

УДК 621.311

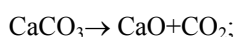
**ВЛИЯНИЕ ЗОЛЬНОСТИ НА ТЕПЛОТУ СГОРАНИЯ,
ВЫХОД ЛЕТУЧИХ И СОДЕРЖАНИЕ СЕРЫ
В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УГЛЯХ УКРАИНЫ****Филиппенко Ю.Н.¹, Рудавина Е.В.¹, Чернявский Н.В.²**¹*ГП «УкрНИИУглеобогащение», Луганск, Украина*²*Институт угольных энерготехнологий НАН Украины, Киев, Украина*

Для определения качества энергетических углей наиболее простым и распространенным является технический анализ с определением общей влаги W_t^r , зольности на сухую массу A^d и выхода летучих на сухую массу V^d . Определение низшей теплоты сгорания Q_i^r значительно более длительно и трудоемко, и, в отличие от ТЭС, угольные предприятия калориметрами обеспечены недостаточно. Еще более трудоемким является анализ содержания общей серы S_t^d , в связи с чем его чаще всего выполняют только в сборных пробах угольной продукции за месяц. Между тем теплота сгорания угля и содержание серы в партиях, поступающих на ТЭС, являются основными параметрами, по которым планируют топливообеспечение энергоблоков, а для угля, идущего на производство, именно от них зависят эффективность и экологические показатели сжигания.

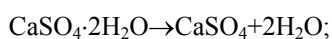
Для углей одной марки существуют формулы пересчета Q_i^r с одной зольности на другую [1]. Существуют и методы расчета низшей теплоты сгорания по зольности и влажности, в основе которых лежат усредненные значения высшей теплоты сгорания на сухую беззольную массу топлива Q_s^{daf} [2]. Однако эти методы дают погрешность от 50 до 300 ккал/кг по сравнению с лабораторным определением. Существенную погрешность дают и методы расчетной оценки выхода летучих [1]. Для содержания серы расчетные методы пересчета на фактическую зольность отсутствуют.

Физический смысл влияния зольности на результаты определения теплоты сгорания угля и выхода летучих в принципе известен. В [3] отмечается, что определение зольности методом прокаливания в атмосфере воздуха или кислорода (по ГОСТ 11022-95) дает результаты, которые не соответствуют в точности количеству минеральных примесей, в частности, из-за следующих превращений компонентов минеральной массы:

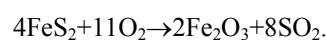
- разложения карбонатов с выделением диоксида углерода



- потери кристаллизационной воды сульфатами



- окисления сульфидов железа



Даже если пренебречь тепловыми эффектами этих реакций, нельзя не учитывать, что они изменяют как содержание минерального балласта, на основании которого рассчитывается Q_i^r , так и наблюдаемый выход летучих. В [4] указывается, что расхождение между зольностью и долей минеральной массы в угле может превышать 5%. Конечно, наиболее достоверным было бы определение минерального вещества в угле химическим путем (по ГОСТ 29086-91). Однако эти методы сложны, в химвлабораториях ТЭС и угольных предприятий они, как правило, не используются. По той же причине не проводится анализ отдельно на органическую и минеральную серу, по данным которого можно было бы оценить изменение ее общего содержания при изменении зольности.

Сложность расчетных оценок выхода летучих и теплоты сгорания при фактической зольности углей в поставках на ТЭС $A^d = 20-30\%$ усугубляется тем, что величины V^{daf} и Q_s^{daf} , на основании которых производят такие оценки, для углей конкретных поставщиков принято определять по обеззоленным пробам ($A^d \leq 10\%$) [5], т.е. в далеком от фактического диапазоне зольности. Для повышения достоверности расчета низшей теплоты сгорания влияние разницы между зольностью и минеральной частью в [6] было учтено поправочным коэффициентом K_{mm} , на который умножается зольность в расчетной формуле для Q_i^r , ккал/кг:

$$Q_i^r = Q_s^{daf} \cdot (1 - K_{mm} \cdot A^d / 100) (1 - W_t^r / 100) - 583 \cdot [W_t^r / 100 + k \cdot (1 - K_{mm} \cdot A^d / 100) \cdot (1 - W_t^r / 100)],$$

где k - коэффициент, учитывающий содержание водорода в угле с пересчетом на воду (усредненные значения 0,46 для бурого и каменного угля, 0,21 для антрацита). На основании учета только усредненного содержания карбонатов, величину K_{mm} в [6] рекомендовано принять 1,083 для львовско-волинских углей, 1,044 для донецких тощих, 1,025 для донецких углей других марок.

В [7] было впервые предложено определять уточненные значения Q_s^{daf} и K_{MM} путем расслоения пробы угля в тяжелой жидкости, анализа фракций различной зольности и построения зависимостей

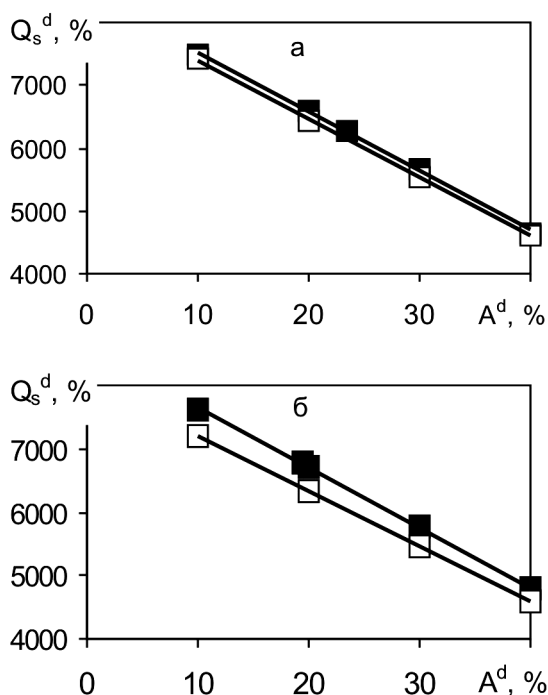


Рис.1. Зависимости $Q_s^d = f(A^d)$ для углей Львовско-Волынского (а; сплошные точки – ГЖ, прозрачные – Г) и Донецкого бассейнов (б; сплошные точки – Т, прозрачные – А).

$Q_s^d = f(A^d)$. Такая процедура была проведена со сборными пробами крупнейших поставщиков каменных углей газовой группы – ГП «Доброполье»

Марка угля	Шахта	K_{MM}	Q_s^{daf}
ДГ	Южнодонбас. №1	1,10	8212
Г	Южнодонбас. №3	1,08	8232
Г	Добропольская	1,13	8287
Г	Белозерская	1,10	8114
Г	Червоноградская	1,12	8346
ГЖ	Степная	1,12	8468
Т	Ждановская	1,10	8604
А	Краснопартизанская	1,08	8075

Табл.1 Уточненные значения Q_s^{daf} и K_{MM} для углей различных марок

уголь», ГП «ДУЭК» и ш/у «Южнодонбасское №1». Она показала, что эти зависимости аппроксимируются линейными вида $(A - B \cdot A^d)$ с коэффициентом

корреляции $R^2 > 0,9995$. Пересечения линейных аппроксимаций с осью ординат (при „нулевой” зольности) дают уточненные значения Q_s^{daf} , которые для углей марок ДГ и Г оказались на 100-300 ккал/кг выше значений, усредненных в [2] по результатам анализа обеззоленных проб. Тангенсы углов наклона прямых к оси абсцисс дали значения $K_{MM} = 1,08-1,13$, что значительно выше рекомендованных в [6]. Результаты дают основание полагать, что столь высокие значения K_{MM} связаны более с потерями кристаллизационной воды и с разложением минеральных соединений серы, чем с разложением карбонатов.

В настоящей работе предложенный в [7] подход использован для уточнения значений Q_s^{daf} и K_{MM} донецкого тощего угля (проба шахты «Ждановская») и антрацита (шахта «Краснопартизанская»), а также львовско-волыньских углей марок Г (шахта «Червоноградская») и ГЖ (шахта «Степная»).

На рис.1 приведены зависимости $Q_s^d = f(A^d)$ и их линейные аппроксимации с корреляцией $R^2 = 0,9995-0,9998$. В табл.1 сведены уточненные значения Q_s^{daf} и K_{MM} для всех проанализированных энэр-

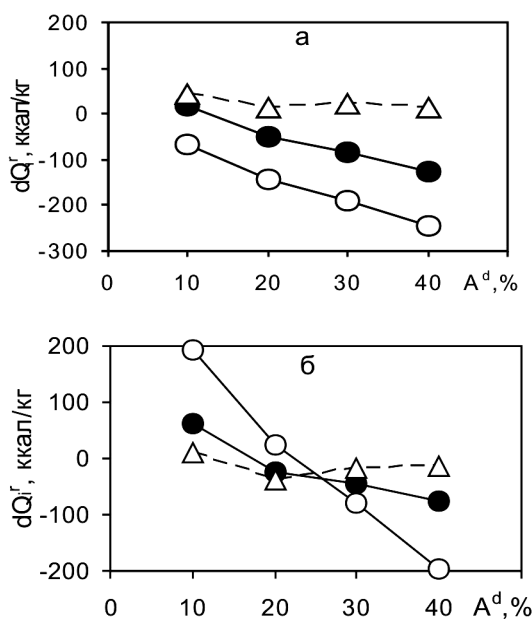


Рис.2. Разница между лабораторным и расчетным значением калорийности для донецкого антрацита (а) и львовско-волыньского газового угля (б) по методу расчета: прозрачные точки - [2], сплошные - [6], треугольники – с использованием уточненных значений Q_s^{daf} и K_{MM} .

гетических углей. Видно, что для всех марок и обоих бассейнов $K_{MM} = 1,08-1,13$.

Использование уточненных данных позволяет

значительно уменьшить расхождение расчета с данными лабораторного определения Q_t^r . На рис.2 показано это расхождение («лабораторное значение минус расчетное») для донецкого антрацита и львовско-волынского газового угля в зависимости от зольности. Видно, что точность расчета по [2] составляет ± 200 ккал/кг, по [6] ± 100 ккал/кг. Расчет по формуле [6] с использованием уточненных значений Q_s^{daf} и K_{MM} повышает точность до ± 40 ккал/кг, что соответствует допустимой погрешности определения калорийности в лабораторной пробе.

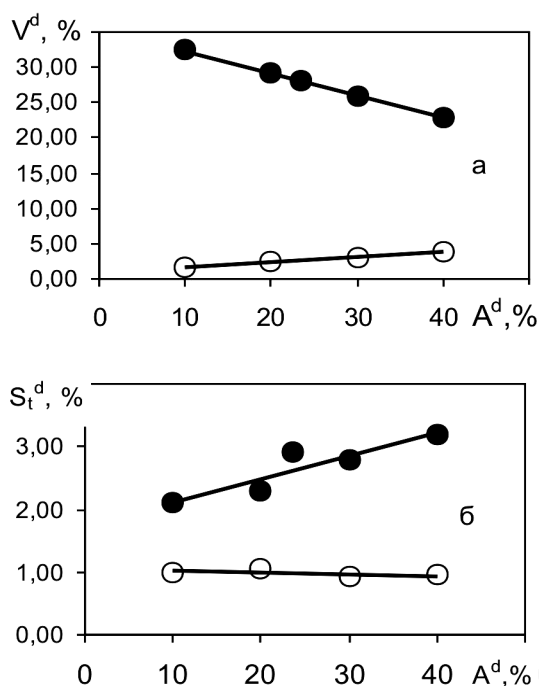


Рис.3. Зависимости $V^d = f(A^d)$ (а) и $S_t^d = f(A^d)$ (б) для донецкого антрацита (прозрачные точки) и львовско-волынского угля ГЖ (сплошные точки).

По нашему мнению, аналогичный подход целесообразно применить к выходу летучих веществ и к содержанию общей серы. Учитывая, что в необеззоленной пробе источником летучих веществ и серы являются как органическая, так и минеральная части, их зависимости от зольности можно представить в виде:

$$V^d = V^{daf} \cdot (100 - A^d) / 100 + V^{MM} \cdot A^d / 100,$$

$$S_t^d = S^{daf} \cdot (100 - A^d) / 100 + S^{MM} \cdot A^d / 100,$$

где V^{MM} , S^{MM} – выход летучих веществ и содержание серы в минеральной части угля.

Именно такой вид имеют зависимости $V^d = f(A^d)$ и $S_t^d = f(A^d)$ для исследованных углей (рис.3). Экспериментальные точки легко линеаризуются. Чуть

большой, чем в зависимостях $Q_s^d = f(A^d)$, разброс данных связан только с меньшей точностью лабораторного определения серы. Пересечения линейных аппроксимаций с осью ординат (при „нулевой” зольности) дают уточненные значения V^{daf} и S^{daf} , тангенсы углов наклона – значения $(V^{daf} - V^{MM})$ и $(S^{daf} - S^{MM})$, из которых легко определить V^{MM} и S^{MM} (табл.2). Обратная подстановка этих величин в приведенные выше расчетные формулы дает значения, которые в 95% случаев отклоняются от лабораторных значений не больше, чем на допустимую погрешность определения выхода летучих и содержания общей серы по соответствующим стандартам определения. Значения V^{MM} (в долях) оказались близки к $(1 - K_{MM}) = 0,08-0,13$. Это свидетельствует о том, что основная часть минерального вещества

Марка угля	Шахта	V^{daf} , %	V^{MM} , %
ДГ	Южнодонбас. №1	40,1	3,4
Г	Южнодонбас. №3	38,1	5,1
Г	Добропольская	35,2	7,4
Г	Белозерская	33,8	8,5
Г	Червоноградская	32,8	6,8
ГЖ	Степная	35,5	4,0
Т	Ждановская	6,4	9,8
А	Краснопартизанская	1,1	7,8

Марка угля	Шахта	S^{daf} , %	S^{MM} , %
ДГ	Южнодонбас. №1	1,15	2,25
Г	Южнодонбас. №3	0,94	1,28
Г	Добропольская	1,47	2,28
Г	Белозерская	1,68	1,79
Г	Червоноградская	0,50	0,16
ГЖ	Степная	1,74	5,46
Т	Ждановская	1,76	3,04
А	Краснопартизанская	1,05	0,77

Табл.2 Выход летучих и содержание серы в органической и минеральной части углей различных марок

разлагается еще при определении летучих.

Полученные результаты позволяют по-новому рассматривать привычные классификационные и технические характеристики энергетических углей. Вклад разложения минеральной части в измеряемый выход летучих веществ и его влияние на величину Q_t^r оказались значительно большими, чем считалось до сих пор. С его учетом может встать вопрос об уточнении классификации некоторых тощих углей с V^{daf} меньше 8% и о разделении марки А на две группы, с V^{daf} больше и меньше 4%. Это связано с тем, что при пылевидном сжигании летучие определяют условия воспламенения угля, но именно способные гореть летучие органической, а не минеральной части. На ряде электростанций, сжигая антрацит с $V^d = 4-5\%$ при зольности 22-25%

с вынужденной газомазутной подсветкой, не подозревают о том, что «полезный» выход летучих в таком антраците не превосходит 2-3%, остальное – не способствующая воспламенению добавка от разложения минеральной части.

Что касается содержания серы, важного для планирования экологических показателей энергоблоков ТЭС, то уточнение ее распределения в органической и минеральной части угля определяет требуемую степень обогащения. Вообще говоря, обогащение снижает удельные выбросы серы за счет того, что для выработки одного и то же количества электроэнергии малозольного. Однако для углей таких шахт, как Южнодонбасская №1, Степная, Ждановская, отличающихся повышенным содержанием серы в минеральной части, улучшение экологических показателей сжигания может потребовать дополнительного обогащения.

В целом результаты настоящего исследования решают задачу достоверного определения теплоты сгорания, выхода летучих веществ и содержания серы для органической части угля и разработки методов расчета этих показателей для углей с реальной зольностью. Чрезвычайно важным является то, что для этого не требуется привлечения сложных и дорогостоящих методов анализа. Для углей одного производителя, как правило, достаточным является разделение пробы в тяжелой жидкости, например, в четыреххлористом углероде, и определении искомым показателей при 3-4 различных уровнях зольности, что вполне по силам рядовой лаборатории ТЭС или угольного предприятия.

В дальнейших исследованиях с использованием данного подхода целесообразно проследить изменение содержания в углях углерода, водорода и кислорода, и на основании результатов конкретизировать, какая из реакций разложения минерального вещества превалирует в каждом конкретном

случае.

Обобщение результатов по основным угольным предприятиям Украины даст основание для уточнения положений нормативных документов, касающихся классификации, качества и опробования углей для тепловых электростанций и других потребителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 27313–95 (ISO 1170–77) Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа для различных состояний топлива.
2. ДСТУ 4083-2002 Вугілля кам'яне та антрацит для пиловидного спалювання на теплових електростанціях. Технічні умови.
3. Камнева А.И., Платонов В.В. Теоретические основы химической технологии твердых горючих ископаемых. – М.: Химия, 1990. – 288 с.
4. Саранчук В.И., Ошовский В.В., Власов Г.А. Физико-химические основы переработки горючих ископаемых. – Донецк: ДонГТУ, Східний видав. дім, 2001.– 304 с.
5. ДСТУ 3472–96 Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація.
6. ГТР 34.09.110-2003 Вхідний контроль палива на ТЕС та організація претензійної роботи. Методичні вказівки.
7. Филиппенко Ю.Н., Рудавина Е.В., Скляр П.Т., Чернявский Н.В. Достоверность определения теплоты сгорания и выхода летучих веществ каменных углей в широком диапазоне зольности // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. - №2. – С.11-17.