

ТЕМПЕРАТУРА ЗАЙМАННЯ ВУГЛЛЯ. ЗВ'ЯЗОК З ПОКАЗНИКАМИ СКЛАДУ, БУДОВИ ТА ЯКОСТІ© *Д.В. Мірошніченко¹, В.М. Назаров²,*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна*Ю.С. Кафтан³, Н.А. Десна⁴*Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна*Ю.В. Ніколайчук⁵*Державний вищий навчальний заклад «Донбаський державний педагогічний університет», 84166, м. Слов'янськ Донецької обл., вул. Генерала Батюка, 19, Україна*¹Мірошніченко Денис Вікторович, доктор техн. наук, с.н.с., завідувач кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: dvmir79@gmail.com²Назаров Валерій Миколайович, канд. техн. наук, проф. кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: PIREN66@yandex.ru³Кафтан Юрій Степанович, канд. техн. наук, с.н.с., провідний наук. співр. ВВ, e-mail: yo@ukhin.org.ua⁴Десна Наталя Анатоліївна, канд. техн. наук, ст. наук. співр. заступник завідувача вугільним відділом (ВВ), e-mail: desnana@ukr.net⁵Ніколайчук Юрій Володимирович, старший викладач кафедри загальнотехнічних дисциплін, промислових технологій та безпеки життєдіяльності, e-mail: nik.yurij@mail.ru

* Автор для листування

Запропоновано механізм взаємодії реагентів з вугіллям, що використовується при визначенні температур займання неокисненого (відновленого), досліджуваного і окисненого вугілля відповідно до ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення і ступеня окиснення».

Вперше виконані дослідження з визначення температур займання неокисненого вугілля різного типу України, РФ, США, Канади, Австралії, Чехії, Польщі та Індонезії і дана оцінка впливу показників складу, будови і технологічних властивостей цього вугілля на значення температури займання. Встановлено тісний взаємозв'язок температури займання неокисненого вугілля з вмістом у ньому органічного (C_{org}^{daf}) і ароматичного (C_{ar}) вуглецю, зі структурним параметром δ , що характеризує ступінь ненасичення структури ОМВ, а також із показниками відбиття вітриніту (R_d) і виходу летких речовин (V^{daf}).

Ключові слова: вугілля, температура займання неокисненого вугілля, математичні рівняння, технологічні властивості вугілля

Розробка і впровадження в систему контролю якості вугілля, що надходить на коксохімічні підприємства України, ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення і ступеня окиснення», дозволили додатково охарактеризувати його технологічні властивості за величиною температури займання. Суть методу полягає у вимірюванні температур займання випробуваного, неокисненого (відновленого) і окисненого вугілля і розрахунку за отриманими даними показників окиснення Δt і ступеня окиснення d_o .

Окиснення вугілля (Δt , °C) – різницю між температурою займання неокисненого (відновленого) і досліджуваного вугілля – розраховують за формулою:

$$\Delta t = t_{38} - t_3, \quad (1)$$

де t_{38} – температура займання відновленого вугілля, °C;

t_3 – температура займання досліджуваного вугілля, °C.

Ступінь окиснення вугілля (d_o , %) у відсотках обчислюють за формулою:

$$d_o = \frac{t_{38} - t_3}{t_{38} - t_{30}} \cdot 100, \quad (2)$$

де t_{30} – температура займання окисненого вугілля, °C.

Для визначення температури займання неокисненого (відновленого) вугілля (t_{38}) змішують 0,5 г вугілля з 0,25 г нітриту натрію і 0,0125 г бензидину; температури займання досліджуваного вугілля (t_3) – 0,5 г вугілля з 0,25 г нітриту натрію; температури займання окисненого вугілля (t_{30}) – 2,0 г вугілля змішують з 1,0 см³ перекису водню, після чого витримують суміш протягом 24 годин в темному місці до повного висушування. Від отриманої суміші відбирають наважку масою 0,5 г і змішують з 0,25 г нітриту натрію.

Використання нітриту натрію, який змішується з наважкою вугілля і спільно з ним нагрівається, забезпечує після досягнення певної температури нагріву суміші бурхливу реакцію окиснення зразка вугілля, що супроводжується появою полум'я. Температура, при котрій відбувається займання, приймається за температуру займання досліджуваного вугілля.

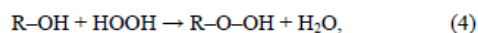
Відомо, що при нагріванні кам'яного вугілля без доступу повітря відбуваються складні термодеструктивні процеси, характер яких залежить як від складу і будови органічної маси вугілля, так і від умов нагрівання. У початковій стадії нагрівання вугілля (до температури 350–400 °C) в більшій мірі протікають процеси розпаду його органічної маси, що супроводжуються утворенням води, різних кисневмісних газів, низькомолекулярних вуглеводнів [1]. Використання нітриту натрію як окиснювача вугілля в даному методі засновано на його здатності плавитися при температурі 271 °C і при подальшому нагріванні розкладатися за наступною схемою [2, 3]:



На нашу думку, поява в суміші з вугіллям реакційноздатних вільних радикалів $\cdot\text{NO}$ і $\cdot\text{NO}_2$ (продуктів розкладу нітриту натрію) викликає розвиток процесів окиснення продуктів термічної деструкції вугілля, що протікають за

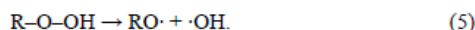
ланцюговим вільнорадикальним механізмом [1, 4]. Первинними продуктами окиснення речовин вугілля є перекиси, при розпаді котрих утворюються нові вільні радикали, внаслідок чого звичайна термічна деструкція вугілля в присутності нітриту натрію переростає в термоокиснювальну деструкцію [4, 5]. Процес стає автокаталітичним. Розвиваються численні екзотермічні реакції розкладу перекисидів і взаємодії радикалів, що призводять до виділення значної кількості тепла. Зразок вугілля швидко розігрівається, відбувається його займання. Температура займання вугілля окремих марок різна, а також залежить від ступеня його окиснення.

Для прискореного окиснення вугілля в лабораторії найчастіше використовують перекис водню або азотну кислоту. Доведено, що на першому етапі в результаті впливу зазначених окиснювачів на поверхні вугілля формуються функціональні групи: карбоксильні і гідроксильні (фенольні та спиртові) [6, 7]. Більш тривала дія окиснювачів призводить до другого етапу окиснення, при якому гідроксильні групи речовин вугілля утворюють з окиснювачем гідропероксид. Такі реакції за участю 30 % -ого перекису водню протікають за схемою:



де R – вуглецеві речовини вугілля.

Гідроксиди, як відомо, дуже нестійкі. При нагріванні, а також у присутності вільних радикалів вони легко розкладаються. Розкладання зазвичай починається гемолітичним розривом зв'язку O–O, який є найменш міцним в молекулах гідропероксидів. Енергія зв'язку складає 143 кДж/моль [8]:



Можна припустити, що бурхливе розкладання гідроксидів окисненого вугілля починається під впливом внесеного в нього нітриту натрію (точніше – продуктів його розкладання). Це викликає ланцюгові реакції окиснення продуктів деструкції вугілля, що призводять до самозаймання зразка вугілля. Температура займання такого попередньо окисненого перекисом водню вугілля, як правило, найнижча.

Згідно з довідковими даними, бензидин (4,4'-діамінодіфеніл, C₁₂H₁₂N₂) представляє собою білу або злегка жовтувату кристалічну речовину, яка темніє на світлі і повітрі, важкорозчинна у воді і легко – в спирті й ефірі. Молекулярна маса бензидину – 184,24 г/моль, температура плавлення 122–125 °С. За своїми хімічними властивостями бензидин є типовим ароматичним аміном [9].

Добавка бензидину, відомого своїми відновними властивостями, в дослідях визначення ступеня окиснення вугілля зводиться до нейтралізації дії надлишку вільних радикалів в реакційній суміші, що в кінцевому підсумку дозволяє отримувати значення температур займання, наближені до свіжого неокисненого вугілля.

Нагадаємо, температура займання (самозаймання) – найменша температура, при якій відбувається різке збільшення швидкості екзотермічних об'ємних реакцій, що призводить до виникнення полум'яного горіння і/або вибуху. Ця температура потрібна для досягнення енергії активації реакції горіння [10].

В роботі [11] показано, що найважливішим фактором, який впливає на температуру займання неокисненого вугілля, є ступінь його метаморфізму. Діапазон значень температур займання (t_{зв}) неокисненого коксового вугілля згідно роботи [11] наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Температура займання неокисненого вугілля

Марка	Температура займання неокисненого вугілля, t _{зв} , °С
Г	320–340
Ж	350–360
К	365–370
ПС	375–380

Слід зазначити, що запропонований автором [11] діапазон зміни температур займання неокисненого вугілля має незаповнені інтервали за температурною шкалою. Значення температур займання від 340 до 350, від 360 до 365, від 370 до 375 °С не відповідають жодній марці вугілля, що, на нашу думку, може бути викликано недостатньою кількістю досліджених проб вугілля. Крім того, немає відомостей про показники якості марок вугілля у використаній автором класифікації. Наприклад, невідомо, в якому діапазоні показників від-

биття вітриніту, виходу летких речовин або товщини пластичного шару перебувало досліджене вугілля кожної конкретної марки.

З урахуванням зазначеного, а також широкомасштабного впровадження методу визначення окиснення в схему контролю якості вугілля на коксохімічних виробництвах України, були вивчені фактори, що впливають на температуру займання неокисненого вугілля (t_{зв}) на основі дослідження широкого кола вугілля різних типів.

Були досліджені 170 проб вугілля різних типів, в далекого зарубіжжя (США, Канада, Австралія, Чехія, тому числі: 50 проб вугілля України; 78 – РФ і 42 – Польща, Індонезія).

Таблиця 2

Технологічні властивості досліджених проб вугілля

Значення	Дані технічного аналізу, %				Температура займання неокисненого вугілля, °C
	W ^a	A ^d	S _t ^d	V ^{daf}	t _{зв}
Максимальне	3,8	12,4	3,26	43,4	418
Мінімальне	0,2	3,7	0,13	16,7	341
Середнє	1,4	8,4	0,83	30,0	384

Таблиця 3

Петрографічна характеристика досліджених проб вугілля

Значення	Середній показник відбиття вітриніту, %	Петрографічний склад (без урахування мінеральних домішок), %				
	R ₀	Vt	Sv	I	L	ΣОК
Максимальне	1,60	99	4	77	10	79
Мінімальне	0,53	20	0	1	0	1
Середнє	1,04	71	1	26	2	27

Таблиця 4

Елементний склад і структурні параметри досліджених проб вугілля

Значення	Елементний склад, %					Структурні параметри	
	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	S _t ^d	O _d ^{daf}	δ	C _{sp} , %
Максимальне	91,19	6,42	2,99	3,26	10,75	10,42	35,19
Мінімальне	80,79	4,64	0,85	0,13	1,31	7,62	14,30
Середнє	86,81	5,43	1,95	0,83	4,96	9,18	23,03

У табл. 2–4 наведені максимальні, мінімальні та середні значення показників технологічних властивостей, петрографічних характеристик, елементного складу та структурних параметрів досліджених проб вугілля.

Розрахунок структурних параметрів проводився за формулами, які використовувались в роботах [12–14].

Для дослідженої вибірки розраховували коефіцієнти парної кореляції між показниками властивостей вугілля і величиною температури займання, t_{зв} (табл. 5).

Таблиця 5

Коефіцієнти парної кореляції та значення $|r|\sqrt{n-1}$ досліджених зв'язків

Показник	V ^{daf}	Vt	ΣОК	R ₀	C ^{daf}	H ^{daf}	O _d ^{daf}	δ	C _{sp}
r	-0,915	-0,389	0,410	0,917	0,914	-0,637	-0,113	0,880	0,910
$ r \sqrt{n-1}$	10,763	3,827	4,051	7,878	10,901	6,106	1,218	9,949	7,974

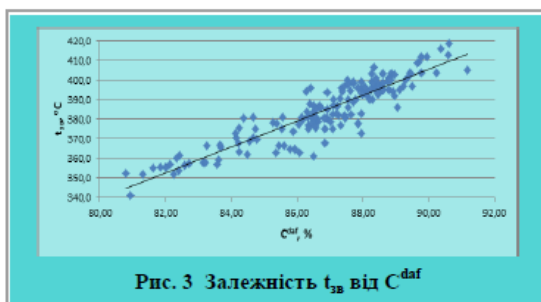
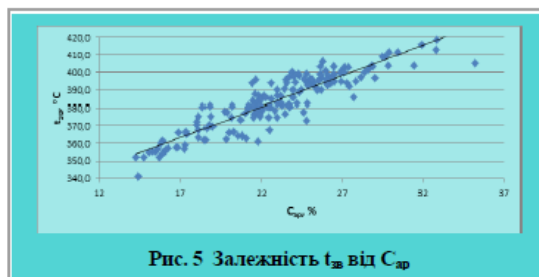
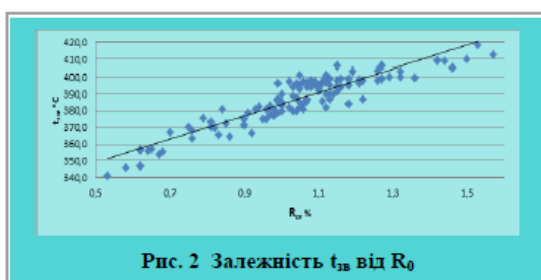
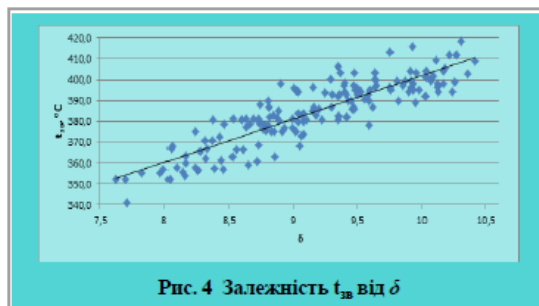
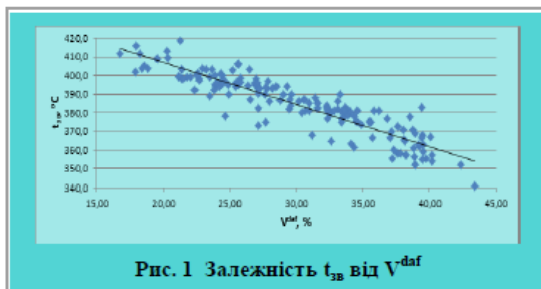
Значимість коефіцієнтів кореляції r перевіряли шляхом порівняння абсолютної величини добутку $|r|\sqrt{n-1}$ з його критичним значенням (H) при заданій надійності виведення (P) [15]. Критичне значення H при ймовірності P = 0,999 для 170 проб становить 3,291.

У табл. 5 показані значення коефіцієнтів кореляції r і зазначеного добутку $|r|\sqrt{n-1}$ для кожного досліджуваного взаємозв'язку.

Як видно з наведених у табл. 5 даних, найбільші значення коефіцієнтів кореляції (r = 0,88–0,915) встановлені між температурою займання і показниками C^{daf}, C_{sp}, δ, R₀, V^{daf}, що характеризують склад, будову і технологічні властивості ОМВ. Для зазначених взаємозв'язків характерні також максимальні значення добутку $|r|\sqrt{n-1}$, що свідчить про їх високу надійність.

На рис. 1–5 наведено графічні залежності температури займання $t_{зв}$ від основних показників якості вугілля.

вугілля вмісту загального (C^{daf}) і ароматичного ($C_{ар}$) вуглецю, а також від ступеню ненасичення (δ) його структури.



Аналізуючи графічні залежності, наведені на рис. 1–5, можна констатувати, що вони носять характер, наближений до лінійного.

У табл. 6 наведені математичні рівняння (6–10) і статистична оцінка залежностей температури займання від досліджених показників властивостей вугілля. Аналіз отриманих рівнянь та їх статистичної оцінки показує, що вивчені взаємозв'язки характеризуються високими коефіцієнтами кореляції (0,88–0,92) і детермінації (77,4–84,6 %).

Виходячи зі значень показників, з якими корелює величина $t_{зв}$, можна зробити висновок, що остання є параметром, що залежить від вмісту вуглецю і ступеня впорядкованості структури органічної маси неокисненого вугілля. Підвищення її абсолютної величини пов'язано зі зростанням у

Значення температури займання також зростає з ростом величини показника відбиття вітриніту і зі зменшенням виходу летких речовин вугілля. Слід зазначити, що обидва ці показники також відображають структурні особливості ОМВ. Так, показник відбиття вітриніту пов'язаний з наявністю тієї чи іншої кількості циклічно полімеризованого вуглецю в ОМВ. Вихід летких речовин відображає термостійкість ОМВ, що залежить від кількості аліфатичних і ароматичних складових макромолекул ОМВ.

За отриманими рівняннями (6) і (7) були розраховані значення температур займання марок і груп коксівного вугілля в рамках введеного в Україні ДСТУ 3472:2015 «Вугілля буре та антрацит. Класифікація». У табл. 7 наведені розрахункові значення температур займання, а також їх інтервали для марок та груп коксівного вугілля.

На відміну від наведеної раніше (табл. 1) градації температури займання неокисненого коксівного вугілля в залежності від його марочної приналежності, в табл. 7, поперше, наведені значення показників якості (R_0 і V^{daf}) для кожної марки або групи, а, по-друге, ліквідовані «прогалини» в значеннях температур займання неокисненого вугілля між марками у всьому температурному діапазоні.

Таблиця 6

Математичні рівняння та їх статистична оцінка

№ рівняння	Вид рівняння	Статистична оцінка*	
		r	D, %
(6)	$t_{зв} = -2,2691 \cdot V^{daf} + 452,59$	0,91	82,8
(7)	$t_{зв} = 69,31 \cdot R_0 + 314,47$	0,92	84,6
(8)	$t_{зв} = 6,6134 \cdot C^{daf} - 189,63$	0,91	82,8
(9)	$t_{зв} = 20,673 \cdot \delta + 195,16$	0,88	77,4
(10)	$t_{зв} = 3,4929 \cdot C_{sp} + 304,04$	0,91	82,8

* r – коефіцієнт множинної кореляції; D – коефіцієнт детермінації

Таблиця 7

Значення температур займання марок і груп коксівного вугілля згідно до ДСТУ 3472:2015

Марка вугілля	Позначення		Показник відбиття вітриніту, R_0 , %	Вихід легких речовин, V^{daf} , %	Температура займання, $t_{зв}$, °C		
	марка	група			за рівнянням (7)	за рівнянням (6)	об'єднаний інтервал
Газове	Г	Г1	0,60–0,69	38–44	356–362	353–366	353–366
		Г2	0,70–0,79	36–42	363–369	357–371	357–371
Газове жирне піснувате	ГЖП		0,80–0,89	33–39	370–376	364–378	364–378
Газове жирне	ГЖ		0,80–0,89	33–38	370–376	366–378	366–378
Жирне	Ж		0,90–1,19	28–36	377–397	371–389	371–397
Коксівне	К	К1	1,04–1,19	28–30	387–397	385–389	385–397
		К2	1,20–1,49	18–28	398–418	389–412	389–418
Піснувате спікливе	ПС		1,50–1,69	14–22	418–432	403–421	403–432

На підставі проведених досліджень можна зробити наступні висновки:

1. Запропоновано механізм взаємодії реагентів з вугіллям при визначенні температур займання неокисненого (відновленого), досліджуваного і окисненого вугілля відповідно до ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення і ступеня окиснення».

2. Виконано дослідження взаємозв'язку складу, будови і технологічних властивостей вугілля України, РФ, США, Канади, Австралії, Чехії, Польщі та Індонезії з температурою займання неокисненого (відновленого) вугілля. Встановлено, що величина $t_{зв}$ є технологічним параметром, що залежить від складу і ступеня впорядкування органічної маси неокисненого вугілля. Підвищення величини температури займання спричинено зростанням у вугіллі вмісту загального (C^{daf}) і ароматичного (C_{sp}) вуглецю, а також ступеня ненасичення (δ) структури. Відповідно, збільшення виходу легких речовин і зниження показника відбиття вітриніту викликане підвищенням вмісту аліфатичного вуглецю, і зниження ступеня ненасичення структури ОМВ призводить до зниження температури його займання.

3. Розраховано значення температур займання неокисненого (відновленого) коксівного вугілля окремих марок і

груп в рамках ДСТУ 3472:2015 «Вугілля буре та антрацит. Класифікація».

Бібліографічний список

1. Нестеренко Л.Л. Основы химии и физики горючих ископаемых / Л.Л. Нестеренко, Ю.В. Бирюков, В.А. Лебедев. – Киев: Вища школа, 1987. – 360 с.
2. Карякин Ю.В. Чистые химические реактивы Ю.В. Карякин. – Москва-Ленинград: ГНТИ, 1947. – 574 с.
3. Ахметов Н.С. Неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – Казань: Казанский гос. университет, 1967. – 656 с.
4. Камнева А.Н. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых / А.Н. Камнева, В.В. Платонов. – Москва: Химия, 1990. – 288 с.
5. Яворский Н.А. Физико-химические основы горения твердых ископаемых топлив и графитов / Н.А. Яворский. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение., 1973. – 254 с.
6. Страшко Б.К. Получение окисленного угля и исследование его ионообменных свойств / Б.К. Страшко, Н.А. Кузин. / Синтез и свойства ионообменных материалов [сб.]. – Москва: Наука, 1968. – С. 303-309.



7. Кузин Н.А. Получение, исследование свойств и применение окисленных углей / Н.А. Кузин // *Адсорбция и адсорбенты*. – 1974. – № 2. – С. 10-14.

8. Нейланд О.Я. *Органическая химия* / О.Я. Нейланд. – Москва: Высшая школа, 1990. – 752 с.

9. Кнунянц И.Л. / *Химическая энциклопедия*. Т.1 / И.Л. Кнунянц – Москва: Советская энциклопедия, 1988. – 623 с.

10. Корольченко А.Я. *Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения*. Ч.1. / А.Я. Корольченко, Д.А. Корольченко. – М.: Асс. Пожнаука, 2004. – 713 с.

11. Веселовский В.С. *Химическая природа горючих ископаемых*. – Москва: Издательство АН СССР, 1955. – 424 с.

12. Головкин М.Б. *Использование данных элементного и петрографического анализов углей для прогнозирования*

выхода химических продуктов коксования / М.Б. Головкин, И.Д. Дроздник, Д.В. Мирошниченко, Ю.С. Кафтан // *Кокс и химия*. – 2012. – № 6. – С. 9-18.

13. Мирошниченко Д.В. *Прогноз выхода химических продуктов коксования по данным элементного и петрографического анализов угля* / Д.В. Мирошниченко, М.Б. Головкин // *Кокс и химия*. – 2014. – № 3. – С. 32-43.

14. Мирошниченко Д.В. *Элементный состав каменных углей и антрацитов как основа моделирования их свойств* / Д.В. Мирошниченко, М.Л. Улановский // *Кокс и химия*. – 2003. – № 4. – С. 3-7.

15. Румишинский Л.З., *Математическая обработка результатов эксперимента [Справочное пособие]*. – Москва: Наука, 1971. – 192 с.

Рукопись найдена до редакції 05.08.2017

THE IGNITION TEMPERATURE OF COAL. INTERRELATION WITH PARAMETERS OF THE COMPOSITION, STRUCTURE AND PROPERTIES

© D.V. Miroshnichenko, Doctor of Technical Sciences, V.N. Nazarov, PhD in technical sciences (NTU "KhPI"), Yu.S. Kaftan, PhD in technical sciences, N.A. Desna, PhD in technical sciences (SE "UKHIN"), Y.V. Nicolaichuk (SHEI "DDPU")

The mechanism of reagents interaction with coal has been proposed used to determine the ignition temperature of non-oxidized (reduced), researched and oxidized coal according to DSTU 7611:2014 "Coal. Method for determination of oxidation and the degree of oxidation".

The researches has been fulfilled for the determination of the ignition temperature of different types of non-oxidized coals from Ukraine, Russia, USA, Canada, Australia, the Czech Republic, Poland and Indonesia. The impact assessment of composition, structure and properties of this coal on the ignition temperature value has been given.

The precise interrelation has been specified of the ignition temperature of non-oxidized coal with content of organic (C_{org}^{red}) and aromatic (C_{ar}) carbon, structural parameter δ (it characterize the degree of unsaturation of organic matter of coal structure) as well as vitrinite reflectance (R_d) and the yield of volatile matters (V^{red}).

Keywords: non-oxidized coal, the ignition temperature, mathematic equation, properties.

ТЕМПЕРАТУРА ВОГОРАНИЯ УГЛЯ. СВЯЗЬ С ПОКАЗАТЕЛЯМИ СОСТАВА, СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ

© Д.В. Мирошниченко, д.т.н., В.Н. Назаров, к.т.н. (НТУ «ХПИ»), Ю.С. Кафтан, к.т.н., Н.А. Десна, к.т.н. (СП «УХИН»), Ю.В. Николаичук (ГВУЗ «ДПГУ»)

Предложен механизм взаимодействия реагентов с углем, который используется при определении температуры возгорания неокисленных (восстановленных), исследуемых и окисленных углей в соответствии с ДСТУ 7611: 2014 «Уголь каменный. Метод определения окисления и степени окисления».

Впервые выполнены исследования по определению температур возгорания неокисленных углей различного типа Украины, РФ, США, Канады, Австралии, Чехии, Польши и Индонезии и дана оценка влияния показателей состава, строения и технологических свойств углей на величину температуры воспламенения. Установлена тесная взаимосвязь температуры возгорания неокисленных углей с содержанием органического (C_{org}^{red}) и ароматического (C_{ar}) углерода, структурным параметром δ (характеризует степень ненасыщенности структуры ОМУ), а также с показателями отражения витринита (R_d) и выхода летучих веществ (V^{red}).

Ключевые слова: неокисленный уголь, температура возгорания, математическое уравнение, свойства.