

УДК 622.7:541.6

В.А. Михеев, Т.В. Москаленко, О.С. Данилов

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ГЕНЕТИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ УГЛЕЙ, ПРИНЯТЫХ В КЛАССИФИКАЦИИ,
СО СТРУКТУРНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ
ИХ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ**

При оценке углей в качестве сырья для переработки исходят, прежде всего, из химической структуры органического вещества, обуславливающей их свойства и реакционную способность. При маркировке угля в соответствии с принятым ГОСТом, исходят из генетических и технологических свойств. Показана взаимосвязь между параметрами углей, принятыми в классификации по ГОСТ 25543—88, со структурными параметрами их органической массы.

Ключевые слова: горючие ископаемые, уголь, углефикация, витринит, влагоемкость, коксование, гидрогенизация.

Горючие ископаемые — уголь, нефть, природный газ, битумы и горючие сланцы следует рассматривать как ресурсы углеводородов. Запасы органического углерода в литосфере Земли огромны, причем большую их долю составляют ископаемые угли.

Ископаемые угли, в зависимости от их генезиса, отличаются большим разнообразием в химическом составе, органическая масса угля (ОМУ) содержит от 50 до 98 % углерода, от 1,5 до 6 % водорода и от 0 до 25 % кислорода. Кроме этих основных элементов в органической массе содержится так же небольшое количество азота и серы, хотя в некоторых углях их доли могут быть и более значительными.

При оценке углей в качестве сырья для процессов пиролиза, гидрогенизации, термического растворения, коксования, газификации исходят, прежде всего, из химической структуры органического вещества, обуславливающей их свойства и реакционную способность [1]. Стандартные и новые

методы исследования углей позволяют накапливать и расширять познания о химической структуре углей, их реакционной способности и прогнозировать возможности их использования в различных технологических процессах.

Свойства углей, определяемые в результате проведения теханализа (содержание влаги, выход летучих веществ, зольность, содержание серы), дают первое, хотя и не совсем точное представление о составе углей. Другим методом исследований является элементный анализ, при котором оценивается содержание углерода, водорода, кислорода, азота и органической серы. Эти элементы составляют почти 100 % органической массы и образуют сложные по молекулярному строению вещества.

Установление взаимосвязи химической структуры и технологических свойств углей является основной задачей углехимии. Одним из возможных путей прогнозирования свойств углей является, нахождение на основе накопленных сведений взаимосвязи

между показателями технического анализа, физико-механическими свойствами, содержанием в топливе основных элементов с одной стороны, и структурными параметрами, реакционными свойствами, выходом и составом продуктов переработки с другой стороны.

В процессе образования углей элементы структуры образуются самопроизвольно из различных по природе растительных остатков под воздействием палеографических и тектонических условий. Процесс протекает с потерей тепла, непрерывно, близко к равновесному, начиная с момента разрушения исходной органической массы и заканчивая формированием графитовой структуры, которая соответствует наиболее термодинамически устойчивой кристаллической форме углерода [2].

Угольное вещество на разных стадиях метаморфизма представляет собой сложные конструкции, но в целом это высокомолекулярная структурно-организованная система, отдельные компоненты которой обладают определенными свойствами. Согласно современным представлениям о структуре углей различают молекулярную структуру (объединение отдельных атомов силами химических связей в устойчивые образования), являющуюся носителем химических свойств, и надмолекулярную организацию (объединение отдельных молекул силами физических связей), являющуюся носителем в основном физических свойств [3].

Таким образом, структурные особенности ОМУ необходимо рассматривать в тесной связи с процессом углефикации, т.е. изменением структурного и элементного составов ОМУ во времени, которые характеризуются генетическими характеристиками.

Кроме того, большой практический интерес представляет изучение взаимосвязи структурных параметров органической массы с технологическими параметрами углей, принятыми в классификации.

Структурными элементами в молекуле угля являются: число разных сортов атомов углерода (С), водорода (Н), кислорода (О), азота (N) и серы (S), число отдельных типов связей (σ - и π -связи), ароматических (ar) и алифатических (al) структур, функциональных групп ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$), мостиковых групп ($-\text{O}-$, $-\text{NH}-$ и др.) и т.д. [3]. В настоящее время изучены различные составляющие молекулы угля и построены ее различные модели, но ни одна из них не может быть признана универсальной, т.к. не доказана достаточно строго. Ясно, что структуру угля можно представить как сочетание высокомолекулярной (в отношении массы) органической решетки и расположенных в ее полостях разнообразных небольших молекул [4].

В соответствии с ГОСТ 25543-88 к бурым углям относят угли с R_o менее 0,6, к каменным — от 0,4 до 2,59, к антрацитам — от 2,2 и выше. По ГОСТ 25543-88 кроме R_o классификационными параметрами, позволяющими разделить ископаемые угли на виды (бурые, каменные или антрациты), также являются: теплота сгорания на влажное беззольное состояние Q_s^{af} и выход летучих веществ на сухое беззольное состояние V^{daf} .

А так же в вышеупомянутый ГОСТ для разделения на марки, группы подгруппы входят: сумма отошающих компонентов; максимальная влагоемкость (для бурых углей); объемный выход летучих веществ (для антрацитов); выход смолы полукоксования на сухое беззольное состояние; толщина

пластического слоя, индекс R_o ; анизотропия отражения витринита.

Показатель отражения витринита является наиболее объективным параметром метаморфизма углей. Коррелированность R_o и показателей отражения других групп мацералов указывает на возможность использования этого параметра, как единой характеристики стадий метаморфизма всех петрографических микрокомпонентов углей [5].

Изменения отражательной способности в ряду метаморфизма углей связывают главным образом с увеличением степени ароматизации органической массы и ростом конденсированности ядер структурных единиц макромолекул веществ, слагающих уголь, тогда как изменению периферийной части, связанной с ароматическими фрагментами, отводится меньшая роль при формировании отражательной способности [6].

Адекватный расчет показателя отражения витринита так же необходим для преодоления трудностей, возникающих при перемаркировке углей по материалам геологоразведочных работ, проводившихся до введения единой классификации углей (ГОСТ 25543–88). В связи с невозможностью проведения в подобных случаях прямых определений (угольные пробы хранятся ограниченное время) возникает ограниченность или отсутствие данных для определения R_o [7].

Высшая теплота сгорания на влажное беззольное состояние угля Q_s^{af} , как было отмечено выше, используется для установления границы между бурыми углями и каменными в ГОСТ 25543–88, а также для разграничения углей низкого и среднего ранга в системе Международной кодификации углей среднего и высокого рангов (ГОСТ 30313–95). Необходимость использования показателя Q_s^{af}

связана с тем, что значения показателя отражения витринита R_o в диапазоне 0,45—0,60 % могут быть близкими как для бурых углей, так и для каменных вследствие различного соотношения между конденсированной и периферийной частями структуры вещества углей различного геологического возраста, который не коррелируется со стадией метаморфизма [9].

Для вычисления структурных параметров в качестве объекта исследования была использована база данных, включающая показатели качества 540 проб угля переменного петрографического состава различных бассейнов России, составленная по опубликованным в литературных источниках данным. Также в выборку были включены данные по древесине и торфу.

С целью нахождения взаимосвязи между генетическими и технологическими параметрами углей, принятыми в классификации, со структурными параметрами их органической массы, была проведена статистическая обработка данных для описания корреляционных зависимостей методом регрессионного анализа.

Взаимосвязь основных классификационных параметров представлена в виде матрицы парных коэффициентов корреляции (табл. 1), из которой видно, что наиболее сильная связь существует между R_o и V^{daf} .

Расчет структурных показателей органической массы углей был проведен по известным уравнениям [3, 10, 11] для твердых горючих ископаемых от бурого угля до антрацитов, а так же для торфа и древесины. Основой для расчета послужили данные элементного анализа. Тенденции и пределы изменения вычисленных структурных параметров в ряду метаморфизма совпали с приведенными в литературе [3, 10, 11].

Таблица 1

Матрица парных коэффициентов корреляции

Показатели	R_o , %	V^{daf} , %	Q_s^{daf} , МДж/кг
R_o , %	1	-0,883	0,485
V^{daf} , %	-0,883	1	-0,705
Q_s^{daf} , МДж/кг	0,485	-0,705	1

Таблица 2

Корреляция параметров углей, принятых в классификации, со структурными параметрами их органической массы

Показатель	C^{daf}	H^{daf}	O^{daf}	M	n_{cb}	C_{ap}	f_a	f_c
R_o	0,769	-0,839	-0,672	-0,732	-0,886	0,790	0,769	-0,712
V^{daf}	-0,902	0,798	0,839	0,852	0,946	-0,921	-0,902	0,866
Q_s^{daf}	0,933	-0,174	-0,968	-0,944	-0,827	0,913	0,933	-0,957

Окончание табл. 2

Показатель	δ	B	C_{ar}	O_{ar}	n_c	n_o	$\frac{n_{ar}}{n_c}$	$\frac{n_H}{n_c}$
R_o	0,924	-0,912	0,957	-0,640	0,769	-0,672	-0,913	-0,914
V^{daf}	-0,980	0,945	-0,966	0,811	-0,902	0,839	0,962	0,951
Q_s^{daf}	0,730	-0,539	0,661	-0,974	0,933	-0,968	-0,757	-0,581

Для установления «тесноты» взаимосвязи между вычисленными структурными параметрами и классификационными характеристиками проведено определение парных коэффициентов корреляции (табл. 2).

В табл. 2: C^{daf} , H^{daf} и O^{daf} — содержание в топливе углерода, водорода и кислорода соответственно по данным элементного анализа на сухую беззольную массу, %; M — молекулярная масса угля, а.е.; n_{cb} — число химических связей; C_{ap} — содержание ароматических углеродных структур, % на daf ; f_a , f_c , δ и B — соответственно, степень ароматичности, конденсированности, ненасыщенности и восстановленности органической массы угля, доли ед.; C_{ar} , O_{ar} — атомарные доли углерода и кислорода, %; n_{ar} — общее число атомов всех основных элементов (C , H ,

O , N , S) в единице массы, равной 100 г; n_c , n_H , n_O — число атомов, соответственно, углерода, водорода и кислорода в единице массы, равной 100 г.

Результатом проведенных расчетов явилось определение структурных параметров ряда метаморфизма твердого топлива, наиболее тесно связанных с классификационными параметрами. Таким образом, расчеты показывают, что наиболее сильными связями, то есть связями, для которых коэффициент корреляции превышает 0,9, являются:

- связь показателя отражения витринита с δ , B , C_{ar} , $\frac{n_{ar}}{n_c}$ и $\frac{n_H}{n_c}$;

- связь выхода летучих веществ с C^{daf} , n_{cb} , C_{ap} , f_a , δ , B , C_{ar} , n_c , $\frac{n_{ar}}{n_c}$ и $\frac{n_H}{n_c}$;

• связь теплоты сгорания с C^{daf} , O^{daf} , M , C_{ap} , f_a , f_c , O_{ar} , n_C и n_O .

Правомерность поиска количественной связи между интегральными углехимическими показателями и технологическими свойствами основывается на следующей предпосылке: если несколько характеристик углей изменяются совместно, то, по всей вероятности, они имеют генетическую связь и могут рассматри-

ваться как следствие единой причины. Проведенные расчеты позволили определить структурные параметры наиболее тесно связанные с характеристиками, определяющими марочную принадлежность углей. Это позволит в дальнейшем получить множественные корреляции взаимосвязи и расчета технологических свойств углей с высокой точностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федяева О.Н., Патраков Ю.Ф. Структура и свойства макромолекулярных фрагментов органического вещества углей. // ХТТ. — 2004. — № 5. — С. 24—31.
2. Гюльмалиев А.М., Гагарин С.Г., Иванов И.А., Бровенко А.Л. Влияние структурных параметров на выход летучих веществ из углей и мацералов. // ХТТ. — 2004. — № 5. — С. 32—41.
3. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. — М.: Издательство МГГУ, 2003. — 556 с.
4. Schobert Н.Н., Song С. // Fuel. — 2002. — V. 81. — № 1. — P. 15—32.
5. Еремин И.В., Лебедев В.В., Цикарев Д.А. Петрография и физические свойства углей. — М.: Недра, 1980. — 263 с.
6. Еремин И.В. Изменение петрографических особенностей углей при окислении их в естественных условиях. — М.: Изд-во АН СССР, 1956. — 82 с.
7. Коссинский В.А., Панина Н.Н., Фоменко В.А. Модель зависимости между показателями отражения витринита и углехимическими параметрами // Кокс и химия. — 2002. — № 1. — С. 10—13.
8. Волкова И.Б., Тараканов А.С. Использование методов многомерной статистики при обработке химико-углепетрографических данных // Химия твердого топлива. — 1976. — № 6. — С. 33—42.
9. Российская угольная энциклопедия. В 3-х т. Т. 1. (А-И) — М. — СПб.: Изд-во Санкт-Петербургской картографической фабрики ВСЕГЕИ, 2004. — 649 с.
10. Еремин И.В., Гагарин С.Г. Показатель отражения витринита как мера степени метаморфизма углей // ХТТ. — 1999. — № 3. — С. 4—18.
11. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. — Киев: Наукова думка, 1988. — 192 с. **ГИАБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Данилов О.С. — инженер, Институт горного дела Севера им. Н.В. Черского СО РАН;
Михеев В.А. — кандидат технических наук, и.о. зав. лабораторией, комплексного использования углей Института горного дела Севера им. Н.В. Черского СО РАН;
Москаленко Т.В. — кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института горного дела Севера им. Н.В. Черского СО РАН, e-mail: igds@mail.ru.

