

ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ УГЛЕЙ
COAL HEAT-PRODUCING VALUE© 2013 Мирошниченко Д.В., к.т.н.,
Балаева Я.С., Прибавкина Е.Б., Григорьева В.Д.
(ГП «УХИИ»)Miroshnichenko D.V.,
PhD in Technical Sciences,
Balaeva Ya.S., Pribavkina E.B.,
Grigor'eva V.D. (SE "UKHIN")

Выявлена математическая зависимость прогноза высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние с участием в качестве прогнозирующих параметров данных петрографического анализа исходных углей. Полученная зависимость успешно апробирована на петрографически неоднородных импортных углях.

Определены средние значения высшей теплоты сгорания витринита различных стадий метаморфизма (от марки D до T), а также лигнитита и суммы фюзенизированных компонентов углей.

На основании комплексного исследования углей, входящих в сырьевую базу коксования заводов Украины, разработаны математические уравнения, позволяющие по данным показателей качества (включая петрографический анализ) углей прогнозировать значения высшей теплоты сгорания на влажное беззольное состояние.

The mathematical relationship of higher combustion heat forecast on a dry ash-free condition with petrographic analysis as predictors of coal data source is developed. This characteristic has been successfully tested on petrographically heterogeneous imported coal. The average of combustion heat value of leptynite, coal fusainized and vitrinite of various stages of metamorphism (from grade D to T) are determined. The mathematical equations are developed based on integrated study of coals of raw material resources base of Ukraine plants. These equations allow forecasting higher combustion heat values on wet ash-free condition.

Ключевые слова: уголь, теплота сгорания, петрографическая характеристика, математические уравнения.

Keywords: coal, combustion heat, petrographic characteristic, mathematical equations.

Высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние (Q_s^{daf})

Высшая теплота сгорания является одним из основных классификационных параметров каменных углей, который входит в такие нормативные документы, как ДСТУ 3472-96 «Угли бурые, каменные и антрацит. Классификация», ГОСТ 25543-88 «Угли бурые, каменные и антрацит. Классификация по генетическим и технологическим параметрам» и ГОСТ 30313-95 «Угли каменные и антрациты (угли среднего и высокого рангов). Кодификация». В Кузбассе по теплоте сгорания выделяют группы углей по степени окисленности, применяя для этой цели ГОСТ Р 50904-96 «Угли каменные и антрациты окисленные Кузнецкого и Горловского бассейнов. Классификация». Данный показатель характеризует природу угольного вещества, а также отображает его состав и структуру [1-6].

Согласно работе [7] в зависимости от стадии метаморфизма угля теплота сгорания изменяется экстремально. Весьма интенсивный рост этого показателя (от 31 до 36 МДж/кг) наблюдается с увеличением показателя отражения витринита R_0 от 0,5 до 0,8-1,0 %. В диапазоне $R_0 = 1,0-2,0$ % теплота сгорания сохраняется на уровне около 36-36,5 МДж/кг, при дальнейшем увеличении R_0 до 3,0-3,5 % снижаясь до 34-35 МДж/кг.

Теплоту сгорания угля можно определять экспериментальным (с помощью сжигания навески пробы в калориметрической бомбе) и расчетным путем. Определение теплоты сгорания в Украине экспериментальным путем осуществляется согласно ДСТУ ISO 1928 [8].

Существуют различные оценочные способы расчета высшей теплоты сгорания, которые, в основном, базируются на корреляции ее значений с составом и свойствами углей [9-12]. Одним из наиболее распространенных методов является расчет теплоты сгорания топлива по формуле Д.И. Менделеева [1]:

$$Q_s^{\text{daf}} = 81 \cdot C^{\text{daf}} + 300 \cdot H^{\text{daf}} - 26 \cdot (O^{\text{daf}} - S_t^{\text{d}}) \quad (1),$$

где C^{daf} , H^{daf} , O^{daf} – соответственно содержание углерода, водорода и кислорода на сухое беззольное

состояние топлива, S_t^{d} – содержание серы на сухое состояние топлива. Из представленной формулы определяется связь теплоты сгорания с элементарным составом, причем увеличение содержания углерода, водорода и серы в топливе приводит к росту, а кислорода – к снижению величины теплоты сгорания. В работе [4] приведены данные по теплоте сгорания петрографических микрокомпонентов углей (табл. 1).

Таблица 1

Теплота сгорания микрокомпонентов углей

Стадия метаморфизма согласно [13]	Показатель отражения витринита, R_0 , %	Теплота сгорания микрокомпонента, МДж/кг		
		витринит и семивитринит	инертинит	липтинит
I	0,62	31,862	32,531	36,090
II	0,80	34,750	33,118	38,016
III	1,10	36,048	34,206	37,388
IV	1,32	36,550	34,332	36,059
V	1,84	36,425	34,834	-
VI	2,24	35,672	35,378	-
VII	3,12	35,253	35,295	-

Исходя из приведенных в табл. 1 данных сделаны следующие выводы:

– Теплота сгорания закономерно увеличивается в ряду инертинит – витринит+семивитринит – липтинит в соответствии с увеличением содержания водорода в мацералах;

– Теплота сгорания изменяется экстремально с максимумом в области II стадии для липтинита и в области III-IV стадий ($R_0 = 1,1-1,4$ %) для витринита+семивитринита. В фюзенизированных компонентах (инертините) наблюдается непрерывный рост теплоты сгорания во всем диапазоне метаморфизма каменных углей, который достигает максимальной величины в антрацитах.

– В углях невысоких стадий метаморфизма ($R_0 = 0,5-0,6$ %) и в антрацитах ($R_0 = 2,3-2,5$ % и более) значения теплоты сгорания витринита и инертинита практически одинаковы.

Пример расчета высшей теплоты сгорания по данным петрографического анализа приведен в работе [14]. По данным этой работы теплоту сгорания петрографически неоднородных углей можно считать аддитивной функцией теплоты сгорания мацералов (Q_{vt} , Q_I , Q_L), поскольку реакция горения смеси органических веществ термодинамически эквивалентна сумме таких реакций для каждого вещества

$$Q_s^{\text{daf}} = Q_{vt} \cdot x_{vt} + Q_I \cdot x_I + Q_L \cdot x_L \quad (2),$$

где x_{vt} , x_I , x_L – массовые доли соответственно витринита, инертинита и липтинита в составе органической массы угля.

Теплоты сгорания отдельных мацералов рассчитываются по следующим формулам:

При $R_0 < 1,24$ %:

$$Q_L = 37,968 + 0,2324 \cdot \Delta R_0 - 8,0578 \cdot (\Delta R_0)^2 \quad (3),$$

$$Q_I = 33,752 + 8,3237 \cdot \Delta R_0 - 9,9422 \cdot (\Delta R_0)^2 \quad (4),$$

$$Q_{vt} = 36,403 + 5,1673 \cdot \Delta R_0 - 14,0086 \cdot (\Delta R_0)^2 \quad (5),$$

где $\Delta R_0 = R_0 - 0,9$.

При $R_0 > 1,24$ %

$$Q_L = 37,116 - 5,2469 \cdot \Delta R_0 - 8,0578 \cdot (\Delta R_0)^2 \quad (6),$$

$$Q_I = 35,433 + 0,2348 \cdot (\Delta R_0) \quad (7),$$

$$Q_{vt} = 36,544 - 1,2184 \cdot (\Delta R_0); \quad (8),$$

где $\Delta R_0 = R_0 - 1,24$.

Автор работы [16] в качестве прогнозирующего показателя теплоты сгорания предложил использовать выход летучих веществ (V^{daf}) из углей.

$$Q_s^{\text{daf}} = -0,0064 \cdot (V^{\text{daf}})^2 + 0,2551 \cdot V^{\text{daf}} + 33,95 \quad (9),$$

Таблица 2

Значения показателей технологических свойств углей Донецкого и Львовско-Волынского бассейнов

Значение	Технический анализ, %				Q_s^{daf} , МДж/кг Ккал/кг
	W^a	A^d	S_t^d	V^{daf}	
Мах	5,2	11,5	3,85	44,2	<u>36,41</u> 8696
Мин	0,6	1,2	0,48	18,4	<u>32,13</u> 7674
Интервал изменения	4,6	10,3	3,37	25,8	<u>4,28</u> 1022

Таблица 3

Значения петрографических показателей качества углей Донецкого и Львовско-Волынского бассейнов

Значение	Петрографический состав (без минеральных примесей), %					Средний показатель отражения витринита, %	Стадии метаморфизма витринита, %						
							менее 0,50	0,50-0,64	0,65-0,89	0,90-1,19	1,20-1,39	1,40-1,69	1,70-2,59
	марки угля, условно соответствующие стадиям метаморфизма витринита						Д	ДГ	Г	Ж	К	ОС	Т
	Vt	Sv	I	L	ΣOK	R_o							
Мах	96	1	36	17	36	0,45	81	59	79	93	82	87	54
Мин	49	0	3	0	4	1,77	0	0	0	0	0	0	0
Интервал изменения	47	1	33	17	32	1,32	81	59	79	93	82	87	54

Согласно представленным в работе [15] выводам, использование в уравнениях для расчета теплоты сгорания показателя V^{daf} как интегральной характеристики состава, степени метаморфизма и свойств углей предпочтительнее данных элементного состава.

Для сопоставления указанных выше прогнозных формул использовали выборку, включающую украинские угли (50 проб) Львовско-Волынского и Донецкого бассейнов [16]. В табл. 2-4 приведены максимальные и минимальные значения технического, петрографического, элементного и калориметрического анализов исследуемых углей, а также их интервал.

Таблица 4

Значения показателей элементного состава углей Донецкого и Львовско-Волынского бассейнов

Значение	Элементный состав, %				
	C^{daf}	H^{daf}	S_t^d	N^{daf}	O^{daf}
Мах	90,75	6,32	3,85	2,21	12,63
Мин	77,78	4,13	0,48	0,18	1,26
Интервал изменения	12,97	2,19	3,37	2,03	11,37

Данные табл. 2-4 свидетельствуют, что в исследовании участвовали угли марок от Д до ОС, а указанное варьирование показателей качества углей привело к существенному колебанию значений высшей теплоты сгорания, а именно – от 32,13 до 36,41 МДж/кг.

В табл. 5 представлены статистические оценки прогноза высшей теплоты сгорания исследованных углей по данным уравнений (1), (2) и (9).

Таблица 5

Статистические оценки прогноза высшей теплоты сгорания

Уравнение	Среднеквадратичное отклонение, σ , МДж/кг ккал/кг
(1)	0,821/196
(2)	0,938/218
(9)	0,657/157

Данные табл. 5 свидетельствуют, что использование уравнений без привязки к определенной выборке резко

ухудшает их прогнозные возможности. При допустимой погрешности (ДСТУ ISO 1928) 0,3 МДж/кг, среднеквадратическое отклонение значений высшей теплоты сгорания, рассчитанных по приведенным выше уравнениям, от экспериментальных значений значений составляет 0,657-0,938 МДж/кг.

На основе массива экспериментальных данных по украинским углям (см. табл. 2-4) нами разработаны* математические зависимости, прогнозирующие значение высшей теплоты сгорания по данным элементного и петрографического анализов, а также выхода летучих веществ из углей (уравнения 10-12).

Вследствие того, что витринит каменных углей заметно различается в зависимости от стадии его метаморфизма, в качестве прогнозирующих параметров в уравнение (12), кроме содержания суммы фюзенизированных компонентов и липтинита, включено содержание составляющих витринита, условно соответствующих стадиям углей марок Д, ДГ, Г, Ж, К, ОС и Т, а именно содержание витринита с показателем отражения R_0 (%): <0,5; 0,5-0,64; 0,65-0,89; 0,90-1,19; 1,20-1,39; 1,40-1,69; 1,70-2,59.

$$Q_s^{\text{daf}} = 0,2 \cdot C^{\text{daf}} + 0,079 \cdot H^{\text{daf}} - 0,091 \cdot O^{\text{daf}} - 0,219 \cdot S_c^{\text{d}} + 18,551 \quad (10),$$

$$Q_s^{\text{daf}} = -0,0045 \cdot (V^{\text{daf}})^2 + 0,1738 \cdot V^{\text{daf}} + 34,50 \quad (11),$$

$$Q_s^{\text{daf}} = 0,317 \cdot V_{t_{0,5}} + 0,32 \cdot V_{t_{0,5-0,64}} + 0,344 \cdot V_{t_{0,65-0,89}} + 0,353 \cdot V_{t_{0,90-1,19}} + 0,36 \cdot V_{t_{1,20-1,39}} + 0,362 \cdot V_{t_{1,40-1,69}} + 0,355 \cdot V_{t_{1,70-2,59}} + 0,37 \cdot \sum \text{OK} + 0,362 \cdot L \quad (12).$$

Включение в уравнение коэффициента (12) при $V_{t_{1,70-2,59}}$ обусловлено наличием в отощенных спекающихся и коксовых углях составляющих витринита, соответствующих тощей стадии метаморфизма.

Статистические оценки предложенных уравнений приведены в табл. 6.

Данные табл. 6 свидетельствуют, что наиболее эффективно прогноз высшей теплоты сгорания осуществляется по результатам петрографического анализа углей. Погрешность прогноза по уравнению (12) составляет величину меньшую допустимой при определении теплоты сгорания в разных лабораториях.

Таблица 6

Статистические оценки разработанных уравнений

Уравнение	Среднеквадратичное отклонение, σ ,
	$\frac{\text{МДж/кг}}{\text{ккал/кг}}$
(10)	0,427/102
(11)	0,582/139
(12)	0,281/67

Представляет определенный интерес оценить вклад петрографических составляющих в величину высшей теплоты сгорания углей. Исходя из значений коэффициентов в уравнении (12), которые, по сути, являются значениями ($\times 100$) теплоты сгорания петрографических составляющих, можно сделать вывод, что теплота сгорания витринита повышается с ростом степени его метаморфизма и достигает максимума при $R_0 = 1,40-1,69$ %, после чего плавно снижается. В табл. 7 приведены значения средних величин теплоты сгорания индивидуальных марок каменных углей Украины (согласно ДСТУ 4083-2002 [17]) и по уравнению (12).

Сопоставляя данные, приведенные в табл. 7, можно сделать вывод, что средние значения высшей теплоты сгорания украинских углей, приведенные в ДСТУ 4083-2002 и рассчитанные по уравнению (12), довольно близки и их зависимость от степени метаморфизма однонаправлена. В исследованной выборке теплота сгорания суммы фюзенизированных компонентов (37,0 МДж/кг) и липтинита (36,2 МДж/кг) выше или на уровне максимального значения теплоты сгорания витринита (36,2 МДж/кг). Полученные результаты согласуются с данными работы [4] в части абсолютных значений теплоты сгорания витринита и липтинита. Что касается различия в теплоте сгорания инертинита, то в работе [4] этот показатель данного мацерала определялся индивидуально, а в нашем исследовании она рассчитывалась для суммы фюзенизированных компонентов (инертинит+семивитринит).

Представляет интерес проверка адекватности уравнения (12) на импортных петрографически неоднородных угольных концентратах, входящих в сырьевую базу коксохимических заводов Украины. В табл. 8, 9 представлены технологические свойства и петрографическая характеристика некоторых углей России, США и Австралии, поставляемых в Украину для коксования.

* Уравнения (10) и (11) получены с применением метода наименьших квадратов, уравнение (12) – методом наименьших квадратов и методом Гаусса

Таблица 7

Сопоставление средних значений высшей теплоты сгорания

Высшая теплота сгорания, Q_s^{daf} , МДж/кг	Марка угля						
	Д	ДГ	Г	Ж	К	ОС	Т
ДСТУ 4083-2002 (Приложение В)	32,0	33,0	33,6	35,7	36,0	35,7	35,6
Коэффициенты в уравнении (12) × 100	31,7	32,0	34,4	35,3	36,0	36,2	35,5

Таблица 8

Технологические свойства исследованных угольных концентратов

Происхождение угля	Марка	Технический анализ, %				
		W^a	A^d	S_t^d	V^d	V^{daf}
Компания «Промугольсервис»	Г	2,3	9,6	0,40	34,2	37,9
Wellmore	Ж	1,0	7,5	0,92	31,4	33,9
Австралия	Ж	1,8	8,2	0,37	22,0	23,9
ОФ «Коксовая»	КС	1,9	10,6	0,35	19,3	21,6

Данные табл. 8 и 9 свидетельствуют, что для сопоставления выбраны угли, характеризующиеся различными стадией метаморфизма ($R_0=0,71-1,27\%$) и петрографическим составом ($\Sigma OK=17-61\%$).

В табл. 10 приведены фактические и расчетные – по уравнению (12) – значения высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние.

Таблица 9

Петрографическая характеристика исследованных угольных концентратов

Происхождение концентратов	Марка	Петрографический состав (без минеральных примесей), %					Средний показатель отражения витринита, %	Стадии метаморфизма витринита, %						
								менее	0,50	0,66	0,90	1,20	1,40	1,70
									-	-	-	-	-	-
								0,50	0,65	0,89	1,19	1,39	1,69	2,59
								марки угля, условно соответствующие стадиям метаморфизма витринита						
		V_t	S_v	I	L	ΣOK	R_0	Д	ДГ	Г	Ж	К	ОС	Т
Компания «Промугольсервис»	Г	77	0	22	1	22	0,71	-	15	85	-	-	-	-
Wellmore	Ж	78	0	17	5	17	0,96	-	2	24	74	-	-	-
Уголь Австралии	Ж	40	4	56	0	59	1,19	-	-	-	57	43	-	-
ОФ «Коксовая»	КС	38	2	59	1	61	1,27	-	-	5	41	35	15	4

Таблица 10

Сопоставление фактических и расчетных значений высшей теплоты сгорания

Происхождение угля	Марка	Высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние, МДж/кг / ккал/кг		Расхождение $ Q_s^{daf}_{\text{э.}} - Q_s^{daf}_{\text{р.}} $, Δ
		экспериментальное значение, $Q_s^{daf}_{\text{э.}}$	расчетное значение, $Q_s^{daf}_{\text{р.}}$, по (12)	
Компания «Промугольсервис»	Г	34,41/8219	34,70/8288	0,29/69
Wellmore	Ж	35,93/8582	35,75/8539	0,18/43
Австралия	Ж	35,98/8594	36,07/8615	0,09/21
ОФ «Коксовая»	КС	36,84/8799	36,83/8797	0,01/2

Данные табл. 10 свидетельствуют, что по уравнению (12) можно осуществлять прогноз высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние для углей различной степени петрографической однородности России, США и Австралии.

Высшая теплота сгорания на влажное беззольное состояние (Q_s^{af})

Согласно ГОСТ 25543-88 «Угли бурые, каменные и антрацит. Классификация по генетическим и технологическим параметрам» ископаемые угли в зависимости от значения величины среднего показателя отражения витринита, теплоты сгорания на влажное

беззольное состояние и выхода летучих веществ подразделяют на бурые, каменные и антрациты (табл. 11).

Как видно из табл. 11, именно по значению высшей теплоты сгорания на влажное беззольное состояние углей и осуществляется их разделение на бурые и каменные. Актуальность определения высшей теплоты сгорания на влажное беззольное состояние возросла в связи с недавним введением в действие приказа государственной таможенной службы [18], согласно которому ввозимая в Украину угольная продукция должна обязательно классифицироваться по данному показателю.

Таблица 11

Виды ископаемого угля

Вид угля	Средний показатель отражения витринита (R_0), %	Теплота сгорания на влажное беззольное состояние (Q_s^{af}), МДж/кг	Выход летучих веществ на сухое беззольное состояние (V^{daf}), %
Бурый	Менее 0,60	Менее 24	-
Каменный	От 0,40 до 2,59 вкл.	24 и более	≥ 8
Антрацит	От 2,20 и более	-	< 8

Необходимо отметить, что если средний показатель отражения витринита и выход летучих веществ входят в контроль качества угольного сырья практически на всех коксохимических предприятиях, то для расчета [19] теплоты сгорания на влажное беззольное состояние (уравнения 13-15) необходимо определение максимальной влагоемкости угля [20], возможность которого есть лишь в некоторых углехимических лабораториях.

$$Q_s^{af} = Q_s^{daf} \frac{100 - W_{max}^{af}}{100} \quad (13),$$

где Q_s^{daf} – высшая теплота сгорания пробы угля на сухое беззольное состояние, МДж/кг;

W_{max}^{af} – максимальная влагоемкость пробы угля на влажное беззольное состояние, %.

$$W_{max}^{af} = W_{max} \frac{100}{100 - A^r} \quad (14),$$

где A^r – зольность пробы угля на рабочее состояние, %.

$$A^r = A^a \frac{100 - W_{max}}{100} \quad (15),$$

где A^a – зольность аналитической пробы угля, %;

W_{max} – максимальная влагоемкость пробы угля, %.

В работе [21] проведено комплексное исследование по определению теплоты сгорания на влажное беззольное состояние. Было исследовано 104 пробы углей, в т.ч. по маркам: «Д» – 22; «Г» – 58; «Ж» – 24. После математической обработки было получено уравнение прямой, выражающее зависимость между Q_s^{daf} и Q_s^{af} :

$$Q_s^{af} = 2,275 \cdot Q_s^{daf} - 10895, \text{ ккал/кг} \quad (16).$$

Ранее для польских углей в Главном горном институте Польши была получена сходная зависимость [22] с несколькими другими значениями коэффициентов, что вызвано, по мнению авторов работы [21], другой природой исследованных углей.

Авторами работы [7] были проведены исследования, связанные с изменением максимальной влагоемкости в зависимости от показателя отражения витринита. Проведенный авторами математический анализ показал, что в области значений $R_0 = 0,5-1,15$ % значения максимальной влагоемкости W_{max} описываются уравнением (17) при коэффициенте множественной корреляции 0,99 и остаточном отклонении для усредненных точек 0,23 %:

$$W_{max} = \exp(9,069 - 14,796 \cdot R_0 + 6,348 \cdot R_0^2) \quad (17).$$

В области $R_0 = 1,15 - 2,90$ % значения максимальной влагоемкости увеличиваются с ростом стадии метаморфизма в соответствии с уравнением (18):

$$W_{max} = 2,04 \cdot R_0 - 0,8 \quad (18)$$

с аналогичными оценками тесноты связи.

Зависимость (16) получена для петрографически однородных донецких углей, а современная угольная сырьевая база коксохимических предприятий претерпела с тех пор существенные изменения и носит сложный межбассейновый характер. В связи с этим представляется целесообразным разработать математические уравнения, позволяющие на основе характеристики состава и/или свойств углей

прогнозировать величины их высшей теплоты сгорания на влажное беззольное состояние.

Для установления зависимости высшей теплоты сгорания на влажное беззольное состояние (Q_s^{af}) от свойств углей в условиях современной сырьевой базы коксования производились исследования 31 пробы угольных концентратов следующих марок: «Г» + «ГЖ» + «ГЖО» – 6; «Ж» – 14; «К» – 8; «КО» + «КС» + «ОС» – 3. Необходимо отметить, что в общую выборку включено 13 украинских, 11 российских, 6 американских, а также 1 польский уголь. Максимальные и минимальные значения, а также интервал значений технологических свойств,

петрографических показателей, окисленности, элементного состава и теплоты сгорания на сухое и влажное беззольное состояния исследованных углей приведены в табл. 12-14.

Анализируя данные табл. 12-14, можно констатировать, что значения показателей качества исследованных угольных концентратов колеблются в довольно широком интервале и, следовательно, можно говорить о представительности данной выборки. Кроме того, данные угли не окислены ($\Delta t < 6$ °С), что предопределяет неискаженность значений показателей их качества [23-24].

Таблица 12

Значения показателей технологических свойств исследованных угольных концентратов

Значение	Технический анализ, %				Максимальная влагоемкость W_{max} , %	Толщина пластического слоя Y , мм	Окисленность Δt , °С
	W^a	A^d	S_t^d	V^{daf}			
Max	2,9	10,9	2,49	41,3	8,7	27	5
Min	0,4	5,9	0,25	19,8	1,5	6	1
Интервал изменения	2,5	5,0	2,24	21,5	7,2	21	4

Таблица 13

Значения петрографических показателей исследованных угольных концентратов

Значение	Петрографический состав (без минеральных примесей), %					Средний показатель отражения витринита, %	Стадии метаморфизма витринита, %						
							менее 0,50	0,50 - 0,65	0,66 - 0,89	0,90 - 1,19	1,20 - 1,39	1,40 - 1,69	1,70 - 2,59
	Марки угля, условно соответствующие стадиям метаморфизма витринита												
	Vt	Sv	I	L	ΣOK	R_o	Д	ДГ	Г	Ж	К	ОС	Т
Max	92	2	64	10	66	1,56	2	62	87	98	49	86	12
Min	33	0	5	0	6	0,66	0	0	0	0	0	0	0
Интервал изменения	59	2	59	10	60	0,90	2	62	87	98	49	86	12

Таблица 14

Значения элементного состава, высшей теплоты сгорания на сухое и влажное беззольное состояния исследованных угольных концентратов

Значение	Элементный состав, %					Высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние Q_s^{daf} , МДж/кг ккал/кг	Высшая теплота сгорания на влажное беззольное состояние Q_s^{af} , МДж/кг ккал/кг
	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S_t^d	O_d^{daf}		
Max	91,146	2,272	0,822	49,8	3,34	36,50/8718	35,89/8572
Min	82,494	0,921	0,090	25,2	1,17	33,72/8054	30,80/7356
Интервал изменения	8,65	1,351	0,732	24,6	1,17	2,78/664	5,09/1216

Статистический анализ показал, что наиболее тесно с величиной теплоты сгорания на влажное беззольное состояние связаны показатели, представленные в табл. 15.

На рис. 1-6 приведены графические, а в табл. 16 – математические зависимости между высшей теплотой сгорания на влажное беззольное состояние и указанными выше показателями качества углей.

Коэффициенты парной корреляции

Показатель	Символ, единица измерения	Коэффициент парной корреляции, r
Аналитическая влага	W^a , %	-0,926
Высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние	Q_s^{daf} , МДж/кг	0,926
Максимальная влагоемкость	W_{max} , %	-0,902
Содержание углерода	C^{daf} , %	0,765
Показатель отражения витринита	R_0 , %	0,747
Выход летучих веществ	V^{daf} , %	-0,641

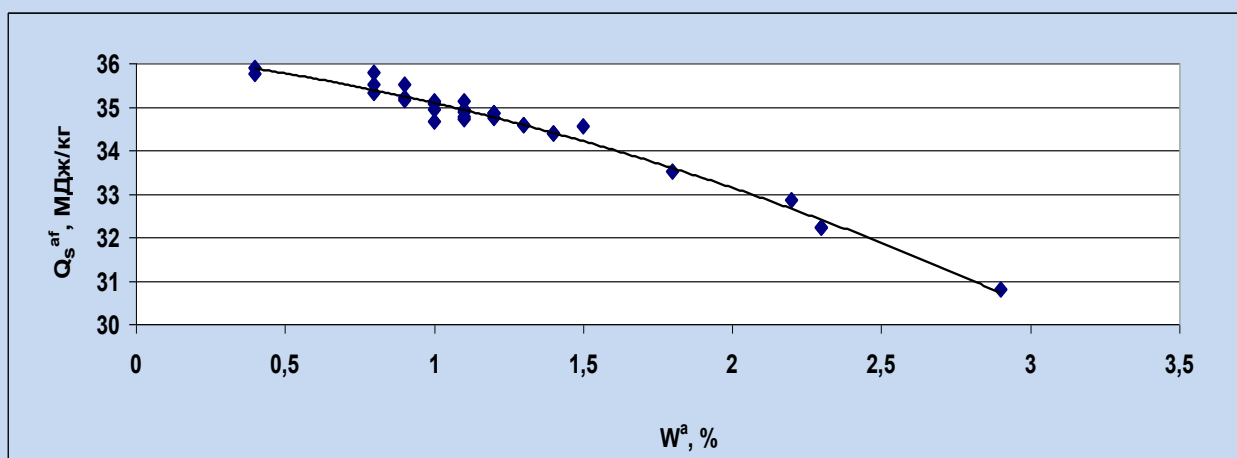


Рис. 1 График зависимости между Q_s^{af} и W^a

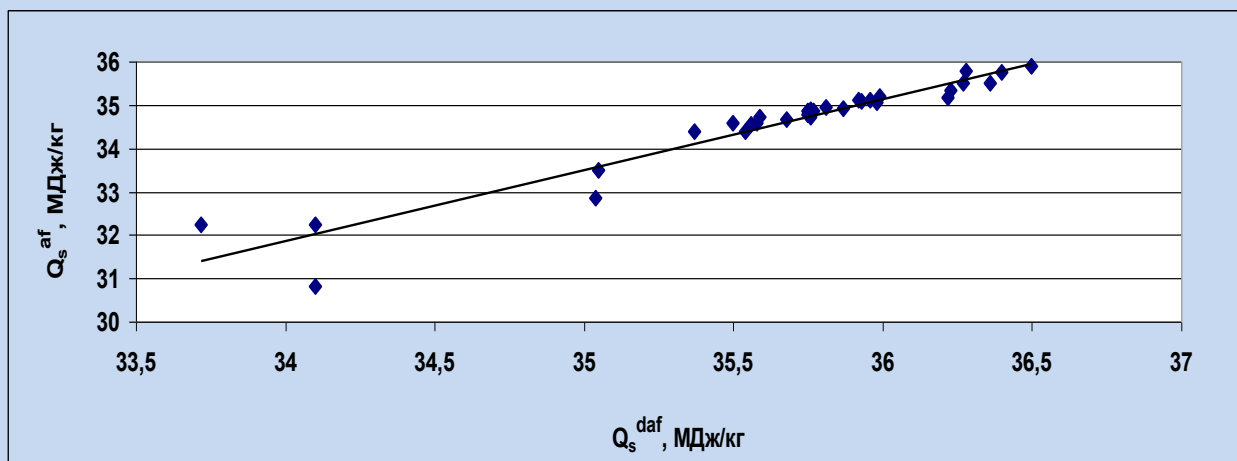
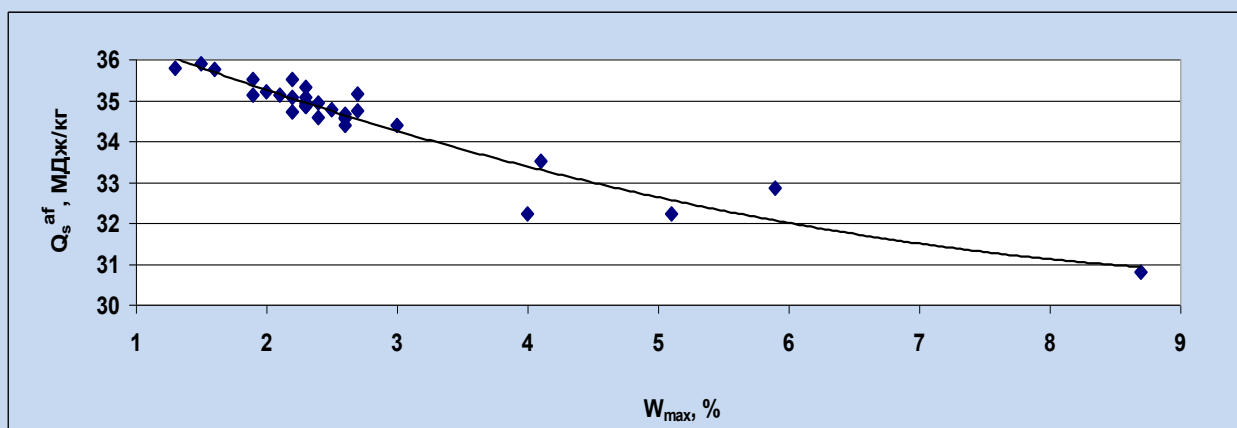
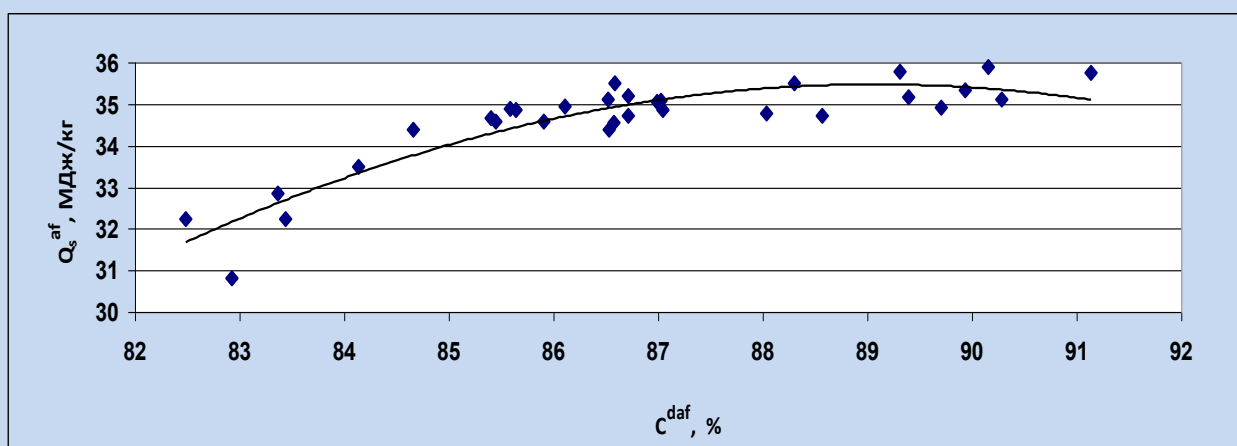
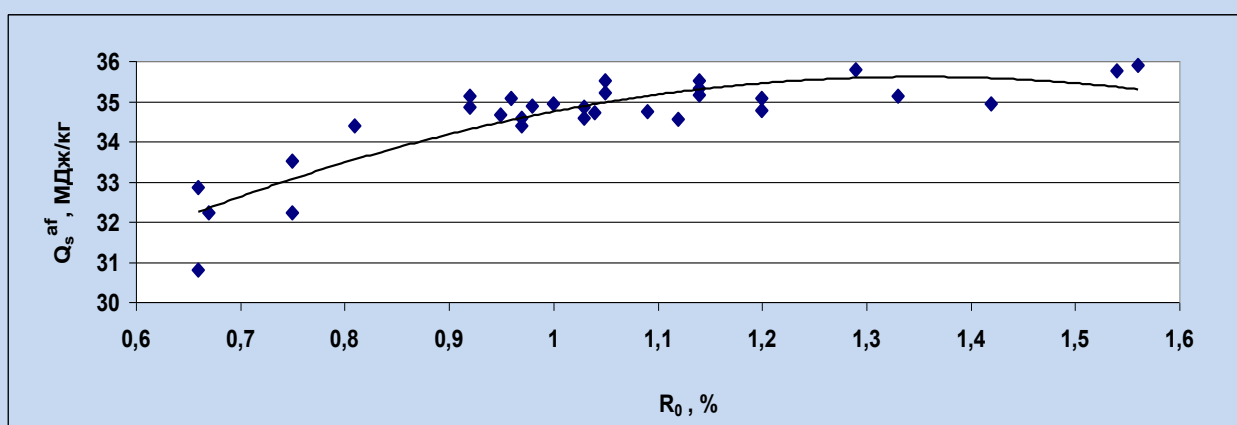
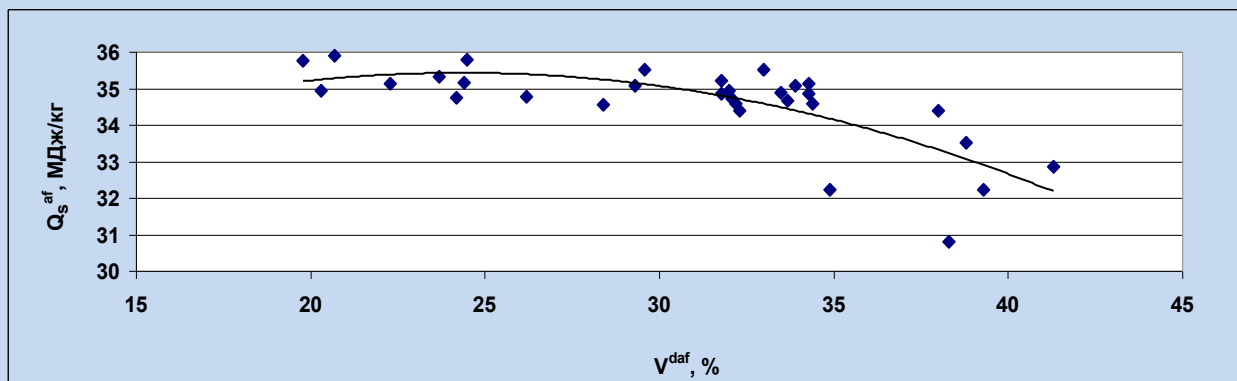


Рис. 2 График зависимости между Q_s^{af} и Q_s^{daf}

Рис. 3 График зависимости между Q_s^{af} и W_{max} Рис. 4 График зависимости между Q_s^{af} и C^{daf} Рис. 5 График зависимости между Q_s^{af} и R_0

Рис. 6 График зависимости между Q_s^{af} и V^{daf}

Исходя из приведенных в табл. 16 и на рис. 1-6 данных, можно констатировать, что зависимость теплоты сгорания на влажное беззольное состояние от показателей качества углей (кроме высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние) носит квадратичный характер, с экстремумом в области $R_0 = 1,1-1,4\%$. Это согласуется с результатами работы [4], полученными для высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние.

Из всех уравнений только (19) характеризуется величиной среднего квадратичного отклонения, не превышающего погрешности определения теплоты сгорания ($< 0,3$ МДж/кг) согласно ДСТУ 1928:2006 (ISO 1928:1995, IDT) [8].

Представляет интерес оценить возможность прогноза высшей теплоты сгорания на влажное беззольное состояние по значениям высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние (уравнение 20), рассчитанное по данным петрографического анализа (уравнение 12).

В таблице 17, 18 приведены данные технологических свойств и петрографической характеристики угольных концентратов, использованных для исследования, а в табл. 19 сопоставление фактических и расчетных значений высшей теплоты сгорания на влажное беззольное состояние.

Таблица 16

Математические уравнения и статистическая оценка

Номер уравнения	Математическая модель	Статистическая оценка*		
		R	D, %	σ , МДж/кг
(19)	$Q_s^{af} = -0,3909 \cdot (W^a)^2 - 0,776 \cdot W^a + 36,251$	0,989	97,85	0,168
(20)	$Q_s^{af} = 1,6373 \cdot Q_s^{daf} - 23,803$	0,957	91,50	0,322
(21)	$Q_s^{af} = 0,0617 \cdot (W_{max})^2 - 1,3061 \cdot W_{max} + 37,615$	0,955	91,25	0,327
(22)	$Q_s^{af} = -0,0875 \cdot (C^{daf})^2 + 15,583 \cdot C^{daf} - 658,56$	0,912	83,11	0,433
(23)	$Q_s^{af} = -7,050 \cdot (R_0)^2 + 19,043 \cdot R_0 + 22,747$	0,884	78,18	0,477
(24)	$Q_s^{af} = -0,0113 \cdot (V^{daf})^2 + 0,5491 V^{daf} + 28,742$	0,744	55,28	0,575

Таблица 17

* R – коэффициент множественной корреляции; D – коэффициент детерминации; σ – среднее квадратичное отклонение.

Технологические свойства исследованных угольных концентратов

Происхождение концентрата	Марка	Технический анализ, %				
		W ^a	A ^d	S _t ^d	V ^d	V ^{daf}
ЦОФ «Шолоховская»	Г	2,3	8,0	0,55	36,2	39,3
ЦОФ «Комсомольская»	Г	1,8	7,4	1,26	35,9	38,8
Carter Roag	Ж	1,1	9,8	0,55	29,0	32,1
ш/у «Покровское»	К	1,5	8,5	1,18	26,0	28,4
ЦОФ «Северная»	К	0,8	8,6	0,55	21,7	23,7
Уголь Польши	К	0,8	6,7	0,85	22,8	24,5
ЦОФ «Нерюнгринская»	К ₉	0,4	10,5	0,33	17,7	19,8
Pocahontas	ОС	1,1	8,2	0,65	20,5	22,3

Таблица 18

Петрографическая характеристика исследованных угольных концентратов

Происхождение концентратов	Марка	Петрографический состав (без минеральных примесей), %					Средний показатель отражения витринита, %	Стадии метаморфизма витринита, %						
								менее	0,50	-0,66	-0,90	-1,20	-1,40	-1,70
								0,50	0,65	0,89	1,19	1,39	1,69	2,59
								марки угля, условно соответствующие стадиям метаморфизма витринита						
		Vt	Sv	I	L	ΣОК	R _o	Д	ДГ	Г	Ж	К	ОС	Т/А
ЦОФ «Шолоховская»	Г	75	-	23	2	23	0,67	-	41	56	3	-	-	-
ЦОФ «Комсомольская»	Г	65	-	25	10	25	0,75	1	30	58	7	3	1	-
Carter Roag	Ж	86	-	11	3	11	1,04	-	-	6	94	-	-	-
ш/у «Покровское»	К	88	-	10	2	10	1,12	-	-	3	82	11	-	4
ЦОФ «Северная»	К	57	1	42	-	43	1,14	-	-	2	75	23	-	-
Уголь Польши	К	53	2	42	3	44	1,29	-	-	-	33	49	13	5
ЦОФ «Нерюнгринская»	К ₉	84	1	15	-	16	1,54	-	-	-	-	10	86	4
Pocahontas	ОС	75	2	22	1	24	1,33	-	14	5	4	6	68	3

Данные табл. 19 свидетельствуют, что использование данных петрографического анализа позволяет с достаточно высокой точностью прогнозировать значение высшей теплоты сгорания на влажное беззольное состояние украинских и импортных углей различной степени петрографической однородности.

Таблица 19

Сопоставление фактических и расчетных значений высшей теплоты сгорания на влажное беззольное состояние

Происхождение концентрата	Марка	Высшая теплота сгорания на влажное беззольное состояние, МДж/кг/ ккал/кг		Расхождение Q _s ^{af} _{э.} - Q _s ^{af} _{р.} Δ
		Q _s ^{af} экспериментальное	Q _s ^{af} расчетное по (20)	
ЦОФ «Шолоховская»	Г	32,22/7696	32,37/7731	0,15/35
ЦОФ «Комсомольская»	Г	33,50/8001	33,22/7934	0,28/67
Carter Roag	Ж	34,35/8204	34,27/8185	0,08/19
ш/у «Покровское»	К	34,55/8252	34,39/8214	0,16/38
ЦОФ «Северная»	К	35,32/8436	35,32/8436	0/0
Уголь Польши	К	35,77/8544	35,67/8520	0,10/24
ЦОФ «Нерюнгринская»	К ₉	35,75/8539	35,61/8505	0,14/34
Pocahontas	ОС	35,11/8386	34,86/8326	0,25/60

В целом по итогам настоящего исследования можно сделать следующие основные выводы:

1. Наиболее точно высшую теплоту сгорания каменных углей Донецкого и Львовско-Вольнского бассейнов Украины описывает разработанная математическая зависимость с участием в качестве прогнозирующих параметров данных петрографического анализа исходных углей. Полученная зависимость успешно апробирована на петрографически неоднородных импортных углях.
2. Разработанная математическая зависимость позволила определить средние значения высшей теплоты сгорания витринита различных стадий метаморфизма (от марки Д до Т), а также липтинита и суммы фюзенизированных компонентов углей.
3. На основании комплексного исследования углей, входящих в сырьевую базу коксования заводов Украины, получены математические уравнения, позволяющие по данным показателей качества (включая петрографический анализ) углей прогнозировать значения высшей теплоты сгорания на влажное беззольное состояние.

Библиографический список

1. **Аронов С.Г.** Химия твердых горючих ископаемых / **С.Г.Аронов, Л.Л.Нестеренко.** – Харьков: Издательство Харьковского Государственного Университета, 1960. – 372 с.
2. **Аммосов И.И.** Стадии метаморфизма и парагенетические отношения горючих ископаемых / **И.И.Аммосов, С.-И.Тан.** – М.: Издательство АН СССР, 1963 г. – 380 с.
3. *Вопросы метаморфизма и эпигенеза вмещающих пород.* – Л.: Наука, 1968 г. – 331 с.
4. **Еремин И.В.** Петрография и физические свойства углей / **И.В.Еремин, В.В.Лебедев, Д.А.Цикарев.** – М.: Недра, 1980 г. – 263 с.
5. **Клер В.Р.** Изучение и геолого-экономическая оценка качества углей при геологоразведочных работах / **В.Р.Клер.** – М.: Недра, 1975. – 320 с.
6. *Метаморфизм углей и эпигенез вмещающих пород.* – М.: Недра, 1975. – 256 с.
7. **Еремин И.В.** Петрология и химико-технологические параметры углей Кузбасса / **И.В.Еремин, А.С.Арцер, Т.М.Броновец.** – Кемерово: Притомское, 2000 г. – 399 с.
8. *Палива тверді мінеральні. Визначення найвищої теплоти згорання методом спалювання в калориметричній бомбі та обчислення найнижчої теплоти згорання.* ДСТУ ISO 1928:2008. – [Чинний від 2008-07-01]. – К.: Держспоживстандарт, 2008. – 40 с.
9. **Улановский М.Л.** К расчету теплоты сгорания твердого топлива / **М.Л.Улановский, С.Д.Меньшикова, Д.В.Мирошниченко** // УглеХимический журнал. – 2001. – № 5-6. – С. 12-15.
10. **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.
11. **Улановский М.Л.** Изменение структурных характеристик угля в ряду метаморфизма. Расчет теплоты сгорания по элементному составу, содержанию минеральных веществ и зольности (реферат) / **М.Л.Улановский, Д.В.Мирошниченко** // Кокс и химия. – 2003. – № 8. – С. 39-40.
12. **Улановский М.Л.** Теплота сгорания: от бурых углей и графита / **Марк Леонидович Улановский** // Кокс и химия. – 2012. – № 8. – С. 2-7.
13. *Угли бурые, каменные и антрациты. Разделение на стадии метаморфизма и классы по показателю отражения витринита: ГОСТ 21489-76:* – [Чинний від 1977-01-01]. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1976. – 48 с.
14. **Газарин С.Г.** Расчет теплоты сгорания мацералов и петрографически неоднородных углей / **С.Г.Газарин** // Кокс и химия. – 2000. – № 7. – С.3-5.
15. **Улановский М.Л.** Теплота сгорания углей: основные закономерности изменения и новые способы расчета / **Марк Леонидович Улановский** // Кокс и химия. – 2010. – № 9. – С. 5-12.
16. **Мирошниченко Д.В.** Сопоставление расчетных способов прогноза высшей теплоты сгорания углей / **Д.В.Мирошниченко, Я.С.Балаева** // Кокс и химия. – 2011. – № 11. – С. 16-19.
17. *Уголь каменный и антрацит для пылеугольного сжигания на тепловых электростанциях: ДСТУ 4083-2002.* – [Чинний від 2002-03-19]. – К.: Держстандарт України, 2002. – 9 с.
18. *Про внесення змін до Класифікатора додаткової інформації, яка вноситься до графі 31 ВМД, необхідної для ідентифікації товарів при їх класифікації згідно з УКТЗЕД. Приказ Таможенної служби України № 717 от 04.07.08 г.*
19. *Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа для различных состояний топлива: ГОСТ 27313-95 (ИСО 1170-77): 1997.* – [Чинний від 1977-01-01]. – К.: Госстандарт Украины, 1997. – 23 с.
20. *Угли бурые, каменные и антрацит. Метод определения максимальной влагоемкости: ГОСТ 8858 – 93 (ИСО 1018-75): 1996.* – [Чинний від 1997-07-01]. – К.: Госстандарт Украины, 1996. – 15 с.
21. **Двуужильная Н.М.** Теплота сгорания влажного беззольного угля (К вопросу установления класса донецких углей по международной классификации) // Исследование и классификация углей / **Н.М.Двуужильная, П.А.Егоркин** // [сб. научн. трудов] ДонУГИ № 25. – М.: ГОСГОРТЕХИЗДАТ, 1962. – С. 10-16.

22. **Рога Б.** *Химические свойства и классификация каменных углей* / **Б.Рога, А.Игнатович** // *Prace Glownego Instytutu Gornictwa, Soria B. Stalinograd.* – 1954. – № 142.

23. **Десна Н.А.** *Использование окисленных углей при коксовании (Обзор)* / **Н.А.Десна, Д.В.Мирошниченко** // *Кокс и химия.* – 2011. – № 5. – С. 2-9.

24. **Мирошниченко Д.В.** *Лабораторные и опытно-промышленные коксования угольных шихт с различным долевым участием окисленных углей* / **Д.В.Мирошниченко, И.Д.Дроздник, Ю.С.Кафтан, Н.Б.Бидоленко, Н.А.Десна** // *Кокс и химия.* – 2012. – № 5. – С. 6-16.

Статья поступила в редакцию 18.12.2012