

Технический анализ углей

Практическая работа №2

С ростом степени углефикации возрастает содержание углерода в материале и резко снижается разнообразие химических соединений, содержащихся в нем, откуда следует, что подход к переработке разных горючих ископаемых должен быть неодинаковым.

Все виды твердых горючих ископаемых объединяют в себе две составляющие: органическое вещество и минеральную компоненту, которую прежде рассматривали как балласт, но теперь все чаще считают источником ценного минерального сырья, в частности редких и рассеянных элементов.

Для оценки возможностей и режимов переработки горючих ископаемых применяют **технический анализ**, позволяющий определить направления использования их как энергетического и химического сырья. **Под техническим анализом понимается определение показателей, предусмотренных техническими требованиями на качество угля.**

В технический анализ обычно объединяются **методы**, предназначенные для определения в углях и горючих сланцах **зольности, содержания влаги, серы и фосфора, выхода летучих веществ, теплоты сгорания, спекаемости** и некоторых других характеристик качества и технологических свойств. Полный технический анализ проводится не всегда, часто бывает достаточно провести **сокращенный технический анализ, состоящий в определении влажности, зольности и выхода летучих веществ.**

Определение влажности

Молекулы воды могут быть связаны с поверхностью угля силами разной природы (абсорбция на поверхности и в порах, гидратирование полярных групп макромолекул, вхождение в состав кристаллогидратов минеральной части) при разных способах выделения влаги из угля получают различные величины его обезвоженной массы и, соответственно, разные значения влажности.

Масса угля с содержанием влаги, с которым он отгружается потребителю, называется **рабочей массой угля**, а влага, которая выделяется из нее при высушивании пробы до постоянной массы при 105 С, называется **общей влагой рабочей массы угля**.

Если пробу угля высушивают до постоянной массы при комнатной температуре, то выделяющаяся **влага называется внешней**, а проба приводится к **воздушно-сухому состоянию**. Масса такой пробы называется **аналитической массой угля**, если она размельчена до 0,2 мм. Влага, содержащаяся в ней – **связанная влага** угля, которая удерживается на его поверхности сорбционными и капиллярными силами. При удалении последней из пробы при 105С остается **сухая масса угля**. При более высоких температурах начинается разложение кристаллогидратов минеральной части, и происходит выделение гидратной влаги силикатов и гипса.

Содержание влаги в горючем ископаемом характеризуется его **влажностью**. Эта величина выражается отношением массы выделившейся при температуре обезвоживания влаги к массе анализируемого образца.

Тогда общая влажность:

$$W_t = \frac{m^r - m^d}{m^r} \cdot 100$$

влажность, обусловленная внешней влагой:

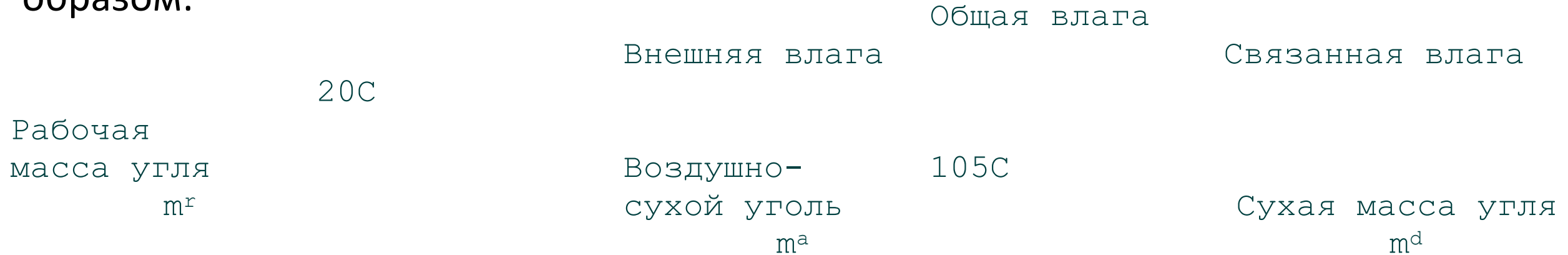
$$W_{\text{ex}} = \frac{m^r - m^a}{m^r} \cdot 100$$

и обусловленная связанной (гигроскопической) влагой:

$$W_h = \frac{m^a - m^d}{m^a} \cdot 100$$

m - масса навески угля (г), определенная при различных условиях анализа. Показатели, относящиеся к рабочей массе угля, обозначаются верхним индексом r , к аналитической a и сухой массе d . В таком случае, если общая влага является простой суммой количеств внешней и связанной влаги, то соответствующие влажности не могут суммироваться и связаны более сложным соотношением, что следует из приведенных выше выражений W_{ex} и W_h .

Общую схему выделения влаги при анализе ТГИ можно представить следующим образом:



Влага угля снижает полезную массу при перевозках, на ее испарение тратится большое количество тепла при сжигании топлива, кроме того, зимой влажный уголь смерзается.

Общее содержание влаги меняется в зависимости от степени углефикации ископаемого в следующем ряду:

Торф > Бурые угли > Антрациты > Каменные угли

Большая влажность антрацитов связана с тем, что для них характерны более мелкие поры, в которых сорбция воды происходит эффективнее, чем в сравнительно крупнопористых каменных углях.

Определение зольности

В ископаемых углях содержится значительное количество (2-50 мас.%) минеральных веществ, образующих после сжигания **золу**. Зольный остаток образуется после прокаливания угля в открытом тигле в муфельной печи при температуре $850 \pm 25^\circ\text{C}$. Зола на 95-97% состоит из оксидов Al, Fe, Ca, Mg, Na, Si, K. Остальное - соединения P, Mn, Ba, Ti, Sb и редких и рассеянных элементов.

По происхождению минеральные примеси делятся на три группы:

1. минеральные вещества первичных растений;
2. органоминеральные комплексы, сформировавшиеся в процессе углеобразования на ранних стадиях;
3. минералы, отложившиеся на стадии углефикации.

Минеральные вещества, не связанные химически с органической частью и находящиеся в виде прослойки, легко отделяются от нее при обогащении. Зольность угля даже одного месторождения может колебаться в широких пределах вследствие неодинаковых условий внесения неорганических компонентов при формировании угольного пласта.

Зольность обозначается буквой Ad (Asche) и выражается в мас.%. Суммарное содержание влаги и золы называют **балластом**.

Содержание собственно минеральных веществ обозначается буквой M. Оно определяется с помощью физических и физико-химических методов (например, микроскопический, рентгеноскопический, радиоизотопный). При известном содержании минеральной части органическая масса угля воздушно-сухой пробы будет представлена как

$$G_{o.m} = 100 - (W_h + M_a),$$

где M_a - массовая доля минеральной части воздушно-сухой пробы, определяемой физико-химическими методами анализа.

Экспресс-анализатор X-Арт М



Поточный золомер DF-5753 анализатор зольности



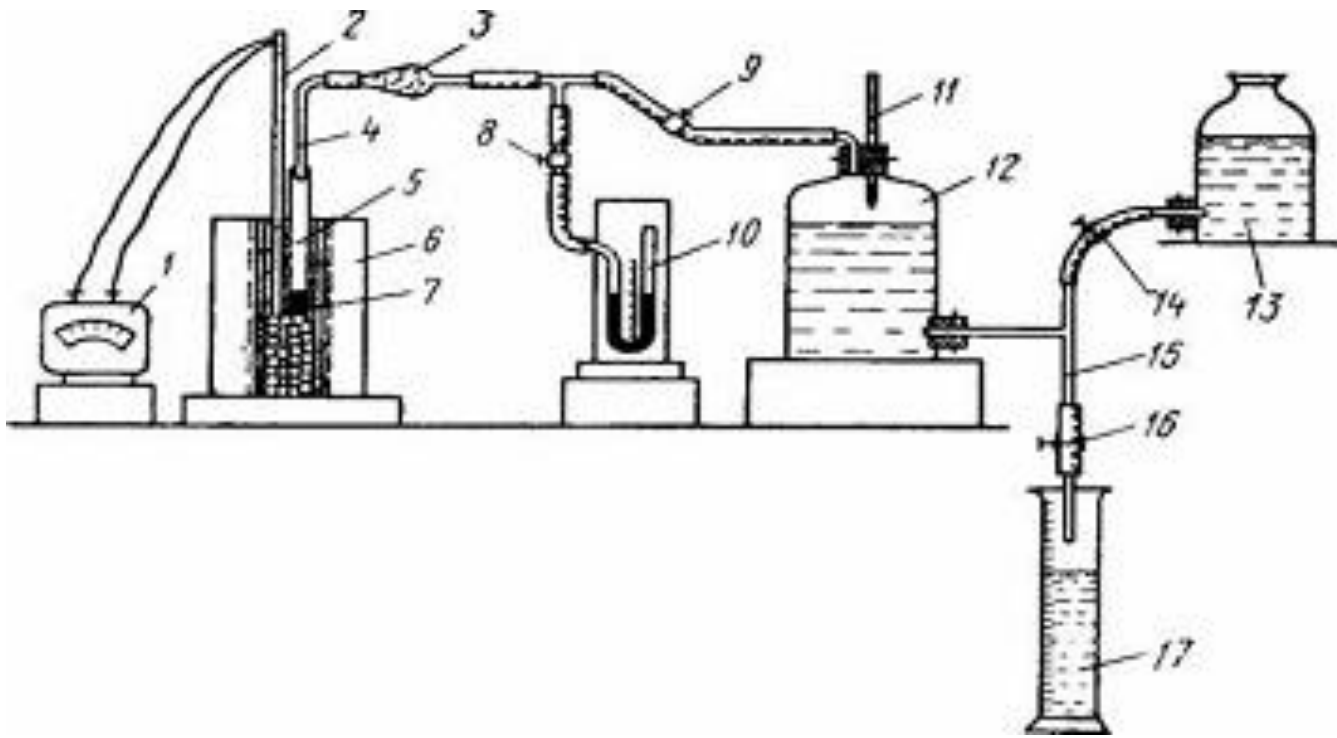
Определение выхода летучих веществ

Летучие вещества – это паро- и газообразные продукты, выделяющиеся при разложении органического вещества ТГИ при нагревании в стандартных условиях. Выход летучих веществ обозначается символом V (*volativ*), выход на аналитическую пробу V_a , на сухое вещество V_d , сухое и беззольное V_{daf} . Эта характеристика важна для оценки термической устойчивости структур, составляющих органическую массу угля. Анализ проводят в закрытом тигле при температуре муфельной печи 850С, причем образуются летучие вещества и твердый остаток (нелетучий остаток). Выход летучих веществ при прокаливании послужил основой для одной из классификаций углей по маркам.

Марки углей Донбасса

Выход летучих веществ связан со степенью углефикации, но смешивать это понятие с маркой нельзя. Марка угля основана на его технологических свойствах, а степень углефикации связана с геологическими и физико-химическими условиями формирования данного угля.

Уголь	Марка	V^{H_2} , мас.%	Среднее содержание C^{H_2} , мас.%
Древкопламенный	Д	≥35	76
Газовый	Г	35	83
Газовый жирный	ГЖ	27-35	86
Жирный	Ж	27-35	88
Коксовый	К	18-27	88
Отщепно-степношафийся	ОС	14-22	89
Тощий	Т	8-17	90
Антрацит	А	<8	91-96



Установка для определения объемного выхода летучих веществ: 1 - гальванометр; 2 - термопара; 3 - трубка хлоркальциевая; 4 - отводная трубка; 5 - пробирка кварцевая; 6 - трубчатая печь; 7 - навеска угля; 8, 9, 14, 16 - краны; 10 - манометр; 11 - термометр; 12 - аспиратор; 13 - уравнительный сосуд; 15 - тройник; 17 - мерный цилиндр

SKIC 开元

Автоматический анализатор летучего вещества SE-MVC6700



Определение теплоты сгорания

Теплота сгорания - это основной энергетический показатель угля.

Она определяется экспериментально путем сжигания навески угля в калориметрической бомбе или расчетным путем по данным элементного анализа.

Различают **высшую теплоту сгорания угля Q_s** как количество теплоты, выделившееся при полном сгорании единицы массы угля в калориметрической бомбе в среде кислорода и **низшую удельную теплоту сгорания Q_i** как высшую теплоту сгорания за вычетом теплоты испарения воды, выделившейся и образованной из угля во время сгорания.

Высшая теплота сгорания часто определяется на беззольное состояние угля Q_{saf} , а низшая на рабочее состояние Q_{ir} .

Торф	5500-5700 кКал/кг	23-24 МДж/кг
Бурый уголь	6100-7700	26-32
Каменный уголь	7700-8800	32-37
Антрацит	8000-8500	34-36

Д.И.Менделеевым была предложена формула для расчета высшей теплоты сгорания по данным элементного анализа (кКал/кг):

$$Q_{\text{сф}}=81C+300H-26(O-S),$$

где C, H, O, S - массовая доля элементов в веществе ТГИ, %.

Эта формула дает приблизительную оценку величины $Q_{\text{сф}}$, причем наиболее точна она для малозольных



Автоматический калориметр

Определение спекаемости

Одним из наиболее важных, если не важнейшим, направлением использования каменного угля является его переработка в металлургический кокс - твердый продукт высокотемпературного >900С разложения каменного угля без доступа воздуха, обладающий определенными свойствами.

Далеко не все угли способны спекаться, т.е. переходить при нагревании без доступа воздуха в пластическое состояние с последующим образованием связанного нелетучего остатка. **Если этот спекшийся остаток отвечает требованиям, предъявляемым к металлургическому коксу, то говорят о коксуемости угля.**

Спекаются угли марок Г, Ж, К, ОС, но металлургический кокс можно получить только из углей марки К или из смеси углей, которая по свойствам приближается к ним. Такая смесь называется **ШИХТОЙ**.

Для оценки спекаемости применяют много методов, основанных на различных принципах. Их можно разделить на **три основные группы**:

1. основанные на характеристике нелетучего остатка после термического разложения углей;
2. основанные на способности углей спекать инертные примеси;
3. характеризующие пластичность размягченной угольной массы.

Примером метода, относящегося к первой группе, является определение типов кокса по Грей-Кингу. Оно проводится путем коксования образца угля в стандартных условиях и сравнения внешнего вида получившегося нелетучего остатка с эталонными образцами. Ко второй группе причисляется, например, установление индекса Рога. Испытуемый образец спекают в стандартных условиях с инертной добавкой

В нашей стране в качестве стандартного метода определения спекающей способности принят **пластометрический метод** Сапожникова-Базилевич. Принято считать, что чем больше толщина пластического слоя, тем больше спекающая способность данного угля. Этот метод, относящийся к третьей группе, позволяет оценить не только спекаемость данного угля, но и подобрать шихту для коксования. Это возможно потому, что толщина пластического слоя шихты - величина, близкая к аддитивной, и приближенно выражается следующей формулой:

$$y = \sum_{i=1}^n y_i a_i$$

y - толщина пластического слоя шихты, мм;

y_i - толщина пластического слоя каждого компонента, мм;

a_i - содержание компонента в шихте, мас.%;

n - число компонентов.

Анализ спекающей способности проводится в пластометрическом аппарате Сапожникова, позволяющем оценить не только величину y , но и усадку шихты x , выражающуюся тоже в миллиметрах и характеризующую изменение объема шихты до и после коксования. Экспериментально показано, что толщина пластического слоя и, соответственно, спекающая способность углей проходит через максимум с ростом степени углефикации. Показатели спекаемости и коксуемости зависят от петрографического состава и метаморфизма углей.



АППАРАТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПЕКАЕМОСТИ ПО ГРЕЙ-КИНГУ ГОСТ 16126-91 (ИСО 502-82)



ДАННЫЙ АППАРАТ ВЫПОЛНЕН В ВИДЕ МНОГОТРУБЧАТОЙ ПЕЧИ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОЙ ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧЕТЫРЕХ ПРОБ

В соответствии с международной классификацией каменных углей, одним из параметров определения коксующести является определение спекаемости по методу Грей-Кинга. Данный метод очень хорошо разделяет испытуемые образцы по типам кокса.

ЦЕЛЬ МЕТОДА: ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПЕКАЕМОСТИ ОПРЕДЕЛЕННОГО ТИПА УГЛЯ ИЛИ СМЕСИ УГЛЯ И ИНЕРТНОЙ ДОБАВКИ ПУТЕМ КАРБОНИЗАЦИИ В СТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ

Пробу угля нагревают в стандартных условиях до температуры 600°C. Весь процесс нагрева и поддержания температуры в ходе проведения испытания осуществляется заданной программой автоматически. Полученный коксовый остаток классифицируют путем сравнения с эталонной шкалой образцов. Стандартный электродный кокс, поставляемый как в комплекте с оборудованием, так и отдельно, строго соответствует параметрам указанным в стандарте и изготавливается непосредственно по заявке заказчика.

НАИМЕНОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ

НАПРЯЖЕНИЕ ПИТАЮЩЕЙ СЕТИ, В	220
ЧАСТОТА СЕТИ, ГЦ	50
ПОТРЕБЛЯЕМАЯ МОЩНОСТЬ, КВТ, НЕ БОЛЕЕ	1,8
ГАБАРИТНЫЕ РАЗМЕРЫ АППАРАТА, ММ	630x310x490
МАССА, КГ	45
МАКСИМАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРА, ДОСТИГАЕМАЯ В ХОДЕ ИСПЫТАНИЯ, °С	600
СКОРОСТЬ НАГРЕВА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 325 ÷ 600°С, °С/МИН	5
ТЕРМОКОНТРОЛЛЕР	ТЕРМОДАТ
ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ	17Е5/2УВ/2Т/1Р/485/2М
НАГРЕВАТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ	КТХА 02.01-Т310-И-200/650

НОМИНАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ

НАПРЯЖЕНИЕ ПИТАЮЩЕЙ СЕТИ, В	220
ЧАСТОТА СЕТИ, ГЦ	50
ПОТРЕБЛЯЕМАЯ МОЩНОСТЬ, КВТ, НЕ БОЛЕЕ	1,8
ГАБАРИТНЫЕ РАЗМЕРЫ АППАРАТА, ММ	630x310x490
МАССА, КГ	45
МАКСИМАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРА, ДОСТИГАЕМАЯ В ХОДЕ ИСПЫТАНИЯ, °С	600
СКОРОСТЬ НАГРЕВА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 325 ÷ 600°С, °С/МИН	5
ТЕРМОКОНТРОЛЛЕР	ТЕРМОДАТ
ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ	17Е5/2УВ/2Т/1Р/485/2М
НАГРЕВАТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ	КТХА 02.01-Т310-И-200/650



АППАРАТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДЕКСА СПЕКАЕМОСТИ И ИНДЕКСА РОГА ГОСТ ISO 15585-2013, ГОСТ 9318-91



ПОЛУАВТОМАТИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ВЫПУСКАЕТСЯ СТРОГО В СООТВЕТСТВИИ С СУЩЕСТВУЮЩИМИ СТАНДАРТАМИ И СОСТОИТ ИЗ ДВУХ ОСНОВНЫХ ЧАСТЕЙ:

ПРЕСС ДЛЯ УПЛОТНЕНИЯ СМЕСИ В ТИГЛЕ

ДВОЙНОЙ БАРАБАН С ЭЛЕКТРОННЫМ РЕЛЕ ВРЕМЕНИ (ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ СРАЗУ ДВУХ ИСПЫТАНИЙ)

В соответствии с международной классификацией каменных углей важным показателем для определения спекающей способности является определение индекса спекаемости и индекса Рога. Спекаемость угля обуславливает образование целостной структуры кокса и является совершенно необходимым показателем свойства угля, который используется при производстве кокса. Метод заключается в быстром нагревании смеси угля с отошающей добавкой при постоянном давлении и определении механической прочности нелетучего остатка в барабане.

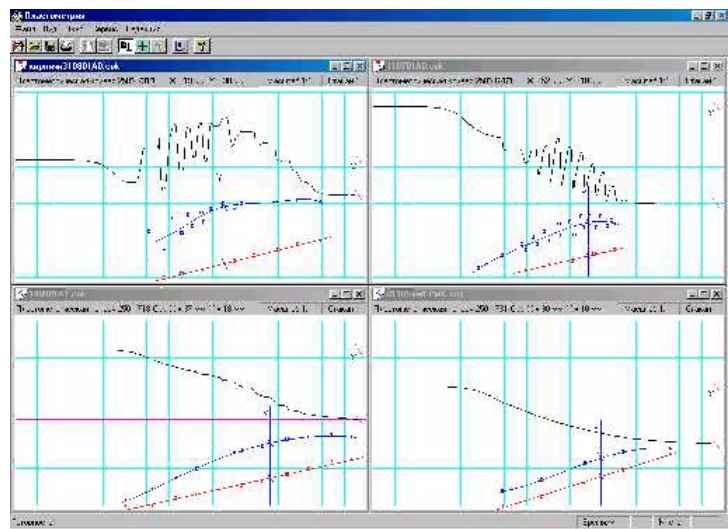
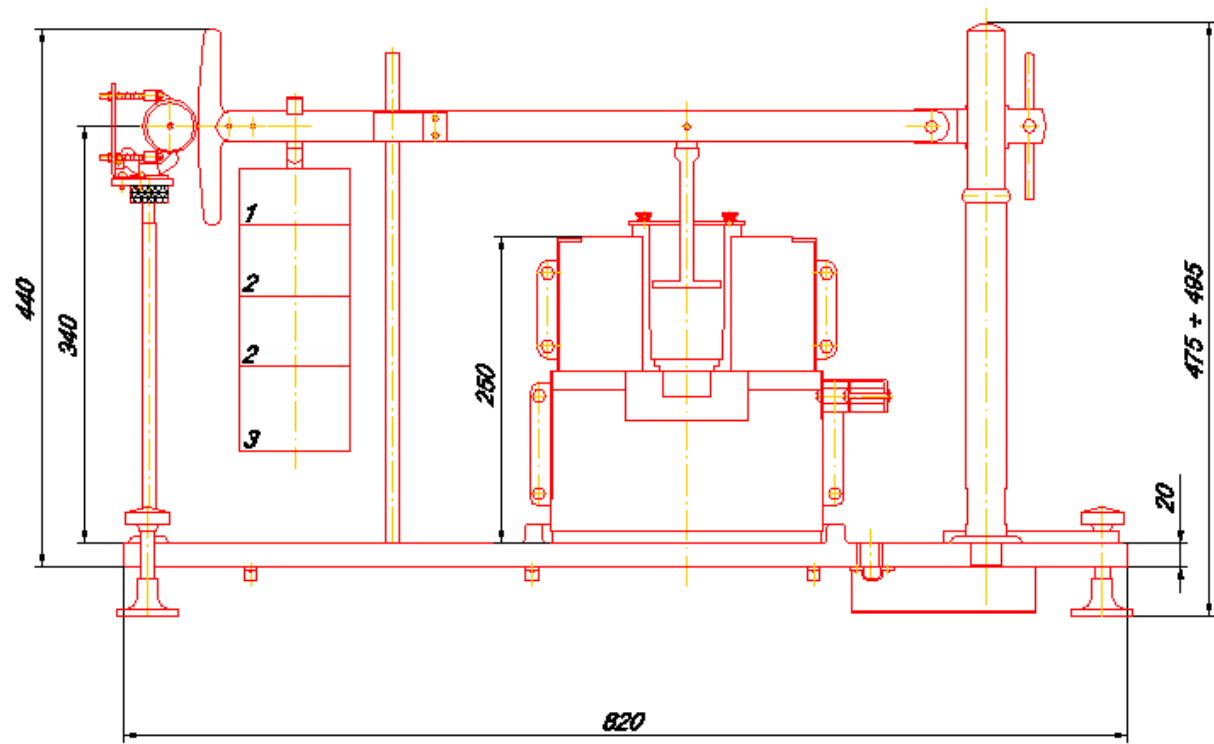
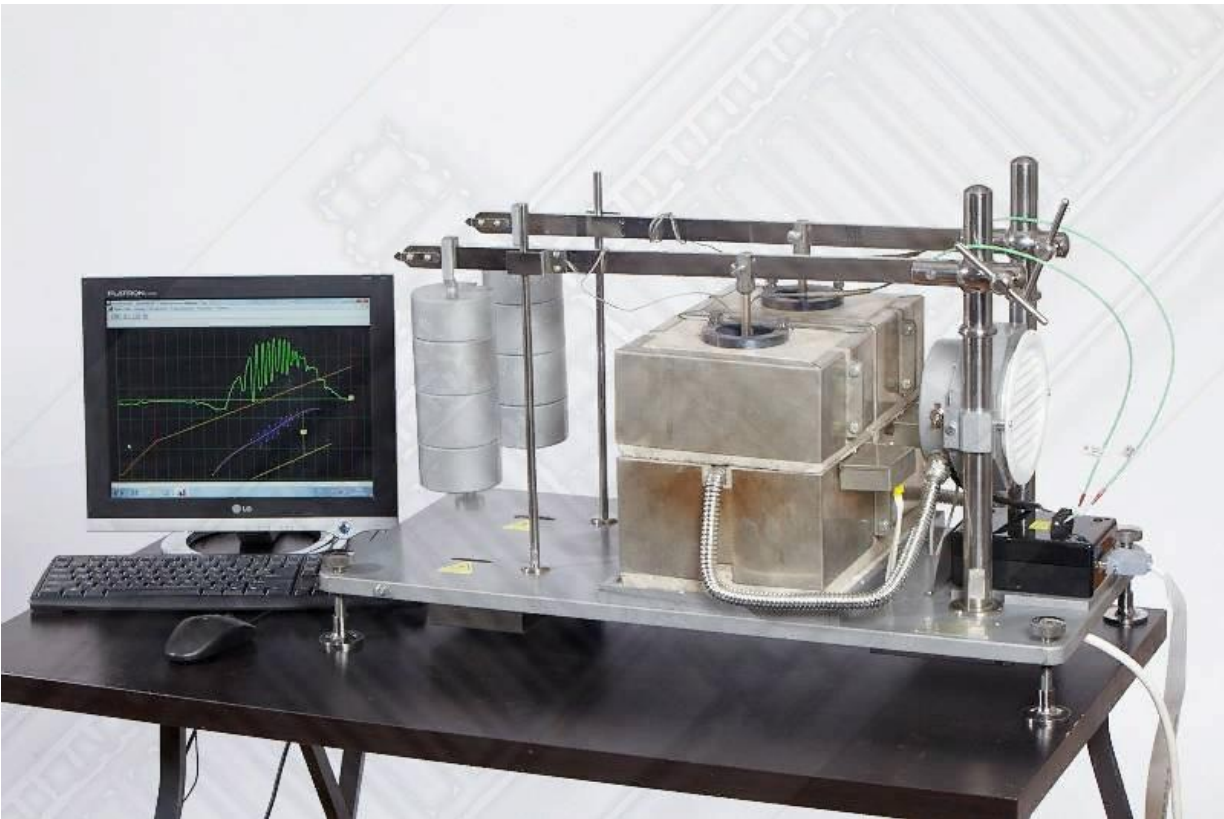
Эталонный антрацит поставляемый в комплекте с оборудованием (или отдельно) строго соответствует параметрам указанным в стандартах и изготавливается непосредственно по заявке заказчика.

НАИМЕНОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ

НАПРЯЖЕНИЕ ПИТАЮЩЕЙ ТРЕХФАЗНОЙ СЕТИ, В	380
ЧАСТОТА СЕТИ, ГЦ	50
ПОТРЕБЛЯЕМАЯ МОЩНОСТЬ, ВТ, НЕ БОЛЕЕ	0,25
ГАБАРИТНЫЕ РАЗМЕРЫ УСТАНОВКИ, ММ	520x400x340
СУММАРНАЯ МАССА УСТАНОВКИ, КГ, НЕ БОЛЕЕ	40
СКОРОСТЬ ВРАЩЕНИЯ БАРАБАНА, ОБ/МИН	50±2
ЗАПРОГРАММИРОВАННОЕ ВРЕМЯ ВРАЩЕНИЯ, МИН	5
ВЕС ГРУЗОВ, Г	110-115

НОМИНАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ

НАПРЯЖЕНИЕ ПИТАЮЩЕЙ ТРЕХФАЗНОЙ СЕТИ, В	380
ЧАСТОТА СЕТИ, ГЦ	50
ПОТРЕБЛЯЕМАЯ МОЩНОСТЬ, ВТ, НЕ БОЛЕЕ	0,25
ГАБАРИТНЫЕ РАЗМЕРЫ УСТАНОВКИ, ММ	520x400x340
СУММАРНАЯ МАССА УСТАНОВКИ, КГ, НЕ БОЛЕЕ	40
СКОРОСТЬ ВРАЩЕНИЯ БАРАБАНА, ОБ/МИН	50±2
ЗАПРОГРАММИРОВАННОЕ ВРЕМЯ ВРАЩЕНИЯ, МИН	5
ВЕС ГРУЗОВ, Г	110-115



Элементный анализ ТГИ

Органическая масса всех видов ТГИ состоит из С, Н, О, S и N. Суммарное их количество превышает 99 мас.% в расчете на органическое вещество любого угля и торфа.

Определение содержания углерода и водорода

Углерод и водород определяют по выходу CO_2 и H_2O при сжигании навески угля в токе кислорода. Эти оксиды улавливают в поглотительных аппаратах, заполненных растворами KOH и H_2SO_4 соответственно. Последние взвешивают до и после сжигания навески и по разности масс рассчитывают содержание С и Н в пробе, обычно в мас.%.

Определение содержания азота

Содержание азота в углях невелико, обычно не превышает 1 мас.%, изредка достигая 3-4 мас.%. Азот определяют по Кьельдалю кипячением навески угля с концентрированной серной кислотой до полного разложения его. Азотсодержащие соединения при этом переходят в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, который затем разлагают щелочью до аммиака, улавливаемого титрованным раствором H_2SO_4 .

Определение содержания серы

В целом более распространена в углях сера. Ее содержание составляет от долей процента до 10-12 мас.%. Различают сульфатную, пиритную и органическую серу, суммарное содержание их называется общей серой.

Общее содержание серы определяется методом Эшка, при котором вся сера переводится в сульфатную при прокаливании навески угля с оксидом магния и карбонатом натрия. Образующиеся сульфаты магния и натрия переосаждают из водного раствора хлоридом бария. Осадок $BaSO_4$ фильтруют, промывают, сушат и взвешивают.

Содержание серы, устанавливаемое по данным элементного анализа, является важной характеристикой, которая определяет особые требования к переработке и использованию сырья, отличающегося ее высокой концентрацией. Выделяющиеся летучие серосодержащие продукты, такие как H_2S и SO_2 , крайне опасны при попадании в окружающую среду, а при проектировании производств следует учитывать их высокую коррозионную активность.