

**ПРОГНОЗ ВЕЛИЧИНЫ ВЫСШЕЙ
ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ УГЛЕЙ****PROGNOSIS OF THE GROSS
CALORIFIC VALUE OF COAL**

© 2014 Балаева Я.С.,
Мирошниченко Д.В., к.т.н.,
Кафтан Ю.С., к.т.н.,
Тютюнников Ю.Б., д.т.н. (ГП «УХИИ»)

Balaeva Ya.S.,
Miroshnichenko D.V., PhD in technical sciences,
Kaftan Yu.S., PhD in technical sciences,
Tutunnikov Yu.B., Doctor of Technical sciences
(SE "UKHIN")

Проведен анализ возможности прогноза величины высшей теплоты сгорания углей, входящих в сырьевую базу коксохимических заводов Украины, по известным формулам.

Установлено, что прогноз величины высшей теплоты сгорания углей по разработанным ранее формулам, учитывающим данные технического, элементного и петрографического анализов, осуществляется с погрешностью, превышающей допустимое значение, установленное в существующей нормативной документации.

Показано, что возможная универсальная формула для прогноза величины высшей теплоты сгорания должна включать показатели, характеризующие состав, строение, а также степень окисленности углей.

The analysis has been made of the possibility of prognosis of the gross calorific value including the raw materials of Ukrainian coking plants according to the well-known formulas. It has been established that the prediction of coal gross calorific value according to the previously developed formulas which takes into account the technological properties, elemental composition and petrographic analyses, carried out with an accuracy that is greater than the value set in the existing regulatory documents.

It has been shown that the possible universal formula for the prediction of the coal gross calorific value should include indicators of the composition, structure, and degree of oxidation the coal.

Ключевые слова: уголь, величина высшей теплоты сгорания, петрографические характеристики, элементный состав, математические уравнения.

Keywords: coal, gross calorific value, petrographic characteristics, elemental composition, mathematical equations.

Теплота сгорания – это свойство топлива выделять то или иное количество тепла при полном сгорании в присутствии кислорода (или воздуха) и выражается количеством тепла, выделяемого при сгорании единицы веса угля, обозначаемого Q , МДж/кг (ккал/кг) [1, 2].

Показатели теплоты сгорания топлива [3, 4] широко используются в практике работы угольной и металлургической промышленности. Данное обстоятельство обусловлено следующим:

1. Теплота сгорания углей является важнейшим показателем качества углей как энергетического топлива [5, 6].

2. Для завозимых в настоящее время в Украину зарубежных углей при их растаможивании в обязательном порядке должна определяться величина высшей теплоты сгорания на влажное беззольное состояние [7].

3. Согласно указанию Государственного комитета по статистике Украины [8], коксохимические предприятия обязаны определять, наряду с исходными углями, показатели теплоты сгорания основных коксохимических продуктов, в частности, кокса, смолы и бензола для дальнейшего расчета энергетического баланса производства.

Необходимо отметить, что на многих предприятиях, как производителей, так и потребителей твердого топлива (угля и кокса), отсутствует оборудование для экспериментального определения теплоты сгорания [9, 10].

В связи с установлением взаимосвязи между теплотой сгорания углей и степенью их метаморфизма, а также петрографическим и элементным составом, многие исследователи предлагали использовать показатель теплоты сгорания углей в качестве одного из параметров классификации. Одна из таких классификаций была предложена для донецких углей В.С.Крымом [11] в системе координат: теплота сгорания – выход летучих веществ.

Теплота сгорания как классификационный параметр также широко использовалась в других классификациях твердых горючих ископаемых (Брукманна, Парра, Американского геологического комитета, международная классификация каменных углей 1955г, и др.).

Теплота сгорания регламентирована в ряде действующих в настоящее время классификациях: ДСТУ 3472-96 «Угли бурые, каменные и антрацит. Классификация» [12], ГОСТ 25543-88 «Угли бурые, каменные и антрацит. Классификация по генетическим и технологиче-

ским параметрам» [13] и ГОСТ 30313-95 «Угли каменные и антрациты (угли среднего и высокого рангов). Кодификация» [14].

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» [15].

Теплота сгорания топлива может определяться как экспериментальным путем, так и различными расчетными способами: по элементному [16] и петрографическому составам [17, 18], а также по выходу летучих веществ [19].

Прогноз величины высшей теплоты сгорания по данным элементного состава

Количество теплоты, получаемой при сжигании, зависит от содержания в угле углерода, водорода, серы, азота и кислорода. Увеличение содержания углерода, водорода и серы в топливе приводит к увеличению величины теплоты сгорания, а содержания кислорода – к ее снижению. Для вычисления теплоты сгорания угля необходимо определить сумму теплот горения химических элементов, входящих в его состав. Теплоты горения отдельных элементов, входящих в состав ОМУ известны. Однако для точного определения теплоты горения органической массы угля (ОМУ) необходимо знать не только ее состав, но и строение.

Учитывая тот факт, что двойные и тройные углерод-углеродные связи являются наиболее прочными в органической массе угля (табл. 1), нарастание в ней содержания циклически полимеризованного углерода с ростом степени метаморфизма, приводит к повышению энергии разрыва связи ОМУ в целом и соответственно росту теплоты сгорания при близких значениях содержания отдельных элементов.

Таблица 1

Средние значения энергии разрыва связей углерод-содержащих атомов

Связь	Энергия разрыва связи; (кДж/моль)
C–H	413,6
C–C	346,1
C=C	610,9
C≡C	836,3
C–N	305,3
C–O	358,3

Авторами работ [20, 21] был предложен расчет величины высшей теплоты сгорания по элементному составу.

Так, после проведения многочисленных опытов по определению теплоты сгорания различных органических веществ Д.И. Менделеев разработал следующую формулу расчета величины высшей теплоты сгорания (Q_s^{daf}):

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

ккал/кг
где C^{daf} , H^{daf} , O^{daf} – соответственно содержание углерода, водорода и кислорода на сухое беззольное состояние, %; Q_s^{daf} – высшая теплота сгорания пробы угля на сухое беззольное состояние, ккал/кг.

Уточнение формулы, разработанной Д.И. Менделеевым, осуществили Дюлонг (2) и Штейер (3). Дополнения касались прежде всего величины коэффициентов при отдельных элементах (C, H, O и S), а также введения в формулу показателя содержания аналитической влаги W^a .

По Дюлонгу:

$$Q_s^{daf} = 80,8 \cdot C^{daf} + 291 \cdot (H^{daf} - \frac{O^{daf}}{8}) + 25 \cdot S_t^d - 6,09 \cdot W^a, \quad (2)$$

где S_t^d – содержание серы на сухое состояние топлива, %; W^a – аналитическая влага в пробе угля, %.

По Штейеру:

$$Q_s^{daf} = 81 \cdot C^{daf} + 345 \cdot H^{daf} - 30,6 \cdot O^{daf} + 25 \cdot S_t^d - 6 \cdot (W^a + 9H^{daf})$$

ккал/кг (3).

Ниже будет показано, что дополнение формулы Д.И. Менделеева параметром аналитической влаги заметно повысило точность прогноза величины высшей теплоты сгорания угля.

Таким образом, в предложенных формулах не присутствуют показатели, характеризующие особенности макромолекулярного строения ОМУ.

Прогноз величины высшей теплоты сгорания по петрографическим характеристикам

Известно, что теплота сгорания существенно зависит от степени метаморфизма и петрографического состава угля. Характер таких взаимосвязей представлен на рис. 1 [3].

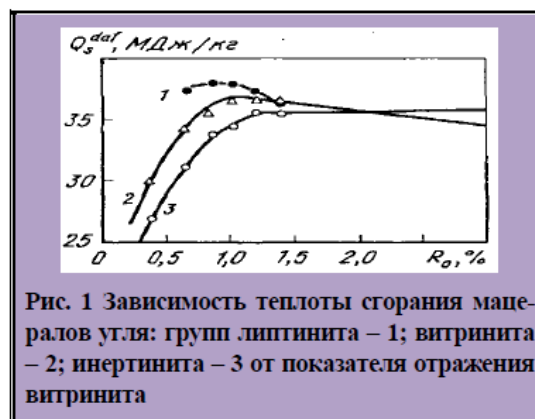


Рис. 1 Зависимость теплоты сгорания материалов угля: групп лигнитов – 1; витринита – 2; инертнитов – 3 от показателя отражения витринита

На основании выявленных зависимостей можно сделать следующие выводы:

1. Величина высшей теплоты сгорания закономерно увеличивается в ряду инертнит –

витринит – липтинит с ростом показателя отражения витринита вплоть до значения последнего, равного 1,1 %;

2. Величина высшей теплоты сгорания изменяется экстремально с максимумами в области $R_0 \sim 0,80$ % для липтинита и в области $R_0 = 1,1$ % для витринита после чего происходит некоторое ее снижение. В фюзенизированных компонентах (инертините) наблюдается непрерывный рост величина высшей тепло-

ты сгорания до значения $R_0 = 1,1$ % и дальнейшая стабилизация.

Проведенные нами исследования подтвердили, что на величину теплоты сгорания существенно влияет петрографический состав углей (табл. 2). С ростом содержания в углях суммы фюзенизированных компонентов при одинаковом выходе летучих веществ величина высшей теплоты сгорания заметно снижается.

Таблица 2

Влияние петрографического состава на величину высшей теплоты сгорания углей

Наименование	Технический анализ, %		Петрографический состав (без минеральных примесей), %					Высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние, $\frac{\text{МДж/кг}}{\text{ккал/кг}}$
	A^d	V^{daf}	Vt	Sv	I	L	ΣOK	Q_s^{daf}
Шахта «Юбилейная», Украина	8,2	39,5	57	-	32	11	32	$\frac{34,98}{8355}$
BUCKUANNON HIGH VOLATILE METALLURGICAL COAL, США	8,9	39,0	81	-	13	6	13	$\frac{35,56}{8493}$
Разрез «Кедровский», РФ	6,5	24,6	20	3	76	1	78	$\frac{35,63}{8510}$
Wolverine, США	8,4	24,4	61	1	38	-	39	$\frac{35,90}{8575}$
Разрез «Кедровский», РФ	5,1	22,2	15	4	80	1	83	$\frac{35,45}{8467}$
Малые разрезы Нерюнгри, РФ	13,3	22,9	99	0	1	0	1	$\frac{36,38}{8689}$

В работе [22] предложено высшую теплоту сгорания петрографически неоднородных углей считать аддитивной функцией теплот сгорания отдельных мацералов (Q_{Vt}^{daf} , Q_I^{daf} , Q_L^{daf}), поскольку реакция горения смеси органических веществ термодинамически эквивалентна сумме таких реакций для каждого вещества [23]:

$$Q_s^{daf} = Q_{Vt}^{daf} \cdot x_{Vt} + Q_I^{daf} \cdot x_I + Q_L^{daf} \cdot x_L \quad (4),$$

где x_{Vt} , x_I , x_L – массовые доли соответственно витринита, инертинита и липтинита в составе органической массы угля; Q_{Vt}^{daf} , Q_I^{daf} , Q_L^{daf} – высшие теплоты сгорания соответственно витринита, инертинита и липтинита, МДж/кг.

Теплоты сгорания отдельных мацералов [24] предлагается рассчитывать по следующим формулам:

При $R_0 < 1,24\%$:

$$Q_{Vt}^{daf} = 36,403 + 5,1673 \cdot \Delta R_0 - 14,0086 \cdot (\Delta \Delta_0)^2 \quad (5),$$

$$Q_I^{daf} = 33,752 + 8,3237 \cdot \Delta R_0 - 9,9422 \cdot (\Delta \Delta_0)^2 \quad (6),$$

$$Q_L^{daf} = 37,968 + 0,2324 \cdot \Delta R_0 - 8,0578 \cdot (\Delta \Delta_0)^2 \quad (7),$$

где R_0 – средний показатель отражения витринита, %; $\Delta R_0 = R_0 - 0,9$.

При $R_0 > 1,24\%$:

$$Q_{Vt}^{daf} = 36,544 - 1,2184 \cdot (\Delta \Delta_0); \quad (8),$$

$$Q_I^{daf} = 35,433 + 0,2348 \cdot (\Delta \Delta_0) \quad (9),$$

$$Q_L^{daf} = 37,116 - 5,2469 \cdot \Delta R_0 - 8,0578 \cdot (\Delta \Delta_0)^2 \quad (10),$$

где $\Delta R_0 = R_0 - 1,24$.

Смешанные формулы для расчета величины высшей теплоты сгорания угля

Известен ряд комплексных формул [25], позволяющих использовать для прогноза теплоты сгорания углей наряду с петрографическими характеристиками и данные элементного состава [26].

Так, в работе [25] Гладуна И.Г., Гагарина С.Г., выполненных для каменных углей России, приводится следующая формула:

$$Q_s^{daf} = (83,37 - 0,9592 \cdot R_0) \cdot C^{daf} + 285,46 \cdot H^{daf} + 29,94 \cdot (S_t^d - O_d^{daf})$$

ккал/кг (11).

Мирошниченко Д.В. и Улановский М.Л. [26] предложили для каменных углей Донбасса следующую формулу, где наряду с данными элементного состава и показателем отражения витринита использован и структурный параметр C_{ap} .

$$Q_s^{daf} = 0,463 \cdot C^{daf} + 0,577 \cdot H^{daf} + 0,235 \cdot S_t^d - 0,673 \cdot R_0 - 0,02 \cdot C_{ap} - 7,375$$

МДж/кг (12),

где C_{ap} – содержание ароматического углерода в углях, %.

$$C_{ap} = C^{daf} \cdot (340/100 - C^{daf})/100 \quad (13).$$

Прогноз величины высшей теплоты сгорания по выходу летучих веществ из угля.

В работе [27] в качестве прогнозирующего показателя величины высшей теплоты сгорания использован выход летучих веществ (V^{daf}) из углей:

$$Q_s^{daf} = -0,0064 \cdot (V^{daf})^2 + 0,2551 \cdot V^{daf} + 33,95, \quad (14),$$

МДж/кг
где V^{daf} – выход летучих веществ из пробы угля на сухое беззольное состояние, %.

По мнению автора [27], использование в уравнениях для расчета величины высшей теплоты сгорания показателя V^{daf} как интегральной характеристики состава, степени метаморфизма и свойств углей, предпочтительнее данных одного элементного состава.

В расчетах были использованы данные справочника качества каменных углей и антрацитов Донецкого и Львовско-Вольнского бассейнов [28]. Графическая интерпретация разработанной модели (14) приведена на рис. 2.

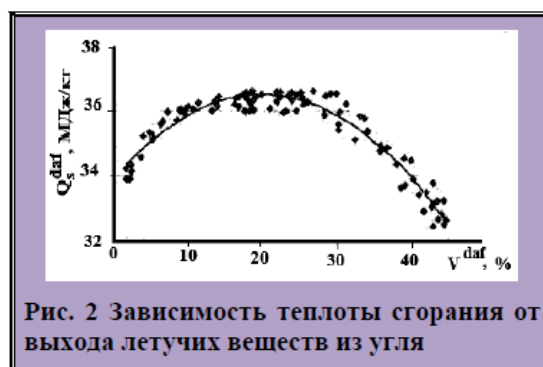


Рис. 2 Зависимость теплоты сгорания от выхода летучих веществ из угля

В срединной части графика интервалы значений V^{daf} от 10 до 28 % соответствует область значений Q_s^{daf} , равная $36,3 \pm 0,3$ МДж/кг. Можно считать, что Q_s^{daf} не зависит от величины V^{daf} в указанной области. При снижении выхода летучих веществ от 45 до 28-30 % величина высшей теплоты сгорания быстро увеличивается от 32,5 до 36,0 МДж/кг. При снижении выхода летучих веществ в области от 8-10 до 2 % одновременно снижается и величина высшей теплоты сгорания до 34 МДж/кг.

Как в любом эволюционном процессе, с ростом степени метаморфизма каменных углей переход от одной области значений величин теплоты сгорания к другой происходит не скачкообразно, а постепенно, без четко выраженных границ.

Учитывая многообразие предложенных для прогноза величины высшей теплоты сгорания формул, представляется целесообразным оценить их адекватность для углей, используемых в современной сырьевой базе коксохимических заводов Украины. Для решения поставленной задачи были составлены три выборки, включающие угли,

наиболее широко представленные в современной сырьевой базе коксохимических заводов Украины, различных стран-поставщиков, а именно: Украины, России и США. Необходимо отметить, что для исследования отбирали неокисленные угли, чтобы устранить влияние данного фактора на величину высшей теплоты сгорания углей [29]. Максимальные, минимальные, интервал и средние значения показателей технологических свойств и петрографические характеристики исследованных углей представлены в табл. 3.

Таблица 3

Технологические свойства и петрографические характеристики исследованных проб углей Украины, России, США

Страна-поставщик (количество проб)	Значение	Технический анализ, %			Средний показатель отражения витринита, %	Петрографический состав (без учета минеральных примесей), %				
		A ^d	S _t ^d	V ^{daf}		R _o	Vt	Sv	I	L
Украина (52)	max	10,3	3,43	43,3	1,72	97	1	33	16	34
	min	1,7	0,50	16,1	0,57	56	0	3	0	3
	Δ	8,6	2,93	27,2	1,15	41	1	30	16	31
	среднее	6,9	1,60	32,7	1,02	84	0	12	4	13
Россия (28)	max	12,0	1,48	42,2	1,53	100	3	80	4	82
	min	4,0	0,26	19,0	0,62	17	0	0	0	0
	Δ	8,0	1,22	23,2	0,91	83	3	80	4	82
	среднее	8,3	0,54	29,3	1,07	71	1	28	1	29
США (26)	max	13,6	1,18	38,1	1,56	88	5	48	6	50
	min	6,2	0,37	17,7	0,88	49	0	8	0	8
	Δ	7,4	0,81	20,4	0,68	39	5	40	6	42
	среднее	9,1	0,81	28,9	1,11	77	1	20	2	21
Общая выборка (106)	max	13,6	3,43	43,3	1,72	100	5	80	16	82
	min	1,7	0,26	16,1	0,57	17	0	0	0	0
	Δ	11,9	3,17	27,2	1,15	83	5	80	16	82
	среднее	7,8	1,11	30,8	1,06	79	1	18	3	20

Следует отметить, что максимальные (38,1–43,3 %), минимальные (16,1–19,0 %) и средние (28,9–32,7 %) значения показателя выхода летучих веществ V^{daf}, для всех исследованных выборок достаточно близки, что свидетельствует о близости интервалов изме-

нения данного показателя во всех трех группах углей.

Исследованные угли разных стран представлены углями всех стадий метаморфизма от мало метаморфизованных (R₀ = 0,57 %) до высокометаморфизованных (R₀ = 1,72 %).

Данные таблицы свидетельствуют о том, что украинские угли более петрографически однородные ($V_{t,cp} = 84\%$), чем угли России и США ($V_{t,cp} = 71$ и 77%) соответственно. Среднее содержание суммы фюзенизированных компонентов составило 13% для украинских углей и 29 и 21% для российских и американских углей соответственно.

Среднее содержание липтинита для углей всех групп низкое ($L_{cp} = 1-4\%$), хотя в некоторых углях Украины он содержится в значительных количествах ($L_{max} = 16\%$).

Максимальные, минимальные, интервал и средние значения содержания отдельных элементов представлены в табл. 4.

Данные табл. 4 показывают, что средние значения содержания углерода, водорода и кислорода достаточно близки в выборках углей Украины, России и США.

Как и следовало ожидать, наибольшее содержание общей серы ($S_{t,cp}^d = 1,60\%$) и наименьшее содержание азота ($N_{cp}^{daf} = 1,68\%$) характерно для углей Украины, а наименьшее содержание общей серы ($S_{t,cp}^d = 0,54\%$) и максимальное содержание азота ($N_{cp}^{daf} = 2,13\%$) – для углей России. Соответственно, угли США характеризуются промежуточными значениями этих показателей ($S_{t,cp}^d = 0,81\%$; $N_{cp}^{daf} = 1,69\%$).

Таблица 4

Элементный состав и содержание ароматического углерода ОМ исследованных углей Украины, России, США

Страна-поставщик (количество проб)	Значение	Элементный состав, %					Содержание ароматического углерода, %
		C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S_t^d	O_d^{daf}	$C_{ар}$
Украина (52)	max	89,90	6,33	2,10	3,43	12,64	30,26
	min	77,74	4,68	1,40	0,50	1,53	11,87
	Δ	12,16	1,65	0,70	2,93	11,11	18,39
	среднее	85,90	5,59	1,68	1,60	5,21	20,71
Россия (28)	max	90,69	6,36	2,88	1,48	9,09	33,13
	min	82,18	4,72	0,85	0,26	2,02	15,68
	Δ	8,51	1,64	2,03	1,22	7,07	17,45
	среднее	87,03	5,40	2,13	0,54	4,90	24,01
США (26)	max	91,48	6,02	2,33	1,18	6,12	36,48
	min	85,91	4,72	1,24	0,37	1,05	20,73
	Δ	5,57	1,30	1,09	0,81	5,07	15,75
	среднее	88,03	5,52	1,69	0,81	3,94	25,49
Общая выборка (106)	max	91,48	6,36	2,88	3,43	12,64	36,48
	min	77,74	4,68	0,85	0,26	1,05	11,87
	Δ	13,73	1,69	2,03	3,17	11,59	24,61
	среднее	86,73	5,52	1,81	1,11	4,82	22,22

Указанные выше особенности технологических свойств, элементного и петрографического составов исследованных углей должны были отразиться на значениях высшей теплоты сгорания углей.

Определение теплоты сгорания исследованных проб углей Украины, России и США проводилось по ДСТУ (ИСО 1928:2006) «Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания

методом сжигания в калориметрической бомбе и вычисление низшей теплоты сгорания» [10]. В табл. 5 приведены максимальные и средние отклонения высшей теплоты сгорания раздельно исследованных проб углей Украины, России и США, а также общей выборке, рассчитанные по формулам (1-7).

Таблица 5

Средние отклонения фактических значений величины высшей теплоты сгорания от расчетных при использовании различных формул прогноза

№ п/п	Формулы прогноза	Отклонения, Δ , $\frac{\text{МДж/кг}}{\text{ккал/кг}}$			
		общая выборка	Украина	Россия	США
1	(3)	<u>0,32</u>	<u>0,41</u>	<u>0,26</u>	<u>0,21</u>
		76	99	61	49
2	(2)	<u>0,38</u>	<u>0,49</u>	<u>0,31</u>	<u>0,24</u>
		90	116	74	57
3	(1)	<u>0,44</u>	<u>0,47</u>	<u>0,40</u>	<u>0,40</u>
		104	112	96	96
4	(12)	<u>0,45</u>	<u>0,48</u>	<u>0,58</u>	<u>0,24</u>
		107	115	138	58
5	(11)	<u>0,50</u>	<u>0,52</u>	<u>0,47</u>	<u>0,49</u>
		120	125	112	118
6	(14)	<u>0,56</u>	<u>0,61</u>	<u>0,64</u>	<u>0,35</u>
		133	146	154	83
7	(4)	<u>0,63</u>	<u>0,77</u>	<u>0,54</u>	<u>0,43</u>
		150	184	129	102

Анализируя данные, приведенные в табл. 5, можно констатировать, что прогноз величины высшей теплоты сгорания углей по исследованным выборкам при использовании различных формул осуществляется с различной погрешностью. Средние величины отклонения расчетных значений от фактических колеблются в довольно широких пределах: от 0,21 до 0,77 МДж/кг.

Наиболее высокая точность прогноза обеспечивается при использовании формулы Штейера (3). Так, величина средних значений отклонения фактических данных от расчетных по указанной формуле составила для углей России – 0,26, углей США – 0,21, углей Украины – 0,41 и объединенной выборке – 0,32 МДж/кг при допустимой в стандарте величине расхождения, равной 0,3 МДж/кг.

Средняя величина отклонения фактических данных от расчетных, для формулы Дюлонга (2) составили величину, равную 0,38 МДж/кг, что несколько хуже, чем у формулы Штейера (3). Для формулы Д.И.Менделеева (1) величина среднего отклонения выше, чем для двух

предыдущих формул, и составляет 0,44 МДж/кг.

Формула (12) включает помимо данных элементного состава, еще и показатель отражения витринита и структурный параметр S_{ap} . Среднее отклонение фактических данных от расчетных для нее составило 0,45 МДж/кг; т.е. практически одинаковое со средним значением, полученным по формулам Д.И. Менделеева.

Заметно уступают средним значениям отклонений для первых четырех формул (0,32-0,45 МДж/кг), отклонения, полученные при использовании для прогноза следующих трех формул (11, 14, 4). Действительно, средние значения отклонений составили для них величины, равные 0,50; 0,56 и 0,63 МДж/кг соответственно. При этом худший результат прогноза (0,63 МДж/кг) получен при использовании формулы (4), построенной на данных петрографического состава и показателе отражения витринита. Неудовлетворительный прогноз дает также формула (14), в которой используется параметр выхода летучих веществ.

Таким образом, установлено, что основной рания угля должны служить данные элемент- при разработке формул прогноза теплоты сго- ного состава.

Таблица 6

Влияние показателей окисленности на величину высшей теплоты сгорания углей и элементный состав

Наименование	Марка	Показатели, определяемые по проекту ДСТУ «Уголь каменный. Метод определения окисленности и степени окисленности»		Элементный состав, %					Высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние, $\frac{\text{МДж}}{\text{кг}}$ $\frac{\text{ккал}}{\text{кг}}$
		окисленность, Δt , °С	степень окисленности, d_0 , %	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S_t^{d}	O_d^{daf}	
ООО «Промугольсервис»	Г	1	3,6	84,05	6,25	2,36	0,56	6,78	$\frac{34,59}{8262}$
		15	55,6	81,73	5,78	2,56	0,50	9,43	$\frac{33,48}{7997}$
ЦОФ «Калининская»	Ж	1	2,9	85,51	5,66	2,19	1,08	5,56	$\frac{35,49}{8477}$
		18	35,3	84,52	5,51	2,08	1,09	6,80	$\frac{34,21}{8171}$
Ш/у «Покровское»	К	1	1,3	86,69	5,58	1,56	0,77	5,40	$\frac{35,52}{8484}$
		22	30,6	84,78	5,12	1,73	0,75	7,62	$\frac{34,36}{8207}$
ЦОФ «Узловская»	ОС	3	3,7	88,76	5,04	1,64	1,89	2,67	$\frac{36,01}{8601}$
		15	18,7	87,95	5,16	1,72	2,04	3,13	$\frac{35,39}{8453}$

Поступающие в Украину зарубежные угли из-за их длительной транспортировки и хранения могут быть частично окислены [30]. Кроме того, в угольных шихтах для коксования используются украинские угли так называемых «малых» предприятий, которые, как правило, частично окислены. В связи с этим представляется целесообразным рассмотреть возможность включения в формулу прогноза величины высшей теплоты сгорания показатель, характеризующий степень окисленности.

В табл. 6 приведены данные о влиянии окисленности на высшую теплоту сгорания исследованных углей.

Исходя из приведенных в табл. 6 данных, можно сделать вывод, что повышение степени окисленности углей разной стадии метаморфизма приводит к снижению содержания углерода и водорода при одновременном повышении содержания кислорода. Данное обстоятельство отражается на величинах высшей

теплоты сгорания углей, значительно их снижая.

По проведенной работе можно сформулировать следующие **основные выводы**:

1. Установлено, что прогноз величины высшей теплоты сгорания по существующим в настоящее время формулам для углей, входящих в сырьевую базу коксования, осуществляется с погрешностью, превышающей допустимое значение, установленное в нормативной документации.

2. Повышение точности математической модели прогноза величины высшей теплоты сгорания, по мнению авторов, можно реализовать, за счет включения в нее, помимо данных элементного состава показателей, прямо или косвенно, характеризующих строение органической массы углей.

Библиографический список

1. **Аронов С.Г.** Химия твердых горючих ископаемых / С.Г.Аронов, Л.Л.Нестеренко. – Харьков: Издательство Харьковского Ордена Трудового Красного Знамени Государственного Университета имени А.М.Горького, 1960. – 372 с.
2. **Авгушев И.В.** Стандартные методы испытания углей. Классификации углей / И.В.Авгушев, Т.М.Броновец, Г.С.Головин, Е.И.Сидорук, Л.В.Шуляковская. – Москва, НТК «Трек», 2008 г. – 368 с.
3. **Справочник коксохимика. Т. I.** Угли для коксования. Обогащение углей. Подготовка углей к коксованию / [под общ. ред. Л.Н.Борисова, Ю.Г.Шаповалова]. – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2010. – 536 с.
4. **Нестеренко Л.Л.** Основы химии и физики горючих ископаемых / Л.Л.Нестеренко, Ю.В.Бирюков, В.А.Лебедев. – К.: Вища шк. Головное изд-во, 1987. – 359 с.
5. **Уголь каменный и антрацит для пылеугольного сжигания на тепловых электростанциях: ДСТУ 4083-2002.** – [Чинний від 2002-03-19]. – К.: Держстандарт України, 2002. – 9 с.
6. **Угли каменные и антрациты Кузнецкого бассейна и бурые угли Итатского месторождения для энергетических целей ГОСТ Р 51586—2000.** – [Чинний від 2001-01-01]. – М.: Госстандарт России, 2000. – 12 с.
7. **Приказ таможенной службы Украины №717 от 04.07.08 г «Про внесення змін до Класифікатора додаткової інформації, яка вноситься до графи 31 ВМД, необхідної для ідентифікації товарів при їх класифікації згідно з УКТЗЕД» / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: search.ligazakon.ua/l_doc2.nsf/link1/МК071435.html.**
8. **Методика расчета определения средне-взвешенных показателей низшей теплотворной способности коксохимической продукции.** – Харьков: Министерство промышленной политики Украины (приказ № 284 от 13 октября 2011 г.), 2011 г. – С.17.
9. **ГОСТ 147 – 95 «Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания».** – М.: Издательство стандартов, 1996. – 46 с.
10. **ДСТУ (ИСО 1928:2006) «Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания методом сжигания в калориметрической бомбе и вычисление низшей теплоты сгорания».** – К.: ДЕРЖСПО-ЖИВСТАНДАРТ, 2008 г. – 40 с.
11. **Крым В.С.** Химия твердого топлива / В.С.Крым. – К.: ГОНТИ Украины, 1936 г.
12. **Угли бурые, каменные и антрацит. Классификация: ДСТУ 3472-96.** – [Чинний від 1998-01-01]. – К.: Держстандарт України, 1998. – 12 с.
13. **Угли бурые, каменные и антрацит. Классификация по генетическим и технологическим параметрам: ГОСТ 25543-88.** – М.: Государственный Комитет СССР по стандартам, 1988 г. – 19 с.
14. **Угли каменные и антрациты (угли среднего и высокого рангов). Кодификация:**

- ГОСТ 30313-95. – Минск: Межгосударственный Совет по Стандартизации, Метрологии и Сертификации, 1997 г. – 10 с.
15. Угли каменные и антрациты окисленные Кузнецкого и Горловского бассейнов. Классификация: ГОСТ Р 50904-96. – М.: Издательство стандартов, 1989 г. – 6 с.
16. Топливо твердое минеральное. Методы определения углерода и водорода: ГОСТ 2408.1-95 (ISO 625-96). – К.: Госстандарт Украины, 1997 г. – 27 с.
17. Угли бурые, каменные, антрациты твердые рассеянные органические вещества и углеродистые материалы. Метод определения показателей отражения: ГОСТ 12113-94. – К.: Госстандарт Украины, 1996 г. – 19 с.
18. Уголь каменный и антрацит. Методы петрографического анализа. Часть 3. Метод определения групп мацералов: ГОСТ 9414.3-93. – К.: Госстандарт Украины, 1998 г. – 9 с.
19. Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ: ГОСТ 6382-91. – М.: Издательство стандартов, 1992 г. – 10 с.
20. Улановский М.Л. О связи теплоты сгорания с элементарным составом угля / М.Л.Улановский, В.Г.Шешнев., Э.Б.Грбовская [и др.] // ХТТ. – 1989. – № 6. – С. 62-67.
21. 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.
22. Еремин И.В. Петрология и химико-технологические параметры углей Кузбасса / И.В.Еремин, А.С.Арцер, Т.М.Броновец. – Кемерово: Притомское, 2000. – 399 с.
23. Гагарин С.Г. Расчет теплоты сгорания мацералов и петрографически неоднородных углей / С.Г.Гагарин // Кокс и химия. – 2000. – № 7. – С. 3-5.
24. Еремин И.В. Петрография и физические свойства углей / И.В.Еремин, В.В.Лебедев, Д.А.Цикарев. – М.: Недра, 1980 г. – 263 с.
25. Гладун Т.Г., Гагарин С.Г. Расчет теплоты сгорания каменных углей России / Т.Г.Гладун, С.Г.Гагарин // ХТТ. – 2001. – № 1. – С. 18-26.
26. Мирошниченко Д.В. Элементарный состав каменных углей и антрацитов как основа моделирования их свойств / Д.В.Мирошниченко, М.Л.Улановский // Кокс и химия. – 2003. – № 4. – С. 3-7.
27. Улановский М.Л. Теплота сгорания углей: основные закономерности изменения и новые способы расчета / Марк Леонидович Улановский // Кокс и химия. – 2010. – № 9. – С. 5-12.
28. Справочник по качеству каменных углей и антрацитов Донецкого и Львовско-Волынского бассейнов. – М.: Недра, 1972. – 168 с.
29. 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.
30. Мирошниченко Д.В. Исследование кинетических характеристик окисления углей / Д.В.Мирошниченко, И.Д.Дроздник, Ю.С.Кафтан, Е.В.Иванова, К.Н.Сорокотяга, Н.А.Десна // Кокс и химия. – 2012. – № 3. – С. 6-15.

Рукопись поступила в редакцию 22.09.2014