

УДК 552.574.6:662.74

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ (МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА) УГОЛЬНЫХ СМЕСЕЙ ТУВИНСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Монгуш Г.Р.

ФГБУН «Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов» СО РАН, Кызыл, e-mail: mongush983@mail.ru

Целью данной работы является выявление закономерностей изменения технических показателей и химического состава органической массы угля, методом ИК-спектрального анализа, при смешивании углей тувинских месторождений. В результате анализа технических показателей было выявлено, что все тувинские угли малозольные (6–11%) и малосернистые (0,32–0,7%). Наибольший выход летучих веществ был обнаружен в угле месторождения Каа-Хемское (46,6%). По низкой теплоте сгорания наименьшим показателем обладает уголь Межегейского месторождения (5613 ккал/кг), средний показатель у угля Элегестского месторождения (6489 ккал/кг), а высокие показатели обнаружены в углях Чаданского (7423 ккал/кг) и Каа-Хемского месторождения (7152 ккал/кг). Структурный параметр $CH_{аром.}/CH_{алиф.}$ угля Каа-Хемского месторождения значительно снижается по сравнению с другими углями, что свидетельствует о низкой ароматичности и характеризует степень ненасыщенности в угле. Согласно параметру $CH_{алиф.}/C_{аром.}$ наиболее спекаемой способностью обладают угли Межегейского и Каа-Хемского месторождения, по сравнению с углем Элегестского месторождения, также последний оказался наиболее окисленным. При смешивании тувинских углей различных месторождений все технические показатели естественным образом усредняются, в результате чего можно получить топливо требуемого качества по основным проблемным показателям (при слоевом сжигании): $A_{д}, \% V_{дат}, \% Q_{п},$ ккал/кг. А также результаты исследований углей методом ИК-спектрального анализа показали перспективность в экспресс-анализе требуемых характеристик (спекаемость и т.д.) шихты, для получения прочного кокса, что требует дальнейшего изучения.

Ключевые слова: каменный уголь, угольные смеси, ИК-спектры, структурные параметры, технические показатели, тувинские месторождения

RESEARCH OF CHANGE OF TECHNICAL INDICATORS AND CHEMICAL PROPERTIES (METHOD OF IR SPECTRAL ANALYSIS) OF COAL MIXTURES OF TUVIN DEPOSITS

Mongush G.R.

Tuvinian Institute for Exploration of Natural Resources of SB RAS, Kyzyl, e-mail: mongush983@mail.ru

The aim of this work is to identify patterns of changes in technical indicators and the chemical composition of the organic mass of coal, by the method of IR spectral analysis, when mixing the coals of Tuva deposits. The analyses of technical indicators show that all Tuva coals are low-ash (6-11%) and low-sulfur (0.32-0.7%). The highest yield of volatile content was fixed in the coals of the Kaa-Khemsy deposit (46.6%). Coals of the Mezhegeysky deposit (5613 kcal/kg) have the lowest index of combustion, the average value is fixed in the coals of the Elegestsy deposit (6489 kcal/kg), and high value are in the coals of the Chadansky (7423 kcal/kg) and the Kaa-Khemsy deposit (7152 kcal/kg). The structural parameter $CH_{аром.}/CH_{алиф.}$ of the Kaa-Khemsy deposit coals significantly decreases compared to other coals indicating a low aromaticity and characterizing the degree of unsaturation in the sample. Coals of the Mezhegeysky and the Kaa-Khemsy deposits have the most caking index according to the parameter $CH_{алиф.}/C_{аром.}$ in comparison with the coal of the Elegestsy deposit, the latter is the most oxidized. All technical indicators are averaged out when the coals of several various deposits are mixed, as follows from the analysis it is possible to achieve fuel of the required quality according to the main problem indicators (with layer burning): $A_{д}, \% V_{дат}, \% Q_{п},$ kcal/kg. Calculations showed that the formation of prices (fuel costs) is possible by mixing oxidized ballast coals with more reactive coals. The results of coal study by IR spectrometry showed future effectiveness in the short-time test of the required characteristics (caking index etc.) of the blend for obtaining coke that requires further detailed study.

Keywords: coal, coal blends, IR spectra, structural parameters, technical indicators, Tuva deposits

Тарифная служба Республики Тыва на многочисленные запросы граждан Республики Тыва о завышенных ценах на уголь, реализуемый населению в Республике Тыва, разъяснила, что цена на уголь не регулируется государством и что угледобывающие предприятия устанавливают свои собственные цены, ссылаясь на Указ Президента Российской Федерации от 21 июня 1993 г. № 934 «О мерах по стабилизации положения в угольной промышленности»

и с 1 июля 1993 г. был осуществлен переход к использованию свободных (рыночных) цен на уголь и его продукцию.

Правительство Республики принимает ряд мер по снижению себестоимости угля, например Постановлением Правительства Республики Тыва от 21 мая 2010 г. № 212 с учетом марки угля и расстояний от угледобывающих предприятий до населенных пунктов установлены максимальные розничные цены на твердое топливо.

В работе [1], для повышения инвестиционной привлекательности угольной продукции, увеличения объемов продаж, повышения качества и снижения себестоимости, финансово-промышленными группами предложено создание межотраслевого комплекса (МПК), а одним из реализуемых проектов МПК является использование бурого угля (КБУС) при сжигании на тепловых электростанциях. Производство этой смеси планируется осуществлять в усреднительно-подготовительных комплексах. Сделан предварительный вывод о возможности использования КБУС в соотношении 70% каменного угля и 30% бурого угля.

В Институте угольных технологий Национальной академии наук Украины [2] были проведены исследования по сжиганию смесей антрацита с тощим углем (*с добавлением 16%, 27,5%, 44% антрацита*) и влиянию газового угля (*с добавлением 10%, 20%, 30% к антрациту*) на выгорание его смеси с антрацитом. Доказано, что добавление более реакционного угля к антрациту улучшает стабильность факела и выгорания углерода смеси, что подтверждает наличие синергетического эффекта в процессах горения угольных смесей различной степени метаморфизма.

В работе [3] установлено, что наиболее реакционной способностью из тувинских углей обладают угли 1 ГЖ Каа-Хемского месторождения, менее реакционноспособными угли являются месторождения: Чаданский (марка угля 2Г), Межегейский (марка угля Ж) и Элегестский (марка угля Ж). В настоящее время в энергетических целях используются в Туве только два месторождения: Каа-Хемский и Чаданский. При сжигании углей влияют их технические показатели (выход летучих веществ, зольность и низшая теплота сгорания), которые для всех месторождений отличаются, поэтому получение топлива с требуемыми свойствами путем их смешивания весьма перспективно.

Также использование коксующихся углей тувинских месторождений в производстве кокса тоже является весьма перспективным направлением [4]. Прогнозирование выхода основных продуктов этого производства играет важную роль. Существует большое количество публикаций [5, 6], но до сих пор не существует научно обоснованных методов планирования выхода кокса и сопутствующих продуктов. Выход кокса на предприятиях в основном основывалось на показателе выхода летучих веществ шихты [7]. Процесс отбора угля при шихтовании очень сложен и имеет ряд предварительных технических и химических анализов [8, 9].

Авторы работ [10,11] исследовали оценку качества шихты коксования методом ИК-спектрального анализа, которая является одним из перспективных экспресс-анализов углей при коксовании.

Цель работы: выявить закономерности изменения технических показателей и химического состава ОМУ, методом ИК-спектрального анализа, при смешивании углей тувинских месторождений.

Материалы и методы исследования

Автором были подготовлены угольные смеси (*крупность фракций менее 1 мм*) в нескольких массовых соотношениях (20:80; 40:60; 60:40; 80:20) из углей тувинских месторождений (Элегестского (ЭУ), Межегейского (МУ), Чаданского (ЧУ), Каа-Хемского (КУ)). Перед определением технических параметров аналитические пробы были доведены до воздушно-сухого состояния и подвергались тщательному перемешиванию.

Технические показатели углей и их смесей проводили стандартными методами, согласно ГОСТам: ГОСТ 11022-95 – Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности; ГОСТ Р 52911-2013 Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги (с Поправкой); ГОСТ 33503-2015 (ISO 11722:2013, ISO 5068-2:2007) Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе; ГОСТ Р 55660-2013 Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ; ГОСТ 30404-2013 (ISO 157:1996) Топливо твердое минеральное. Определение форм серы; ГОСТ 147-2013 (ISO 1928-2009) Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания (с Поправкой).

ИК спектры образцов углей регистрировали на Фурье-спектрометре «Tensor S2» в области 400–4000 см⁻¹. Обработку ИК спектров осуществляли с помощью программного обеспечения OPUS, прилагаемого к спектрометру.

Результаты исследования и их обсуждение

При анализе таблицы было выявлено, что все тувинские угли малозольные (6–11%), малосернистые (0,32–0,7%). Выход летучих веществ в углях возрастает по месторождениям в ряду ЭУ (35,9%), ЧУ (36,4%), МУ (39,2%) и наиболее высокий показатель у КУ (46,6%). По низшей теплоте сгорания наименьший показатель имеет МУ (5613 ккал/кг), средний показатель у ЭУ (6489 ккал/кг), высокие показатели были выявлены у ЧУ (7423 ккал/кг) и КУ (7152 ккал/кг).

Технические показатели и средняя цена исходных углей некоторых месторождений (Межегейское, Элегестское, Каа-Хемское, Чаданское) и их смесей

№	Наименование	Зольность, A ^d	Влага рабочая, W _t ^r	Аналитическая влага	Выход летучих веществ V ^{daf} , %	Содержание серы, S ^d , %	Низшая теплота сгорания, ккал/кг
				W ^a			
1	ЭУ исх	10,2	2	0,8	35,9	0,51	6489
2	ЧУ исх	6,9	1,9	0,7	36,4	0,7	7423
3	МУ исх	8,7	1,9	0,8	39,2	0,6	5613
4	КУ исх	6,8	1,8	1,6	46,6	0,32	7152
Угольная смесь месторождений Элегестское – Чаданское							
5	ЭУ20-ЧУ80	7,4	1,8	0,8	36,3	0,67	7264
6	ЭУ40-ЧУ60	7,9	1,8	0,8	36,1	0,64	6978
7	ЭУ50-ЧУ50	8,6	1,9	0,7	36	0,54	6970
8	ЭУ60-ЧУ40	8,6	2	0,7	36	0,53	6944
9	ЭУ80-ЧУ20	8,9	1,9	0,7	35,9	0,52	6806
Угольная смесь месторождений Межегейское – Чаданское							
10	МУ20-ЧУ80	6,8	1,7	0,8	36,2	0,69	7116
11	МУ40-ЧУ60	7,8	1,9	0,8	36,4	0,68	6755
12	МУ50-ЧУ50	8,2	2	0,8	36,7	0,66	6596
13	МУ60-ЧУ40	8,8	1,8	0,7	36,9	0,64	6418
14	МУ80-ЧУ20	8,7	2	0,7	38,2	0,61	5954
Угольная смесь месторождений Элегестское – Каа-Хемское							
15	ЭУ20-КУ80	6,6	1,9	1,5	44,2	0,35	6993
16	ЭУ40-КУ60	8,5	1,7	1,4	44,1	0,4	6926
17	ЭУ50-КУ50	7,9	1,8	1,4	44	0,43	6904
18	ЭУ60-КУ40	8,5	1,9	1,3	43,7	0,45	6876
19	ЭУ80-КУ20	8,8	2	1	36,1	0,5	6731
Угольная смесь месторождений Межегейское – Каа-Хемское							
20	МУ20-КУ80	6,7	1,9	1,6	44,7	0,33	6982
21	МУ40-КУ60	6,9	1,7	1,4	44,6	0,35	6649
22	МУ50-КУ50	7,2	1,9	1,3	43,7	0,51	6406
23	МУ60-КУ40	7,6	1,8	1	42,6	0,56	6273
24	МУ80-КУ20	8	1,7	1	42,1	0,59	5905

Среди физико-химических методов исследования состава и структуры поверхностных слоев угольных частиц инфракрасная спектроскопия (ИКС) дает наиболее существенную информацию о молекулярном строении органического вещества угля. Из рис. 1 видно, что для всех углей характерными оказались следующие группы соединений в частотных областях поглощения, см⁻¹: 3450 – валентные колебания О-Н групп, связанных водородными связями; 3030–3050 – валентные колебания С-Н связей в ароматических и непредельных соединениях; 2800–2950 – валентные колебания алифатических СН₂, СН₃-групп; 1600–1650 – скелетные колебания С=C ароматических колец, связей С=О в кетонах, альдегидах, хинонах; 1350–1470 – деформационные колебания метильных и метиленовых групп; 1000–1300 – колебания

в различных кислородсодержащих группах; 700–900 – внеплоскостные деформационные колебания ароматических связей С-Н.

ИК-спектры всех исследуемых углей и их смесей приблизительно сходны. Однако по ИК-спектру угля Межегейского месторождения видно, что в его структуре ярко выражена ароматическая составляющая. Об этом свидетельствуют более интенсивные пики в области 3040 см⁻¹ и 700–900 см⁻¹, характерные для СН связей ароматического кольца. В угле Каа-Хемского месторождения присутствует пик в области ≈3350 см⁻¹, который отсутствует в спектрах других углей и относится к валентным колебаниям N-H связей. В угле Элегестского месторождения наблюдается плечо в области ≈1730 см⁻¹, которое относится к С=О валентным колебаниям, что может свидетельствовать о некоторой окисленности данного угля.

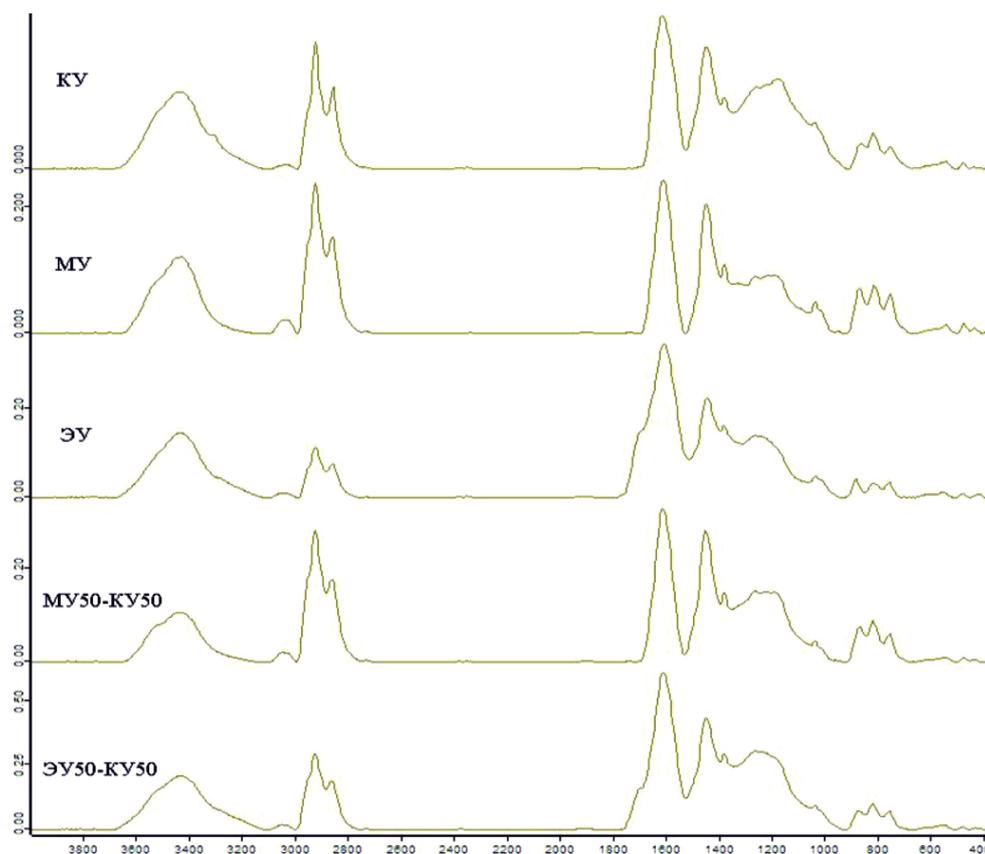


Рис. 1. ИК-спектры углей Каа-Хемского (КУ), Межегейского (МУ), Элегестского (ЭУ) месторождений и их смеси в пропорциях 50% на 50% (МУ50-КУ50, ЭУ50-КУ50)

Для сравнения в качестве структурных параметров, были выбраны следующие отношения интенсивностей характеристических полос поглощения: $\text{CH}_{\text{аром.}}/\text{CH}_{\text{алиф.}}$ (D_{3040}/D_{2920}) – этот параметр давно используется как характеристика степени ароматичности углей, однако более корректным представляется рассматривать как соотношение CH связей системы полисопряжения и алифатических структур, а также параметр $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}/\text{CH}_{\text{метил.}}$ (D_{1600}/D_{1440}), который характеризует долю деформационных колебаний $\text{C}-\text{H}$ связей в ароматических фрагментах ОМУ [5]. А также взяты параметры $\text{CH}_{\text{алиф.}}/\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$ (D_{2920}/D_{1600}) и $\text{CH}_{\text{аром.}}/\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$ (D_{3040}/D_{1600}), характеризующие количественные показатели алифатических и ароматических CH связей по отношению внутреннего стандарта полос поглощения скелетных колебаний ароматических колец при 1600 см^{-1} [12].

Из рис. 2 видно, что все структурные показатели ($\text{CH}_{\text{аром.}}/\text{CH}_{\text{алиф.}}$, $\text{CH}_{\text{аром.}}/\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; $\text{CH}_{\text{алиф.}}/\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$; $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}/\text{CH}_{\text{метил.}}$) отличаются для углей и усредняются при смешивании их.

В работе [13] были исследованы угли различной стадии метаморфизма методом ИК-спектрального анализа, в сочетании с данными химического и элементного анализа. Было установлено, что количество ароматического углерода возрастает с уменьшением выхода летучих веществ, что согласуется с данными наших образцов: структурный параметр $\text{CH}_{\text{аром.}}/\text{CH}_{\text{алиф.}}$ угля Каа-Хемского месторождения (КУ) существенно снижается, что говорит нам о низкой ароматичности и характеризует степень ненасыщенности в углях, с высоким выходом летучих веществ (46,6%) и далее степень ароматичности углей и их смесей Межегейского и Элегестского месторождения возрастает в ряду – ЭУ50-КУ50 ($V_{\text{daf}} - 44\%$); МУ50-КУ50 ($V_{\text{daf}} - 43,7\%$); МУ ($V_{\text{daf}} - 39,2\%$); ЭУ ($V_{\text{daf}} - 35,9\%$), соответственно с уменьшением выхода летучих веществ образцов. Увеличение количества ароматического водорода происходит за счет уменьшения углерода в алифатических CH_2 и CH группах.

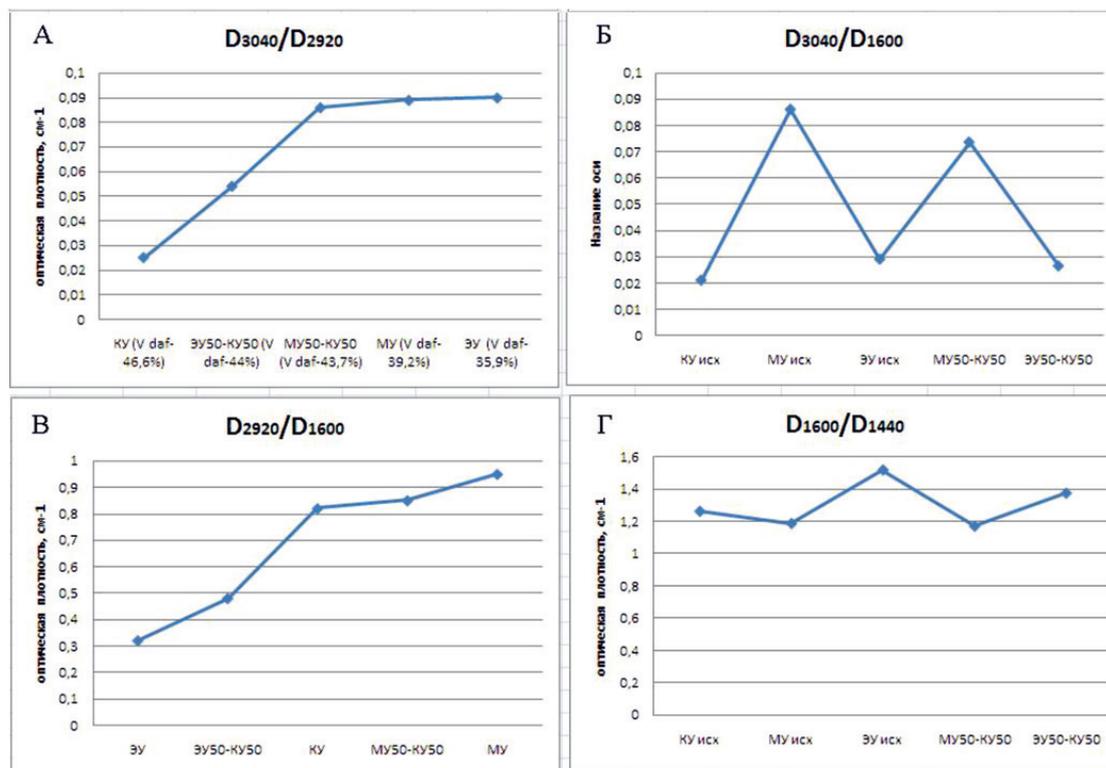


Рис. 2. Структурные показатели: А – $CH_{аром.}/CH_{алиф.}$ (D_{3040}/D_{2920}); Б – $CH_{аром.}/C=C_{аром.}$ (D_{3040}/D_{1600}); В – $CH_{алиф.}/C=C_{аром.}$ (D_{2920}/D_{1600}); Г – $C=C_{аром.}/CH_{метил.}$ (D_{1600}/D_{1440})

Параметр $CH_{алиф.}/C=C_{аром.}$ (D_{2920}/D_{1600}) позволяет выявить отличия в спекаемости равнометаморфизованных углей различных бассейнов: он всегда выше и лучше у спекающихся углей, а при окислении симметрично снижается со спекаемостью. Согласно данному параметру спекаемость углей и их смесей в наших образцах снижается в рядах: МУ, МУ50-КУ50, КУ, ЭУ50-КУ50, ЭУ. Наиболее спекаемой способностью обладают угли Межегейского и Каа-Хемского месторождения, по сравнению с углем Элегестского месторождения, что согласуется с пластометрическими показателями У: МУ-33; КУ-20; ЭУ-14, определенными в отделе технического контроля Тувинской горнорудной компании (ТГРК).

Заключение

1. При смешивании тувинских углей различных месторождений все технические показатели естественным образом усредняются, в результате чего можно получить доступное топливо (путем смешивания окисленных углей с более реакционноспособными углями) и требуемого качества по основным проблемным показателям (при сло-

вом сжигании): зольность ($A_d, \%$), выход летучих веществ ($V_{daf}, \%$) и низшая теплота сгорания ($Q_p, \text{ккал/кг}$). Например: в смеси МУ50-КУ50 по сравнению с КУ видно, что зольность и выход летучих веществ снижается, а низшая теплота сгорания по сравнению с МУ повышается. Для сжигания смесей в печах частного сектора рекомендуется топливо подвергнуть брикетированию.

2. В будущем (после строительства ж/д Кызыл – Курагино) тувинские угли могут стать основой для приготовления шихты с получением высококачественного кокса, и метод ИК-спектрии, является одним из перспективных экспресс-анализов, которые позволяют значительно сократить время анализа углей для оперативно-оптимального шихтования и получения кокса максимальной прочности. Методом ИК-спектрального анализа углей было подтверждено, что по структурным параметрам можно сравнивать образцы по степени ароматичности, окисленности и спекаемости.

Автор работы выражает благодарность за помощь в выполнении технических методов анализа начальнику ОТК ТГРК Ч.М. Иргит.

Список литературы

1. Овинников В.А., Федоров Н.В., Осипов В.В., Устинович О.В. Экономическая эффективность использования каменно-бурой угольной смеси в топливно-дефицитных регионах России // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2008. № 4. С. 381–386.
2. Бесценный И.В., Бондзик Д.Л., Щудло Т.С., Дунаевская Н.И. Исследование синергетических эффектов при факельном сжигании угольных смесей // Сборник научных статей «Современная наука». 2011. № 3 (8). С. 119–124.
3. Монгуш Г.Р., Самойло А.С. Исследование реакционной способности углей и их газовых продуктов в процессах термоокислительной деструкции. // Современные наукоемкие технологии. 2018. № 12–2. С. 318–325.
4. Золотухин Ю.А. О свойствах углей Улуг-Хемского бассейна. Закономерности формирования качества кокса из шихт с участием Элегестского месторождения // Кокс и химия. 2016. № 5. С. 2–10.
5. Аксенин А.П., Крюков А.Н., Семисалов Л.П. Об определении выхода кокса // Кокс и химия. 1984. № 7. С. 23–25.
6. Улановский М.Л. Влияние выхода летучих веществ и зольности шихты на выходе кокса // Кокс и химия. 1990. № 10. С. 51–52.
7. Рубчевский В.Н. Выход кокса в зависимости о свойств шихты и конечной температуры коксования // Кокс и химия. 2014. № 4. С. 29–32.
8. Головки М.Б., Дроздик И.Д., Мирошниченко Д.В., Кафтан Ю.С. Использование данных элементного и петрографического анализов углей для прогнозирования выхода химических продуктов коксования // Кокс и химия. 2012. № 4. С. 09–18.
9. Черкасова Т.Г., Субботин С.П., Неведров А.В., Папин А.В., Колмаков Н.Г., Васильева Е.В. Оценка показателя коксуюемости угольных концентратов на основе исследования прочности нелетучего остатка от определения выход химических продуктов коксования // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2016. № 6 (118). С. 178–185.
10. Посохов Ю.М. Разработка и промышленное осуществление экспресс-анализа углей на основе ИК-спектроскопии: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07. Екатеринбург, 2055.
11. Антонова В.А., Котельникова Н.Ю., Бурков В.В. Оценка качества углей и шихты для коксования на основе ИК-спектрального анализа // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2004. № 9. С. 4–8.
12. Левданский А.В., Кондрасенко А.А., Маляр Ю.Н., Левданский В.А., Кузнецов Б.Н. Изучение органосольвентных лигнинов методами ИК-ЯМР-спектроскопии // Журнал Сибирского федерального университета. серия: химия. 2019. № 12 (2). С. 201–220.
13. Русьянова Н.Д. Углекислотная / Отв.ред. Е.И. Андрейков. М.: Наука, 2003. 316 с.