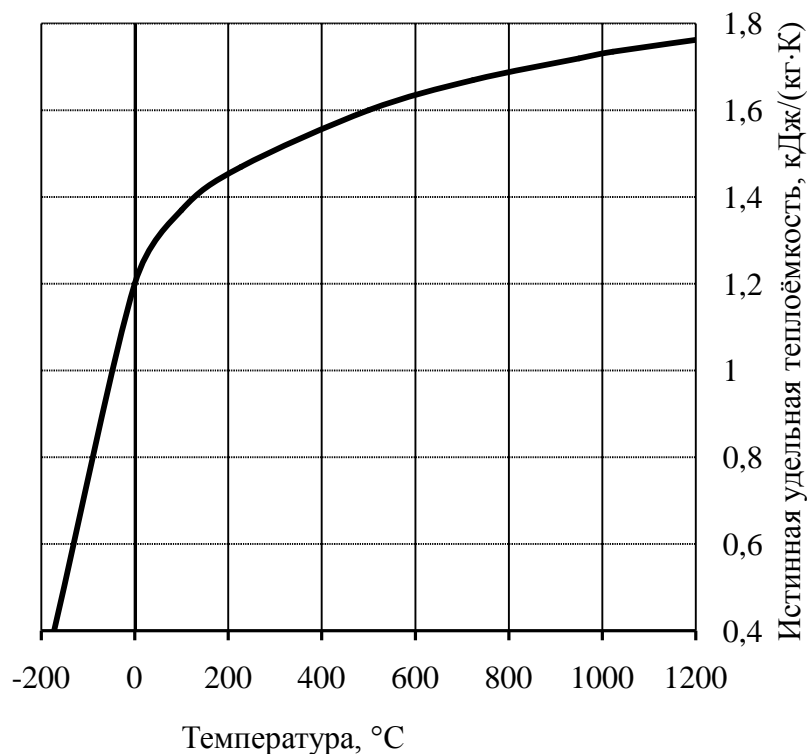


Рисунок 16.4. Зависимость истинной удельной теплоёмкости газового угля от температуры

Характер изменения эффективной теплоёмкости ТГИ от температуры значительно отличается от кривой, показанной на рис. 16.4, так как при нагревании торфов, бурых, каменных углей и других видов ТГИ наблюдаются значительные эндо- и экзоэффекты. На рис. 16.5 приведены кривые зависимости средней удельной теплоёмкости углей от температуры [23].

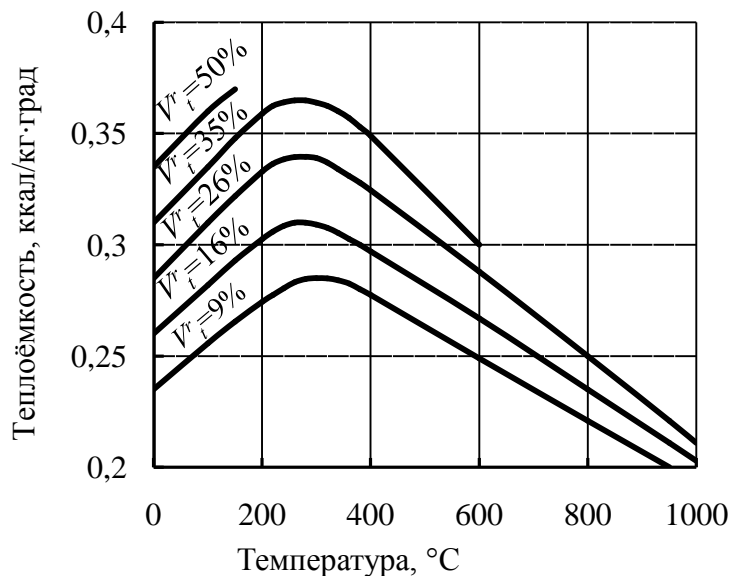


Рисунок 16.5. Зависимость средней удельной теплоёмкости углей от температуры

В температурном интервале 20-250°C наблюдаются практически линейный рост эффективной теплоёмкости от температуры. Поскольку испытывался абсолютно сухой уголь, то эндотермический максимум, обычно наблюдаемый при 100-120°C и обусловленный испарением влаги из влажного угля, отсутствует. С повышением температуры до 300-350°C наблюдаются эндотермические максимумы, появление которых вызывается преимущественным протеканием реакций термической деструкции органической массы углей, сопровождающейся поглощением теплоты. При дальнейшем нагревании эффективная теплоёмкость быстро уменьшается, в основном за счёт поликонденсационных процессов, протекающих с выделением теплоты, приближаясь при 1000°C к теплоёмкости графита.

При нагревании углей теплопроводность частиц собственно угольного вещества только в небольшой степени определяет величину эффективного коэффициента теплопроводности, который, в первую очередь, является функцией температуры и физической геометрии образца. Величина  $\lambda_{\text{эф}}$



возрастает с температурой пропорционально увеличению разности четвертых степеней абсолютной температуры.

Кроме того, в процессе нагревания углей пористость их существенно возрастает. Начиная с 500-600°C размеры пор достигают значительной величины и ещё увеличиваются по мере дальнейшего повышения температуры. Это ещё больше увеличивает значения коэффициентов тепло- и температуропроводности.

На рис. 16.6 представлены зависимости теплофизических коэффициентов подмосковного угля от температуры [23]. Для получения сравнимых результатов, отнесённых к одному и тому же объёмному весу, значения  $a$  и  $\lambda$  при 105°C пересчитаны к объёмному весу 750 кг/м<sup>3</sup>.

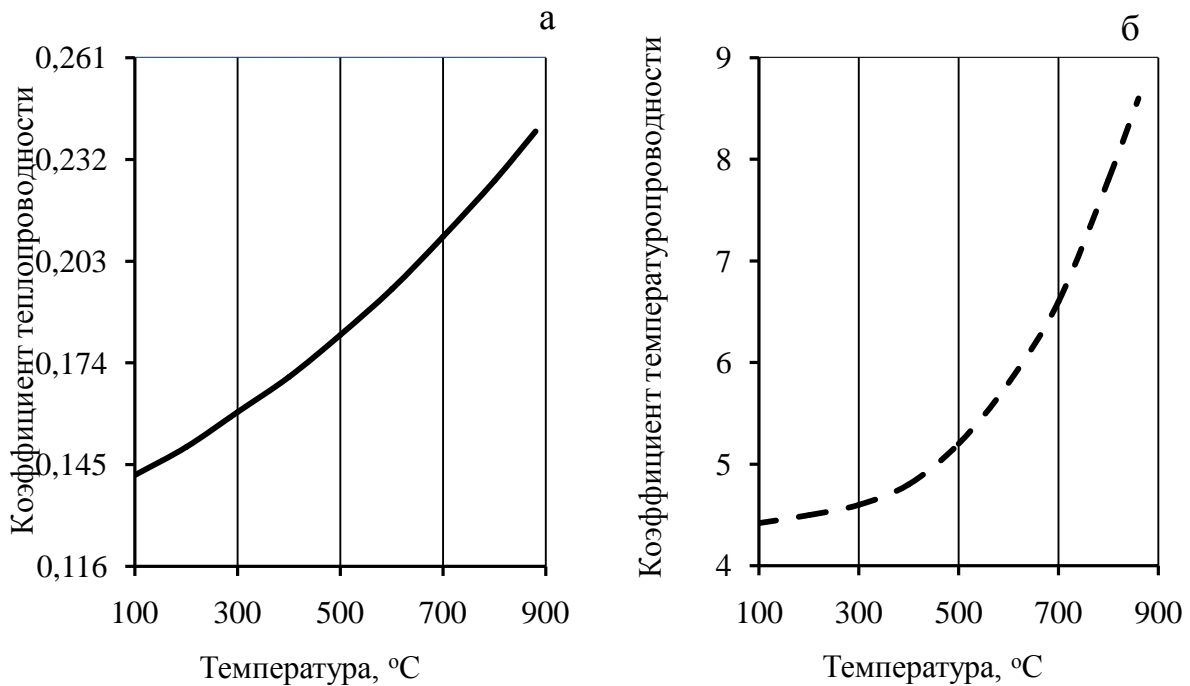


Рисунок 16.6. Зависимость коэффициентов теплопроводности  $\lambda$ , Вт/м·град (а) и температуропроводности  $a$ , м<sup>2</sup>/ч (б) углей от температуры

Суммарный тепловой эффект реакций, протекающих в органических и минеральных составляющих ТГИ при нагревании, зависит также от их природы, степени химической зрелости, состава, влажности.

Теплоёмкость ТГИ зависит в основном от значений теплоёмкости углеродной составляющей  $C_c$ , минеральных примесей  $C_i$  и их состава:

$$C_p = C_c \cdot (1 - \sum X_i) + \sum C_i \cdot X_i \quad (16.8)$$

где  $X_i$  – содержание минеральных примесей.

Чистое углеродное вещество имеет несколько более высокую теплоёмкость по сравнению с минеральными примесями. Зольность ТГИ несколько снижает значение их удельной теплоёмкости.

Изменения состава ТГИ в процессе углефикации отражается на величине теплоёмкости. Исследования Портера и Тейлора показали, что удельная теплоёмкость углей увеличивается с ростом выхода летучих веществ согласно эмпирическому выражению:

$$C_p = 0,242 \cdot (1 + 0,008) \cdot V^d. \quad (16.9)$$

Влажность также оказывает существенное влияние на теплофизические свойства ТГИ. Удельная теплоёмкость угля в сухом состоянии составляет около 0,3 теплоёмкости воды. Следовательно, чем выше влажность угля, тем больше его удельная теплоёмкость.

Второй эффект связан с относительной теплопроводностью воды и воздуха. Коэффициент теплопроводности воды приблизительно в 25 раз больше теплопроводности воздуха. Следовательно, прибавление воды к сухому топливу должно увеличивать теплопроводность последнего. Присутствие водяной плёнки в местах контакта угольных частиц значительно улучшает тепловой контакт. Вода не только связывает благодаря поверхностному натяжению отдельные частицы топлива друг с другом, но и облегчает переход тепла от одной частицы к другой через тонкую водную плёнку путём теплопроводности вместо передачи конвекционными потоками воздуха и лучеиспусканием.

Теплопроводность сухого торфа незначительно отклоняется от величины 0,113 Вт/(м·К), однако по мере повышения его влажности она быстро возрастает до 0,3-0,4 Вт/(м·К), поскольку теплопроводность воды почти в 25 раз выше теплопроводности находящегося в порах торфа и вытесняемого водой воздуха. Коэффициент температуропроводности сухого торфа колеблется в пределах  $(10-11) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$  и в меньшей степени зависит от его влажности.

Коэффициент теплопроводности измельченных образцов воздушно-сухого бурого угля изменяется в пределах 0,1-0,12 Вт/(м·К), а коэффициент температуропроводности – в пределах  $(10-14) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ . С увеличением влажности образцов величина этих коэффициентов значительно возрастает.

Тепло- и температуропроводность каменных углей и антрацитов, как правило, выше, чем торфа и бурых углей. Это объясняется возрастанием плотности, повышением степени структурной организованности органической массы углей с ростом их химической зрелости. Большинство исследователей указывает на тенденцию увеличения теплопроводности и

температуропроводности с уменьшением выхода летучих веществ из ТГИ (от 0,11 до 0,25 Вт/(м·К) и от 10 до 17 м<sup>2</sup>/с, соответственно, для длиннопламенных углей и антрацитов).

Тепло- и температуропроводность микрокомпонентов каменных углей не одинакова. Величина этих коэффициентов выше для витринита и инертинита и ниже для липтинита.

Увеличение зольности ТГИ приводит к возрастанию коэффициентов их тепло- и температуропроводности.

Гранулометрический состав ТГИ также оказывает влияние на их теплофизические свойства. Теплопроводность измельченного угля значительно ниже теплопроводности кусков угля, поскольку в местах контакта отдельных зёрен возникает дополнительное тепловое сопротивление. При этом теплофизические свойства кусковых образцов отличаются в зависимости от направления теплового потока: тепло- и температуропроводность значительно выше в направлении, совпадающем с плоскостями напластования, чем в направлении, перпендикулярном к ним.

### ***Контрольные вопросы***

1. Охарактеризуйте основные теплофизические свойства ТГИ.
2. В чём заключается сущность метода определения удельной теплоёмкости и коэффициента температуропроводности?
3. Опишите блок-схему установки для определения теплоёмкости и температуропроводности.
4. На чём основан метод определения коэффициента теплопроводности?
5. Укажите требования, предъявляемые к образцам при определении коэффициента теплопроводности.
6. Охарактеризуйте влияние различных факторов на теплофизические свойства ТГИ.

Литература к теме: [21-28]

## Глава 17

### ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТГИ

Электрофизические свойства ТГИ в значительной степени зависят от их состава и строения. Именно этим объясняется частое использование анализа электрических параметров ТГИ в качестве одного из физических методов их исследования. Для этих целей обычно используют значения удельного электрического сопротивления  $\rho$  и относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ .

Удельное электрическое сопротивление, характеризующее возможность направленного движения заряженных частиц в среде под действием внешнего электрического поля, выражается через сопротивление образца правильной формы, его длину и площадь поперечного сечения следующим образом:

$$\rho = R \cdot S/L, \text{ Ом} \cdot \text{м}. \quad (17.1)$$

Диэлектрические свойства отображают физическое состояние веществ и обусловлены поляризацией молекул и внутримолекулярных частичек в электромагнитном поле. Диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  являются основными диэлектрическими параметрами вещества. Относительная диэлектрическая проницаемость показывает, во сколько раз напряженность электрического поля в веществе меньше, чем в вакууме, и является безразмерной величиной. По величине тангенс угла диэлектрических потерь можно судить о степени и характере полярности вещества.

Установлено, что для ТГИ в основном характерны два вида поляризации: поляризация электронного смещения, обусловленная смещением электронных оболочек относительно ядер атомов, а также дипольная (ориентационная) поляризация, обусловленная наличием в структуре угля полярных групп атомов. Ввиду того, что в ТГИ реализуются несколько механизмов поляризации, значения  $\varepsilon$  изменяются при вариации частоты электромагнитного поля.

Величина диэлектрической проницаемости среды выражается через напряжённость поля  $E$  и поляризацию  $P$  следующим образом:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \cdot P/E. \quad (17.2)$$

В свою очередь,

$$P = \sum n_i \cdot \alpha_i \cdot E_i. \quad (17.3)$$

где  $n_i$  – число молекул в единице объёма;

$\alpha_i$  – поляризуемость  $i$ -х молекул;

$E_i$  – внутренняя напряжённость поля.

Методы экспериментального определения удельного электрического сопротивления и диэлектрической проницаемости в настоящее время стандартизированы для образцов горных пород. Данные методы могут быть использованы и при исследованиях электрофизических свойств ТГИ.

### 17.1. Метод определения удельного электрического сопротивления

Определение удельного электрического сопротивления ТГИ проводится по ГОСТ 25494-82. Сущность метода заключается в определении величины электрического сопротивления образца постоянному току через 3 с после наведения в нём поля при двухэлектродной схеме измерений с охранном кольцом и расчёта по этим данным удельного электрического сопротивления  $\rho$  для сухих, естественно-влажных и увлажнённых образцов в диапазоне значений от  $10^{-4}$  до  $10^{12}$  Ом·м. Стандартными атмосферными условиями окружающей среды в момент измерений являются температура 15-25°C и относительная влажность воздуха 45-75%. Время нахождения образца в этих условиях не должно превышать 5 мин.

Установка для определения удельного электрического сопротивления включает омметр Е-6-13 и электродное устройство, состоящее из измерительного, охранного и высоковольтного электродов, устанавливаемых на прижимном устройстве. Площадь измерительного электрода  $S = 5 + 0,5$  см<sup>2</sup>. Прижимное рычажное устройство обеспечивает нагрузку на высоковольтный электрод, равную 1,4 кг.

Образцы изготавливают в виде пластин размером не менее 40x40 мм или дисков диаметром не менее 40 мм, толщиной 20 мм. Предназначенные к испытаниям образцы должны быть пришлифованы до снятия видимых рисок и тщательно очищены от загрязнений. Рабочие поверхности не должны иметь видимых дефектов. Торцевые поверхности должны быть параллельны друг другу. Непараллельность торцевых поверхностей должна быть не более 0,5 мм при расстоянии между точками измерений 40 мм. Измерение толщины образца и параллельности рабочих поверхностей производится штангенциркулем с погрешностью не более 0,1 мм не менее чем в четырёх

различных точках по периметру образца. Образцы, предназначенные для испытания, сушат до постоянной массы в сушильном шкафу при 105-110°C и охлаждают в эксикаторе с сухим хлористым кальцием.

Подготовленный испытуемый образец устанавливают на нижнем измерительном электроде. Охранное кольцо должно полностью прилегать к образцу. Отсчёт измерений производят через 3 с после подачи напряжения. Напряжение отключают сразу после снятия замера. Чтобы избежать случайной ошибки, измерения повторяют 2-8 раз с поворотом образца вокруг оси. Повторные измерения не должны отличаться друг от друга более чем на 5%.

Удельное электрическое сопротивление вычисляют по формуле 17.1. Результаты измерений каждой партии образцов статистически обрабатывают для выявления среднего значения параметра и доверительного интервала.

Результат записывают в виде  $\rho = \rho_{cp} \pm \Delta\rho$  с точностью до единиц Ом·м.

## 17.2. Метод определения диэлектрической проницаемости

Для определения диэлектрической проницаемости ТГИ можно использовать методику, регламентируемую ГОСТ 25495-82 «Породы горные. Метод определения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь». Данный метод разработан применительно к нормальным условиям: температура окружающей среды 15-25°C, относительная влажность 45-75%.

Образцы изготавливают в виде дисков диаметром 40-50 мм (в исключительных случаях – квадратов размером 50x50 или 40x40 мм), толщиной не более 5 мм. Толщину образца измеряют с погрешностью не более 0,1% микрометром и определяют как среднее арифметическое результатов не менее пяти измерений в разных точках по поверхности образца. Диаметр или сторону квадрата измеряют штангенциркулем.

Образцы, предназначенные для испытания, сушат до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105-110°C и охлаждают в эксикаторе с сухим хлористым кальцием. Перед проведением испытаний образцы оставляют на 24 ч в нормальных условиях (температура 15-25°C, относительная влажность воздуха 45-75%).

Для проведения испытаний применяют измеритель добротности (куметр) типа Е4-4, Е9-4 и конденсатор измерительный с микрометрическим винтом (рис. 17.1).

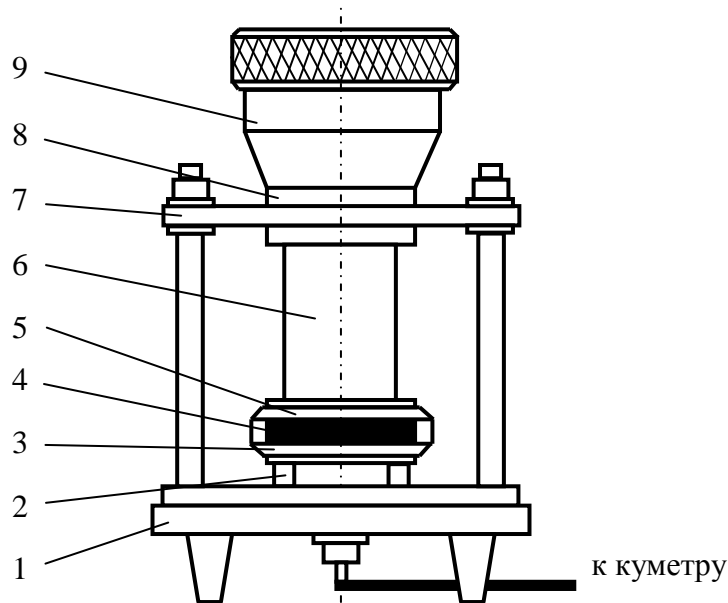


Рисунок 17.1. Схема измерительного конденсатора

1 - нижнее основание; 2 - фарфоровый фторо-пластовый изолятор; 3 - нижняя обкладка измерительного конденсатора; 4 - образец; 5 - верхняя подвижная обкладка измерительного конденсатора; 6 - подвижной шток микрометрического винта; 7 - верхняя плата; 8, 9 - микрометрический винт

В начале испытаний измеритель добротности (куметр) подключают к сети, прогревают в течение 10-15 мин, проверяют установку нулей и калибровку прибора. Устанавливают на куметре требуемую частоту, подключают соответствующую катушку индуктивности и измеряют при максимальном отклонении стрелки на шкале добротности добротность  $Q_1$  и ёмкость  $C_1$ .

Далее помещают в центр нижней пластины измерительного конденсатора исследуемый образец, вращением винта опускают верхнюю пластину до появления треска в микрометре (следя за тем, чтобы образец не сдвинулся в сторону) и отмечают показания микрометра. Для повышения надежности контакта между пластинами и образцом эту операцию повторяют два-три раза, следя за тем, чтобы образец не сдвинулся в сторону от центра измерительных пластин.

Подключают к выводу куметра измерительный конденсатор с образцом и производят замер  $Q_2$  и  $C_2$ .

Извлекают образец из измерительного конденсатора и устанавливают расстояние между пластинами микрометрическим винтом, равное толщине образца. Производят замер  $Q_3$  и  $C_3$  по шкале добротности.

Замеряют геометрические размеры образца – ширину  $b$ , длину  $l$ , толщину  $h$  и вычисляют его площадь  $S = b \cdot l$ . Рассчитывают ёмкость (в Ф) рабочего объёма конденсатора  $C_0$  по формуле:

$$C_0 = \varepsilon_b \cdot \varepsilon_0 \cdot S/h = 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot S/h, \quad (17.4)$$

где  $\varepsilon_b$  – относительная диэлектрическая проницаемость воздуха, равная 1;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная, равная  $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м.

Значения диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  рассчитывают по формуле:

$$\varepsilon = (C_1 - C_3)/C_2 + 1. \quad (17.5)$$

Для определения тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta$  использую формулу:

$$tg\delta = C_1 \cdot (Q_2 - Q_3)/(C_2 - C_3 + C_0) \cdot Q_2 \cdot Q_3. \quad (17.6)$$

Результаты измерений каждой партии образцов статистически обрабатывают для выявления среднего значения параметра и доверительного интервала. Окончательные результаты записывают в виде:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_{cp} \pm \Delta\varepsilon, \\ tg\delta &= tg\delta_{cp} \pm \Delta tg\delta. \end{aligned}$$

### **17.3. Влияние различных факторов на электрофизические свойства ТГИ**

Характерной особенностью электрофизических свойств ТГИ является их зависимость от степени метаморфизма, которая объясняется происходящими структурными изменениями с углеродной составляющей. Кроме того, электрические свойства ТГИ зависят от влажности, петрографического состава, содержания минеральных примесей и других факторов.

Установлено, что торфы, бурые угли, каменные угли средней степени углефикации по своим электрическим свойствам можно отнести к полупроводникам. Угли высшей степени углефикации и антрациты по своим свойствам приближаются к проводникам.

Значения удельного электрического сопротивления для углей различной степени углефикации представлены на графике [26], который условно можно разделить на три области (рис. 17.2.).



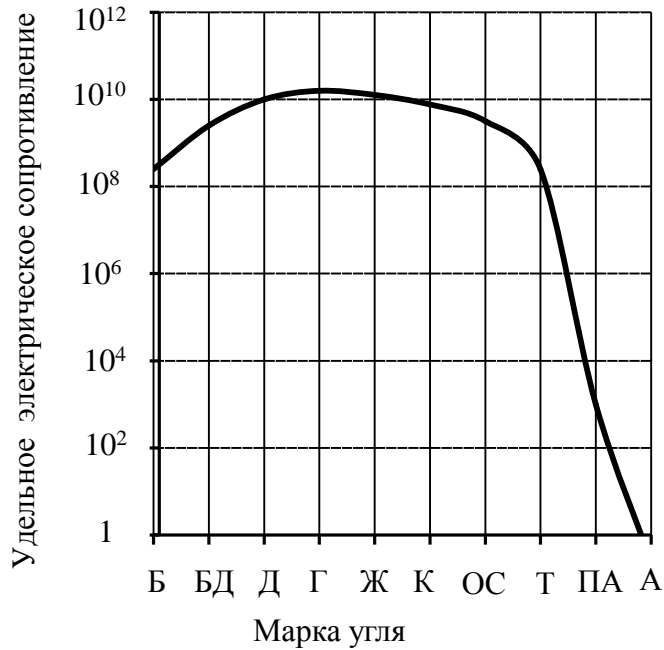


Рисунок 17.2. Зависимость удельного электрического сопротивления  $\rho$ , Ом·м клареновых углей от степени углефикации

Для бурых углей удельное электрическое сопротивление имеет большую абсолютную величину и увеличивается с ростом химической зрелости углей. В средней части графика значение  $\rho$  экстремально и несколько снижается для углей более высокой степени углефикации. Переход от тощих углей к антрацитам сопровождается резким снижением удельного электрического сопротивления, наблюдаемым в третьей области графика.

Природа повышенной электропроводности углей низшей и высшей степени углефикации различна. Более низкие значения удельного электрического сопротивления у бурых углей, длиннопламенных и газовых углей объясняется наличием кислородных мостиков в их органическом веществе. По мере перехода к углям средней степени углефикации кислород выделяется в виде двуокси углерода и воды. Резкое увеличение электропроводности при переходе от каменных углей к антрацитам может быть объяснено увеличением размеров, относительного содержания углеродных сеток по сравнению с боковыми цепями. Делокализация и увеличение подвижности электронов в системах двойных сопряженных связей углерода, являющиеся результатом молекулярно-структурных изменений на данной стадии метаморфизма, подтверждаются появлением металлического блеска и значительным увеличением отражательной способности.

Электрическая проводимость ТГИ возрастает с увеличением их влажности. Это объясняется тем, что удельное электрическое сопротивление углей в воздушно-сухом состоянии на несколько порядков выше электрического сопротивления чистой воды, не говоря уже о воде минерализованной. Эта закономерность характерна для ТГИ с большой естественной влажностью.

Удельное электрическое сопротивление торфов и бурых углей в большой степени зависит от влажности и содержания в воде растворенных минеральных соединений, обуславливающих ионную проводимость электролитов. С увеличением влажности торфов их электрическое сопротивление уменьшается (от  $10^4$ - $10^6$  для сухих торфов до  $10$ - $10^2$  Ом·м для торфов с влажностью 85-95%). Электрическое сопротивление влажных бурых углей при комнатной температуре составляет  $10^2$ - $10^4$  Ом·м за счёт хорошей ионной проводимости, заполняющей поры угля влаги. После высушивания бурых углей электрическое сопротивление их увеличивается до  $10^7$ - $10^9$  Ом·м. Содержание гигроскопической влаги в каменных углях невелико. Поэтому она мало влияет на их электрическое сопротивление, которое составляет  $10^6$ - $10^{10}$  Ом·м.

Петрографические составляющие углей имеют различное электрическое сопротивление: витрены и кларены – более  $3 \cdot 10^6$  Ом·м, фюзены –  $10$ - $10^2$  Ом·м, причём их электрическое сопротивление понижается с возрастанием степени метаморфизма углей. Прослойки витрена и фюзена (встречающиеся по напластованию в полосчатых углях) изменяют электропроводность угля на 1-3 порядка в ту или другую сторону.

Удельное электрическое сопротивление ТГИ значительно изменяется при их нагревании до разных температур. Если не принимать во внимание незначительное увеличение электрического сопротивления торфов, бурых и высоковлажных каменных углей с повышением температуры от 50-100 до 200°C, вызываемое удалением влаги, то многочисленные исследования однозначно выявляют общую закономерность, характерную для всех видов ТГИ: их удельное электрическое сопротивление резко снижается по мере повышения температуры, достигая минимума ( $10^{-1}$ - $10^{-4}$  Ом·м) при 950-1000°C. То есть полученные из углей коксы становятся проводниками электрического тока.

Каменные угли антрациты и глинистые сланцы относятся к анизотропным породам. Особенности строения таких пород предполагают различия в их свойствах, определяемых в зависимости от направления измерения. А.А. Агроскин определил [24], что удельное электрическое сопротивление каменных углей и антрацитов, измеренное перпендикулярно к

напластованию, всегда выше сопротивления, измеренного вдоль напластования.

Для количественной оценки этих различий используется коэффициент анизотропии  $\lambda$ , который определяется по формуле:

$$\lambda = (\rho_n / \rho_t)^{-0,5}, \quad (17.7)$$

где  $\rho_n$  – удельное электрическое сопротивление в направлении, перпендикулярном напластованию, Ом·м;

$\rho_t$  – удельное электрическое сопротивление вдоль напластования, Ом·м.

Для каменных углей коэффициент анизотропии составляет 1,73-2,55, для антрацитов – 2,00-2,55. Высокий коэффициент анизотропии объясняется строением кристаллической решётки угля, которая закономерно ориентируется по отношению к напластованию, а также динамометаморфическими изменениями, происходящими в каменных углях после их образования.

Для полосчатых углей низкой и средней степени углефикации удельное электрическое сопротивление по слою и поперёк его имеет разницу на 1,5-2 порядка. Эта разница уменьшается для более однородных по макроструктуре и наиболее метаморфизованных углей.

Диэлектрическая проницаемость углей, также как и их электропроводность, зависит от степени метаморфизма (рис. 17.3).

Значение диэлектрической проницаемости углей низкой стадии химической зрелости снижается с увеличением содержания углерода, имеет минимум для углей с содержанием углерода около 85% и далее резко возрастает, имея наибольшую величину у антрацитов.

Первоначальное уменьшение диэлектрической проницаемости в ряду метаморфизма объясняется снижением содержания кислорода (в полярных функциональных группах) в структуре углей и исчезновением ориентационной поляризации. При содержании углерода в углях более 86-87% величина диэлектрической проницаемости возрастает, что объясняется повышением электропроводности углей.

На величину диэлектрической проницаемости ТГИ существенно влияет содержание влаги. Это объясняется различием значений диэлектрической проницаемости углей и воды, у которой благодаря преобладающему механизму диориентационной поляризации  $\varepsilon = 81$ . Из-за высокой чувствительности  $\varepsilon$  к содержанию воды эту электрофизическую характеристику иногда используют в качестве критерия влажности углей.

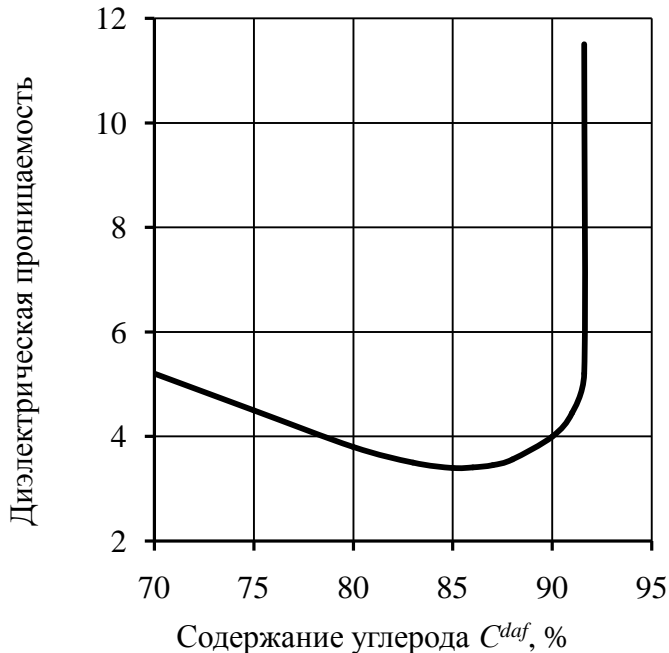


Рисунок 17.3. Зависимость диэлектрической проницаемости углей  $\epsilon$  от содержания углерода

Диэлектрическая проницаемость также зависит от температуры. Нагревание углей до 500-550°C приводит к незначительному, а до 600-700°C к резкому увеличению диэлектрической проницаемости за счёт приобретения углем электропроводимости, причем при температуре 700-800°C измерение диэлектрических параметров становится уже невозможным.

Измерения тангенса диэлектрических потерь показали, что для углей Донбасса (содержание углерода 80-90%) отмечается наличие явно выраженных максимумов в частотном ходе  $tg\delta$ , свидетельствующее о дипольном характере диэлектрических потерь. В области низких частот электрического поля диэлектрические потери выше для углей с более высоким содержанием углерода, что объясняется относительным снижением их удельного электрического сопротивления. В области высоких частот они составляют приблизительно 0,01, независимо от стадии метаморфизма угля.

### ***Контрольные вопросы***

1. Охарактеризуйте основные электрофизические свойства ТГИ.
2. В чём заключается сущность метода определения удельного электрического сопротивления?
3. Укажите требования, которые предъявляются к образцам при определении удельного электрического сопротивления.

4. Какое оборудование используется при определении диэлектрической проницаемости ТГИ?
5. По какой методике проводится определения тангенса угла диэлектрических потерь?
6. Охарактеризуйте влияние различных факторов на электрофизические свойства ТГИ.

Литература к теме: [7, 21-28]

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твёрдые горючие ископаемые ещё долгое время будут основным источником тепловой и электрической энергии для народного хозяйства. Но, наряду с этим, всё большее внимание в развитых странах мира уделяется их использованию в других отраслях промышленности. Многообразие видов ТГИ, особенности их строения и состава определяют широкие возможности применения твёрдых горючих ископаемых в химической, металлургической, медицинской промышленности и в сельском хозяйстве.

В учебном пособии изложены сведения о происхождении твёрдых горючих ископаемых. Приведена характеристика исходного растительного материала, описаны условия его накопления и превращения в процессе углеобразования. На примере гумитов показано, что первоначальные геохимические фации обуславливали комплекс исходного растительного материала, степень его разложения, основной микрокомпонентный состав продуктов разложения, количество и качество минеральных включений, тем самым закладывая основы химико-технологических свойств углей. Все эти факторы находят своё отражение в различиях петрографического состава углей, степени их восстановленности.

Разнообразие исходного растительного материала, условий накопления и преобразования растительных остатков в процессе торфообразования, влияние различных физико-химических и геологических факторов в процессе углефикации обусловило образование широкого ряда гумитов, отличающихся по составу и свойствам. На страницах учебного пособия читатель может ознакомиться с общими характеристиками торфа, бурого и каменного углей, антрацитов. Здесь также имеются сведения об условиях образования и основных свойствах липтобиолитов, сапропелитов и горючих сланцев.

Большое место в монографии уделено технологическим параметрам, составу, физико-химическим свойствам различных видов ТГИ и методам их исследований. Большинство из приведенных методов исследований регламентированы ГОСТ или стандартами ИСО – Международной организации по стандартизации (International Organization for Standardization). Знание основных технологических параметров ТГИ, характера их изменения в процессе переработки даёт исследователям возможность выбора рационального направления использования твёрдых горючих ископаемых конкретных месторождений, шахт, разрезов.

Изложенный материал даёт читателю комплексное представление о различных видах твёрдых горючих ископаемых от особенностей их образования до возможных направлений использования. Знакомство с ним

позволит глубже понять природу ТГИ, влияние условий формирования на их состав и физико-химические свойства, на характер изменения технологических параметров ТГИ в процессе переработки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник по химии и технологии твёрдых горючих ископаемых / под ред. А. Н. Чистякова. – Санкт-Петербург : Синтез, 1996. – 362 с.
2. Энергетика : история, настоящее и будущее. Т.1: От огня и воды к электричеству / В. И. Бондаренко [и др.] – Киев : АДЕФ-Украина, 2005. – 297 с.
3. Щепалов, А. А. Тяжёлые нефти, газовые гидраты и другие перспективные источники углеводородного сырья : учеб.-метод. пособие / А. А. Щепалов. – Нижний Новгород : Нижегород. гос. ун-т, 2012. – 93 с.
4. World Energy Outlook / OECD/IEA, 2010. – 738 p.
5. Химия и переработка угля / В.Г. Липович [и др.]. – Москва : Химия, 1988. – 366 с.
6. Природа химико-технологических свойств углей / сост. В. П. Бабенко. – Москва : Недра, 1987. – 100 с.
7. Нестеренко, Л. Л. Основы химии и физики горючих ископаемых / Л. Л. Нестеренко, Ю. В. Бирюков, В. А. Лебедев. – Киев: Вища шк., 1987. – 359 с.
8. Соболева, Е. В. Химия горючих ископаемых : учебник / Е. В. Соболева, А. Н. Гусева. – Москва : Изд-во Моск. ун-та, 2010. – 312 с.
9. Стрепихеев, А. А. Основы химии высокомолекулярных соединений / А. А. Стрепихеев, В. А. Деревицкая. - 3-е изд., перераб. и доп.– Москва : Химия, 1976. – 436 с.
10. Бухаркина, Т. В. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов / Т. В. Бухаркина, Н. Г. Дигуров. – Москва : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1999. –195 с.
11. Касаточкин, В. И. Строение и свойства природных углей / В. И. Касаточкин, Н. К. Ларина, – Москва : Недра, 1975. – 159 с.
12. Козловская, Л. С. Динамика органического вещества в процессе торфообразования / Л. С. Козловская, В. М. Медведева, Н. И. Пьянченко. – Ленинград : Наука, 1978. – 176 с.
13. Раковский, В. Е. Химия и генезис торфа / В. Е. Раковский, Л. В. Пигулевская. – Москва : Недра, 1978. – 231 с.
14. Тюремнов, С. Н. Торфяные месторождения / С. Н. Тюремнов. – 3-е изд., перераб. и доп. - Москва : Недра, 1976. – 488 с.
15. Физика и химия торфа : учеб. пособие для вузов / И. И. Лиштван [и др.]. – Москва : Недра, 1989. – 304 с.
16. Глущенко, И. М. Теоретические основы технологии твердых горючих ископаемых / И. М. Глущенко. – Киев : Вища шк., 1980. – 255 с.
17. Зеленин, Н. И. Справочник по горючим сланцам / Н. И. Зеленин, И. М. Озеров. – Ленинград : Недра, 1983. – 248 с.



18. Стрижакова, Ю. А. Горючие сланцы. Генезис, составы, ресурсы / Ю. А. Стрижакова. – Москва : Недра, 2008. – 192 с.
19. Стандартные методы испытания углей. Классификация углей / И. В. Августевич [и др.]. – Москва : НТК «Трек», 2008. – 368 с.
20. Скляр, М.Г. Физико-химические основы спекания углей / М. Г. Скляр. – Москва : Metallurgy, 1984. – 200 с.
21. Петрология органических веществ в геологии горючих ископаемых / И. И. Аммосов [и др.]. – Москва : Наука, 1987. – 333 с.
22. Еремин, И. В. Петрография и физические свойства углей / И. В. Еремин, В. В. Лебедев, Д. А. Цикарев. – Москва : Недра, 1980. – 266 с.
23. Агроскин, А. А. Физические свойства углей / А. А. Агроскин. - Москва : Metallurgizdat, 1961. – 311 с.
24. Агроскин, А. А. Физика угля: монография / А. А. Агроскин. – Москва : Недра, 1965. – 352 с.
25. Агроскин, А.А. Теплофизика твердого топлива / А. А. Агроскин, В. Б. Глейбман. – Москва : Недра, 1980. – 256 с.
26. Тайц, Е. М. Методы анализа и испытания углей / Е. М. Тайц, И. А. Андреева. – Москва : Недра, 1983. – 301 с.
27. Лебедев, А. Н. Подготовка и размол топлива на электростанциях / А. Н. Лебедев. – Москва : Энергия, 1969. – 520 с.
28. Самойлик, В. Г. Классификация твёрдых горючих ископаемых и методы их исследований: монография / В. Г. Самойлик. – Харьков : Водный спектр Джи-Ем-Пи, 2016. – 308 с.