

ОЦЕНКА ВЗАИМОСВЯЗИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ ЖИДКОПЛАВКОГО СОСТОЯНИЯ ЗОЛЫ УГЛЕЙ ЗАПАДНОГО ДОНБАССА

© И.Д. Дроздник¹, к.т.н., *Д.В. Мирошниченко², к.т.н., М.Б. Головки³, к.т.н., О.В. Литвиненко⁴

Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина

¹ Дроздник Игорь Давидович, заведующий угольным отделом, канд. техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail: yo@ukhin.org.ua² Мирошниченко Денис Викторович, заместитель заведующего угольным отделом, канд. техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail: dvmir79@gmail.com³ Головки Марина Борисовна старший научный сотрудник угольного отдела, канд. техн. наук, e-mail: mar_go.2008@mail.ru⁴ Литвиненко Оксана Витальевна научный сотрудник угольного отдела, litoksa@mail.ru

Установлены оксиды золы углей Западного Донбасса, которые оказывают наибольшее влияние на температуру ее жидкоплавленного состояния. На основании установленной связи предложен показатель – «индекс плавления золы», с помощью которого можно прогнозировать температуру плавления золы с довольно высокой точностью.

Ключевые слова: уголь, зола, химический состав, температура, жидкоплавленное состояние, индекс плавления золы, уравнение прогноза.

В планируемой на 2014 год добыче украинских углей доля энергетических углей всех стадий метаморфизма (Д, ДГ, Г, Т и А) достигает 75 %, в том числе газовой группы – 38 % [1]. Наибольший объем добычи углей марок Д, ДГ, Г производит ПАО «ДТЭК» «ПАВЛОГРАДУГОЛЬ», в состав которого входят 10 шахт Павлоградско-Петропавловского угленосного района Западного Донбасса. Объединение добывает порядка 18 млн. тонн углей, что составляет 30 % от добычи всех энергетических углей.

Технологические свойства энергетических углей во многом определяются двумя параметрами – химическим составом минеральной части (золы) и температурой ее плавления, между которыми существует тесная связь. Для установления взаимозависимости этих двух параметров были изучены 33 пластовых и товарных проб углей шахт ПАО «ДТЭК» «ПАВЛОГРАДУГОЛЬ», в том числе марки Д – 2, ДГ – 16, Г – 15 (табл. 1).

Таблица 1

Технологические свойства исследованных проб углей ПАО «ДТЭК» «ПАВЛОГРАДУГОЛЬ»

Марка по ДСТУ 3472-96 [2]	Значение	Технический анализ, %			Толщина пластического слоя, мм	Средний показатель отражения витринита, %
		A ^d	V ^{dat}	S _t ^d		
Д, ДГ 18 проб	максимальное	11,2	44,4	3,49	9,0	0,65
	минимальное	1,4	39,1	0,52	5,0	0,51
	среднее	6,8	42,1	1,33	7,0	0,58
Г 15 проб	максимальное	11,4	42,7	3,16	15,0	0,73
	минимальное	1,7	39,3	0,57	10,0	0,58
	среднее	5,6	41,0	1,40	12,5	0,66
Общая выборка 33 пробы	максимальное	11,4	44,4	3,49	15,0	0,73
	минимальное	1,4	39,1	0,52	5,0	0,51
	среднее	6,3	41,6	1,36	10,0	0,62

* Автор для корреспонденции

Для оценки химического состава золы использовали стандартный метод химического анализа [3], в ходе которого определяют основные компоненты, составляющие золу, а именно: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O .

При определении плавкости золы по ГОСТ 2057-94 [4] оценивали три характеристики:

- температура начала деформации t_A , °C;
- температура полусферы или размягчения t_B , °C;
- температура жидкоплавкого состояния t_C , °C.

Химический состав и значения температуры плавления золы исследованных проб углей ПАО «ДТЭК «ПАВЛОГРАДУГОЛЬ» показаны в табл. 2. Можно отметить, что угли Западного Донбасса характеризуются

повышенным содержанием Fe_2O_3 (3,49-76,31 % в углях марки ДГ в сравнении с углями той же марки Центрального Донбасса – 14,96-19,54 %), а также CaO (1,58-44,86 % в углях марки ДГ и 6,06-20,25 % в углях марки Г, против соответственно 2,50-7,71 и 1,05-9,46 % содержания в углях Центрального Донбасса аналогичных марок) [5]. Это объясняется спецификой углеобразования и залегания пластов. Количество и форма минеральных включений и примесей зависит от минерализации циркулирующих подземных вод, пористости и трещиноватости угля, т.е. почти от всех факторов, которые обуславливают разнообразие петрографического состава, а также строение угольных пластов [6, 7].

Таблица 2

Химический состав и температуры плавления золы исследованных проб углей ПАО «ДТЭК «ПАВЛОГРАДУГОЛЬ»

Марка по ДСТУ 3472-96	Значение	Химический состав золы, %								Температура плавления золы, °C		
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SO_3	t_A	t_B	t_C
Д, ДГ 18 проб	максимальное	57,79	29,83	76,31	13,10	44,86	2,69	3,18	17,35	1350	1400	1420
	минимальное	9,79	7,53	3,49	0,25	1,58	0,22	0,13	1,08	1080	1110	1180
	среднее	30,83	19,21	21,46	1,70	14,79	1,35	1,13	5,75	1182	1255	1282
Г 15 проб	максимальное	60,59	29,62	41,15	2,39	20,15	2,88	3,00	18,80	1410	1460	1490
	минимальное	10,19	8,48	5,98	0,38	1,23	0,27	0,23	0,72	1100	1210	1255
	среднее	42,49	22,90	18,32	1,19	6,06	1,10	1,39	3,75	1234	1350	1371
Общая выборка 33 пробы	максимальное	60,59	29,83	76,31	13,10	44,86	2,88	3,18	18,80	1410	1460	1490
	минимальное	9,79	7,53	3,49	0,25	1,23	0,22	0,13	0,72	1080	1110	1180
	среднее	36,13	20,89	20,03	1,47	10,82	1,23	1,25	4,84	1205	1298	1323

Входящие в состав минеральных примесей углей окислы SiO_2 и особенно Al_2O_3 повышают температуру плавления золы, а окислы железа FeO , Fe_2O_3 , кальция CaO и магния MgO , окислы щелочных металлов K_2O , Na_2O понижают ее, о чем свидетельствуют приведенные в табл. 2 средние значения температуры жидкоплавкого состояния t_C : марка ДГ – 1282 °C; марка Г – 1371 °C; общая – 1323 °C, а также данные полученные авторами [8].

Обычно температура плавления золы зависит от соотношения содержания в ней основных и щелочных оксидов. Многие авторы [9-14] предлагают различные комплексные показатели, на основании которых разработаны математические уравнения, позволяющие прогнозировать температуру жидкоплавкого состояния:

- индекс основности золы I_o [9]:

$$I_o = \frac{A^d \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})}{(100 - V^{\text{daf}}) \cdot (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)} \cdot 100 \quad (1),$$

где A^d – зольность концентрата;

($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) – сумма основных оксидов, %; V^{daf} – выход летучих веществ из концентрата на сухое беззольное состояние; ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) – сумма кислых оксидов, %;

- коэффициент плавкости золы K [10]:

$$K = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}} \quad (2);$$

- коэффициент плавления $K_{\text{пл}}$ [11]:

$$K_{\text{пл}} = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}} \quad (3);$$

- коэффициент, классифицирующий золы углей в США или индекс засорения [12]:

$$R_f = \frac{(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \times \text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2} \quad (4);$$

- индекс шлакования [12]

$$R_s = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \times S_t^d \quad (5);$$

– «индекс четырех оксидов» I_4 [13]:

$$I_4 = \frac{SiO_2}{Fe_2O_3 + CaO + Na_2O} \quad (6);$$

– кремниевое отношение m [14]:

$$m = \frac{SiO_2}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO} \quad (7).$$

Используя данные о химическом составе золы углей Западного Донбасса по приведенным выше формулам, были рассчитаны все показатели (содержанием TiO_2 в золе пренебрегли из-за его незначительного количества), а также оценена их взаимосвязь со значениями температуры плавкости золы. Коэффициенты парной корреляции представлены в табл. 3. Анализируя полу-

ченные данные, можно сделать вывод, что химический состав золы исследованных проб углей всей выборки наиболее тесно связан с такими показателями, как коэффициент плавкости золы K ($r = 0,762$), коэффициент плавления $K_{пл}$ ($r = 0,774$) и кремневое отношение m ($r = 0,749$).

Стоит отметить, что для углей марки ДГ коэффициенты парной корреляции выше, чем для углей марки Г, что может объясняться более высоким содержанием оксидов железа и кальция в данных углях.

Так как температура растекания t_c является наиболее значимой для осуществления технологического процесса на тепловых электростанциях, считаем целесообразным в дальнейшем рассматривать влияние химического состава именно только на данный показатель.

Таблица 3

Коэффициенты парной корреляции зависимостей между температурами плавления золы и коэффициентами, характеризующими химический состав золы

Марка по ДСТУ 3472-96	Температура, °C	Индекс основности	Коэффициент плавкости золы	Коэффициент плавления	Индекс засорения	Индекс четырех оксидов	Кремниевое отношение	Индекс шлакования
		I_o	K	$K_{пл}$	R_f	I_4	m	R_s
Д, ДГ 18 проб	t_A	-0,417	0,525	0,546	-0,167	0,558	0,550	-0,433
	t_B	-0,725	0,769	0,777	-0,283	0,761	0,765	-0,630
	t_C	-0,803	0,770	0,774	-0,239	0,761	0,785	-0,616
Г 15 проб	t_A	-0,329	0,275	0,280	0,026	0,231	0,242	-0,238
	t_B	-0,567	0,655	0,644	-0,253	0,610	0,676	-0,573
	t_C	-0,558	0,659	0,648	-0,317	0,612	0,681	-0,609
Общая выборка 33 пробы	t_A	-0,411	0,449	0,453	-0,131	0,427	0,447	-0,355
	t_B	-0,707	0,760	0,749	-0,348	0,724	0,765	-0,588
	t_C	-0,740	0,762	0,749	-0,355	0,724	0,774	-0,582

Для выявления оксидов, содержание которых в золе непосредственно оказывает влияние на значения температур плавления, была оценена связь групп оксидов, входящих в расчетные формулы (2), (3), (7), а также предложены новые группы и их комбинации (см. табл. 4):

- группа I – $(SiO_2 + Al_2O_3)$;
- группа II – $(Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O)$;
- группа III – $(Fe_2O_3 + CaO + MgO)$;
- группа IV – $(SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO)$;
- группа V – $(SiO_2 + Al_2O_3)/CaO$;
- группа VI – $(SiO_2 + Al_2O_3)/(Fe_2O_3 + CaO)$.

Группы V и VI предложены ввиду повышенного содержания оксидов железа и кальция (влияние MgO близко, но менее ярко выражено из-за его меньшей концентрации) в исследуемых пробах углей, а, как из-

вестно, температура плавления золы зависит от соотношения содержания кальция и оксида кремния в золе топлива, понижаясь с увеличением содержания кальция.

Представленные в табл. 4 данные показывают, что с температурами плавления золы (общей выборки) прямую связь имеют оксиды группы I ($r = 0,793$) и группы V ($r = 0,756$). В группе I представлены оксиды, которые лишь повышают температуру плавления, а значит, чтобы нивелировать данное влияние, предлагается учесть и кальций, который понижает температуру. Таким образом, в качестве прогнозирующего параметра необходимо принять соотношение содержания оксидов группы V, обозначив его как I_m – «индекс плавления золы». На основании этих данных представляется целесообразным разработать математическую модель прогноза

температуры жидкоплавкого состояния золы для диапазонов значений содержания оксидов кремния, алюми-

ния, кальция в золе исследованных углей Западного Донбасса.

Таблица 4

Связь групп оксидов с температурами плавления золы исследованных углей

ПАО «ДТЭК «ПАВЛОГРАДУГОЛЬ»

Марка по ДСТУ 3472-96	Тем-ра, °C	I	II	III	IV	V	VI
Д, ДГ 18 проб	t_c	0,803	-0,743	-0,760	-0,317	0,764	0,767
Г 15 проб	t_c	0,698	-0,673	-0,688	0,141	0,663	0,610
Общая выборка 33 пробы	t_c	0,793	-0,751	-0,759	-0,179	0,756	0,725

На рис. представлены график зависимости температуры жидкоплавкого состояния (t_c , °C) от индекса плавления золы углей Западного Донбасса, а также уравнение, описывающее данную зависимость (коэффициент детерминации равен 80,98 %). Коэффициент парной корреляции между фактическими и расчетными данными $r = 0,899$, стандартная ошибка расчета составляет 33 °C, что ниже допустимого значения по ГОСТ 2057-94, равного 50 °C в одной лаборатории и 70 °C – в разных.

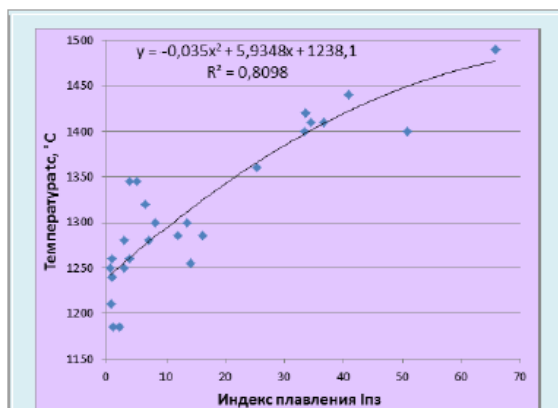


График зависимости температуры жидкоплавкого состояния от индекса плавления золы углей Западного Донбасса

По характеру кривой видно, что при $I_{пз} < 20$ (содержание суммы оксидов кремния и алюминия больше, чем содержание оксида кальция) температура жидкоплавкого состояния золы исследованных углей не превышает 1350 °C, а при $I_{пз} > 20$ начинает резко возрастать. Данный факт объясняется тем, что при температуре выше 1100 °C в золе начинает разлагаться сульфат кальция, при этом образуются силикаты и алюмосиликаты, температура плавления которых гораздо выше 1700-2200 °C [6].

Стоит отметить, что индекс плавления золы менее 20 (а именно $I_{пз} = 0,613-16,150$) имеют 15 из 18 исследованных проб углей, соответствующих марке ДГ, и 6

из 15 проб марки Г (пластовые пробы углей ш. «Сташкова» и ш. «Юбилейная»). Эти же угли являются среднеплавкими ($t_c = 1180-1345$ °C), а значит рекомендуются к использованию на ТЭС и ТЭЦ, что отвечает действительности.

Выводы

1. Проанализированы полученные ранее коэффициенты плавления золы применительно к химическому составу углей Западного Донбасса, а также с помощью корреляционного анализа оценено влияние данных коэффициентов на температуры плавления золы.

2. Предложен новый индекс плавления золы $I_{пз}$ в качестве прогнозирующего параметра температуры жидкоплавкого состояния золы углей Западного Донбасса. Разработанные на его основе математические уравнения позволяют с достаточной точностью рассчитать ожидаемую температуру растекания золы.

Библиографический список

1. Чернявский Н.В. О перспективах и особенностях использования угля в промышленности и коммунальной энергетике / Николай Владимирович Чернявский / Современная наука: Сб. научн. статей. – НПК «Триакон», 2012. – № 1 (9). – С. 80-89.
2. Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація.: ДСТУ 3472-96. – [Чинний від 1998-01-01]. – К.: Держстандарт України, 1998. – 12 с. – (Національний стандарт України).
3. Топливо твердое. Методы определения химического состава золы: ГОСТ 10538-87. – [Действующий от 1988-01-01]. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1987. – 15 с. – (Межгосударственный стандарт).
4. Топливо твердое минеральное. Методы определения плавкости золы: ГОСТ 2057-94 (ИСО 540-81). – [Действующий от 1994-01-01]. – М.: Межгосударственный Совет по стандартизации метрологии и сертификации, протокол, 1996. – 16 с. – (Межгосударственный стандарт).
5. Справочник коксохимика. Т. I. Угли для коксования. Обогащение углей. Подготовка углей к коксованию

[под общ. ред. Борисова Л.Н., Шаповала Ю.Г.]. – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2010. – 536 с.

6. Еремин И.В. Петрология и химико-технологические параметры углей Кузбасса / И.В.Еремин, А.С.Арцер, Т.М.Броновец. – Кемерово, 2001. – 399 с.

7. Шпирт М.Я. Неорганические компоненты твердых топлив / М.Я.Шпирт, В.Р.Клер, И.З.Перцов. – М.: Химия, 1990. – 240 с.

8. Кафтан Ю.С. О взаимосвязи химического состава и характерных температур плавкости золы углей Донбасса / Ю.С.Кафтан, С.С.Торяник, Л.С.Цебрый, Н.Б.Бидоленько // Кокс и химия. – 1996. – № 9. – С. 14-15.

9. Улановский М.Л. Связь температур плавкости с составом золы углей и с показателями CRI и CSR кокса / М.Л.Улановский, Д.В.Мирошниченко, В.Д.Григорьева, О.В.Литвиненко, Е.Б.Прибавкина // Углехимический журнал. – 2006. – № 3-4. – С. 13-16.

10. Авсугиевич И.В. Стандартные методы испытания углей. Классификация углей / И.В.Авсугиевич,

Т.М.Броновец, Г.С.Головин [и др.]. – М.: НТК «Трек», 2008. – 368 с.

11. Новицкий Н.В. Физико-химические и теплотехнические свойства углей Уртуйского месторождения / Н.В.Новицкий, Н.П.Топалева, Н.П.Кочкина, О.А.Филиппова // Химия твердого топлива. – 1988. – № 4. – С. 18-23.

12. Дик Э.П. К вопросу шлакования паровых котлов мощных энергоблоков / Э.П.Дик, В.И.Доброхотов, И.Я.Залкинд // Теплоэнергетика. – 1980. – № 3. – С. 18-23.

13. Улановский М.Л. Математические модели температуры растекания золы углей и показателей CSR (CRI) кокса на основе химического состава золы / Марк Леонидович Улановский // Кокс и химия. – 2010. – № 1. – С. 21-27.

14. Новицкий Н.В. Исследование влияния химического состава золы энергетических углей на плавкость и вязкость / Н.В.Новицкий, Н.В.Карагодина, М.И.Мартынова // Химия твердого топлива. – 1975. – № 3. – С. 70-74.

Рукопись поступила в редакцию 14.01.2015

THE ASSESSMENT OF THE RELATIONSHIP BETWEEN THE CHEMICAL COMPOSITION AND THE TEMPERATURE OF THE FUSIBLE STATE OF ASH OF WESTERN DONBASS COALS

© Drozdник I.D., PhD in technical sciences, Miroschnichenko D.V., PhD in technical sciences, Golovko M.B., PhD in technical sciences, Litvinenko O.V. (SE "UKHIN")

The oxides of ash of Western Donbass coals has been determinated, which had the greatest effect on the temperature of ash fusible state. On the basis of interrelation, determinateol, it has been proposed the indicator – "the ash fusibility index" with the help of which it was possible to predict the temperature of the ash fusible state with a high accuracy.

Keywords: coal, ash, chemical composition, temperature, the ash fusible state, the ash fusibility index, prediction equation